

KIMIE INO

**Estudo da reologia de uma massa de porcelana fosfática para uso
na conformação em torno elétrico**

São Paulo
2017

KIMIE INO

**Estudo da reologia de uma massa de porcelana fosfática para uso
na conformação em torno elétrico**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção do
título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica e
de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

São Paulo
2017

Catálogo-na-publicação

Ino, Kimie

Estudo da reologia de uma massa de porcelana fosfática para uso na conformação em torno elétrico / K. Ino -- São Paulo, 2017.

74 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Porcelana fosfática 2.Plasticidade 3.Torno elétrico 4.Bentonita
5.Squeeze flow I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

*"A melhor maneira de nos prepararmos para o futuro
é concentrar toda a imaginação e entusiasmo na
execução perfeita do trabalho de hoje."*

(Dale Carnegie)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador prof. Dr. Douglas Gouvêa pela oportunidade e apoio em todos os estágios da pesquisa compartilhando conhecimentos e disponibilizando infraestrutura física necessária para à execução do trabalho.

Aos laboratórios onde foram feitos os ensaios: Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC) da EPUSP, Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da EPUSP, Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência de Materiais da EPUSP, Laboratório de Mecânica dos Solos (LMS) da EPUSP e Centro de Laboratórios Mecânicos (CLM) do Centro Universitário FEI.

À todas as pessoas que estiveram envolvidas direta ou indiretamente no presente trabalho, com menção especial ao prof. Dr. Rafael Pileggi, ao Fábio Alonso Cardoso, à colega Gabriela Valencia, ao técnico Rubens Beserra Carvalho e a Suellen Alves da secretaria de pós graduação do PMT.

Em especial à minha família, que sempre me apoiaram em todos os momentos da minha vida.

RESUMO

A conformação em torno elétrico é um dos métodos utilizados na fabricação de peças cerâmicas, principalmente utilitários e decorações. Porém nem todas as massas cerâmicas possuem plasticidade adequada para serem torneadas. A porcelana fosfática é um desses exemplos devido à composição de 50 % de cinza de ossos bovinos, 25 % de caulim e 25 % de feldspato. Uma massa de porcelana comercial de alta temperatura, branca e com boa plasticidade foi a referência de massa propícia para se trabalhar no torno elétrico e foi feita a caracterização desse material como distribuição granulométrica, picnometria a gás, composição química por fluorescência de raio X (FRX) e difração de raio X (DRX). Os mesmos métodos de caracterização foram feitos na porcelana fosfática. O limite de Atterberg foi utilizado como técnica para medir os teores de água das massas e a reometria por *squeeze flow* foi o método de análise para diferenciar massas cerâmicas plásticas e não-plásticas. Testes no torno elétrico foram feitos para concluir sobre melhoria na plasticidade da porcelana fosfática através da adição de aditivo como bentonita e polímero à base de éter celulose (MHEC). Adição de 4 % de bentonita na porcelana fosfática aumentou o índice de plasticidade de Atterberg em cerca de 100 % e as curvas de *squeeze flow* ficaram próximos das curvas do material de referência, apresentando assim plasticidade suficiente para fabricar peças no torno elétrico.

Palavras chaves: Porcelana fosfática. Plasticidade. Torno elétrico. Bentonita. *Squeeze flow*.

ABSTRACT

Throwing on electric wheel is one of techniques used to forming ceramic wares as tableware and decorative. However, ceramic body needs to have enough plasticity for hands working on throwing wheel. The phosphatic porcelain composition is 50 % of bone ash, 25 % of kaolin and 25 % of feldspar and generally has low plasticity. A commercial porcelain for throwing on the electric wheel was used as default and compared with the phosphatic porcelain. Raw material characterization as particle size distribution analysis, gas pycnometry, chemical composition by x-ray fluorescence (XRF), zeta potential and x-ray diffraction (XRD) was doing to compare both porcelains. Atterberg limits were used to measure moisture content of ceramic body and rheometry was evaluated by squeeze flow technique to determine the viscosity difference between porcelain and phosphatic porcelain. Test on the throwing wheel were made to verify plasticity improvement by addition of bentonite or a polymer based on ether cellulose (MHEC). The 4 % of bentonite addition increased about 100 % the Atterberg limit and the consequent change in the squeeze flow curves demonstrate to be similar with reference and with enough plasticity to throwing on the electric wheel.

Keyword: Phosphatic porcelain. Plasticity. Throwing wheel. Bentonite. Squeeze flow.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mudança da microestrutura da porcelana fosfática durante sinterização.....	4
Figura 2 - Desenho de torno conhecido como " <i>kick wheel</i> ".....	5
Figura 3 - Máquina <i>roller</i> utilizada na indústria para fabricação de peças cerâmicas.	6
Figura 4 - Colagem de barbotina no molde de gesso: (1) barbotina é despejada no molde de gesso, (2) formação da parede da peça, (3) peça colada.	7
Figura 5 - Torno elétrico da marca SHIMPO modelo RK-3D.....	8
Figura 6 - Estecas de madeira utilizadas no torno elétrico como ferramenta auxiliar para moldar peças no formato desejado.....	8
Figura 7 - Água adsorvida na superfície das partículas dos argilominerais.	9
Figura 8 - Distribuição de cargas positivas e negativas ao redor da partícula formando a dupla camada elétrica.	11
Figura 9 - Estrutura cristalina do argilomineral montmorilonita 2:1.	13
Figura 10 - Estrutura lamelar do argilomineral montmorilonita com cargas negativas permanentes na face maior devido a substituições isomórficas na estrutura cristalina e cargas variáveis na face menor dependente do pH.	14
Figura 11 - Tipos de interação entre partículas coloidais: i) face-to-face (FF); ii) face-to-edge (FE); iii) edge-to-edge (EE).	15
Figura 12 - Aglomeração dos argilominerais lamelares nas estruturas (a) <i>card-house</i> pela interação face(-)/edge(+) em meio ácido e (b) <i>band-type</i> pela interação face(-)/face(-) em meio básico.	15
Figura 13 - Variação da viscosidade da suspensão coloidal do argilomineral montmorilonita em função do pH do meio.	16
Figura 14 - Capacidade de inchamento do argilomineral montmorilonita sódica e cálcica.	17
Figura 15 - Aparato de Casagrande para ensaio de limite líquido pelo método de Atterberg.	18
Figura 16 - Índice de plasticidade pelo método de Atterberg: LP = limite plástico; LL = limite líquido; IP = índice de plasticidade.	18
Figura 17 - Modelo proposto por Newton de fluido ideal mantido entre duas placas paralelas sob ação de força externa gerando gradiente de velocidade.....	20
Figura 18 - Taxa de deformação (dU_x/dy) por tensão de cisalhamento (τ_{yx}) de dois fluidos Newtonianos com viscosidades diferentes.....	21

Figura 19 - Comportamento de fluidos independentes do tempo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento e viscosidade aparente (μ_a) x taxa de cisalhamento).	22
Figura 20 - Configuração de volume constante do corpo de prova durante todo ensaio	23
Figura 21 - Curva típica de Carga (N) x Deslocamento (mm) obtido no ensaio de <i>squeeze flow</i> por controle de deslocamento. Fase I: comportamento elástico; Fase II: comportamento plástico; Fase III: enrijecimento por deformação.	24
Figura 22 - Ossos antes da lavagem (à direita) e depois da lavagem (à esquerda) em autoclave.	27
Figura 23 - Ossos bovinos após calcinação no forno mufla (à direita), segundo rampa de queima do gráfico à esquerda.	28
Figura 24 - Equipamento do ensaio de limite plástico, (1) placa de vidro esmerilhada, (2) gabarito cilíndrico de diâmetro 3 mm e comprimento 100 mm.	34
Figura 25 - Aparato de Casagrande vista em planta e aspecto da ranhura antes e depois do ensaio para o limite líquido.	35
Figura 26 - Equipamento INSTRON modelo 5569 capacidade de 50 kN.	37
Figura 27 - Desenho esquemático feito no software <i>Rhinoceros</i> mostrando as três vistas em 2D (<i>Top</i> , <i>Front</i> e <i>Right</i>) e uma em perspectiva do formato inicial (cor branca) e final (cor vermelha) da massa cerâmica.	40
Figura 28 - Distribuição granulométrica da amostra de ossos bovinos calcinados a 1000 °C e moídos no moinho de bolas por 24 h.	41
Figura 29 - Análise de fases por DRX dos ossos bovinos calcinados a 1000 °C.	42
Figura 30 - Espectroscopia no infravermelho com célula de refletância difusa da amostra de ossos bovinos calcinados a 1000 °C.	43
Figura 31 - Distribuição granulométrica da amostra de bentonita sódica utilizada como aditivo na porcelana fosfática.	44
Figura 32 - Análise de fases por DRX da bentonita sódica.	45
Figura 33 - Análise de fases por DRX da Porcelana 905 e fosfática.	46
Figura 34 - Distribuição granulométrica das amostras de Porcelana 905, porcelana fosfática e fosfática com 4 % de bentonita.	48
Figura 35 - Porcelana referência com quantidade de água ideal (39 % vol) para se trabalhar no torno elétrico sob ação de três velocidades: 0,1; 1,0 e 5,0 mm/s.	50
Figura 36 - Porcelana referência com quantidade de água (31 % vol) inferior a ideal sob ação de três velocidades: 0,1; 1,0 e 5,0 mm/s.	51
Figura 37 - Porcelana referência com quantidade de água superior (46 % vol) a ideal sob ação de três velocidades: 0,1; 1,0 e 5,0 mm/s.	52

Figura 38 - Porcelana fosfática com 45 % vol de água sob ação de três velocidades: 0,1; 1,0 e 5,0 mm/s.	53
Figura 39 - Comparação das curvas de porcelana fosfática (45 % vol de água) com Porcelana 905 em diferentes teores de água (31 % vol, 39 % vol e 46 % vol): (a) $v = 0,1$ mm/s (b) $v = 1,0$ mm/s (c) $v = 5,0$ mm/s.	54
Figura 40 - Comparação das massas de porcelana fosfática de 0 %, 2 % e 4 % de bentonita com porcelana referência nas respectivas velocidades de 0,1; 1,0 e 5,0 mm/s.	55
Figura 41 - Comparação das massas de porcelana fosfática de 0 %, 0,5 % e 1 % de MHEC com Porcelana 905 nas respectivas velocidades de 0,1; 1,0 e 5,0 mm/s.	56
Figura 42 - Segregação de fase relativa (%) entre borda/centro dos corpos de prova após ensaio de <i>squeeze flow</i>	57
Figura 43 - Ilustração do formato final da peça a ser conformada no torno elétrico.	59
Figura 44 - Peça de Porcelana 905 conformada no torno elétrico (à direita) e acabamento feito no ponto de couro (à esquerda).	61
Figura 45 - Peça de porcelana fosfática conformada no torno elétrico (à direita) e acabamento feito no ponto de couro (à esquerda).	61
Figura 46 - Peça de porcelana fosfática com 4 % de bentonita conformada no torno elétrico (à direita) e acabamento feito no ponto de couro (à esquerda).	62
Figura 47 - Espessura da parede uniforme da Porcelana 905 após subir a massa em cilindro.	63
Figura 48 - Amostra de Porcelana 905 no início (à direita) e no fim (à esquerda) do teste no torno elétrico.	63
Figura 49 - Porcelana fosfática sem aditivo após subir a massa no torno elétrico.	64
Figura 50 - Porcelana fosfática com 1 % de MHEC após subir a massa no torno elétrico.	64
Figura 51 - Comparação das massas cerâmicas, à direita porcelana fosfática com 4 % de bentonita e à esquerda Porcelana 905 durante processo de subida da massa.	65
Figura 52 - Comparação entre as massas cerâmicas no <i>squeeze flow</i> na velocidades 1,0 mm/s com os respectivos índice de plasticidade (IP) pelo método de Atterberg.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Matérias-primas constituintes da porcelana fosfática.....	3
Tabela 2 - Análise da composição química por FRX da amostra de ossos bovinos calcinados.	42
Tabela 3 - Análise da composição química por FRX da amostra de bentonita sódica.....	44
Tabela 4 - Análise da composição química por FRX das matérias-primas da porcelana fosfática e das massas cerâmicas.	46
Tabela 5 - Densidade das porcelanas obtidas por picnometria.....	47
Tabela 6 - Índice de plasticidade das massas cerâmicas em porcentagem de massa obtido através do ensaio de limite de Atterberg e suas respectivas porcentagens em volume calculados.	49
Tabela 7 - Mobilidade eletroforética dinâmica das dispersões de partículas das porcelanas.	58
Tabela 8 - Questionário para avaliar trabalhabilidade das massas cerâmicas no torno elétrico.....	60
Tabela 9 - Teste no torno elétrico de três amostras de Porcelana 905.....	62
Tabela 10 - Média das três amostras de Porcelana 905 conformadas no formato cilíndrico.	66
Tabela 11 - Estimativa da taxa de alongação no torno elétrico e no squeeze flow.	66

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1	Cerâmica branca	2
2.1.1	Porcelana fosfática.....	2
2.2	Métodos de conformação de peças cerâmicas	5
2.2.1	Torno elétrico na cerâmica artística	7
2.3	Plasticidade no sistema argila - água.....	9
2.3.1	Aglomeração-Dispersão.....	10
2.3.2	Aditivo natural: Bentonita	12
2.3.3	Índice de plasticidade pelo método de Atterberg	17
2.4	Reologia das massas cerâmicas	19
2.4.1	Tipos de comportamentos reológicos	20
2.4.1.1	<i>Fluidos não-Newtonianos independentes do tempo</i>	21
2.4.2	Reometria por squeeze flow.....	22
3	OBJETIVO	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1	Preparação das cinzas de ossos.....	27
4.2	Preparação das massas cerâmicas	28
4.3	Técnicas de caracterização do material	29
4.3.1	Distribuição granulométrica	29
4.3.2	Densidade por picnometria a gás.....	30
4.3.3	Composição química por fluorescência de raio X.....	30
4.3.4	Difração de raio X.....	31
4.3.5	Espectroscopia no Infravermelho.....	32
4.3.6	Mobilidade eletroforética dinâmica.....	32
4.4	Avaliação da plasticidade das massas cerâmicas	33
4.4.1	Método de Atterberg.....	33
4.4.2	Ensaio de squeeze flow.....	36
4.5	Ensaio no torno elétrico	38

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
5.1	Caracterização dos materiais	41
5.1.1	Ossos bovinos calcinados.....	41
5.1.2	Aditivo natural: bentonita.....	43
5.1.3	Massas cerâmicas.....	45
5.2	Comportamento reológico das massas cerâmicas.....	48
5.2.1	Índice de plasticidade.....	48
5.2.2	Análise da plasticidade das massas através do squeeze flow.....	49
5.2.2.1	<i>Etapa 1: Obtenção da curva referência com a Porcelana 905.....</i>	<i>49</i>
5.2.2.2	<i>Etapa 2: Variação do teor de água na Porcelana 905</i>	<i>50</i>
5.2.2.3	<i>Etapa 3: Comparação da porcelana fosfática com a referência</i>	<i>53</i>
5.2.2.4	<i>Etapa 4: Influência da bentonita na porcelana fosfática.....</i>	<i>54</i>
5.2.2.5	<i>Etapa 5: Influência do MHEC na porcelana fosfática.....</i>	<i>56</i>
5.2.3	Segregação de fase nos corpos de prova.....	57
5.2.4	Mobilidade eletroforética das porcelanas.....	58
5.3	Trabalhabilidade das massas no torno elétrico	59
5.3.1	Etapa 1: Conformação de peça no torno elétrico até acabamento	59
5.3.2	Etapa 2: Subindo a massa em formato cilíndrico.....	62
5.3.3	Estimativa da taxa de alongação durante o torneamento	65
5.4	Análise geral da plasticidade segundo os métodos utilizados	67
6	CONCLUSÕES	69
	REFERÊNCIAS	70
	ANEXO A.....	74

1 INTRODUÇÃO

Porcelana fosfática, conhecida como *Bone China*, é um tipo de massa cerâmica desconhecida no Brasil. Não existe produção em escala industrial no país, sendo que o Brasil tem uma grande oferta da principal matéria-prima constituinte dessa porcelana: ossos bovinos.

Atualmente, os ossos bovinos são utilizados principalmente na produção de adubos, cosméticos e ração de animais. Apesar de ser uma fonte renovável e abundante no país, a utilização na indústria cerâmica exige tecnologia que somente países desenvolvidos como Grã-Bretanha, Suécia, Japão e Estados Unidos possuem (BRAGANÇA, BERGMANN; 2006).

No entanto, em escala menor como na cerâmica artística porcelana fosfática possui grande potencial, principalmente, pela qualidade da massa como extrema alvura e translucidez em relação às porcelanas tradicionais. Apesar dessas qualidades, porcelana fosfática é um tipo de massa pouco plástica restringindo os métodos de conformação. Composição tradicional contém 50 % de cinza de ossos, 25 % de caulim e 25 % de feldspato, sendo que a fração de material não plástico corresponde cerca de 75 % (KARA, STEVENS; 2002).

O tipo de conformação tradicional para porcelana fosfática é colagem de barbotina no molde de gesso. Na tentativa de aumentar as possibilidades de utilização desse tipo de massa, como por exemplo fabricar peças no torno elétrico, é necessário melhorar a plasticidade. Torno elétrico é um equipamento difundido na cerâmica, que permite alta produtividade e rapidez na produção de peças cerâmicas.

Portanto, o grande desafio do presente trabalho é modificar uma massa cerâmica com pouca plasticidade como porcelana fosfática e obter uma massa conformável no torno elétrico através do uso de um aditivo reológico que deve ser uma matéria-prima de baixo custo, inerte quando submetido a sinterização e pequena quantidade de óxidos contaminantes que modifiquem alvura e translucidez da porcelana fosfática.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cerâmica branca

O termo cerâmica vem do grego "*keramikos*" e significa "matéria queimada". A cerâmica compreende todos os materiais inorgânicos e não metálicos, obtidos geralmente após tratamento térmico em alta temperatura.

A cerâmica branca é um sub-setor dentro do setor cerâmico e recebe essa denominação pois compreende materiais constituídos por um corpo branco. Agrupa uma grande variedade de produtos como louças e sanitários, cerâmica artística (decorativas e utilitárias) e porcelana técnica (MOTTA, et al.; 2001).

As massas são compostas por matérias-primas plásticas e não-plásticas. As matérias-primas plásticas conferem características como resistência mecânica a cru e trabalhabilidade, enquanto que as matérias-primas não-plásticas diminuem a retração das peças e na fase de sinterização controlam transformações microestruturais, deformações pirolásticas e temperatura de sinterização (MOTTA, et al.; 2002).

Dependendo do limite de absorção de água são classificadas em:

- Porcelana: inferior a 0,5 %.
- Grês: na faixa de 0,5 ~ 3 %.
- Faiança: superior a 3 %.

Há um outro tipo de cerâmica branca que não é produzido no Brasil, são as porcelanas fosfática.

2.1.1 Porcelana fosfática

A origem da porcelana fosfática, conhecida como *Bone China*, se deu na Inglaterra no século XVIII, por Josiah Spode II na região de Stroke-on-Trent. As cinzas de osso de boi foram utilizadas como matéria-prima na massa cerâmica misturando-as com *cornish stone* e *china clay* (WARDELL; 2004). Na época, o

objetivo dos ingleses era conseguir uma porcelana que se aproximasse da qualidade das porcelanas chinesas, quanto alvura e translucidez.

A composição tradicional segue a proporção aproximada de 2:1:1 de cinza de osso, *china clay* e *cornish stone* respectivamente, como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Matérias-primas constituintes da porcelana fosfática.

Matéria-prima	Minerais	Óxidos presentes	%
Cinza de osso	Hidroxiapatita	$\text{Ca(OH)}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	50
China Clay	Caulinita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25
Cornish stone	Feldspato	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	25
	Quartzo	SiO_2	
	Mica	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	

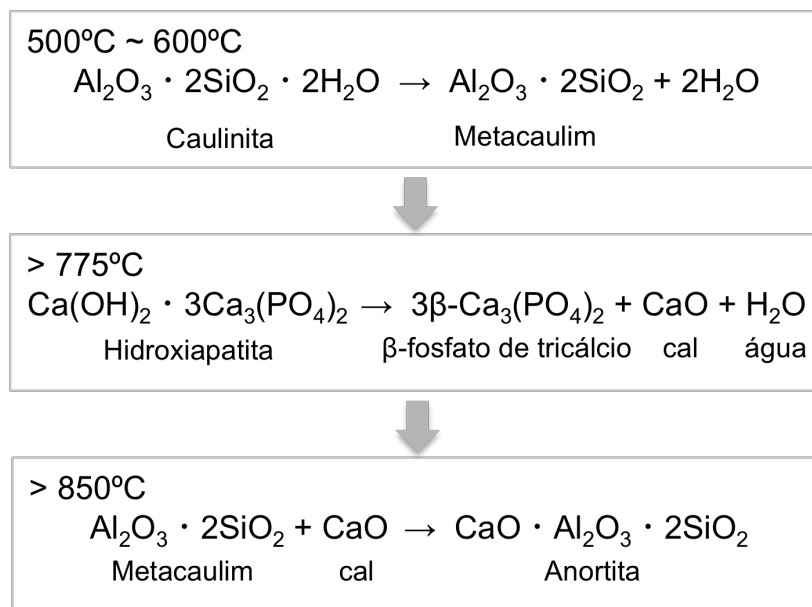
Fonte: Kara, Stevens (2002).

Porcelana fosfática é conhecida pela extrema alvura e translucidez, além da elevada resistência mecânica e baixa temperatura de sinterização, porém apresenta desvantagens como intervalo de sinterização estreito, onde este varia numa faixa de 1220 ~ 1250 °C (KARA, STEVENS; 2002) e elevada retração no processo de sinterização. Antes da queima a porosidade aberta é cerca de 35 % e pós queima esta porosidade se reduz para menos de 1 % (ST. PIERRE; 1954). O crescimento do tamanho dos poros ocorre com o aumento da temperatura e a partir de 1000 °C ocorre densificação por eliminação de poros e a formação de fase vítrea (GOUVÊA, et al.; 2010).

