



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

Júlio César Spillere Ronchi

**DESENVOLVIMENTO DE PORCELANAS TRIAXIAIS
SINTERIZADAS EM ATMOSFERA REDUTORA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

Co-orientador: Prof. Dr. Amir Antônio Martins de Oliveira Jr.

Florianópolis

2011

Júlio César Spillere Ronchi

**DESENVOLVIMENTO DE PORCELANAS TRIAXIAIS
SINTERIZADAS EM ATMOSFERA REDUTORA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais - Área de Cerâmica, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 15 de agosto de 2011.

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira
Coordenador do PGMAT

Prof. Dachamir Hotza
Orientador

Prof. Amir Antônio Martins de Oliveira Jr.
Co-orientador

BANCA EXAMINADORA

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira
UFSC

Prof. Edson Bazzo
UFSC – Membro Externo

Prof. João Batista Rodrigues Neto
UFSC – Membro Externo

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidas porcelanas de composição triaxial, usadas como isoladores de alta tensão, com adequadas características microestruturais e mecânicas, principalmente aumentando sua resistência mecânica. Em particular, buscou-se a substituição de porcelana de base quartzosa por porcelana a base de alumina, com a utilização de bauxita como matéria-prima alternativa. Adicionalmente foram empregados óxidos presentes nas composições de massa cerâmica que tem um caráter reativo com a atmosfera redutora do forno de sinterização. Em particular, duas das três composições testadas tiveram valores de resistência mecânica aumentados, adotando uma alternativa de queima em atmosfera redutora em comparação à utilizada comumente na indústria de porcelana elétrica, costumeiramente sinterizada em atmosfera com excesso de ar.

ABSTRACT

In this work porcelain with triaxial composition, which is used as high voltage insulators, was developed with appropriate mechanical and microstructural characteristics, mainly by increasing its strength. In particular, we investigated the replacement of the quartz based porcelains for the alumina based porcelains, with the additions of bauxite as alternative raw material. We also employed oxide compounds, which are reactive in the reducing atmosphere of the sintering furnace. In particular, two of the three compositions presented better mechanical strength when an alternative thermal treatment was used.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fotografias mostrando isoladores telegráficos antigos. (ICON, 2011).....	22
Figura 2: Diagrama triaxial ilustrativo.	25
Figura 3: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrando cristais de caulinita sobre um partícula de quartzo em uma massa de porcelana quartzosa.	27
Figura 4: Estrutura cristalina da caulinita $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8]$, um dos componentes predominantes na massa de porcelana tipo quartzosa.	28
Figura 5: Imagens de MEV revelando a estrutura da porcelana de quartzo (CHINELATO, 2004).	29
Figura 6: Desenho esquemático do forno de sinterização em atmosfera controlada.	40
Figura 7: Fotografia do aparato experimental para sinterização em atmosfera controlada mostrando o forno de aquecimento e o queimador.....	41
Figura 8: ΔG^0 em função da temperatura para a formação de óxidos.	48
Figura 9: Variação do índice de redução α requerido para as reações de redução: (1) $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$; (2) $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$; (3) $FeO \rightarrow Fe$ (BONDARENKO; BLOKH, 1979).....	49
Figura 10: Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-C-O em função das pressões parciais de CO/CO ₂ (PENA,1994).....	50
Figura 11: Fração molar dos produtos de combustão para diferentes valores de ϕ (phi) e seus correspondentes valores do parâmetro β (beta) para combustão de gás natural.	57
Figura 12: Médias agrupadas de resistência mecânica com relação à classe de massa, ambiente de sinterização e temperatura.....	62
Figura 13: Médias agrupadas de densidade com relação a classe de massa, ambiente de sinterização e temperatura.....	62
Figura 14: Resistência mecânica da porcelana C1 (contendo 12 % bauxita em massa) sinterizada em atmosfera oxidante (vermelho) e atmosfera redutora (preto) para as temperaturas de 1050 °C, 1150 °C e 1250 °C (média e dispersão).	65