Segundo Iqbal, et al. (2000), a microestrutura após sinterização apresenta presença de β -fosfato de tricálcio, anortita e quartzo imersos numa matriz vítrea. Na Figura 1 são apresentadas as principais reações que ocorrem durante sinterização da porcelana fosfática. Na temperatura entre 500 ~ 600 °C ocorre desidratação da caulinita transformando-se em metacaulim e as moléculas de água são eliminadas

no estado gasoso. Acima da temperatura de 775 °C ocorre decomposição da hidroxiapatita, principal mineral presente nas cinzas de osso, em β -fosfato de tricálcio, cal e água. Na temperatura de 850 °C começam as reações entre metacaulim e cal da decomposição das cinzas de osso formando anortita.

Figura 1 - Mudança da microestrutura da porcelana fosfática durante sinterização.



Fonte: Iqbal, et al. (2000).

Os estudos de St. Pierre (1955) mostram que as reações químicas como perda de água e transformação da caulinita em metacaulim são as mesmas da porcelana tradicional. As diferenças estão nas reações envolvendo hidroxiapatita. A porção de caulim presente nas massas de porcelana se transforma em mulita, enquanto que na porcelana fosfática ao invés de mulita, caulim se transforma em anortita (IQBAL, et al.; 2000), devido a facilidade de reação entre cal da decomposição de hidroxiapatita com metacaulim.

Outra diferença está na proporção entre fase amorfa e cristalina. Na porcelana tradicional, a fase amorfa representa cerca de 70 % e o restante é a fase cristalina formada por cristais de mulita. Na porcelana fosfática, por outro lado, a fase cristalina representa cerca de 70 % formada por nanocristais de anortita que apresentam um índice de refração próximo ao do vidro (MIYAHARA, et al.; 2007). Apesar de ser 70 % cristalino a microestrutura com anortita por apresentar tamanho

de grãos em escala nanométrica não interferem na passagem de luz permitindo que o material tenha translucidez e também, uma elevada resistência mecânica em relação a porcelana tradicional.

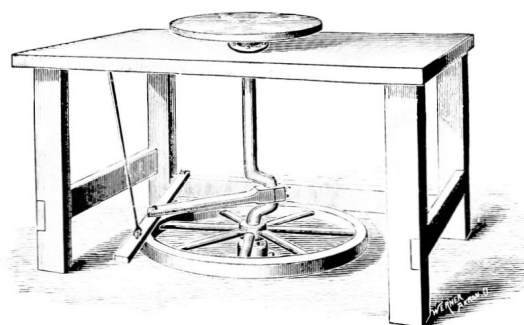
Apesar das qualidades da porcelana fosfática, esse tipo de massa é pouco difundida no mundo. A falta de plasticidade da massa é um dos fatores que limitam o tipo de conformação aplicável. Cerca de 75 % de sua composição é formada por material não plástico tendo como principal matéria-prima ossos bovinos calcinados.

2.2 Métodos de conformação de peças cerâmicas

Cerâmica foi o primeiro material sintético a ser descoberto pelo homem no período Neolítico (15.000 ~ 10.000 a.C). É uma combinação perfeita dos quatro elementos básicos da matéria segundo o pensamento dos gregos antigos: terra, água, ar e fogo. As argilas provêm da terra; água é necessária para moldar; secagem é feita ao ar livre; e após passar pelo fogo a peça ganha resistência e durabilidade (RADO; 1988).

Uma das primeiras formas de fabricação de peças cerâmicas foi a conformação manual. Acredita-se que a introdução do torno na fabricação de peças se deu por volta de 5.000 a.C. porém ainda era movido manualmente. O torno manual foi um avanço que trouxe benefícios como rapidez na conformação das peças, formatos simétricos e eficiência. Na Figura 2 está ilustrado desenho de um torno conhecido como "*kick wheel*" onde através do pedal oleiro consegue movimentar a mesa circular.

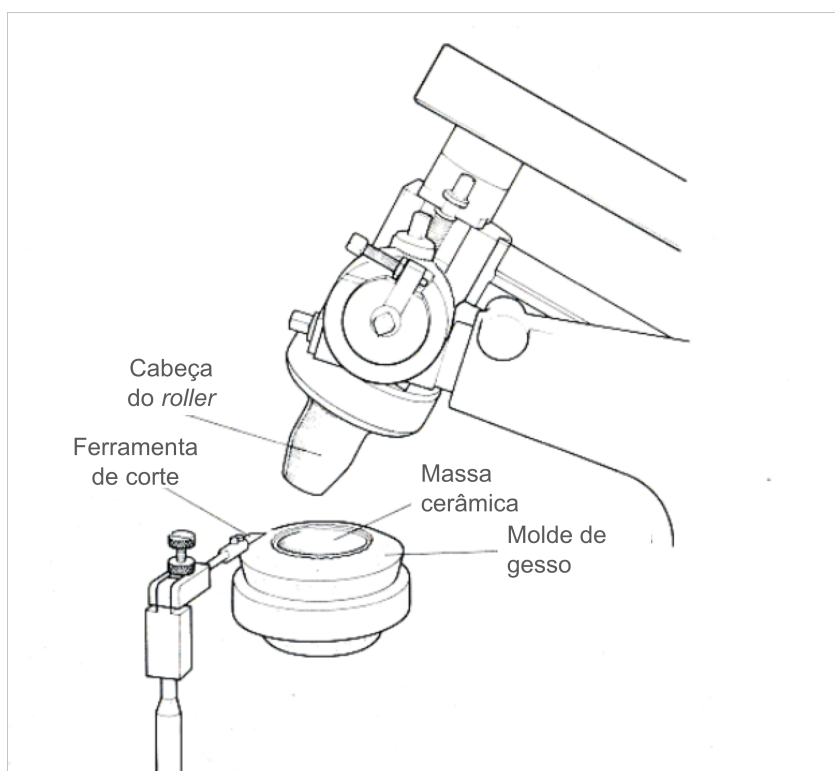
Figura 2 - Desenho de torno conhecido como "*kick wheel*".



Introdução do motor no mecanismo de rotação só foi inventada por volta do século XIX. A invenção do torno elétrico permitiu trabalhar com maiores rotações e velocidades contínuas (OONISHI; 2001). Nos dias atuais o torno elétrico é um equipamento difundido permitindo produzir peças tanto funcionais como objetos de decoração.

O processo de fabricação tradicional de peças cerâmicas se encontra automatizada na indústria através do torneamento automático feito por máquinas *roller*. Exemplo de máquina automática que permite alta produtividade está ilustrado na Figura 3. Esse tipo de máquina foi desenvolvido na Europa logo após a segunda guerra mundial (RADO; 1988).

Figura 3 - Máquina *roller* utilizada na indústria para fabricação de peças cerâmicas.

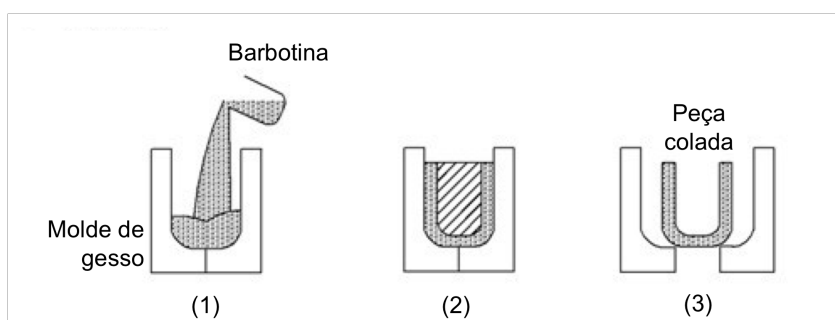


Fonte: Rado (1988).

O formato da peça é definido através do molde de gesso e a espessura da parede é controlada pelo posicionamento da cabeça do *roller*. A preparação da massa cerâmica deve ser feita adequadamente em relação a consistência e plasticidade, pois durante a conformação não há acréscimo de água.

Outro método de conformação de peças na indústria cerâmica decorativa, utilitária e de sanitário envolve a colagem de barbotina através de molde de gesso. O processo de colagem está ilustrado na Figura 4, é um método utilizado na Europa desde 1730. Primeiramente, prepara-se a barbotina dispersando a massa cerâmica na água. Em seguida, a barbotina é despejada em um molde de gesso com formato da peça desejada até preencher completamente a boca do molde. O tempo que a barbotina fica dentro do molde define a espessura da parede da peça. Após atingir a espessura, a barbotina é despejada e o que sobra no gesso é a peça colada.

Figura 4 - Colagem de barbotina no molde de gesso: (1) barbotina é despejada no molde de gesso, (2) formação da parede da peça, (3) peça colada.



2.2.1 Torno elétrico na cerâmica artística

A cerâmica pode ser uma atividade artística e artesanal, em que as peças são produzidas com valor estético. Os principais métodos de conformação feitos na área artística envolvem conformação manual, colagem de barbotina e torneamento.

Dentre esses métodos o torno elétrico é um processo mecanizado, porém não automatizado, onde o corpo interage com a máquina de forma harmônica. O cérebro define o formato da peça e as mãos são as ferramentas para moldar. Na Figura 5 está ilustrado um modelo de torno elétrico utilizado por ceramistas e oleiros na produção de peças. Com prática e experiência é possível produzir peças em formatos variados, sem necessidade de gabarito e com dimensões acuradas.

Figura 5 - Torno elétrico da marca SHIMPO modelo RK-3D.



O processo de conformação no torno elétrico envolve centralização da massa, subida em formato cilíndrico e em seguida, é moldada no formato desejado dando curvas a peça. Água é acrescentada superficialmente durante o processo para diminuir o atrito de contato entre mão e superfície da massa. Pode ser utilizado ferramentas auxiliares, como por exemplo estecas de madeira (vide Figura 6).

Figura 6 - Estecas de madeira utilizadas no torno elétrico como ferramenta auxiliar para moldar peças no formato desejado.



A plasticidade da massa cerâmica é uma das características fundamentais para conformação de peças no torno elétrico. Massa cerâmica com pouca

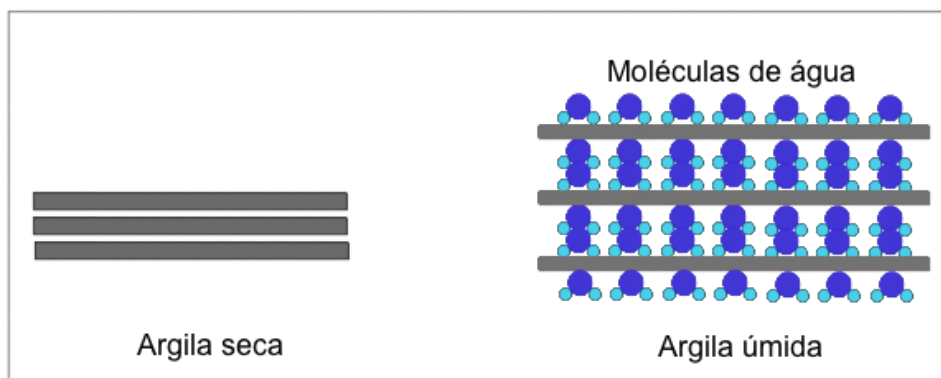
plasticidade apresenta dificuldades tais como manter formato após torneamento, moldar peças com parede fina e/ou peças grandes, entre outras.

2.3 Plasticidade no sistema argila - água

Segundo Santos (1975), plasticidade é a propriedade que um sistema possui de se deformar pela aplicação de uma força e de manter essa deformação quando a força aplicada é retirada. O comportamento plástico das argilas é o resultado da ação lubrificante da água entre as partículas lamelares, além das forças de atração das partículas de argilominerais.

Os solos e as argilas em seu estado natural possuem água adsorvida na superfície das partículas dos argilominerais graças a capacidade de troca de íons (Figura 7). Quando a água é suficiente para cobrir toda a superfície da partícula, facilitando o deslizamento das placas uma sobre as outras, este fenômeno é o que gera plasticidade (SANTOS, 1975).

Figura 7 - Água adsorvida na superfície das partículas dos argilominerais.



A forma laminar dos argilominerais é favorável à plasticidade. Quando o limite de escoamento é ultrapassado, estas se orientam paralelamente à direção de cisalhamento e uma grande quantidade de água tem efeito lubrificante.

Nas massas cerâmicas a composição mineralógica, a distribuição granulométrica, a presença de matérias orgânicas e aditivos são fatores que alteram

a plasticidade (ANDRADE; 2009). Um outro fator preponderante é o teor de água no sistema, por esta razão foram desenvolvidos métodos para medir essa quantidade de água e associá-la com a plasticidade da massa, como por exemplo o método de Atterberg.

2.3.1 Aglomeração-Dispersão

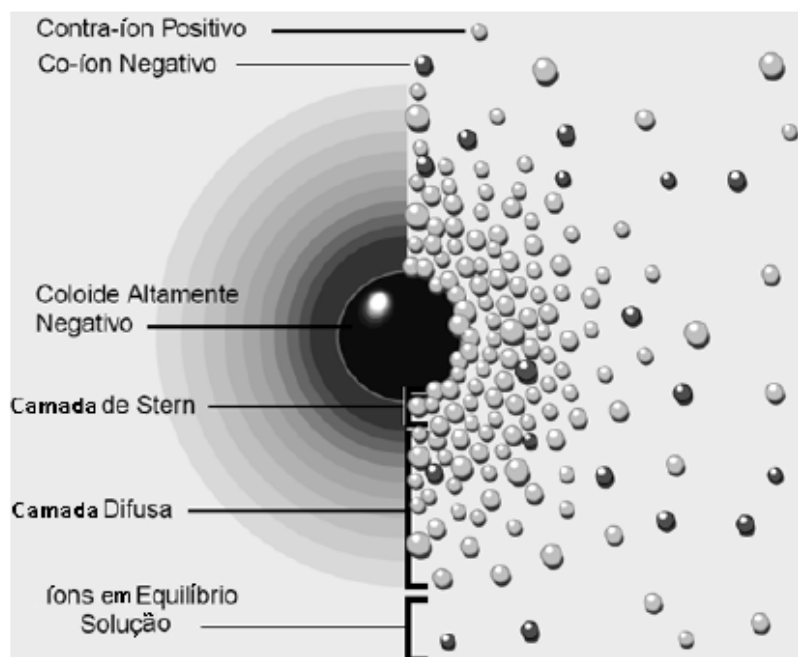
O fenômeno de aglomeração-dispersão está relacionado com as forças de repulsão e atração entre as partículas e tem como principal agente o potencial elétrico da superfície das partículas sólidas em contato com água. Quando o potencial elétrico da superfície se aproxima de zero, as forças de van der Waals prevalecem e as partículas se atraem formando aglomerados que crescem tridimensionalmente (DINGER; 2002). Este fenômeno é denominado de aglomeração.

Para obter uma suspensão dispersa as forças de repulsão entre as partículas devem ser maiores que as forças de atração. Neste contexto, há três formas de originar forças repulsivas (PANDOLFELLI, et al.; 2000):

- Estabilização eletrostática: repulsão é feita por carregamento de cargas elétricas na superfície das partículas.
- Estabilização estérica: repulsão é feita por adsorção superficial de polímeros funcionando como uma barreira física;
- Estabilização eletroestérica: repulsão é feita tanto por dissociação de íons provocando uma barreira elétrica, quanto por barreira física de moléculas adsorvidas.

Quando a partícula se encontra carregada, íons de carga oposta (contra íons) são atraídos na superfície da partícula. Esses íons adsorvidos na superfície formam a camada de Stern, e os contra íons próximos ao redor da partícula formam a camada difusa. Estas duas camadas formam a dupla camada elétrica e são mostradas na Figura 8.

Figura 8 - Distribuição de cargas positivas e negativas ao redor da partícula formando a dupla camada elétrica.



Fonte: Pandolfelli, et al (2000).

Potencial zeta é medido no plano de cisalhamento entre a camada de Stern e a camada difusa quando a partícula é submetida a um campo elétrico e encontra-se em movimento. Alguns fatores como concentração de sais solúveis, pH, temperatura alteram esse potencial e quando as cargas na superfície se anulam, este ponto é denominado de ponto isoelétrico (PIE). Aditivos químicos podem ser adicionados para modificar o estado de aglomeração ou dispersão das massas cerâmicas, se aproximando ou se afastando do PIE. Aglomeração ou dispersão são fenômenos que ocorrem apenas na dupla camada iônica difusa (SANTOS; 1975).

A estabilidade de um sistema coloidal é determinada pela somatória das forças atrativas de van der Waals e das forças repulsivas da dupla camada elétrica das partículas. Massas cerâmicas aglomeradas apresentam estruturas de gel em que as partículas estão atraídas pelas forças de van der Waals. O fenômeno de aglomeração produz estruturas com ligações químicas fracas que são quebradas facilmente com taxa de cisalhamento baixo e, por consequência, a viscosidade diminui. Assim sendo, massas cerâmicas aglomeradas apresentam geralmente comportamentos pseudoplásticos e tixotrópicos com tensão de escoamento (DINGER; 2002) que são desejáveis para formação de uma massa plástica.

Por outro lado, massas cerâmicas dispersas de alta concentração de sólidos podem apresentar comportamentos dilatantes ou anti-tixotrópicos. A interação física entre partículas é responsável por tais comportamentos, onde as colisões se tornam cada vez mais frequentes a medida que se eleva a taxa de cisalhamento e, por consequência, a viscosidade aumenta (DINGER; 2002) gerando o que se conhece na indústria cerâmica como “massa podre”. Essa terá baixa plasticidade e se romperá facilmente sob ação de uma força externa.

Há casos em que a dispersão é desejável como na colagem de barbotina onde partículas dispersas na suspensão produzem peças mais homogêneas (ALATRISTA; 2008), por outro lado, na conformação de peças no torno elétrico, massas aglomeradas apresentam trabalhabilidade mais adequada do que massas dispersas.

2.3.2 Aditivo natural: Bentonita

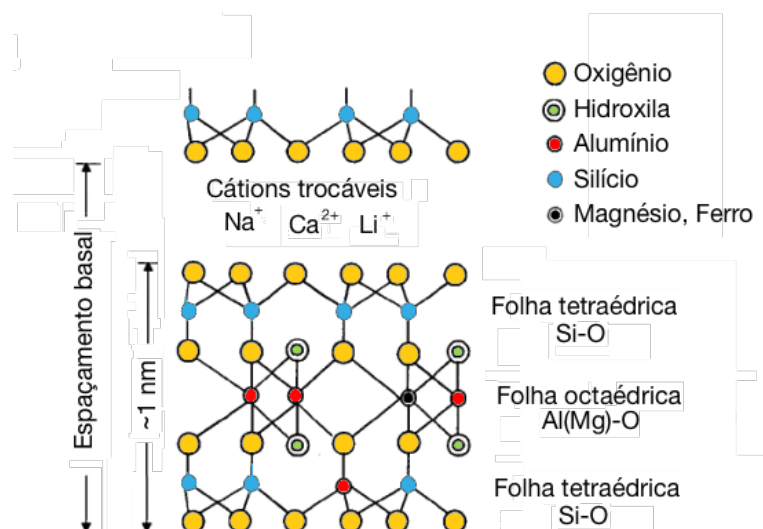
O termo bentonita foi a primeira vez aplicado a um tipo de argila plástica e coloidal de uma rocha descoberta em Fort Benton, Wyoming nos EUA (SILVA, FERREIRA; 2008). Atualmente designa argila constituída, principalmente, pelo argilomineral montmorilonita do grupo esmectita.

O argilomineral montmorilonita pertence à classe dos filossilicatos 2:1 e são constituídas de duas folhas tetraédricas de silício (Si-O) separadas por uma folha central octaédrica de alumínio (Al-OH) (LUCKHAM, ROSSI; 1999) (SANTOS; 1975), e estão ilustradas na Figura 9. As folhas apresentam continuidade e geralmente possuem orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais, que lhes confere a estrutura lamelar. A espessura das lamelas é aproximadamente 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a alguns micra (ONIKATA; 2007).

Dentro da estrutura cristalina há substituições isomórficas onde os íons alumínio (Al^{3+}) da folha octaédrica são substituídos por íons magnésio (Mg^{2+}) ou íons ferro (Fe^{2+}), e íons silício (Si^{4+}) da folha tetraédrica são substituídos por íons alumínio (Al^{3+}), gerando desbalanceamento de carga elétrica positiva na cela unitária (SWARTZEN-ALLEN, MATIJEVIC; 1974). As cargas negativas da superfície são compensadas pela adsorção de cátions mono ou divalentes na superfície. Esses

íons não estão fortemente ligados a superfície e portanto, em suspensões aquosas esses cátions podem se trocar com íons da solução.

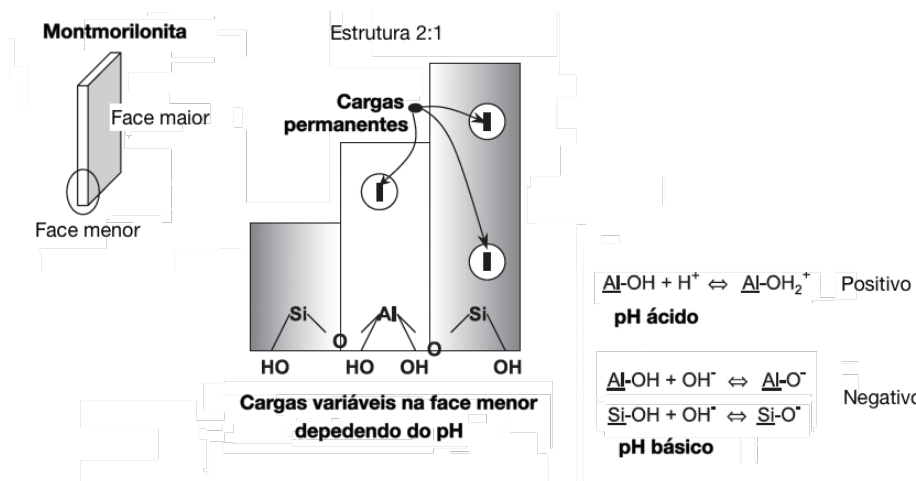
Figura 9 - Estrutura cristalina do argilomineral montmorilonita 2:1.



Fonte: Luckham, Rossi (1999).

Nas faces menores do argilomineral montmorilonita estão presentes os grupos de silício (Si-) e de alumínio (Al-) que são carregadas positivamente em pH ácidos e negativamente em pH básicos segundo Van Olphen (1963), e estão ilustradas na Figura 10. As cargas das faces menores representam cerca de 1 % da carga total do argilomineral, e portanto, não influenciam diretamente nos valores do potencial zeta. No entanto, as cargas das faces menores exercem papel fundamental na determinação das interações entre partículas coloidais (DURÁN, et al.; 2000).

Figura 10 - Estrutura lamelar do argilomineral montmorilonita com cargas negativas permanentes na face maior devido a substituições isomórficas na estrutura cristalina e cargas variáveis na face menor dependente do pH.



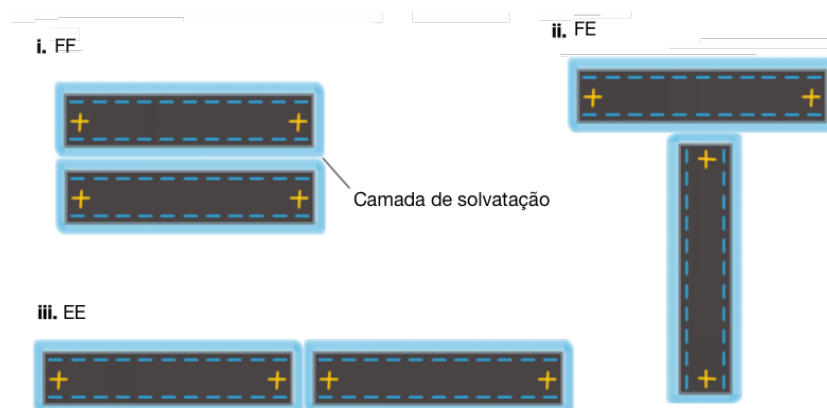
Fonte: Tombácz, Skezeres (2004).

A interação entre partículas coloidais de argilominerais lamelares pode ser de três tipos:

- Interação entre as faces maiores (*face-to-face* – FF): partículas não se tocam devido à camada de água de solvatação e os cátions superficiais.
- Interação entre face maior e face menor (*face-to-edge* – FE).
- Interação entre as faces menores (*edge-to-edge* – EE).

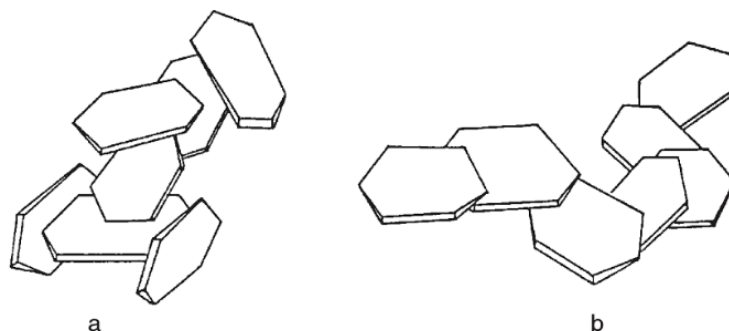
No caso de FF e EE a interação predominante é entre as duas camadas iônicas difusas. No caso de FE a interação predominante é eletrostática uma vez que as camadas difusas possuem cargas opostas. As interações estão ilustradas na Figura 11. Segundo Van Olphen (1963) as forças de van der Waals que mantêm as interações apresentam diferentes energias para os três tipos, uma vez que a diferença geométrica das configurações deve ser considerada.

Figura 11 - Tipos de interação entre partículas coloidais: i) face-to-face (FF); ii) face-to-edge (FE); iii) edge-to-edge (EE).



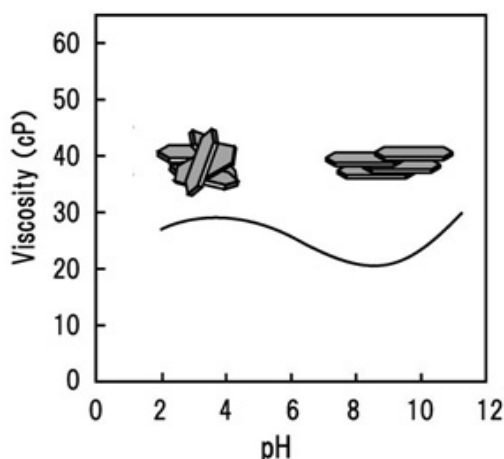
Em meio ácido as faces menores dos argilominerais estão carregadas positivamente, assim sendo, interações FE são dominantes devido às forças eletrostáticas de cargas opostas, formando gel rígido e elástico (gelificação). A estrutura de gel se assemelha a uma casa feita de baralho tridimensional (*card-house*), sendo uma estrutura frágil e metaestável que pode ser destruída por agitação e que volta ao seu estado original quando o sistema é mantido em repouso (BENNA, et al.; 1999). Em meio básico, por outro lado, as faces menores estão carregadas negativamente e a formação de gel é causada pelas forças atrativas de van der Waals gerando uma estrutura dominante de *band-type* entre as faces maiores (LAGALY; 1989), vide Figura 12.

Figura 12 - Aglomeração dos argilominerais lamelares nas estruturas (a) *card-house* pela interação face(-)/edge(+) em meio ácido e (b) *band-type* pela interação face(-)/face(-) em meio básico.



A presença do argilomineral montmorilonita na massa cerâmica aumenta a resistência a verde do material e plasticidade (MENEZES, et al.; 2014). No entanto, o principal efeito da presença de montmorilonita é no comportamento reológico das argilas, desestabilizando o comportamento de dispersão principalmente pela capacidade de gelificação. Na Figura 13 está ilustrada a variação da viscosidade da suspensão coloidal do argilomineral montmorilonita em função do pH, observando que dependendo do pH do meio a formação de gel apresenta estruturas diferentes.

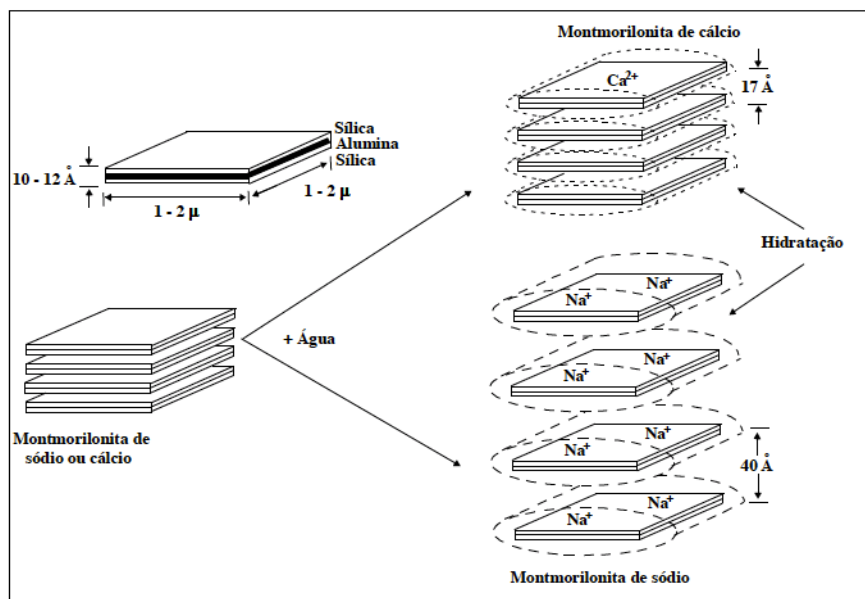
Figura 13 - Variação da viscosidade da suspensão coloidal do argilomineral montmorilonita em função do pH do meio.



Fonte: Onikata (2007).

Outra característica do argilomineral montmorilonita é a capacidade de inchamento interlamelar. Este comportamento varia com a natureza do cátion adsorvido na superfície e da quantidade de água disponível. Quando íon monovalente (Na^+ , Li^+) é o íon trocável predominante apresenta capacidade elevada de inchamento a um máximo de 40 Å, e quando íon divalente (Ca^{2+} , Mg^{2+}) é o íon trocável predominante apresenta menor capacidade de inchamento de cerca de 17 Å (SANTOS; 1975). Este fenômeno está ilustrado na Figura 14.

Figura 14 - Capacidade de inchamento do argilomineral montmorilonita sódica e cálcica.



Fonte: Silva, Ferreira (2008).

Bentonitas são utilizadas como aditivo na indústria cerâmica devido a capacidade de inchamento e retenção de água gerando a formação de gel em processos de colagem de barbotina e como agente de aumento de plasticidade em massas cerâmicas para conformação mecânica (SANTOS; 1975). A grande quantidade de água retida na estrutura tem efeito lubrificante entre as partículas quando submetida ao cisalhamento aumentando a plasticidade.

2.3.3 Índice de plasticidade pelo método de Atterberg

Uma das maneiras de avaliar plasticidade indiretamente é através do índice de plasticidade pelo método de Atterberg. Este método foi desenvolvido por Albert Mauritz Atterberg (1846 - 1916). O ensaio consiste em obter teor de água dos solos através de dois limites definidos como:

- a) Limite plástico (LP): teor mínimo de água para enrolar a argila num cilindro contínuo de cerca de 3 mm ~ 4 mm de diâmetro e 150 mm de comprimento. O ensaio é normatizado pelo NBR7180.

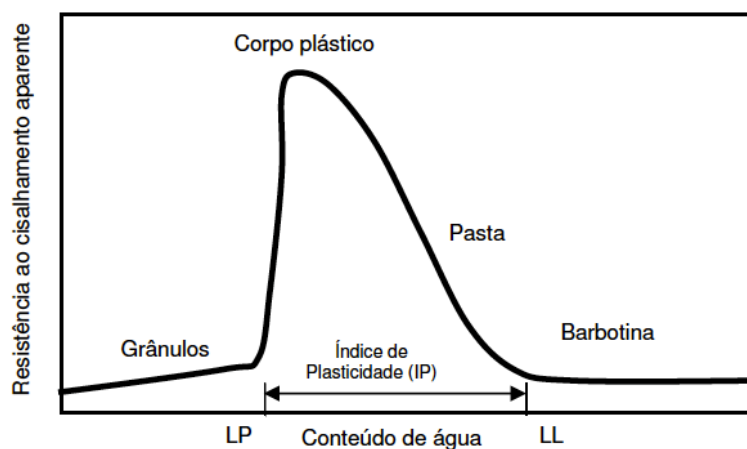
- b) Limite líquido (LL): teor de água onde a argila começa a fluir como um líquido. O ensaio é feito no aparato de Casagrande (vide Figura 15) e está normatizado pelo NBR6459.

Figura 15 - Aparato de Casagrande para ensaio de limite líquido pelo método de Atterberg.



O índice de plasticidade (IP) é obtido pela diferença entre limite plástico e líquido ($IP = LL - LP$). Na Figura 16 está ilustrada consistência de massa cerâmica em função do teor de água.

Figura 16 - Índice de plasticidade pelo método de Atterberg: LP = limite plástico; LL = limite líquido; IP = índice de plasticidade.



Fonte: Andrade (2009).

Quando água é adicionada na argila totalmente seca, primeiro estágio é o aumento de coesão ocupando os poros de ar entre as partículas. Adição de água entre poros induz a formação do corpo com alta resistência ao escoamento que, no entanto, pode facilmente trincar ou romper sob deformação. O corpo plástico argiloso pode suportar uma considerável adição de água passando por uma fase em que permanece seco para os dedos das mãos e é facilmente moldado. A medida que se acrescenta água, o corpo passa a se comportar como uma pasta, onde a resistência ao escoamento diminui progressivamente.

Em geral, uma massa mais plástica aceita maior quantidade de água até fluir, ou seja, uma massa mais plástica precisa de mais água para desenvolver plasticidade do que outra menos plástica (ANDRADE, et al.; 2011). Este método traz como principal vantagem o baixo custo do ensaio, porém é dependente da experiência do operador e possui baixa reprodutibilidade.

2.4 Reologia das massas cerâmicas

A reologia é o estudo do comportamento viscoso de fluidos quando submetidos a uma determinada tensão (PANDOLFELLI, et al.; 2000). O termo reologia vem do grego "*rheos*" que significa fluir e "*logos*" que significa estudo.

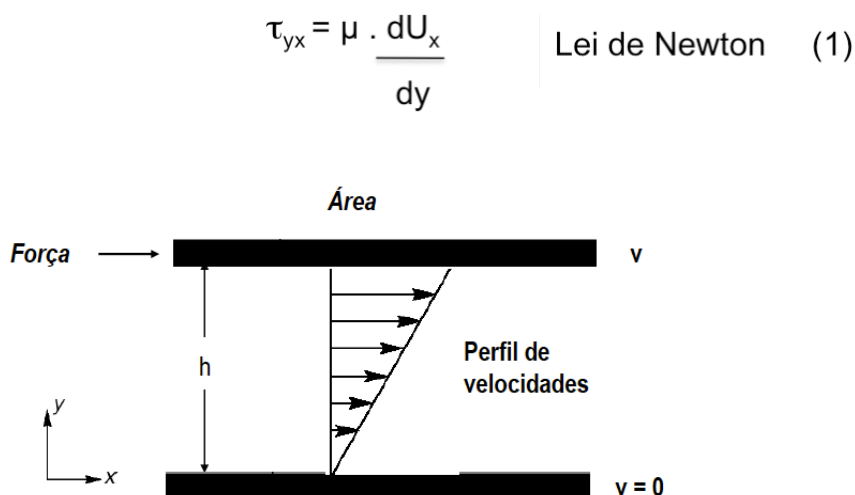
Viscosidade de um fluido caracteriza a dificuldade para fluir quando é submetido ao cisalhamento. Baixa viscosidade significa que os fluidos fluem rapidamente enquanto que alta viscosidade significa que os fluidos fluem lentamente (DINGER; 2002). Assim sendo, pode-se dizer que viscosidade é uma propriedade dinâmica que mede a resistência ao fluxo e também pode ser visto como um parâmetro de dissipação de energia.

O entendimento do relacionamento entre causa-efeito do comportamento reológico das massas cerâmicas é relevante, não somente, entender os comportamentos reológicos de uma massa, mas também o porquê estes ocorrem e como controlá-los. As massas cerâmicas em geral, incluindo as barbotinas, são suspensões complexas de partículas, ou seja, são misturas multifásicas e geralmente apresentam comportamentos reológicos não-newtonianos com tensão de escoamento.

2.4.1 Tipos de comportamentos reológicos

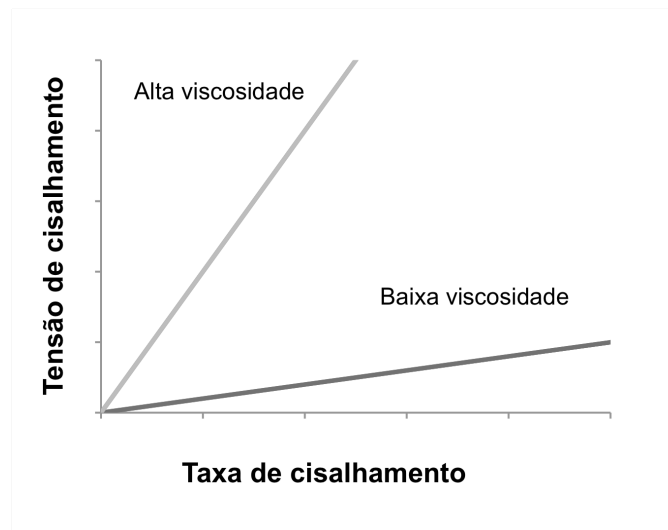
No século XVII Isaac Newton propôs o modelo físico de viscosidade onde este é independente da taxa de deformação, ou seja, viscosidade é uma constante. Normalmente fluidos simples, como por exemplo, a água apresentam este tipo de comportamento (BARNES; 1989). A Equação 1 é a Lei de Newton que relaciona a tensão de cisalhamento (τ_{yx}) com a viscosidade (μ) e a taxa de deformação (dU_x/dy). O modelo proposto é ilustrado na Figura 17.

Figura 17 - Modelo proposto por Newton de fluido ideal mantido entre duas placas paralelas sob ação de força externa gerando gradiente de velocidade.



Portanto, para fluidos Newtonianos, a viscosidade é uma constante obtida através da relação entre tensão de cisalhamento (τ_{yx}) sobre taxa de deformação (dU_x/dy). Na Figura 18 são apresentados os fluidos Newtonianos com viscosidades diferentes. Enquanto que fluidos com alta viscosidade apresentam elevada inclinação, os de baixa viscosidade apresentam menor inclinação.

Figura 18 - Taxa de deformação (dU_x/dy) por tensão de cisalhamento (τ_{yx}) de dois fluidos Newtonianos com viscosidades diferentes.



Fluidos que apresentam viscosidade constante mas necessitam de uma tensão de escoamento (τ_o) para fluir são denominados de plásticos de Bingham (vide Equação 2).

$$\tau_{yx} = \tau_o + \mu_p \cdot \frac{dU_x}{dy} \quad \text{para } \tau_{yx} > \tau_o \quad \text{Plástico de Bingham} \quad (2)$$

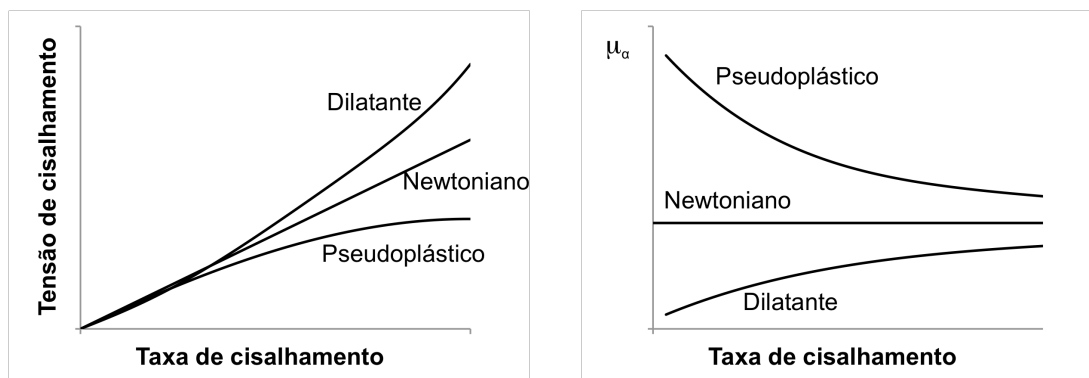
Todos os fluidos que apresentam variação na viscosidade de acordo com a taxa de cisalhamento são considerados fluidos não-Newtonianos. Nesses fluidos para cada condição de cisalhamento é obtido uma viscosidade aparente (μ_a).

2.4.1.1 Fluidos não-Newtonianos independentes do tempo

Nos fluidos independentes do tempo, a viscosidade do fluido varia com a taxa de cisalhamento, porém não varia com o tempo de cisalhamento. Há dois tipos de comportamento: pseudoplástico e dilatante.

No caso de comportamento pseudoplástico, a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. No caso de comportamento dilatante, a viscosidade aparente aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento (DINGER; 2002). Os comportamentos estão ilustrados na Figura 19.

Figura 19 - Comportamento de fluidos independentes do tempo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento e viscosidade aparente (μ_a) x taxa de cisalhamento).



Tanto no comportamento pseudoplástico quanto no dilatante pode haver a necessidade de tensão de escoamento para começar a fluir. Massas cerâmicas são exemplos de suspensão concentrada que possuem tensão de escoamento e é essa tensão que mantêm a forma da peça cerâmica após conformação.

2.4.2 Reometria por *squeeze flow*

A reometria por *squeeze flow* consiste em avaliar uma amostra através da compressão entre duas placas paralelas (ENGMANN, et al.; 2005). Este método possibilita avaliar diversos tipos de materiais numa ampla faixa de consistência e sob diferentes graus de deformação e velocidade (CARDOSO, et al.; 2010). Métodos como viscosímetro rotacional são inapropriados para caracterização de suspensões altamente concentrados como é o caso de uma massa cerâmica, principalmente devido ao fenômeno de escorregamento nas superfícies durante o teste (NIKKHOO, 2013) (KHAN, et al.; 2009). Enquanto que o *squeeze flow* é um dos poucos testes capaz de gerar informações reológicas a respeito desses

materiais concentrados (ÖZKAN, et al; 1999) (DELAYE, et al.; 2000) (KOLENDA, et al.; 2003).

Uma das configurações possíveis é volume constante do corpo de prova durante o ensaio como ilustrado na Figura 20. Nessa configuração é possível associar o perfil de deformação das bordas da amostra com o tipo de solicitação gerada, além de sofrer pouca influência do fator de borda simplificando a matemática envolvida. A desvantagem é a variação da área de contato ao longo do ensaio.

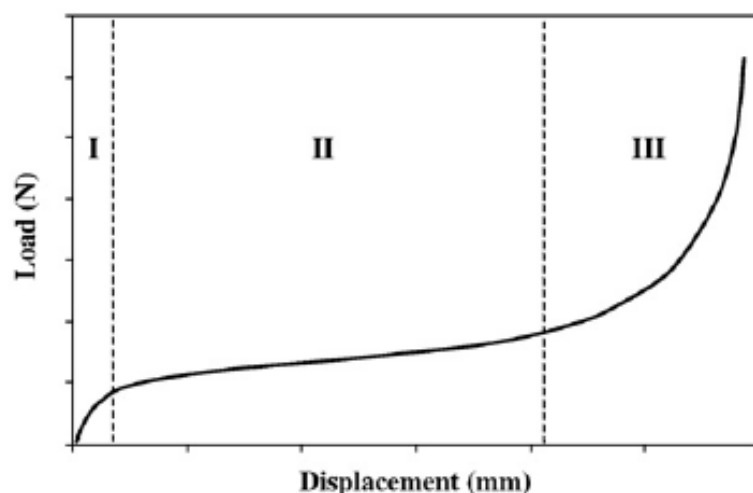
Figura 20 - Configuração de volume constante do corpo de prova durante todo ensaio



Fonte: Engmann, et al. (2005).

No ensaio de *squeeze flow*, basicamente a curva apresenta três fases como é ilustrado na Figura 21. Fase I representa pequenas deformações da amostra e o material apresenta um comportamento elástico linear e está relacionado à tensão de escoamento do material. Fase II representa deformações moderadas e o material sofre deformações plásticas sem a necessidade de aumentos significativos de força. Fase III representa grandes deformações e nessa fase é necessário um aumento expressivo de carga para haver deformações, devido ao aumento de forças restritivas ao fluxo (CARDOSO, et al.; 2009).