Figura 15: Disposição dos resíduos para valores resistência mecânica da porcelana C1 (contendo 12% bauxita em massa).....	66
Figura 16: Disposição dos resíduos e dispersão dos dados observados para valores de resistência mecânica da porcelana C1 (contendo 12% bauxita em massa).....	67
Figura 17: Disposição dos resíduos para valores resistência mecânica da porcelana C2 (contendo 10 de % alumina em massa)....	69
Figura 18: Resistência mecânica da porcelana C2 (contendo 10 % alumina em massa) sinterizada em atmosfera oxidante e atmosfera redutora para as temperaturas de 1050 °C, 1150 °C e 1250 °C. (média e dispersão).	70
Figura 19: Disposição dos resíduos para valores resistência mecânica da porcelana C3 (contendo 5% bauxita em massa).....	72
Figura 20: Resistência mecânica da porcelana C3 (contendo 5 % bauxita em massa) sinterizada em atmosfera oxidante (vermelho) e atmosfera redutora (preto) para as temperaturas de 1050 °C, 1150 °C e 1250 °C.	73
Figura 21: Disposição dos resíduos e dispersão dos dados observados para valores de resistência mecânica da porcelana C3 (contendo 5% bauxita em massa).....	74
Figura 22: Aspecto visual da Porcelana C3 (contendo 5% bauxita em massa).....	75
Figura 23: Aspecto visual da Porcelana C1 (contendo 12% bauxita em massa).....	76
Figura 24: Microscopia eletrônica da massa C1(contendo 12% bauxita em massa) sinterizadas em atmosfera oxidante e redutora na temperatura de 1150 °C.....	77
Figura 25: Microscopia eletrônica da superfície de fratura da massa C1 (contendo 12% bauxita em massa) sinterizadas em atmosfera redutora na temperatura de 1150 °C	78
Figura 26: Microscopia eletrônica da superfície de fratura da massa C1(contendo 12% bauxita em massa) sinterizadas em atmosfera oxidante na temperatura de 1150 °C.	79
Figura 27: Espectro Difração de Raios-X, equipamento EXPERT- PRO para a massa C1 em atmosfera redutora em 1150°C...	80
Figura 28: Espectro Difração de Raios-X, equipamento EXPERT- PRO para a massa C1 em atmosfera oxidante 1150°C.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos isoladores cerâmicos quanto à composição de acordo com a norma IEC 60.672-3 (IEC, 1997).....	24
Tabela 2: Fases presentes na porcelana com 56,8% bauxita em diferentes temperaturas de sinterização. (LIEBERMANN, 2008)..	32
Tabela 3: Composições dos corpos-de-prova de porcelana elétrica (% massa).....	35
Tabela 4: Composição química das matérias-primas não plásticas presentes nas massas C1, C2 e C3. (Bonetti, 2009).....	37
Tabela 5: Composição química das matérias-primas plásticas presentes nas massas C1, C2 e C3 em % de massa. (Bonetti, 2009).....	38
Tabela 6: Composição qualitativa mineralógica das matérias-primas presentes na massa de porcelana de bauxita (C1). .	39
Tabela 7: Ensaio de sinterização em atmosferas oxidante e redutora.	44
Tabela 8: Composição do ar seco padrão.....	51
Tabela 9: Concentrações dos componentes dos produtos no equilíbrio para a combustão de metano com o ar.....	56
Tabela 10: Propriedades dos corpos sinterizados em atmosferas oxidante e redutora.....	60
Tabela 11: Análise estatística dos resultados de resistência a compressão dos corpos de provas da massa C1 submetidos à temperatura de 1050 °C, de 1150 °C, de 1250 °C em atmosfera oxidante e redutora.....	64
Tabela 12: Análise estatística dos resultados de resistência a compressão dos corpos de provas de massa C2 submetidos à temperatura de 1050 °C, de 1150 °C, de 1250 °C em atmosfera oxidante e redutora.....	68
Tabela 13: Análise estatística dos resultados de resistência a compressão dos corpos de provas de massa C3 submetidos à temperatura de 1050 °C, de 1150 °C, de 1250 °C em atmosfera oxidante e redutora.....	71
Tabela 14: Difração de raio x com as fases presentes da massa C1 em 1150°C.	80

Tabela 15: Fases presentes na massa C1 sinterizada em atmosfera oxidante na temperatura de 1150°C. Difração de raio-x equipamento EXPERT-PRO. 81