Figura 21 - Curva típica de Carga (N) x Deslocamento (mm) obtido no ensaio de *squeeze flow* por controle de deslocamento. Fase I: comportamento elástico; Fase II: comportamento plástico; Fase III: enrijecimento por deformação.



Fonte: Cardoso, et al (2009).

Segundo estudos de Nikkhoo, et al. (2013), a distribuição de tensão normal sob o corpo de prova não é uniforme. Independentemente da concentração de partículas sólidas no corpo de prova a região central sofre ação de tensão normal maior do que a borda. No caso de separação de fases, a distribuição de tensão normal e a fração de volume sólido variam simultaneamente, onde na região central a fração de sólido é maior do que na borda provocando um aumento drástico de tensão naquela região (NIKKHOO, GADALA-MARIA; 2014) (SHERWOOD; 2002). Para velocidades altas, não há tempo de ocorrer a movimentação de água entre as partículas e assim o corpo de prova é deformado homoganeamente, enquanto que, para velocidades baixas pode ocorrer o efeito de segregação de fase, onde a fração volumétrica da água diminui na região central indicando uma movimentação para borda do corpo de prova (SHERWOOD; 2005).

Estudos realizados por Ribeiro, et al. (2005) demonstraram que curva Força x Deslocamento é adequada para caracterizar plasticidade de massas cerâmicas utilizadas industrialmente na extrusão. A pasta deve ter o teor de água otimizado para minimizar os efeitos da migração da fase líquida durante o fluxo, assim como evitar aderência após a extrusão e minimizar o encolhimento do extrudado durante a secagem (KOLENDA, et al.; 2003). Logo, além da composição das massas o teor de

água são fatores que influenciam as curvas e, são parâmetros que devem ser controlados.

Apesar da fabricação de peças no torno elétrico ser um processo diferente da extrusão por apresentarem forças atuantes diferentes, é um indício de que é possível utilizar ensaios de *squeeze flow* como ferramenta auxiliar para analisar plasticidade das massas cerâmicas para conformação no torno elétrico.

3 OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho consiste em obter uma massa de porcelana fosfática plástica para ser conformada em um torno elétrico manual utilizando aditivos promotores de plasticidade.

Para atingir este objetivo serão feitos os seguintes estudos:

- Caracterização de uma Porcelana 905 vendida comercialmente e utilizada na conformação de peças em torno elétrico para servir como base de comparação da porcelana fosfática;
- Adicionar bentonita sódica como aditivo promotor de plasticidade na porcelana fosfática e realizar os ensaios de limite de Atterberg, reometria por *squeeze flow* e teste no torno elétrico;
- Adicionar polímero celulósico, MHEC (metil-hidroxietil celulose), como um segundo aditivo promotor de plasticidade na porcelana fosfática e realizar os mesmos ensaios descritos acima;
- Comparar os resultados de todos os sistemas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação das cinzas de ossos

A cinza de osso é a principal matéria-prima da porcelana fosfática, portanto, para se obter as principais propriedades quanto alvura, translucidez e resistência mecânica é importante realizar a preparação das cinzas adequadamente.

As etapas para se obter a cinza de osso em pequena escala de laboratório envolveram (GOUVÊA, et al.; 2007):

- Lavagem em autoclave;
- Calcinação no forno mufla;
- Moagem no moinho de porcelana com elementos de alumina;
- Secagem na estufa 110 °C.

A primeira etapa de lavagem na autoclave consiste na separação da matéria orgânica como gordura e sangue, além da eliminação de tecidos animais presentes nos ossos como podem ser vistos na Figura 22.

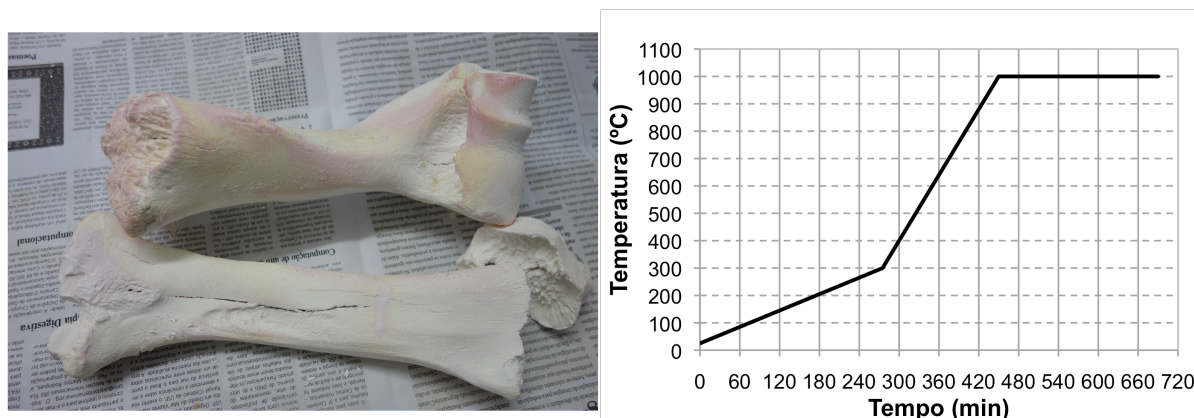
Figura 22 - Ossos antes da lavagem (à direita) e depois da lavagem (à esquerda) em autoclave.



Depois de secos passa-se para a etapa de calcinação no forno mufla de laboratório (modelo ML1300/40 da Fortelab), com uma rampa de queima de 1 °C/min até 300 °C sem patamar e em seguida de 4 °C/min até 1000 °C com patamar de 240

min. Durante a queima há injeção de ar dentro do forno e o resultado está ilustrado na Figura 23.

Figura 23 - Ossos bovinos após calcinação no forno mufla (à direita), segundo rampa de queima do gráfico à esquerda.



A etapa seguinte envolveu a moagem dos ossos calcinados no moinho de porcelana com elementos de alumina acrescido de água deionizada e destilada para evitar contaminação principalmente de ferro por 24 h. Logo em seguida é feito a secagem do material na estufa de 110 °C por mais 24 h.

Após secos na estufa, o material é moído manualmente no almofariz e peneiradas na abertura de 0,42 mm. Foi retirada pequenas amostras para a caracterização do material na espectrometria no infravermelho, densidade por picnometria a gás, granulometria, composição química por fluorescência de raio X e difração de raio X.

4.2 Preparação das massas cerâmicas

A massa cerâmica referência é uma porcelana importada (Porcelana 905 para queima em cone 10 – 1300 °C) revendida no Brasil pela empresa PSH Brasil Ltda com plasticidade reconhecida pelos artesãos como excelente para conformação manual no torno elétrico.

A porcelana fosfática foi preparada em pequena escala cuja composição da massa foi: 50 % de cinza de ossos preparados no próprio laboratório, 25 % de

caulim e 25 % de feldspato. 500 g de massa foram processados em moinho de porcelana com elementos de alumina juntamente com 500 mL de água deionizada e destilada e moídas por 24 h. Em seguida foram colocadas na estufa a 110 °C por mais 24 h.

A adição de bentonita foi realizada na massa e, posteriormente, processada como descrito acima. A quantidade foi calculada em porcentagem da massa total. O MHEC foi adicionado depois do processo de moagem e também em porcentagem da massa total.

Para cada massa foi preparado um lote de 500 g e após secos na estufa elas são moídas manualmente no almofariz e peneiradas na abertura de 0,42 mm para quebrar as aglomerações. Foi retirada pequenas amostras para realizar a caracterização do material.

Aditivo MHEC (metil-hidroxietil celulose) utilizado no presente trabalho é Combizell LH 40M da Ashland Inc. com viscosidade 38000 ~ 51500 mPa.s e pH 5,0 ~ 7,5. O produto é facilmente solúvel em água e as soluções de Combizell são pseudoplásticos e em alguns casos tixotrópicos. Viscosidade é praticamente independente do pH. Esses éteres de celulosas tem propriedades funcionais tais como retenção de água, espessante e ação estabilizadora, ligante e adesão. São normalmente utilizados na indústria de construção civil, revestimento, cerâmica e detergentes.

4.3 Técnicas de caracterização do material

A caracterização do material foi feita para obter informações físico-químicas, visando conhecer a natureza e as características intrínsecas de cada material.

4.3.1 Distribuição granulométrica

Distribuição granulométrica mede a quantidade de partículas contidas em cada classe de tamanho de partículas numa determinada amostra. A maioria das técnicas de análise define o tamanho da partícula calculando um diâmetro esférico equivalente.

Nas massas cerâmicas, a distribuição granulométrica tem uma importância relevante pois influencia em diversas propriedades como a reologia das suspensões, a distribuição dos tamanhos de poros, a retração e a porosidade na sinterização (DINGER; 2005).

Os ensaios foram feitos utilizando o equipamento Helos/SUCELL da Sympatec GmbH do Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência de Materiais do Departamento de Engenharia Civil da EPUSP. Este equipamento tem a capacidade de detecção de 0,1 ~ 875 μm através de difração de raio laser.

Para cada ensaio, 0,1 g da amostra foi dispersa em 50 mL de água deionizada. Em seguida, a mistura foi agitada em misturador por 1 min numa rotação de 1000 RPM e adicionada no compartimento de teste do equipamento. Foi utilizada lente dispersão R1 (0,1 ~ 35 μm) e R4 (0,5 ~ 350 μm).

4.3.2 Densidade por picnometria a gás

As medidas de densidade são essenciais para se determinar as frações volumétricas de forma precisa em dispersões cerâmicas. Além disso, é uma das propriedades que ajudam na identificação do material assim como na determinação do grau de pureza (DINGER; 2005).

As amostras foram colocadas novamente na estufa a 110 °C por 24 h para a retirada completa da umidade antes do ensaio. Os ensaios foram feitos utilizando o equipamento Micromeritics AccuPycII1340 Automatic Gas Pycnometer no Centro de Laboratórios Mecânicos (CLM) do Centro Universitário FEI. O compartimento utilizado foi de 1,0 cm^3 e para cada amostra foi feito 10 ciclos de 50 purgas.

4.3.3 Composição química por fluorescência de raio X

A fluorescência de raio X (FRX) é usada para analisar semi ou quantitativamente a composição química elementar dos materiais, porém não é possível obter a identificação mineralógica (DINGER; 2005).

A composição química é determinante para a temperatura de processo de um material cerâmico e, em particular, a quantidade de óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de

titânio (TiO_2) que estão presentes nas matérias-primas de porcelanas como impurezas influenciam na coloração final após a sinterização das massas. Quanto menor a contaminação desses elementos, maior é a alvura da peça na cerâmica branca.

A determinação quantitativa da composição química dos materiais por FRX foi feita no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da EPUSP. Determinações químicas sem padrões foram efetuadas em espectrômetro de fluorescência de raio X, marca Bruker modelo S8 Tiger, com dosagem dos elementos compreendidos entre flúor e urânio. O método sem padrões por FRX quantifica elementos a partir de 0,001 % de concentração. A determinação de perda de fogo (PF) foi realizada a 1020 °C por 2 h. Os valores são normalizados a 100 %.

4.3.4 Difração de raio X

Difração de raio X (DRX) identifica tanto a composição mineralógica quanto a estrutura cristalina dos materiais cristalinos. Para materiais amorfos não é possível fazer a análise por esta técnica, pois o DRX se baseia na distância atômica dos planos num cristal (DINGER; 2005).

A difração é um fenômeno de interferência entre ondas eletromagnéticas, geradas pela interação entre essas e a rede periódica de átomos em um material. Como as distâncias entre planos cristalinos é da ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X, pode ocorrer a difração. A condição para que as ondas interfiram construtivamente é dada pela Lei de Bragg (CALLISTER; 2010).

A determinação da composição mineralógica dos materiais por DRX foi feita no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da EPUSP. O ensaio foi feito através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raio X, marca PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator. Condições de ensaio: tubo de Cu, energia 45 mA 40 kV, faixa angular $2,5^\circ \sim 70^\circ$ (2 theta), passo angular $0,02^\circ$, com tempo por passo de 100 s.

4.3.5 Espectroscopia no Infravermelho

Espectroscopia no infravermelho associada à célula de DRIFT (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*) é utilizada na identificação de grupos químicos orgânicos ou grupos funcionais na superfície de materiais. Esta se baseia na captação da radiação refletida da superfície do material após irradiação por uma fonte de infravermelho e, utilizando a Transformada de Fourier, gera picos compostos em um espectro de acordo com a frequência de vibração absorvida por vibrações dos átomos em uma ligação química.

Foi utilizada neste trabalho para analisar possíveis contaminantes nas superfícies das cinzas de ossos devido aos resíduos orgânicos durante a queima. Há certos casos em que as cinzas de ossos apresentam contaminação de grupos cianetos (OCN^-) e cianos (CN^-) numa faixa de absorção de $2250\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ (COOPER; 1995), indicando calcinação inadequada, que gera vários problemas de dispersão.

O ensaio de espectroscopia no infravermelho com o acessório refletância difusa foi feito no Nicolet Magna IR-560 Spectrometer no Laboratório de Processos Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

Uma pequena amostra foi colhida logo após a calcinação dos ossos no forno mufla. Os ossos foram moídos em almofariz de ágata e peneiradas numa peneira de abertura de 0,42 mm e colocadas na estufa a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h antes do ensaio. A amostra é colocada em um porta-amostra até preencher completamente sem compactar a superfície, e o excesso da amostra é retirado com auxílio de espátula até obter a superfície nivelada. Para garantir a confiabilidade na obtenção do espectro da amostra, repete-se o ensaio ao menos uma vez.

4.3.6 Mobilidade eletroforética dinâmica

A mobilidade eletroforética dinâmica de uma dispersão de partículas é função da quantidade de cargas elétricas geradas na dupla camada elétrica. Uma das formas de medir a mobilidade eletroforética dinâmica é utilizando o sinal acústico ESA (*Electrokinetic Sonic Amplitude*) quando as partículas são submetidas a um campo elétrico alterando de alta frequência (1,0 MHz) numa dispersão. As partículas

carregadas se movimentam dentro da dispersão devido a ação do campo elétrico e o som de alta frequência emitido na fricção dessas partículas com o líquido é captado por um sensor piezoelétrico. Quanto maior a carga superficial das partículas maior será a amplitude do som emitido.

Foi realizada uma medida simples para observar o comportamento das massas de porcelana fosfática com e sem sob o ponto de vista da sua mobilidade e do seu pH dentro de uma dispersão aquosa. O ensaio foi feito no Matec ESA9800 - Zeta Potential Analyzer no Laboratório de Processos Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

A célula tem capacidade total de 230 mL. A preparação da amostra foi feita 24 h antes do ensaio. Em um recipiente, 5 % em volume da amostra (11,5 mL) foi dispersa em 218,5 mL de água destilada e deionizada.

4.4 Avaliação da plasticidade das massas cerâmicas

Nem todas as massas cerâmicas são adequadas para serem torneadas. Neste contexto, plasticidade é uma das características fundamentais para este tipo de conformação.

Plasticidade é uma característica das massas cerâmicas que depende da distribuição do tamanho de partículas, composição mineralógica, material orgânico e aditivos (ANDRADE, et al.; 2011). Para avaliar a plasticidade das massas foram utilizados dois métodos: Atterberg e *squeeze flow*.

4.4.1 Método de Atterberg

A água é um parâmetro relevante considerando que na conformação no torno elétrico, acrescenta-se constantemente água na superfície da massa para diminuir o atrito das mãos com a superfície. O método de Atterberg avalia a plasticidade segundo teores de água das massas, onde elevada quantidade de água significa maior plasticidade. O ensaio foi feito no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Engenharia Civil da EPUSP. As massas cerâmicas foram peneiradas numa abertura de 0,42 mm e secas na estufa a 110 °C 24 h antes do

ensaio. No limite plástico, o ensaio é feito sob placa de vidro de superfície esmerilhada com cerca de 300 mm de lado e gabarito cilíndrico de 3 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento, vide Figura 24.

Figura 24 - Equipamento do ensaio de limite plástico, (1) placa de vidro esmerilhada, (2) gabarito cilíndrico de diâmetro 3 mm e comprimento 100 mm.



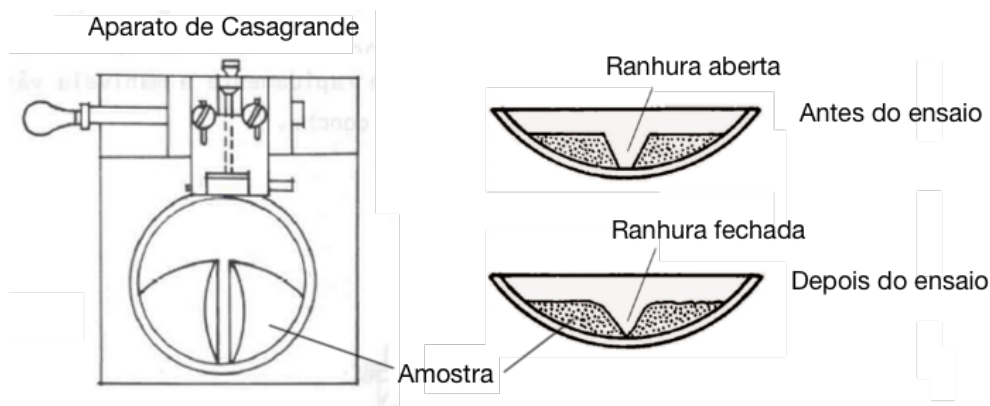
A amostra é colocada na cápsula de porcelana e adiciona-se água destilada em pequenos incrementos até obter uma pasta homogênea. Cerca de 10 g da amostra é rolada sobre a placa de vidro com pressão da mão suficiente para dar a forma cilíndrica. Se a amostra fragmentar antes de atingir 3 mm de diâmetro acrescentar mais água, se fragmentar depois adicionar mais amostra e homogeneizar antes de repetir o ensaio. Se fragmentar com 3 mm de diâmetro e comprimento da ordem de 100 mm, determinar a umidade dessa amostra.

Obter no mínimo três medidas de umidade repetindo o procedimento descrito acima. O limite plástico é dado pela média dos valores de umidade obtidas no ensaio e expresso em porcentagem em peso aproximado para o inteiro mais próximo.

No limite líquido, o ensaio é feito através do aparato de Casagrande. A amostra é colocada na cápsula de porcelana e adiciona-se água destilada em pequenos incrementos até obter uma massa homogênea. Parte da massa é transferida para a concha do aparato e moldado de forma que na parte central a

espessura seja da ordem de 10 mm. Dividi-se a massa passando o cinzel de forma a abrir uma ranhura na parte central como ilustrado na Figura 25.

Figura 25 - Aparato de Casagrande vista em planta e aspecto da ranhura antes e depois do ensaio para o limite líquido.



Fonte: NBR6459.

Golpeia-se a concha girando a manivela à razão de duas voltas por segundo. Anotar o número de golpes necessário para que as bordas inferiores da ranhura se fechem ao longo de 13 mm de comprimento aproximadamente. Retirar a parte fechada da massa para obter a umidade e o restante retornar a cápsula de porcelana e adicionar água destilada para obter o segundo ponto de um total de cinco pontos.

Com os resultados obtidos é feito um gráfico em escala logarítmica com número de golpes por umidade. Obter uma reta aproximada e o teor de água correspondente a 25 golpes é o limite líquido em porcentagem em peso aproximado para o inteiro mais próximo.

O índice de plasticidade é a subtração do limite líquido e limite plástico, expresso em porcentagem em peso.

4.4.2 Ensaio de squeeze flow

O ensaio consiste em comprimir uma amostra entre duas placas paralelas, podendo ser realizado através de controle da força ou do deslocamento. O método de *squeeze flow* é capaz de avaliar materiais numa ampla faixa de consistência e em velocidades e graus de deformação variáveis.

O equipamento utilizado foi uma máquina universal de ensaios da marca INSTRON modelo 5569 com capacidade de 50 kN do Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência de Materiais do Departamento de Engenharia Civil da EPUSP.

As amostras de massas cerâmicas são preparadas 24 h antes do ensaio de *squeeze flow*. Água destilada e deionizada é adicionada à massa num recipiente hermético para homogeneização. A Porcelana 905 foi seca na estufa a 110 °C por 24 h e moídas no almofariz manualmente e peneiradas na abertura 0,42 mm. 300 g de massa seca foi acrescida de 76 mL de água destilada e deionizada obtendo-se a massa cerâmica com 39 % vol de água.

Para a porcelana fosfática seguiu-se o mesmo procedimento descrito acima, porém para 300 g de massa seca foi acrescida 88 mL de água destilada e deionizada obtendo massa cerâmica úmida com 45 % vol de água.

Os corpos de prova foram feitos no momento do ensaio tomando-se o cuidado para não haver perdas de água. Para cada amostra de massa, são preparados três corpos de prova, com diâmetro 50 mm e altura 10 mm numa proporção de 5:1. Nessa proporção as forças cisalhantes são mais atuantes no corpo de prova do que as forças compressivas.

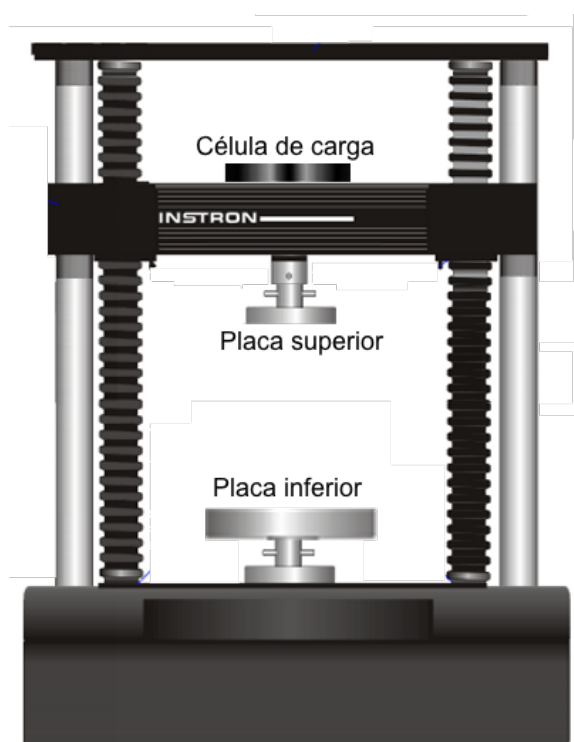
Os corpos de prova são confeccionados usando dois filetes de madeira de 10 mm de espessura que serão os gabaritos da altura dos corpos de prova. A massa cerâmica foi posicionada entre os dois filetes e com um rolo de madeira ajustou-se a altura dos corpos até chegar na mesma altura dos filetes. Através de um cortador de inox de diâmetro 50 mm, foram confeccionados três corpos de prova e posteriormente posicionado no centro da placa inferior da máquina universal.

A configuração utilizada no presente trabalho foi a de manter o volume do material constante entre as duas placas e velocidade de deslocamento da placa superior constante. A placa inferior é circular com 200 mm de diâmetro e superfície

cromada. Já a placa superior é uma punção em aço inox com 101 mm de diâmetro; já a célula de carga tem capacidade máxima de 1000 N, vide Figura 26.

Cada amostra de massa cerâmica foi submetida a três velocidades diferentes de 0,1; 1,0 e 5,0 mm/s, e com duas condições de parada: deslocamento máximo de 9 mm e/ou carga máxima de 1000 N.

Figura 26 - Equipamento INSTRON modelo 5569 capacidade de 50 kN.



Os ensaios de *squeeze flow* foram realizadas em 5 etapas:

- Etapa 1: obtenção das curvas referências utilizando Porcelana 905 da PSH, com 39 % vol de água, quantidade ideal para se trabalhar em torno elétrico;
- Etapa 2: variação do teor de água na Porcelana 905, um conteúdo menos água e outro contendo mais água do que a da etapa 1;
- Etapa 3: comparação das curvas da porcelana fosfática com as curvas referência da Porcelana 905;

- Etapa 4: adição de bentonita na porcelana fosfática e analisar a variação de comportamento com a presença desse aditivo;
- Etapa 5: adição de polímero celulósico, MHEC (metil-hidroxietil celulose), como aditivo alternativo na porcelana fosfática e analisar as diferenças de comportamento entre os aditivos.

Após cada ensaio o corpo de prova é separado em duas regiões para observar segregação de fase durante o processo. Utilizando-se o mesmo cortador de 50 mm foi separado o centro do corpo de prova e o restante considerado como borda. Foi feito a pesagem da massa úmida tanto do centro quanto da borda e a pesagem da massa seca depois da secagem em estufa a 110 °C por 24h.

A diferença relativa entre umidade borda/centro em % em massa é calculada pela Equação 3:

$$\%relativo = \frac{\%wt \text{ Borda} - \%wt \text{ Centro}}{\%wt \text{ Total}} \quad (3)$$

4.5 Ensaio no torno elétrico

Até o presente momento não existe nenhum tipo de modelo matemático que descreva comportamento de massa cerâmica durante o processo de conformação no torno elétrico. Portanto, a análise será apenas comparativa entre as massas. Para os testes foi utilizado o torno elétrico da marca Shimp modelo RK-3D com capacidade de rotação de 0 ~ 250 voltas/min. A água é acrescentada nas massas 24 h antes do ensaio num recipiente hermético para a homogeneização. 39 % vol de água para a Porcelana 905 e 45 % vol de água para a porcelana fosfática com e sem aditivo.

O teste foi feito em duas etapas:

- Etapa 1: conformação de peça no torno elétrico até a fase de acabamento para obter uma visão geral dos processos;

- Etapa 2: restringir o processo em apenas conformar a massa cerâmica em formato cilíndrico no torno elétrico, para simplificar a análise.

Na primeira etapa, com o objetivo de padronizar o teste, foi utilizada a mesma quantidade inicial de 200 g de massa e definiu-se um formato da peça a ser moldada no torno elétrico. Foi feito um questionário (vide ANEXO A) para avaliar o comportamento das massas cerâmicas nos seguintes aspectos:

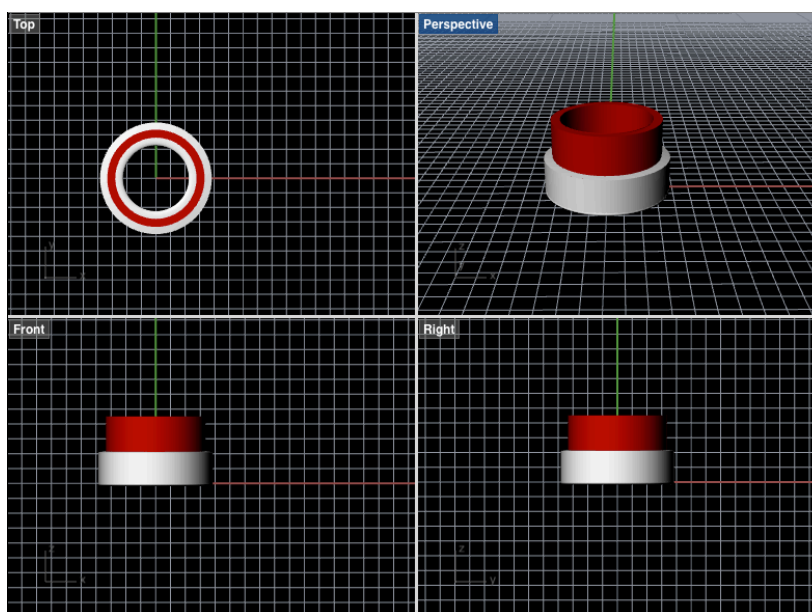
- Amassar a massa para retirada de ar: bolhas de ar interferem na conformação no torno elétrico e, portanto, é um pré-processo que deve ser feito para todas as massas;
- Consistência da massa em no torno: durante a centralização da massa no torno elétrico é possível sentir a consistência e fazer uma análise comparativa entre as massas;
- Subir a massa no formato cilíndrico: independentemente do formato final da peça, tudo começa em um cilindro;
- Abrir ou fechar a massa: dependendo do formato final da peça, depois de formar o cilindro pode-se abrir a massa para fabricar peças abertas como um prato e/ou fechar a massa para fabricar peças fechadas;
- Utilizar ferramentas auxiliares: é comum a utilização de ferramentas auxiliares como estecas de madeira ou de silicone como gabarito para moldar a peça;
- Necessidade de água durante o torneamento: quantidade de água usada durante torneamento é relativa e, portanto, no questionário definiu-se que quanto menor necessidade de água maior é a nota;
- Conservação do formato pós torneamento: uma das características da massa plástica é manter o formato depois da peça finalizada em cima do torno;
- Acabamento da peça no ponto de couro: este termo "ponto de couro" significa o ponto em que a massa ainda está úmida porém numa consistência firme que permite manusear a peça sem deformá-la. O acabamento normalmente é feito nesse estágio com o auxílio de ferramentas de cortes.

Nessa etapa serão testadas três massas: Porcelana 905 (referência), porcelana fosfática sem aditivo e com 4 % de bentonita.

Na segunda etapa, os testes serão realizados com 150 g de massa. O processo será restringido apenas em levantar a massa no formato cilíndrico com o objetivo de obter uma espessura uniforme da parede do cilindro. Na Figura 27 está ilustrada formato inicial da massa na coloração branca e final na coloração vermelha após conformação.

Nessa etapa serão testadas quatro massas: Porcelana 905 (referência), porcelana fosfática sem aditivo e com aditivo de 4 % de bentonita e 1 % de MHEC.

Figura 27 - Desenho esquemático feito no software *Rhinoceros* mostrando as três vistas em 2D (*Top*, *Front* e *Right*) e uma em perspectiva do formato inicial (cor branca) e final (cor vermelha) da massa cerâmica.



5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

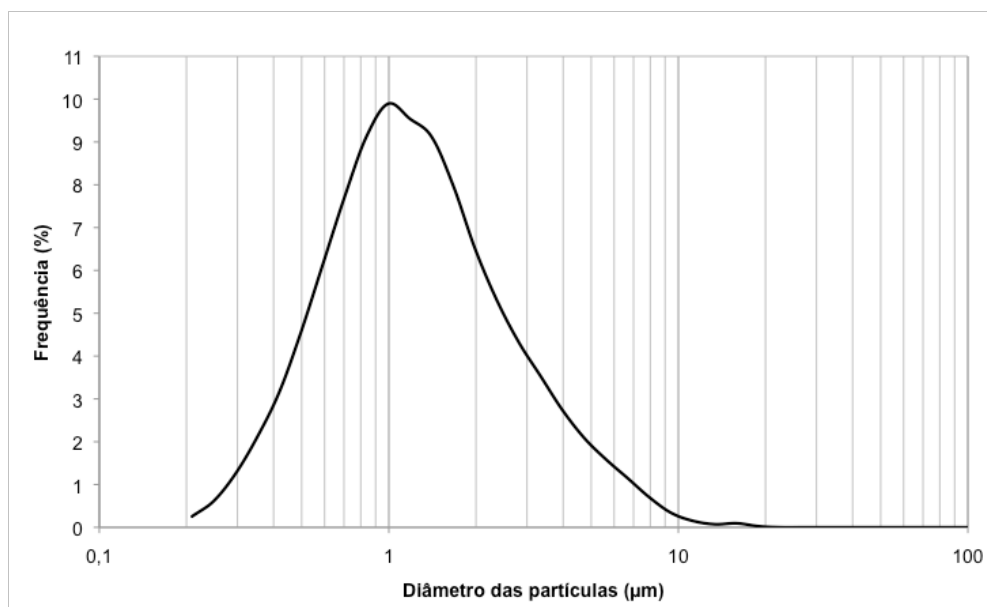
5.1 Caracterização dos materiais

5.1.1 Ossos bovinos calcinados

Os ossos bovinos calcinados foram preparados seguindo o processo de calcinação descrito no item 4.1.

O material apresentou uma densidade de $3,0 \text{ g/cm}^3$ e uma distribuição granulométrica com tamanho de partículas finas da ordem de $0,1 \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ apresentada na Figura 28. Segundo (COOPER; 1995) os ossos calcinados utilizados como matéria-prima na produção de porcelana fosfática na indústria apresentam tamanhos de partículas em torno de $90 \% < 14 \text{ }\mu\text{m}$, ou seja, o material produzido no laboratório apresentou uma granulometria inferior a esse limite.

Figura 28 - Distribuição granulométrica da amostra de ossos bovinos calcinados a 1000°C e moídos no moinho de bolas por 24 h.

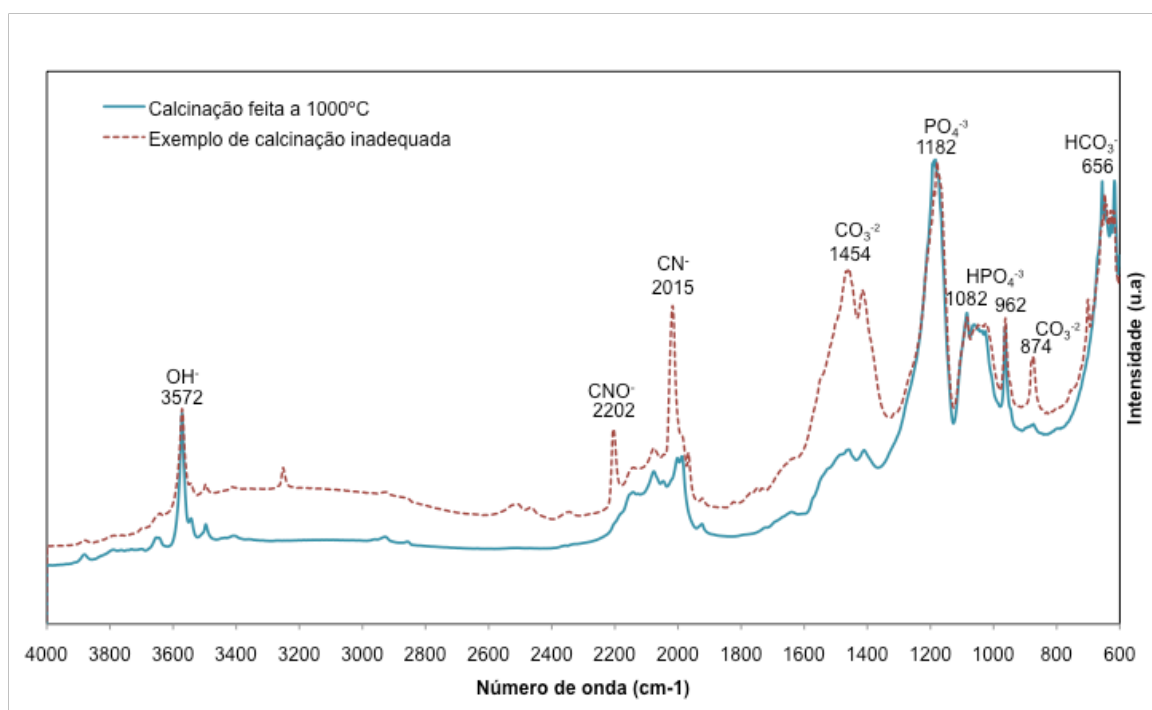


A análise da composição química por fluorescência de raio X dos ossos calcinados pós moagem úmida no moinho de bolas não apresentou indícios de uma

realizar espectroscopia no infravermelho com célula de refletância difusa. O resultado é apresentado na Figura 30, onde pode-se confirmar ausência de picos acentuados na faixa de absorção de $2250\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ de grupos cianos (CN^-) e cianetos (OCN^-) (COOPER; 1995). Os principais picos apareceram na faixa de comprimento de onda de 3572 , 1182 , 1082 , 962 , 874 e 656 cm^{-1} , que indicam a presença de grupos de hidroxila (OH^-), fosfato (PO_4^{3-}), hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}), carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-), respectivamente.

Ossos bovinos calcinados representam cerca de 50 % da composição da porcelana fosfática. Portanto é de vital importância realizar a calcinação dos ossos adequadamente pois terá influência direta nas propriedades reológicas das massas e na porosidade após sinterização.

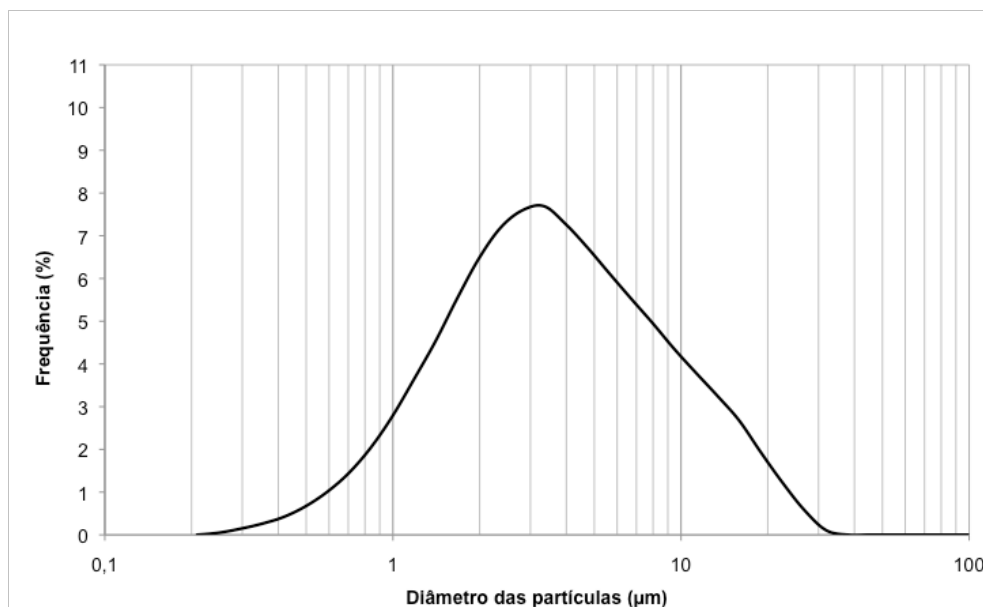
Figura 30 - Espectroscopia no infravermelho com célula de refletância difusa da amostra de ossos bovinos calcinados a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.



5.1.2 Aditivo natural: bentonita

Bentonita sódica de origem argentina apresentou uma densidade de $2,4\text{ g/cm}^3$ e uma distribuição granulométrica na ordem de grandeza de $0,1 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ como mostra a Figura 31.

Figura 31 - Distribuição granulométrica da amostra de bentonita sódica utilizada como aditivo na porcelana fosfática.



A análise química por FRX revelou a presença de 2,35 % de óxido de ferro (Fe_2O_3) e 0,19 % de óxido de titânio (TiO_2) (vide Tabela 3). É uma quantidade razoável de contaminante de óxidos que interferem na cor de uma porcelana branca, levando em conta que quantidade máxima 4 % na formulação da massa não interferiu na alvura e na translucidez da porcelana fosfática pós sinterização.

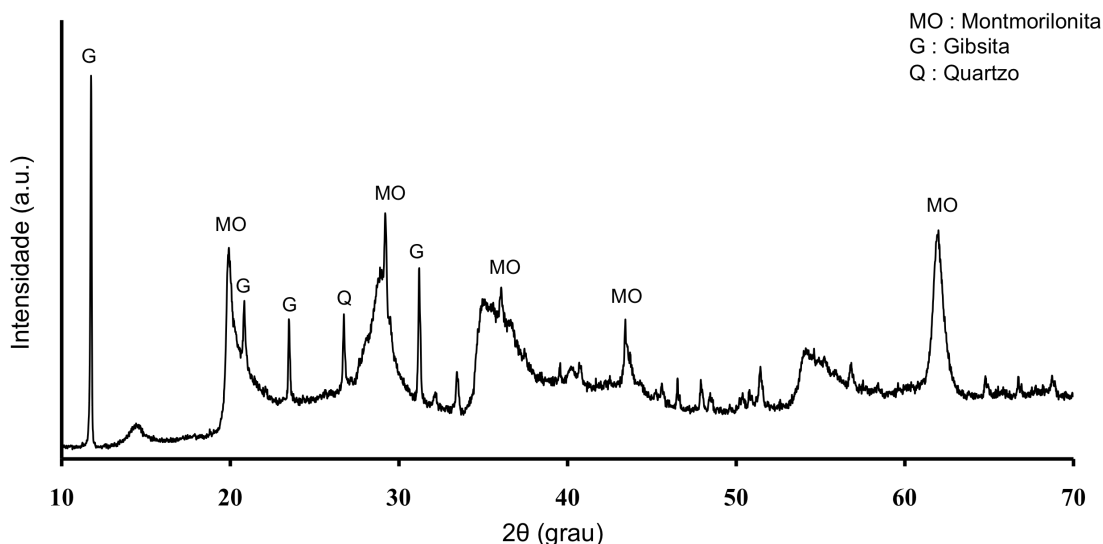
Tabela 3 - Análise da composição química por FRX da amostra de bentonita sódica.

Amostra em % óxidos	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	P_2O_5	Fe_2O_3	TiO_2	PF
Bentonita sódica	15,00	49,50	2,79	0,24	3,35	5,14	6,04	2,35	0,19	14,60

O difratograma mostrado na Figura 32 observou-se picos característicos de argilominerais e de minerais acessórios presentes na amostra. O argilomineral predominante foi a montmorilonita apresentando picos definidos. Foi possível detectar também picos característicos de quartzo e gipsita. A gipsita é basicamente composta por sulfato de cálcio hidratado ($\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), são impurezas presentes

nas bentonitas e isso explica a quantidade de 6,04 % de SO_3 e 3,35 % de CaO na composição química dessa bentonita sódica.

Figura 32 - Análise de fases por DRX da bentonita sódica.



5.1.3 Massas cerâmicas

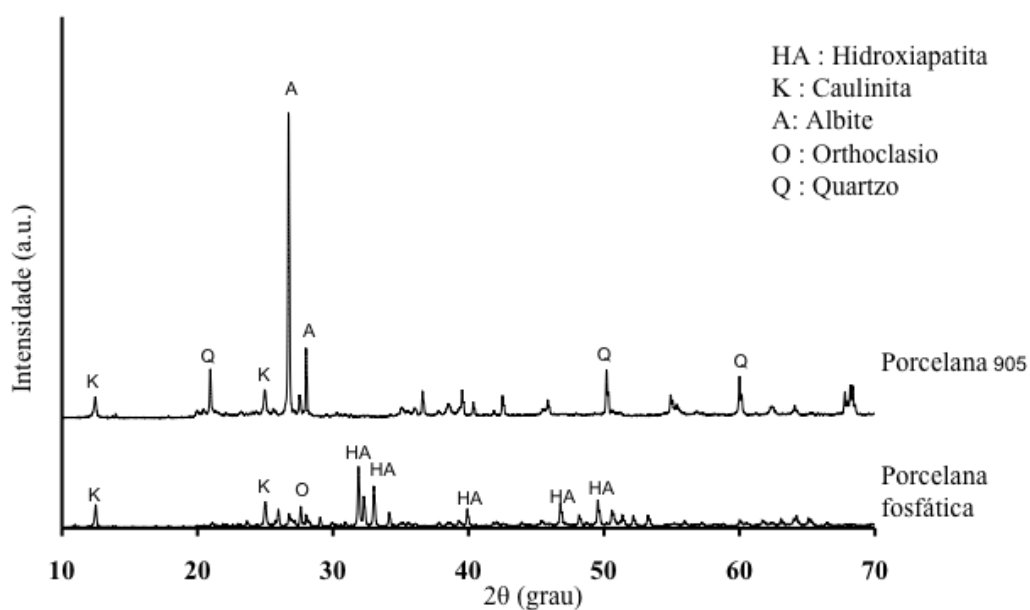
A composição da porcelana fosfática foi definida para esse trabalho como: 50 % de ossos bovinos calcinados, 25 % de caulim e 25 % de feldspato. O FRX das matérias-primas e das massas de porcelanas estão ilustradas na Tabela 4. Observando a composição química das massas cerâmicas tanto Porcelana 905 quanto fosfática apresentaram quantidades de óxido de ferro e de titânio menores que 0,5 %. Este é um fator importante quando se trata de cerâmica branca.

Tabela 4 - Análise da composição química por FRX das matérias-primas da porcelana fosfática e das massas cerâmicas.

Amostra em % óxidos	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	PF
Feldspato potássico	19,40	65,80	3,23	10,30	<0,10	<0,10	-	0,20	<0,10	0,89
Caulim	38,40	46,80	<0,10	0,62	<0,10	<0,10	-	0,35	<0,10	15,10
Porcelana fosfática	12,50	23,50	1,10	3,26	31,50	0,55	21,70	0,26	0,38	5,25
Porcelana 905	22,80	64,80	0,51	2,37	0,31	0,93	0,19	0,45	0,11	6,89

Quantidade de 31,5 % de CaO e 21,7 % de P₂O₅ na porcelana fosfática é justificada pela análise do DRX da Figura 33. Pode-se observar presença de hidroxiapatita e esta é o principal mineral presente nos ossos calcinados. Além da desse mineral, caulinita e feldspato estão presentes na porcelana fosfática. Porcelana 905 apresentou também presença de caulinita e feldspato, além de quartzo.

Figura 33 - Análise de fases por DRX da Porcelana 905 e fosfática.



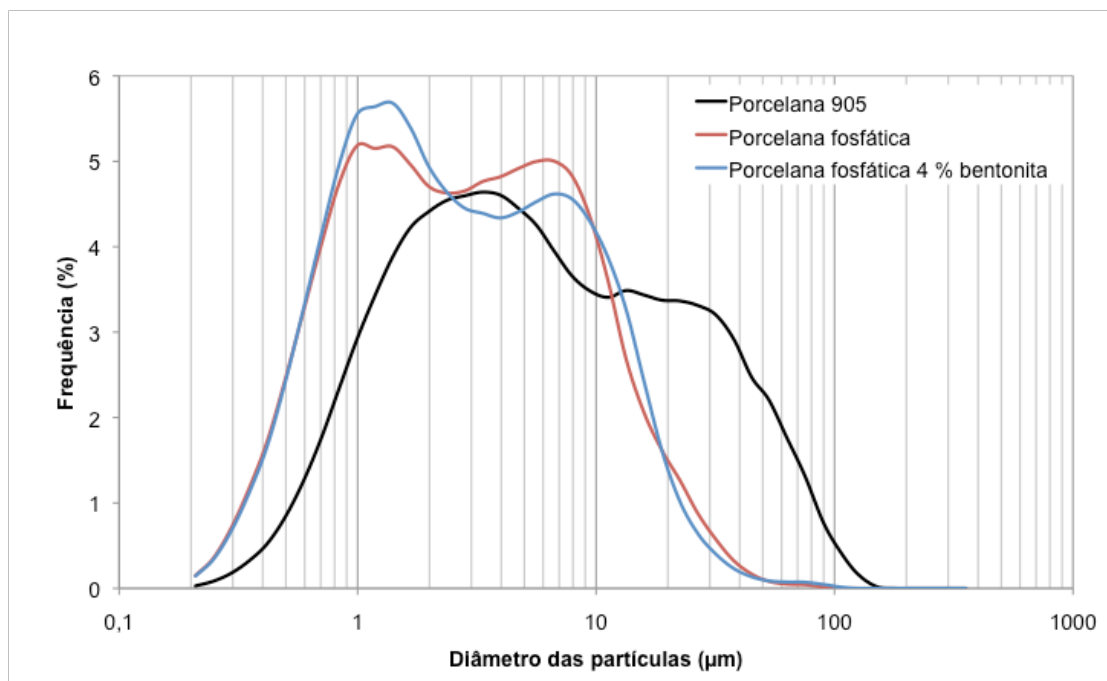
As porcelanas apresentaram densidades próximas, sendo $2,5 \text{ g/cm}^3$ para Porcelana 905 e $2,8 \text{ g/cm}^3$ para fosfática, como pode ser visto na Tabela 5. Adição de 4 % de bentonita ($2,4 \text{ g/cm}^3$) na porcelana fosfática não modificou significativamente a densidade da massa.

Tabela 5 - Densidade das porcelanas obtidas por picnometria.

Massa cerâmica	Densidade (g/cm^3)
Porcelana 905	2,5
Porcelana fosfática	2,8
Porcelana fosfática 4 % bentonita	2,8

Distribuição granulométrica das porcelanas está apresentada na Figura 34. Porcelana 905 apresentou maior frequência de diâmetros de partículas na faixa de $10 \sim 100 \mu\text{m}$ em relação a fosfática. Em todo caso, nessas massas cerâmicas as forças de superfície são predominantes em relação as forças de massa por apresentarem tamanho de partículas $90 \% < 100 \mu\text{m}$. Porcelana fosfática, 50 % dos diâmetros das partículas são $< 2,5 \mu\text{m}$ e 90 % são $< 11,2 \mu\text{m}$, enquanto que Porcelana 905, 50 % dos diâmetros são $< 4,8 \mu\text{m}$ e 90 % são $< 37,8 \mu\text{m}$.

Figura 34 - Distribuição granulométrica das amostras de Porcelana 905, porcelana fosfática e fosfática com 4 % de bentonita.



5.2 Comportamento reológico das massas cerâmicas

5.2.1 Índice de plasticidade

Os índices de plasticidade pelo método de Atterberg estão apresentados na Tabela 6 em porcentagem de massa obtido através do ensaio e porcentagem em volume calculados de acordo com a densidade de cada massa. Quanto maior o índice maior será a plasticidade da massa.

A Porcelana 905 apresentou o maior índice de plasticidade de 21 %, indicando que dentre as massas testadas é a massa mais plástica. Por outro lado a porcelana fosfática apresentou o menor índice de 10 %. Com 2 % de bentonita o índice passou para 14 %, um aumento de cerca de 40 % em relação a porcelana fosfática sem aditivo. Com 4 % de bentonita o índice passou para 17 %, um aumento de cerca de 70 %. O aditivo orgânico MHEC para 0,5 % não houve uma mudança no índice porém com 1 % de MHEC passou para 16 %, um aumento de cerca de 60 %.

Os aditivos utilizados têm como característica em comum capacidade de retenção de água no sistema. Por esta razão esses aditivos aumentam o limite líquido da massa, permitindo um acréscimo maior de água antes que as massas fluam como líquido.

Tabela 6 - Índice de plasticidade das massas cerâmicas em porcentagem de massa obtido através do ensaio de limite de Atterberg e suas respectivas porcentagens em volume calculados.

		% em massa de H ₂ O			% em volume de H ₂ O	
Amostra		Limite Plástico	Limite Líquido	Índice de Plasticidade	Limite Plástico	Limite Líquido
Porcelana 905		18,1	38,9	20,8	31,2	49,3
Porcelana fosfática		23,5	33,4	9,9	39,7	48,3
Porcelana fosfática com aditivo	2 % bentonita	23,9	38,0	14,1	40,1	51,6
	4 % bentonita	22,3	39,7	17,4	38,4	52,6
	0,5 % MHEC	23,1	33,3	10,2	39,3	48,3
	1 % MHEC	22,9	39,1	16,2	39,1	52,3

5.2.2 Análise da plasticidade das massas através do squeeze flow

Os corpos de prova foram preparados segundo item 4.4.2.1. Cada massa foi testada em três velocidades de compressão constante de 0,1; 1,0 e 5,0 mm/s, obtendo-se curva Força (N) x Deslocamento (mm).

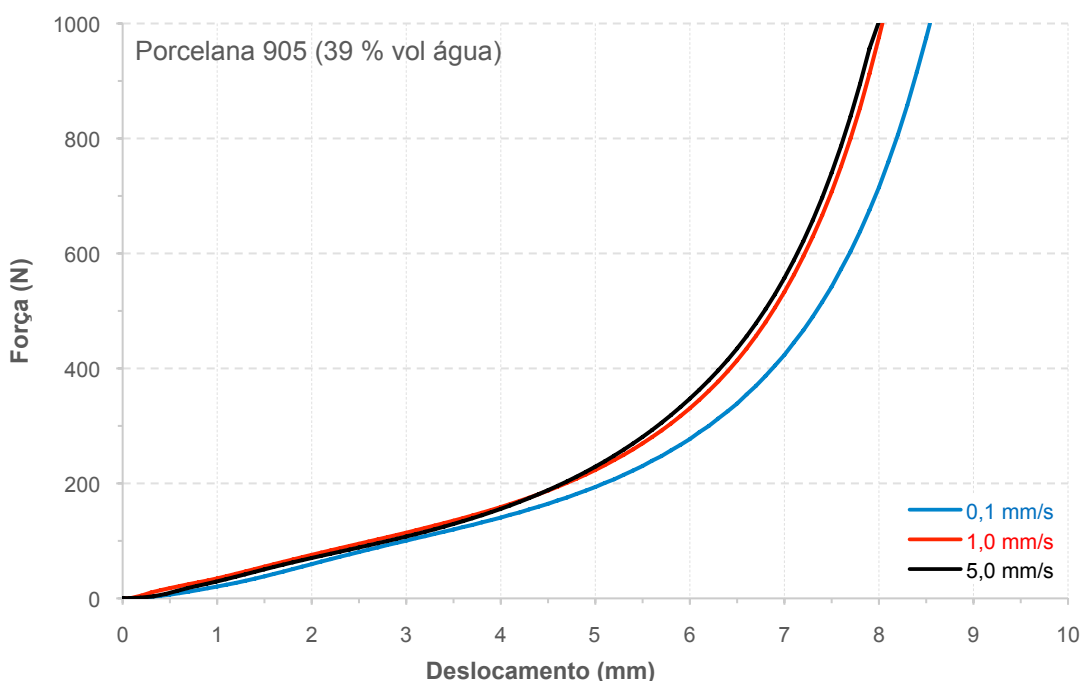
5.2.2.1 Etapa 1: Obtenção da curva referência com a Porcelana 905

O teor de água ideal da Porcelana 905 foi definido como 39 % vol, sendo esta a quantidade inicial de quando adquirida pelo fornecedor e encontra-se na condição para conformar peças no torno elétrico. Foram testadas três velocidades no *squeeze*

flow e as três curvas apresentaram a mesma tendência como pode ser observado na Figura 35.

Para materiais plásticos é desejável que apresentem elevadas deformações para tensões relativamente baixas. O corpo sofreu uma deformação de cerca de 5 mm para uma força de 200 N e após essa fase as forças restritivas ao fluxo aumentam exigindo uma maior tensão para deformação. Estes dados servirão como curvas referências para as outras massas cerâmicas.

Figura 35 - Porcelana referência com quantidade de água ideal (39 % vol) para se trabalhar no torno elétrico sob ação de três velocidades: 0,1; 1,0 e 5,0 mm/s.



5.2.2.2 Etapa 2: Variação do teor de água na Porcelana 905

Nessa etapa dois teores de água foram selecionados para se verificar o comportamento das curvas com a variação da quantidade de água na porcelana: 31 e 46 % vol.

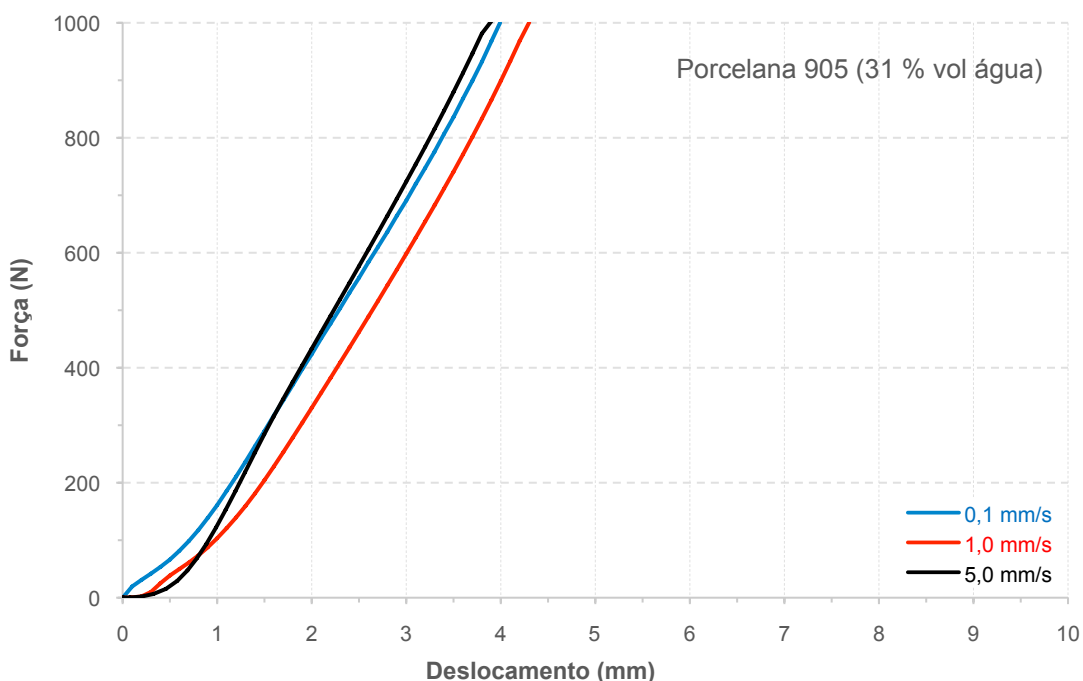
O teor de água das massas cerâmicas tem influencia direta na tensão de escoamento, onde para baixa quantidade de água a tensão de escoamento é elevada e apresenta baixa deformação para ruptura, enquanto que para alta

quantidade de água o corpo terá uma maior capacidade de deformação sem se romper e uma diminuição da tensão de escoamento.

Na Figura 36 está ilustrada as curvas para teor de água 31 % vol. Pode-se verificar que o critério de parada do ensaio de carga máxima de 1000 N é atingido quando os corpos de provas são comprimidos cerca de 4 mm demonstrando que existe uma deformação muito reduzida quando comparada com as medidas realizadas para a amostra com teor de água otimizado (39 % vol).

Os resultados estão de acordo com os limites de Atterberg (Tabela 6), sendo que o teor de 31 % vol representa o limite plástico dessa porcelana. Portanto, a Porcelana 905 se encontra num estado de pouca plasticidade devido à baixa quantidade de água na massa, provocando alta resistência ao fluxo resultado do atrito por contato físico entre partículas a medida que se eleva a taxa de cisalhamento, por consequência, a viscosidade aumenta.

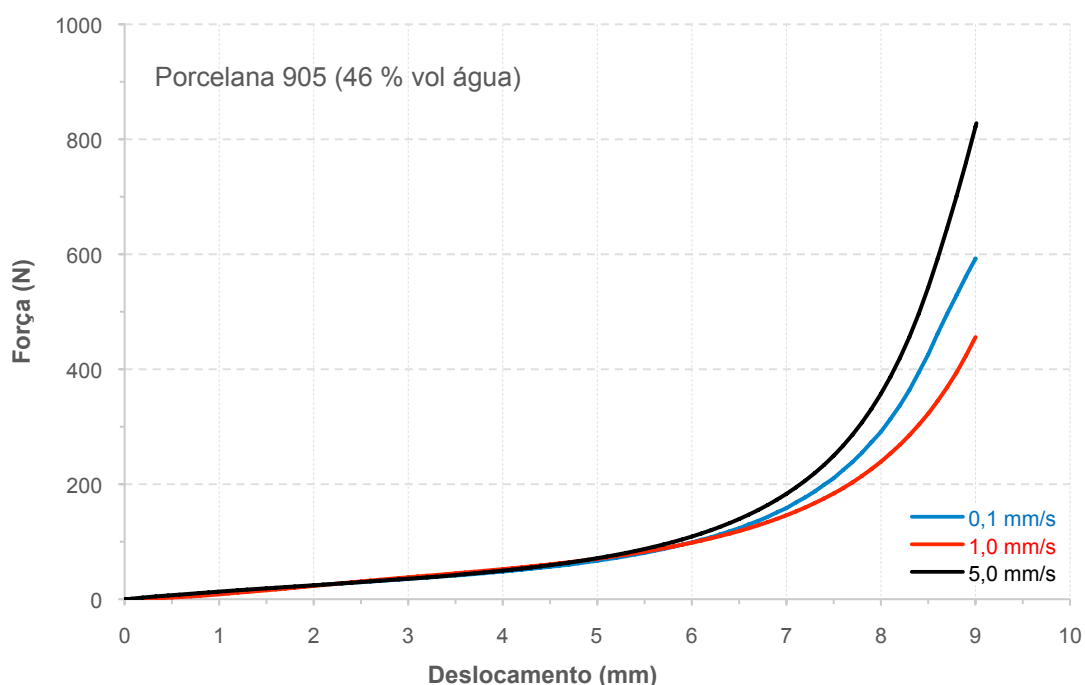
Figura 36 - Porcelana referência com quantidade de água (31 % vol) inferior a ideal sob ação de três velocidades: 0,1; 1,0 e 5,0 mm/s.



Na Figura 37 está ilustrada as curvas para teor de água 46 % vol. Pode-se verificar que o critério de parada de deslocamento máximo é atingido a 9 mm

mostrando que a massa se torna muito mais plástica. O aumento da quantidade de água possibilitou deslizamento das partículas com mais facilidade devido à espessura da camada de água que afasta as partículas e age como lubrificante, permitindo altas deformações sem aumento significativo de tensão. O corpo sofreu uma deformação de cerca de 7,5 mm para uma força de 200 N, o que representa uma deformação cerca de 50 % maior do que a Porcelana 905 com 39 % vol de água.

Figura 37 - Porcelana referência com quantidade de água superior (46 % vol) a ideal sob ação de três velocidades: 0,1; 1,0 e 5,0 mm/s.

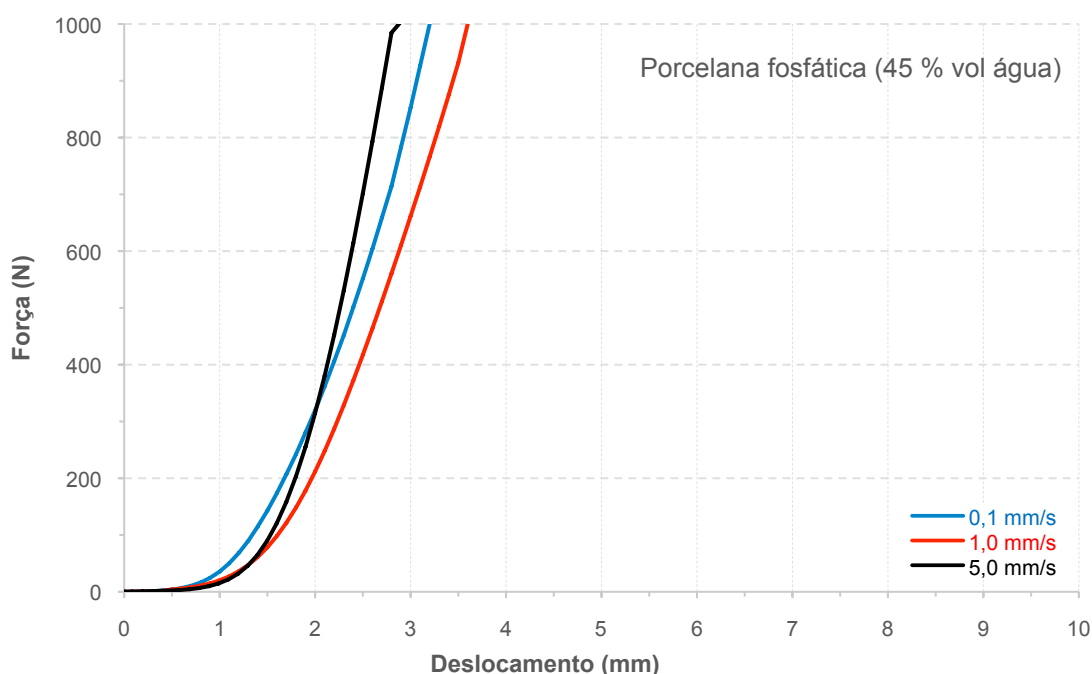


A variação da quantidade de água na Porcelana 905 modificou o comportamento reológico. Teor de água inferior ao limite plástico de Atterberg o corpo de prova apresentou baixa deformação e uma alta tensão de escoamento. A medida que acrescenta-se água, a massa terá maior capacidade de deformação sem se romper e uma diminuição da tensão de escoamento. Assim sendo, a água superficial acrescentada durante o processo de conformação no torno elétrico, além de diminuir o atrito entre a massa e as mãos, diminui localmente a tensão de escoamento e viscosidade facilitando a deformação e moldagem da peça cerâmica.

5.2.2.3 Etapa 3: Comparação da porcelana fosfática com a referência

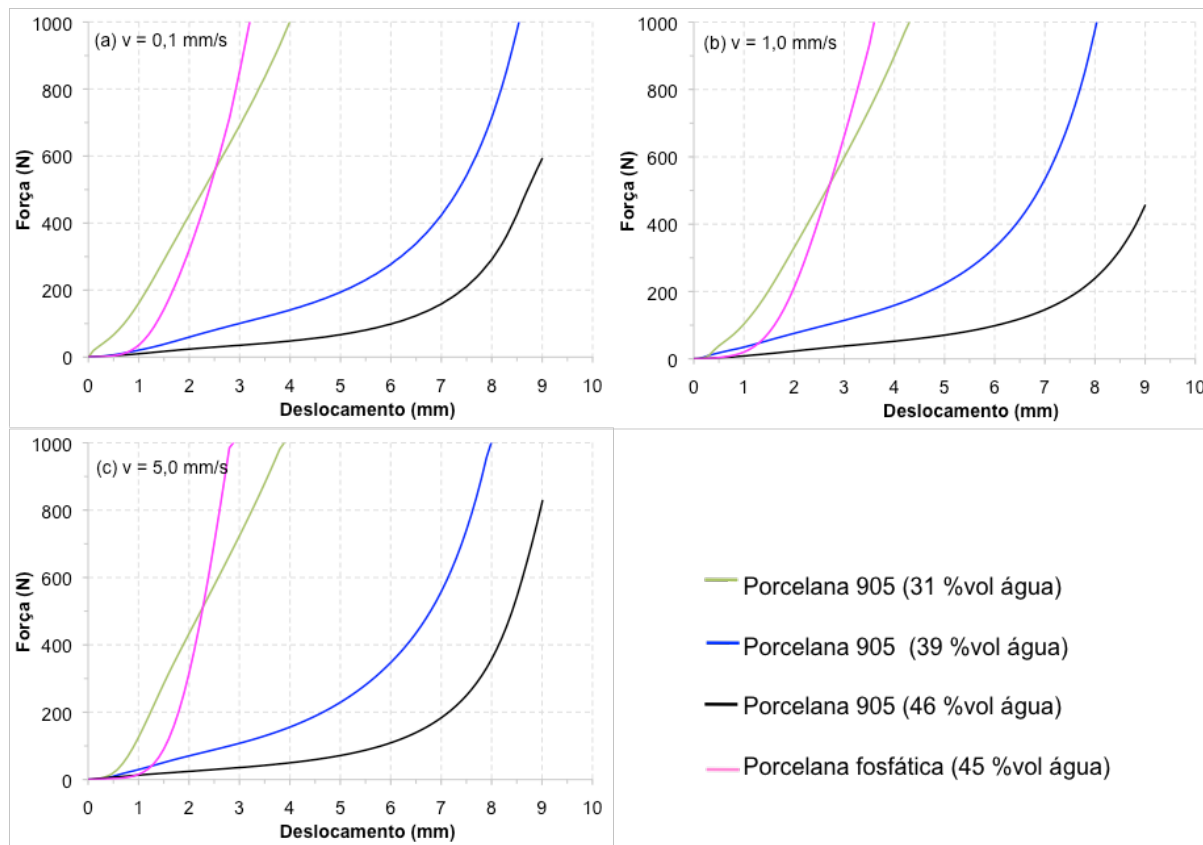
O teor de água ideal para as porcelanas fosfáticas foi definido como 45 % vol, valor este compreendido entre limite plástico e limite líquido obtido pelo método de Atterberg da Tabela 6. As curvas obtidas para porcelana fosfática estão ilustradas na Figura 38 e apresentou alta resistência ao fluxo atingindo carga de 1000 N para uma deformação abaixo de 4 mm.

Figura 38 - Porcelana fosfática com 45 % vol de água sob ação de três velocidades: 0,1; 1,0 e 5,0 mm/s.



A comparação das curvas da porcelana fosfática com a curva referência em diferentes teores de água estão ilustradas na Figura 39. A falta de plasticidade da porcelana fosfática se deve a sua própria composição com pouca quantidade de matéria-prima plástica. Apesar do teor de água presente na massa de 45 % vol, as curvas da porcelana fosfática se encontram mais próximas das curvas de Porcelana 905 com 31 % vol de água do que com 46 % vol, o que comprova que a fosfática é uma massa cerâmica com pouca plasticidade, pois ainda com grande quantidade de água o fluxo é baixo.

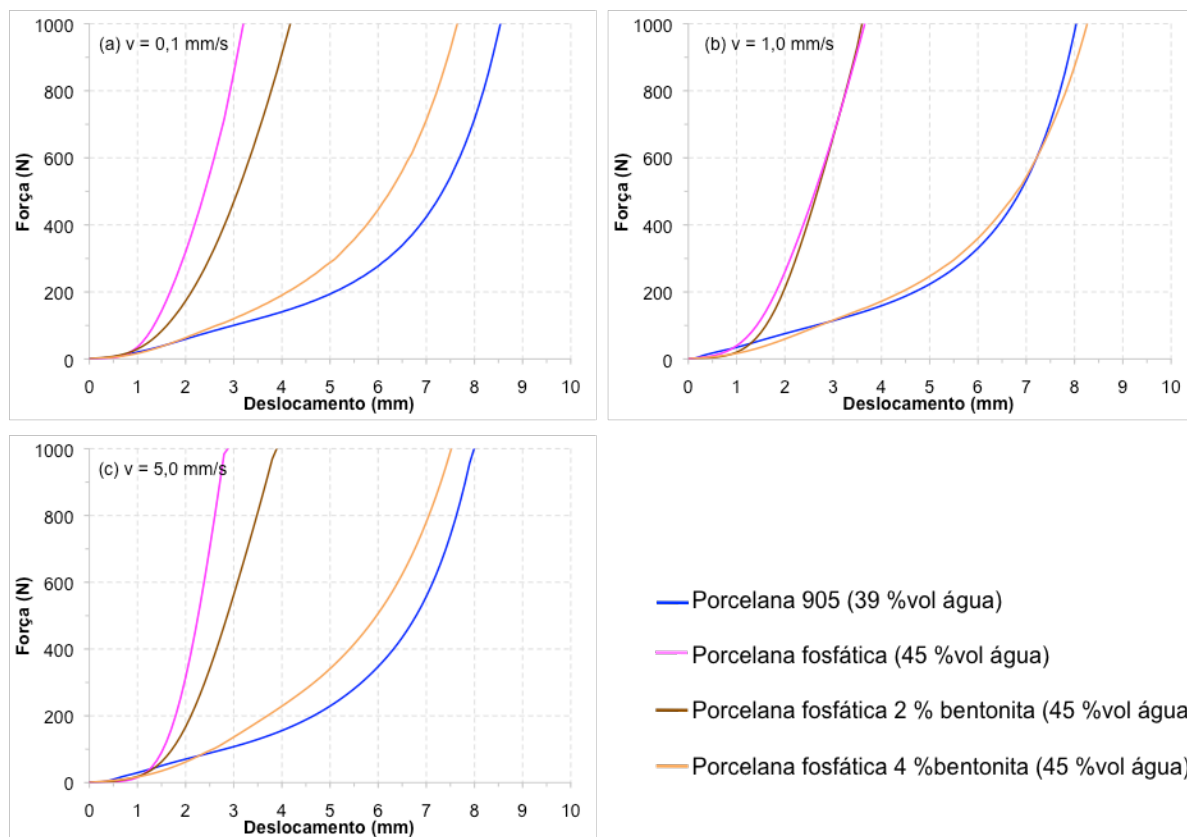
Figura 39 - Comparação das curvas de porcelana fosfática (45 % vol de água) com Porcelana 905 em diferentes teores de água (31 % vol, 39 % vol e 46 % vol): (a) $v = 0,1$ mm/s (b) $v = 1,0$ mm/s (c) $v = 5,0$ mm/s.



5.2.2.4 Etapa 4: Influência da bentonita na porcelana fosfática

Bentonita foi adicionada à porcelana fosfática para melhorar a plasticidade. As quantidades de 2 % e 4 % de bentonita foram testadas e as curvas obtidas estão ilustradas na Figura 40. Todas as massas de porcelana fosfática foram ensaiadas com 45 % vol de água.

Figura 40 - Comparação das massas de porcelana fosfática de 0 %, 2 % e 4 % de bentonita com porcelana referência nas respectivas velocidades de 0,1; 1,0 e 5,0 mm/s.



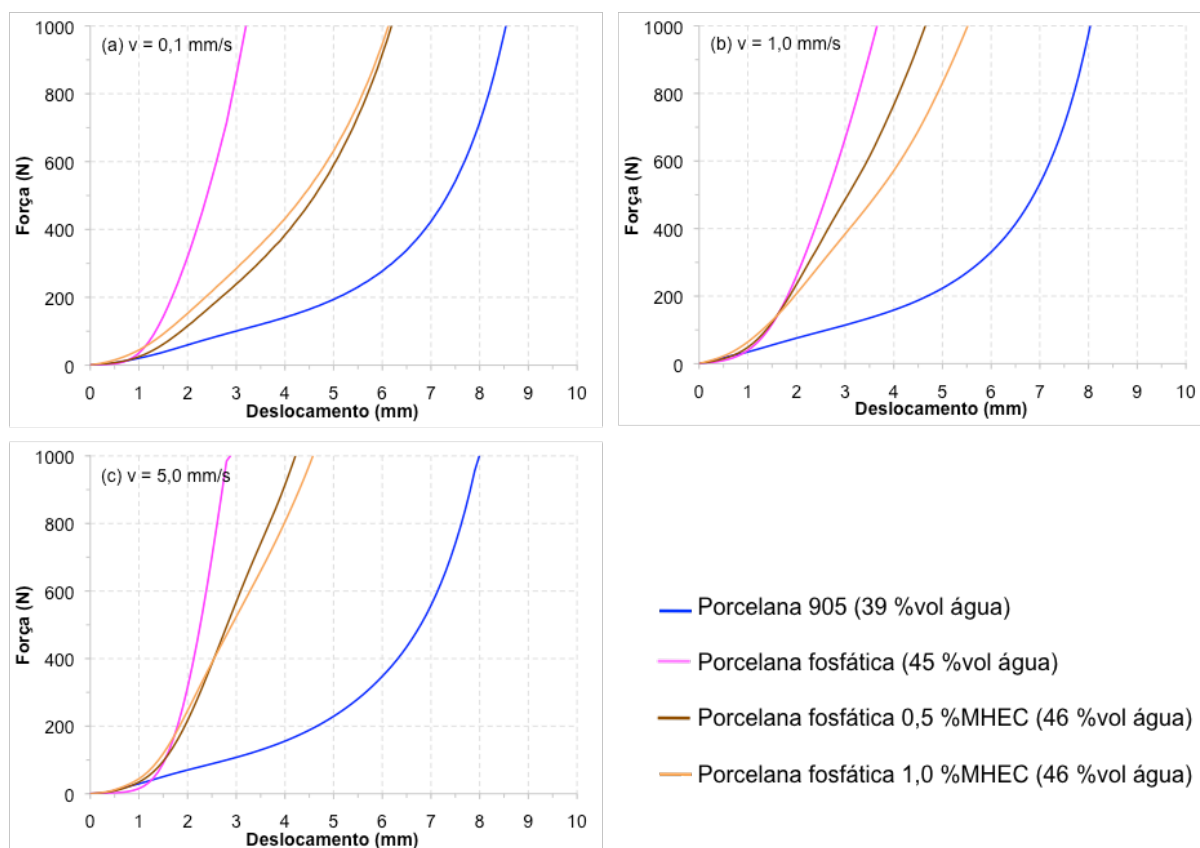
O principal efeito da presença do argilomineral montmorilonita é no comportamento reológico das argilas, desestabilizando o comportamento de dispersão principalmente pela capacidade de gelificação. A adição da montmorilonita na composição da porcelana fosfática melhora a capacidade de inchamento e retenção de água, onde a água retida na estrutura tem efeito lubrificante entre as partículas quando submetida ao cisalhamento aumentando a plasticidade.

A quantidade de 2 % de bentonita não foi o suficiente para alterar o comportamento da massa, porém com 4 % é possível notar uma mudança de onde apresentou deformações moderadas de cerca de 4 mm sem aumento significativo de tensão, um comportamento próximo da curva referência de Porcelana 905 com 39 % vol de água.

5.2.2.5 Etapa 5: Influência do MHEC na porcelana fosfática

MHEC foi adicionada à porcelana fosfática como um segundo aditivo para aumentar a plasticidade da massa. As quantidades de 0,5 % e 1 % de MHEC foram testadas e as curvas obtidas estão ilustradas na Figura 41.

Figura 41 - Comparação das massas de porcelana fosfática de 0 %, 0,5 % e 1 % de MHEC com Porcelana 905 nas respectivas velocidades de 0,1; 1,0 e 5,0 mm/s.



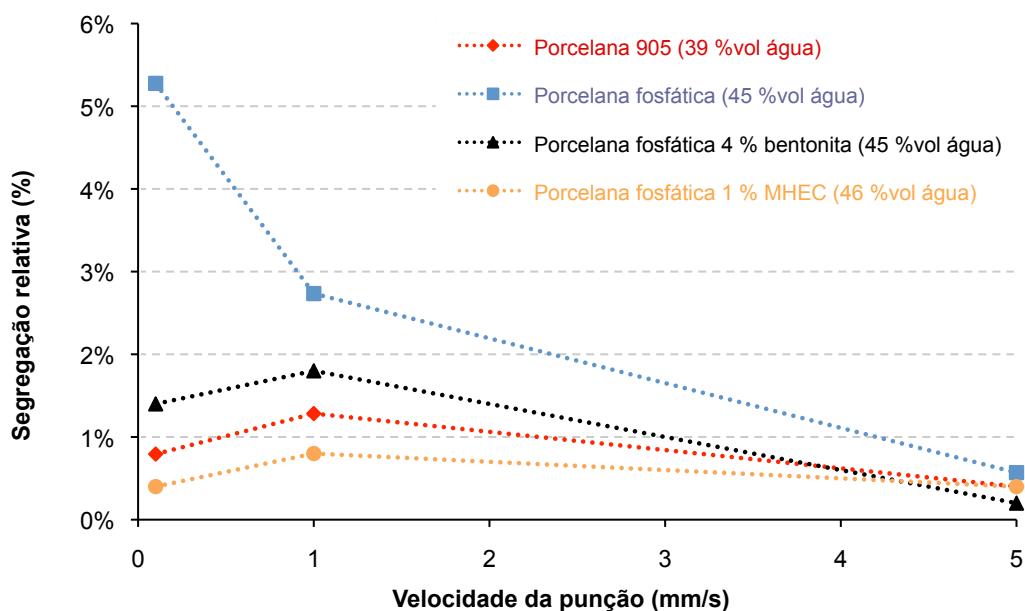
Os éteres de celulose são aditivos poliméricos retentores de água e agem principalmente na modificação da viscosidade da fase aquosa devido a sua natureza hidrofílica onde as moléculas de água fixam-se nas moléculas do aditivo. A capacidade de adsorção de água e formação de gel do MHEC não foram suficientes para modificar o comportamento da porcelana fosfática. As curvas apresentaram enrijecimento por deformação.

5.2.3 Segregação de fase nos corpos de prova

Teste de segregação de água nos corpos de prova conforme descrito no item 4.4.2.2 foram feitos após os ensaios no *squeeze flow* e o resultado está apresentado na Figura 42.

Nas altas velocidade de ensaio de 5,0 mm/s, as massas apresentaram segregação relativa < 1 % entre borda/centro, ou seja, pode-se considerar que não houve movimentação de água entre partículas considerável do centro para borda do corpo de prova, pois em velocidades altas não há tempo de ocorrer esse fenômeno e assim os corpos são deformados homogeneamente. Velocidade intermediária de ensaio de 1,0 mm/s, a porcelana fosfática apresentou segregação relativa > 2 % enquanto que as outras massas cerâmicas foram < 2 %. No entanto, na velocidade baixa de ensaio de 0,1 mm/s, a porcelana fosfática apresentou segregação relativa considerável de cerca de 5 % indicando que houve migração da fase líquida, enquanto que as outras massas se mantiveram abaixo de 2 %.

Figura 42 - Segregação de fase relativa (%) entre borda/centro dos corpos de prova após ensaio de *squeeze flow*.



Massas com pouca plasticidade a migração da fase líquida é mais acentuada obtendo-se uma fração de sólido maior na região central do que na borda provocando um aumento drástico de tensão.

5.2.4 Mobilidade eletroforética das porcelanas

Os dados coletados por medida no ESA9800 de mobilidade eletroforética em um ponto e nas condições de equilíbrio estão apresentados na Tabela 7.

Adição de bentonita na porcelana fosfática não modifica os valores de pH e condutividade. No entanto, para 4 % de bentonita a mobilidade sofre alteração se aproximando de zero. A causa provável é a presença do mineral montmorilonita na bentonita. Como não são observadas mudanças de pH ou de condutividade da dispersão, mas somente uma queda da mobilidade eletroforética, pode-se supor que a diminuição da mobilidade possa estar ligada à interação entre as partículas da dispersão de porcelana fosfática e as partículas de bentonita. A interação atrativa entre as partículas leva à diminuição da mobilidade eletroforética pelo aumento da massa. Em pH básico, argilomineral montmorilonita estão carregadas negativamente tanto na face maior quanto na menor e nesse caso a interação entre partículas coloidais são atrativas através das forças de van der Waals formando aglomerações preferencialmente do tipo FF (*face(-)/face(-)*) e a redução da mobilidade por aumento da massa dos aglomerados. Isto pode ser uma evidência direta do aumento da plasticidade observado nos ensaios de *squeeze flow*.

Tabela 7 - Mobilidade eletroforética dinâmica das dispersões de partículas das porcelanas.

Amostra		ESA (mPa*M/V)	pH	Condutividade (uS/cm)	Temperatura (°C)
Porcelana 905		-0,714	7,7	319,4	25
Porcelana fosfática		-1,691	10,8	1117,2	26
Porcelana fosfática com aditivo	2 % bentonita	-1,618	10,8	1121,4	26
	4 % bentonita	-0,264	10,7	1129,7	26
	0,5 % MHEC	-1,439	9,1	1363,7	26
	1 % MHEC	-0,826	9,1	1568,8	26

A queda da mobilidade com a presença do aditivo MHEC pode ser devido à repulsão feita por adsorção superficial de polímeros de éter celulose funcionando como uma barreira física (estabilização estérica), diminuindo a mobilidade do sistema. A variação do pH e da condutividade pode ter sido causada pela solubilização do MHEC na água modificando a viscosidade do meio.

5.3 Trabalhabilidade das massas no torno elétrico

Não existe nenhum modelo matemático a respeito das taxas de cisalhamento em conformação manual em torno elétrico. Portanto, a análise da trabalhabilidade das massas no torno elétrico foi baseada na comparação do comportamento das massas segundo experiência e habilidade de um ceramista.

5.3.1 Etapa 1: Conformação de peça no torno elétrico até acabamento

O teste foi realizado utilizando 200 g de massa preparadas conforme descrito na seção 4.5 e o formato final da peça está ilustrado na Figura 43. Os resultados da avaliação do questionário dos processos envolvendo a conformação no torno elétrico estão na Tabela 8. Foram testadas: Porcelana 905, porcelana fosfática e porcelana fosfática com 4 % de bentonita.

Figura 43 - Ilustração do formato final da peça a ser conformada no torno elétrico.



Tabela 8 - Questionário para avaliar trabalhabilidade das massas cerâmicas no torno elétrico.

Processo	Porcelana 905	Porcelana fosfática	Porcelana fosfática 4 % bentonita
Amassar massa para retirar ar de dentro	5	0	3
Consistência da massa no torno	5	2	4
Subir massa no formato cilíndrico	5	3	4
Abrir ou fechar a massa	5	1	3
Utilizar ferramentas auxiliares	5	2	4
Necessidade de água durante torneamento	4	2	3
Conservação do formato pós torneamento	5	1	4
Acabamento da peça no ponto de couro	5	0	3

Dar nota para as massas nos respectivos processos de acordo com a seguinte classificação numa escala de 0 a 5

- 0 - N/A
- 1 - Péssimo
- 2 - Ruim
- 3 - Razoável
- 4 - Bom
- 5 - Ótimo

Porcelana 905 apresentou boa trabalhabilidade da massa em todos os processos permitindo moldar a peça no formato planejado. A peça torneada está ilustrada na Figura 44.

Figura 44 - Peça de Porcelana 905 conformada no torno elétrico (à direita) e acabamento feito no ponto de couro (à esquerda).



Na porcelana fosfática apenas no processo de subir a massa num cilindro foi satisfatório enquanto que alguns processos como amassar a massa para retirada de ar e acabamento não foram possíveis de se realizar. A consistência da massa se encontrava quebradiça e rígida. Necessidade de água é um outro fator ruim dessa massa. Ao utilizar água superficialmente para diminuir o atrito da mão com a superfície, a massa amolece rapidamente dificultando moldar no formato desejado. Além disso, devido a falta de plasticidade dessa porcelana, o próprio peso do corpo provoca deformação da peça como pode ser observada na Figura 45.

Figura 45 - Peça de porcelana fosfática conformada no torno elétrico (à direita) e acabamento feito no ponto de couro (à esquerda).



Na porcelana fosfática com adição de 4 % de bentonita houve uma melhora considerável em relação a massa sem aditivo, permitindo moldar a peça no formato desejado, vide Figura 46. Porém comparando com a Porcelana 905 que foi classificada entre ótimo a bom, a fosfática com 4 % de bentonita foi classificada de bom a razoável.

Figura 46 - Peça de porcelana fosfática com 4 % de bentonita conformada no torno elétrico (à direita) e acabamento feito no ponto de couro (à esquerda).



5.3.2 Etapa 2: Subindo a massa em formato cilíndrico

Nessa etapa foram testadas: Porcelana 905, porcelana fosfática sem aditivo e com aditivos (4 % de bentonita e 1 % MHEC). Amostras de 150 g de massas cerâmicas foram preparadas conforme descrito na seção 4.5. Velocidade de rotação do torno foi configurada para 180 RPM.

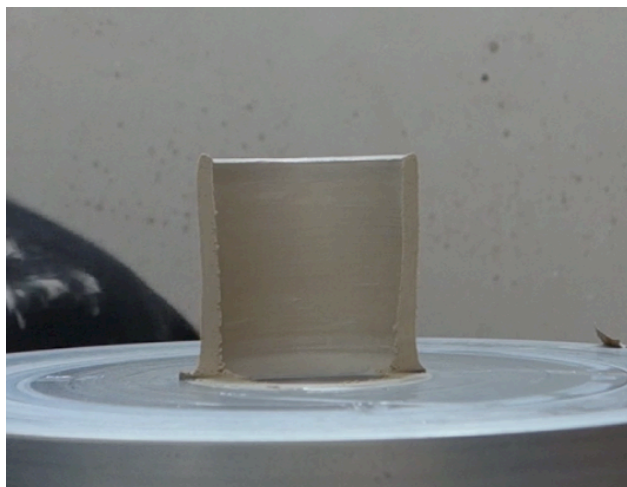
Na Porcelana 905 foram feitos o teste de subir a massa no formato cilíndrico em três amostras para verificar a reprodutibilidade do processo, o resultado estão mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Teste no torno elétrico de três amostras de Porcelana 905.

Dimensão do cilindro	Porcelana no.1		Porcelana no.2		Porcelana no.3	
	início (mm)	fim (mm)	início (mm)	fim (mm)	início (mm)	fim (mm)
Diâmetro externo	77	67	74	64	77	66
Diâmetro interno	45	56	40	53	44	55
Altura	21	45	20	45	19	47
Espessura da parede	16	6	17	6	17	6

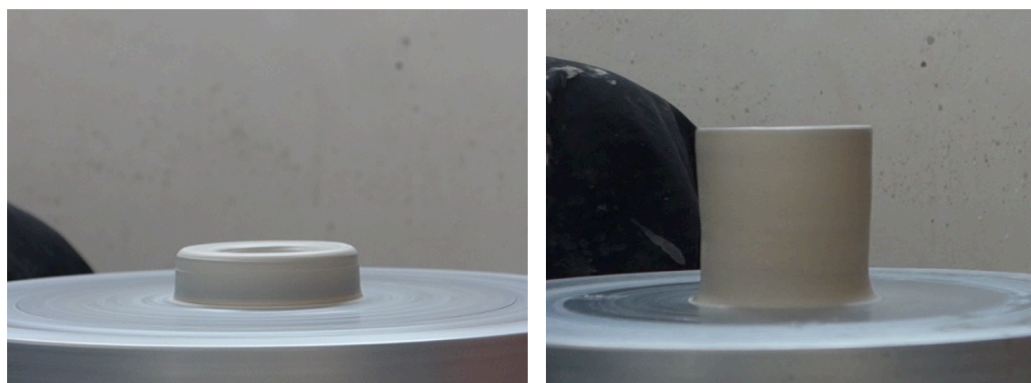
Apesar de pequenas variações nos diâmetros externo e interno, espessura da parede final dos três testes foram os mesmos de cerca de 6 mm, demonstrando que o teste apresentou boa reprodutibilidade. O tempo médio para subir a massa foi de 8 s. Na Figura 47 está ilustrada uniformidade da espessura da parede torneada.

Figura 47 - Espessura da parede uniforme da Porcelana 905 após subir a massa em cilindro.



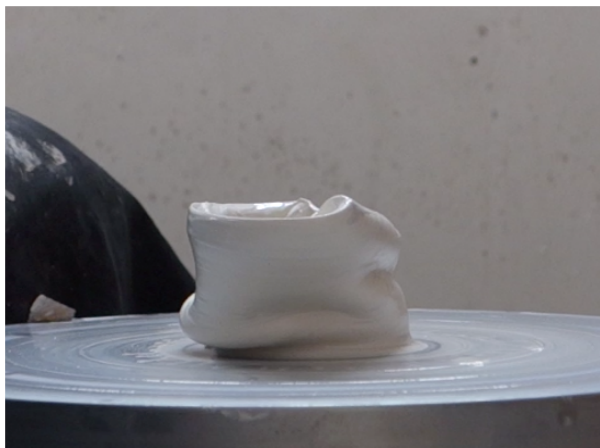
Na Figura 48 está ilustrada amostra de Porcelana 905 no início do teste e no fim, observando que o formato cilíndrico foi mantida.

Figura 48 - Amostra de Porcelana 905 no início (à direita) e no fim (à esquerda) do teste no torno elétrico.



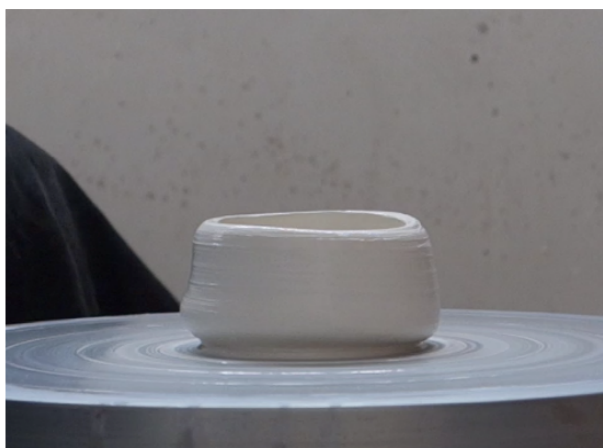
A falta de plasticidade da massa de porcelana fosfática não permite subir a massa uniformemente, gerando irregularidades na parede durante o processo como pode ser visto na Figura 49. O peso do corpo acaba deformando a própria peça.

Figura 49 - Porcelana fosfática sem aditivo após subir a massa no torno elétrico.



Na porcelana fosfática com adição de 1 % de MHEC, houve uma melhora na consistência da massa durante o processo porém não o suficiente para preservar o formato cilíndrico. MHEC modificou a viscosidade da água e portanto, a consistência da massa permitindo uma melhor trabalhabilidade no torno elétrico. Porém, a presença de MHEC na massa reduziu a tensão de escoamento e por esta razão o peso do próprio corpo foi o suficiente para deformar após o torneamento como pode ser observada na Figura 50, ou seja, ainda não apresenta as condições de uma massa ideal para se trabalhar no torno.

Figura 50 - Porcelana fosfática com 1 % de MHEC após subir a massa no torno elétrico.



Porcelana fosfática com 4 % de bentonita foi possível subir a massa uniformemente sem ocorrer deformação ao final do processo, demonstrando que

possui plasticidade suficiente para manter o formato após a conformação, diferentemente do que ocorreu com a porcelana sem aditivo e com 1 % de MHEC. Na Figura 51 está ilustrada o processo de subida da massa comparando a porcelana fosfática com 4 % de bentonita e a Porcelana 905.

Figura 51 - Comparação das massas cerâmicas, à direita porcelana fosfática com 4 % de bentonita e à esquerda Porcelana 905 durante processo de subida da massa.



Bentonita se mostrou o aditivo mais eficaz na melhoria da plasticidade da porcelana fosfática para conformação no torno elétrico, se aproximando do resultado com Porcelana 905.

5.3.3 Estimativa da taxa de alongação durante o torneamento

Com base nos dados obtidos na Tabela 9 foi feito uma estimativa da taxa de alongação para obter uma comparação com as velocidades de ensaio por reometria de *squeeze flow* realizados no presente trabalho.

A rotação do torno elétrico foi de 180 RPM, o tempo médio de conformação foi aproximadamente 8 s e a variação média da espessura da parede foi de 11 mm. A média das três amostras de Porcelana 905 estão ilustradas na Tabela 10.

Tabela 10 - Média das três amostras de Porcelana 905 conformadas no formato cilíndrico.

Dimensão do cilindro	Média	
	início (mm)	fim (mm)
Diâmetro externo	76,0	65,7
Diâmetro interno	43,0	54,7
Altura	20,0	45,7
Espessura da parede	16,5	5,5

Considerando que a taxa de alongação é dada pela relação entre velocidade dividido por duas vezes a altura:

$$\text{taxa de alongação} = \frac{v}{2h}$$

Para os ensaios no torno elétrico a altura foi considerada como a espessura da parede do cilindro e a velocidade foi aproximada como a divisão entre a variação de espessura de 11 mm pelo tempo de execução de 8 s, resultando no valor aproximado de 1,4 mm/s. Nos ensaios de squeeze flow a velocidade considerada para os cálculos da taxa de alongação foram as próprias velocidades de ensaio de 0,1; 1,0 e 5,0 mm/s. Altura inicial do corpo de prova foi de 10 mm e a final foi de 1 mm. Os resultados da taxa de alongação estão na Tabela 11.

Tabela 11 - Estimativa da taxa de alongação no torno elétrico e no squeeze flow.

	Torno elétrico		Squeeze flow					
	Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim
Velocidade (mm/s)	1,4	1,4	0,1	0,1	1,0	1,0	5,0	5,0
Altura (mm)	16,5	5,5	10,0	1,0	10,0	1,0	10,0	1,0
Taxa de alongação (s ⁻¹)	0,04	0,13	0,005	0,05	0,05	0,5	0,25	2,5

A taxa de alongação no torno elétrico variou numa faixa de 0,04 - 0,13 s⁻¹, o que corresponde a velocidade de ensaio de 1,0 mm/s no *squeeze flow*. A tensão de cisalhamento durante o torneamento foi desconsiderada nessa análise pela

difficuldade encontrada em avaliar a espessura da água superficial e a força aplicada durante o processo de conformação.

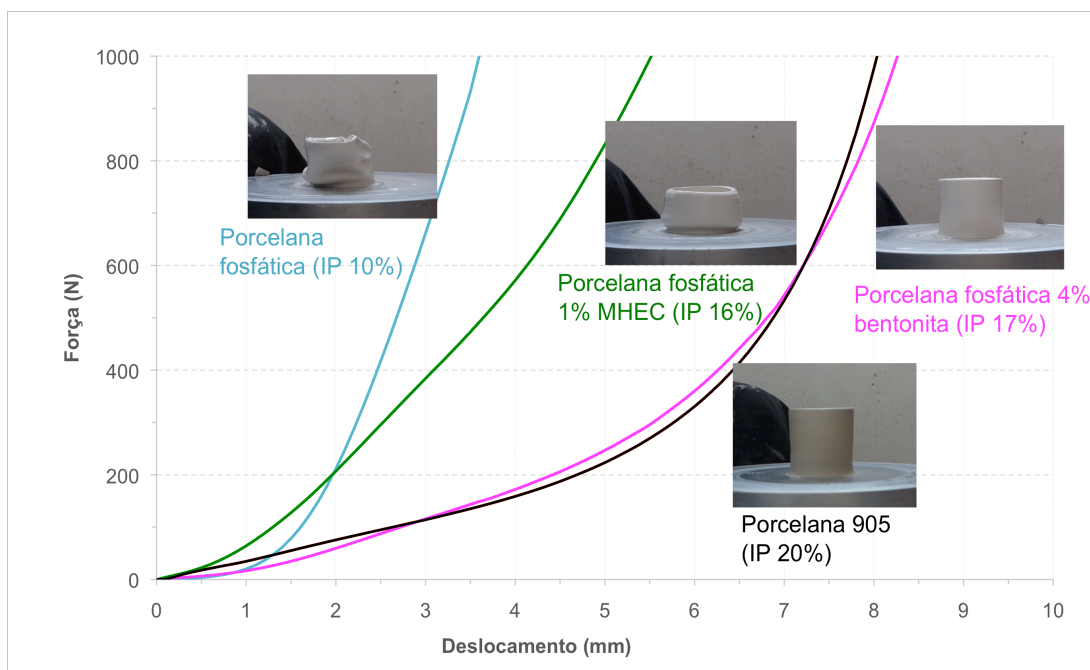
5.4 Análise geral da plasticidade segundo os métodos utilizados

Material plástico apresenta comportamento intermediário entre sólido e líquido. As massas cerâmicas são uma mistura da parte sólida com a parte líquida onde o teor de água influencia no comportamento plástico do material. O ensaio pelo método de Atterberg definiu o teor mínimo de água (limite plástico) para que o corpo apresente plasticidade e o teor máximo antes que o corpo flua como líquido (limite líquido). Este método não foi o suficiente para comprovar se a massa cerâmica é conformável no torno elétrico.

O método de *squeeze flow* se mostrou um método mais sofisticado e sistemático para analisar a plasticidade das massas, fornecendo informações mais detalhadas em relação ao comportamento reológico das massas. Na Figura 52 está ilustrada os resultados obtidos no torno elétrico e as respectivas curvas no *squeeze flow* na velocidade de 1,0 mm/s. Apesar do índice de plasticidade (IP) da porcelana fosfática com 4 % de bentonita e 1 % de MHEC apresentarem valores próximos de cerca de 16 % pelo método de Atterberg, a curva no *squeeze flow* indicou que a presença de MHEC não aproximou o comportamento da porcelana fosfática com a porcelana referência e essa conclusão pode ser observada também na prática através do torneamento das massas.

A presença de 1 % de MHEC modificou a consistência da porcelana fosfática permitindo conformar em formato cilíndrico, porém ao mesmo tempo que a presença do éter celulose alterou a viscosidade da água diminui a tensão de escoamento, o que provocou a deformação da peça. Enquanto que a porcelana fosfática com 4 % de bentonita apesar do IP ser menor do que a porcelana referência os ensaios no torno elétrico comprovaram que foi uma massa conformável podendo produzir peças no mesmo formato que a Porcelana 905, ou seja, as curvas observadas no *squeeze flow* foram comprovadas na prática em cima do torno elétrico.

Figura 52 - Comparação entre as massas cerâmicas no *squeeze flow* na velocidades 1,0 mm/s com os respectivos índice de plasticidade (IP) pelo método de Atterberg.



Sugestões para trabalhos futuros:

- Juntar as características da bentonita com MHEC realizando misturas dos dois aditivos ao mesmo tempo na porcelana fosfática;
- Simular uma condição mais próxima do torneamento através da reometria por *squeeze flow*, acrescentando água superficial no corpo de prova e observar as diferenças nas curvas devido a presença dessa água;
- Realizar a compressão do corpo de prova numa mesa rotacional simulando a rotação do torno elétrico;

6 CONCLUSÕES

- Massas cerâmicas com pouca plasticidade têm menor capacidade de retenção de água. Adição de bentonita e MHEC melhorou a retenção de água no sistema, e, por consequência, aumentou o limite líquido da porcelana fosfática chegando a valores próximos do limite líquido da Porcelana 905 de 39 %.
- Os fenômenos de aglomeração-dispersão influenciam na trabalhabilidade das massas cerâmicas. Porcelana fosfática devido ao estado disperso apresentou alta resistência ao fluxo sob altas tensões e baixa resistência ao fluxo sob baixas tensões. Adição de 4 % de bentonita reduziu a mobilidade eletroforética da porcelana fosfática se aproximando de zero sugerindo gelificação através da interação atrativa entre as partículas formando uma massa aglomerada com tensão de escoamento.
- O ensaio de *squeeze flow* se mostrou uma boa ferramenta para diferenciar massa plástica de não-plástica. As curvas obtidas no ensaio se mostraram coerentes com os testes feitos no torno elétrico. As curvas de *squeeze flow* indicaram que a porcelana fosfática com 4 % de bentonita tem plasticidade próxima da massa cerâmica referência (Porcelana 905) e, por consequência, nos testes de conformação no torno elétrico foi possível fabricar peças nessa composição.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT Catálogo**. Rio de Janeiro. Disponível em: <<https://www.abntcatalogo.com.br>>. Acesso em: 2015.

_____. **NBR6457**: Amostras de solo: Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 1986.

_____. **NBR6459**: Solo determinação do Limite de Liquidez. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **NBR7180**: Solo determinação do Limite de Plasticidade. Rio de Janeiro, 1984.

ALATRISTA, G. A. V.; **Preparação e estabilização de uma suspensão cerâmica de porcelana de ossos**. 2008. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

ANDRADE, F. A.; **Modelamento matemático do comportamento plástico do sistema argila-água no processo de extrusão**. 2009. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2009.

ANDRADE, F. A.; AL-QURESHI, H. A.; HOTZA, D.; Measuring the plasticity of clays: A review. **Applied Clay Science**, 51 (1-2):1-7. 2011.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K.; **An introduction to rheology**. 1st Edition, Elsevier, cap.1, 1989. ISBN 0-444-87140-3.

BENNA, M.; KBIR-ARIGUIB, N.; MAGNIN, A.; BERGAYA, F.; Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 218, p.442-455, 1999.

BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P.; Produção de porcelana de ossos e caracterização de suas propriedades técnicas. **Cerâmica**, v.52, p.205-212, 2006.

CALLISTER, J. W.; **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8th Edition, LTC, 2009. ISBN 978-0-470-41997-7.

CARDOSO, F. A.; **Método de formulação de argamassas de revestimento baseado em distribuição granulométrica e comportamento reológico**. 2009. 138 f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

CARDOSO, F. A.; PILEGGI, R. G.; JOHN, V. M.; Squeeze-flow aplicado a argamassas de revestimento: Manual de utilização. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Construção Civil**. São Paulo, 2010. ISSN 0103-9830.

CARDOSO, F. A.; JOHN, V. M.; PILEGGI, R. G.; Rheological behavior of mortars under different squeezing rates. **Cement and Concrete Research**, 39, p.748-753, 2009.

COOPER, J. J.; Bone for Bone China. **Review of. British Ceramic Transactions**, 94, p.165-8, 1995.

DELAYE, N.; POITOU, A.; CHAOUICHE, M.; Squeeze flow of highly concentrated suspensions of sphere. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, 94 (1), p.233-248, 2000.

DINGER, D. R.; **Rheology for Ceramists**. 1st Edition, Morris Publishing, 2002. ISBN 0-9715696-2-2.

DINGER, D. R.; **Characterization Techniques for Ceramists**. 1st Edition, Morris Publishing, 2005. ISBN 0-9715696-6-5.

DURÁN, J. D. G.; RAMOS-TEKADA, M. M.; ARROYO, F. J.; GONZÁLEZ-CABALLERO, F.; Rheological and Electrokinetic Properties of Sodium Montmorillonite Suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 229, p.107-117, 2000.

ENGMANN, J.; SERVAIS, C.; BURBIDGE, A. S.; Squeeze flow theory and applications to rheometry: A review. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, 132, p.1-27, 2005.

GOUVÊA, D.; BERNARD, S.; ALATRISTA, G. A. V.; TOFFOLI, S. M.; Efeito da temperatura de calcinação nas propriedades de ossos bovinos para a fabricação de porcelana de ossos. **Cerâmica**, v.53, p.423-428, 2007.

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.

IQBAL, Y.; MESSER, P. F.; LEE, W. E.; Microstructural evolution in bone china. **British Ceramic Transactions**, 99:5, p.193-199, 2000.

IQBAL, Y.; LEE, W. E.; Microstructural evolution in triaxial porcelain. **Journal of the American Ceramic Society**, 83 [12] 3121-27, 2000.

IQBAL, Y.; MESSER, P. F.; LEE, W. E.; Non-equilibrium microstructure of bone china. **British Ceramic Transactions**, 99:3, p.110-116, 2000.

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

KHAN, A. U.; MAHMOOD, N.; BAZMI, A. A.; Direct comparison between rotational and extrusion rheometers. **Materials Research**, v.12, no.4, p.477-481, 2009.

KOENDA, F.; RETANA, O.; RACINEUX, G.; POITOU, A.; Identification of rheological parameters by the squeezing test. **Powder Technology**, 130, p.56-62, 2003.

LAGALY, G.; Principles of Flow of Kaolin and Bentonite Dispersions. **Applied Clay Science**, 4, p.105-123, 1989.

LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S.; The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. **Advances in Colloid and Interface Science**, 82, p.43-92, 1999.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; Argila plásticas do tipo "ball clay". **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.9, no.3, p.118-124, 2014.

MIYAHARA, R. Y.; GOUVÊA, D.; TOFFOLI, S. M.; Obtenção e caracterização de cinza de ossos bovinos visando à fabricação de porcelanas de ossos - *bone china*. **Cerâmica**, v.53, p.234-239, 2007.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL Jr, M. C.; As matérias-primas cerâmicas. Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. **Cerâmica Industrial**, 6 (2) Março/Abril, p.28-39, 2001.

MOTTA, J. F. M.; CABRAL Jr, M.; TANNO, L. C.; ZANARDO, A.; As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. **Cerâmica Industrial**, 7 (1) Janeiro/Fevereiro, p.33-40, 2002.

NIKKHOO, M.; **Squeeze flow of highly concentrated suspensions**. Dissertation (Doctoral), University of South Carolina, Columbia, 2013

NIKKHOO, M.; KHODABANDEHLOU, K; BROZOVSKY, L.; GADALA-MARIA, F.; Normal stress distribution in highly concentrated suspensions undergoing squeeze flow. **Rheologica Acta**, vol.52, p.155-163, 2013.

NIKKHOO, M.; GADALA-MARIA, F.; Modeling radial filtration in squeeze flow of highly concentrated suspensions. **Rheologica Acta**, vol.53, p.607-619, 2014.

ONIKATA, M.; **Characteristics and Application of Bentonite**. The Clay Science Society of Japan, v.46, No. 2, p. 131-138, 2007.

OONISHI, M.; **Tougei no dentou gihou**. New Edition, Rikogakusha, p.16, 2001. ISBN 978-4-8445-8583-1.

ÖZKAN, N.; OYSU, C.; BRISCOE, B. J.; AYDIN, I.; Rheological analysis of ceramic pastes. **Journal of the European Ceramic Society**, 19, p.2883-2891, 1999.

PANDOLFELLI, V. C.; PILEGGI, R. G.; STUDART, A. R.; OLIVEIRA, I. R.; **Dispersão e Empacotamento de Partículas**. São Paulo: Fazendo Arte, 2000.

RADO, P.; **An introduction to the technology of pottery**. 2nd Edition, Pegmon Press, cap.1 e cap.4, 1988. ISBN 0-08-034930-7.

RIBEIRO, M. J.; FERREIRA, J. M.; LABRINCHA, J. A.; Plastic behavior of different ceramic pastes processed by extrusion. **Ceramics International**, 31, 515-519, 2005.

SANTOS, P. S.; **Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras**. Editora Edgard Blücher, vol 1. Fundamentos, cap.7, 1975.

SHERWOOD, H. D.; Liquid-solid motion during squeeze flow of pastes. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, 104, p.1-32, 2002.

SHERWOOD, H. D.; Liquid-solid motion during slow squeeze flow of pastes. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, 128, p.163-171, 2005.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C.; Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.2, p.26-35, 2008.

ST. PIERRE, P. D. S.; Constitution of Bone China: I, High-Temperature Phase Equilibrium Studies in The System Tricalcium Phosphate-Alumina-Silica. **Journal of the American Society**, v.37, no.6, p.243-258, 1954.

ST. PIERRE, P. D. S.; Constitution of Bone China: II, Reactions in Bone China bodies. **Journal of the American Society**, v.38, no.6, p.217-222, 1955.

SWARTZEN-ALLEN, S. L.; MATIJEVIC, E.; Surface and Colloid Chemistry of Clays. **Chemical Reviews**, vol. 74, no. 3, 1974.

TOMBÁČZ, E.; SZEKERES, M.; Colloidal behaviour of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. **Applied Clay Science**, 27, p. 75-94, 2004.

VAN OLPHEN, H.; **Clay colloid chemistry for clay technologists, geologists, and soil scientists**. Interscience Publishers, New York / London, 1963.

WARDELL, S.; **Porcelain and Bone China**, The Crowood Press, 2004. ISBN 1-86126-693-6.

ANEXO A

Modelo de questionário para avaliação das massas cerâmicas quando conformadas no torno elétrico.

Processo	Massa 1	Massa 2	Massa 3
Amassar massa para retirar ar de dentro			
Consistência da massa no torno			
Subir massa no formato cilíndrico			
Abrir ou fechar a massa			
Utilizar ferramentas auxiliares			
Necessidade de água durante torneamento			
Conservação do formato pós torneamento			
Acabamento da peça no ponto de couro			

Dar nota para as massas nos respectivos processos de acordo com a seguinte classificação numa escala de 0 a 5

- 0 - N/A
- 1 - Péssimo
- 2 - Ruim
- 3 - Razoável
- 4 - Bom
- 5 - Ótimo