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Índice de redução das reações com o óxido de ferro;
β	Índice de consumo de ar para combustão de gás
natural;	
λ	Relação ar e combustível para atmosfera redutora
ϕ	Relação ar e combustível para atmosfera oxidante;
γ	Fator referente ao tipo de combustível utilizado;
a	Atividade da espécie química;
p	Pressão parcial da espécie química;
K	Constante de equilíbrio de reação;
R	Constante universal dos gases;
T	Temperatura;
ΔG^0	Varição da energia livre de Gibbs padrão.
M	Massa molar da espécie química;
x	Coefficiente estequiométrico das reações específicas;
y	Coefficiente estequiométrico das reações específicas;
P	Índice de significância estatística;
MPa	Unidade de resistência mecânica, Mega Pascal;

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVO GERAL	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 CERÂMICAS COMO ISOLANTES ELÉTRICOS	22
3.2 PORCELANAS TRIAXIAIS	25
3.2.1 Classificação de cerâmicas triaxiais	26
3.3 PORCELANAS QUARTZOSAS	27
3.4 PORCELANAS ALUMINOSAS	29
3.4.1 Porcelanas aluminosas a base de bauxita	30
3.5 SINTERIZAÇÃO DA PORCELANA DE BAUXITA EM ATMOSFERA REDUTORA	33
3.6 REDUÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO EM ATMOSFERA REDUTORA	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 MATÉRIAS-PRIMAS E PREPARAÇÃO DE CORPOS-DE-PROVA	35
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	36
4.3.1 Análise química e mineralógica	36
4.4 OBTENÇÃO DA ATMOSFERA REDUTORA E DESCRIÇÃO DO FORNO DE SINTERIZAÇÃO	39
4.5 CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO	43
4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SINTERIZADOS	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45

5.1 CÁLCULO TERMODINÂMICO DAS REAÇÕES DE ÓXIDOS DE FERRO	45
5.2 COMBUSTÃO DO GÁS NATURAL E GERAÇÃO DE ATMOSFERA REDUTORA	50
5.3 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE AR ESTEQUIOMÉTRICO	52
5.4 BALANÇO MOLAR GENÉRICO PARA COMBUSTÃO DO METANO.....	55
5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS.....	59
5.5.1 Propriedades Pós-queima.....	59
5.5.2 Análise Estatística dos Resultados.....	63
5.5.2.1 Resistência mecânica	63
5.5.3 Aspectos Visuais da Porcelana de Bauxita.....	74
5.5.3.1 Aspecto visual da massa de porcelana C3	74
5.5.3.2 Aspecto visual da massa de porcelana C1	75
5.6 EFEITO DA ATMOSFERA DE SINTERIZAÇÃO NA EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DA PORCELANA DE BAUXITA.....	77
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	82
7. REFERÊNCIAS.....	86

1. INTRODUÇÃO

Porcelanas são cerâmicas produzidas com matérias-primas naturais e utilizadas na fabricação de uma grande variedade de produtos onde se encontram os isoladores de alta tensão, sendo os maiores e mais complexos produtos obtidos destas cerâmicas (LIEBERMANN,2003).

Nestas cerâmicas, a prevalência de fortes ligações iônicas/covalentes restringem a mobilidade dos elétrons tornando-as bons isolantes elétricos. Por conseqüência, possuem grande número de aplicações na indústria eletroeletrônica. Entre os vários tipos de porcelanas, as mais utilizadas como isoladores elétricos são as porcelanas triaxiais compostas por quartzo, feldspato e argila. Contudo, a substituição total ou parcial do quartzo pela alumina ou bauxita tem sido utilizada para promover aumento da resistência mecânica da peça sinterizada(LIEBERMANN,2003).

Em décadas recentes, o objetivo principal das pesquisas em porcelanas com aplicação em isoladores elétricos tem sido melhorar o desempenho mecânico de isoladores de alta tensão via substituição de porcelana com base quartzosa por porcelanas a base de alumina (CHINELATTO, 2004). Porcelanas aluminosas são preferidas em materiais utilizados como isoladores elétricos de alta tensão por suportarem melhor as exigências mecânicas e dielétricas requeridas para grandes peças sujeitas as intempéries do clima, que preferivelmente é desejado em isoladores de alta tensão afim de aumentar sua durabilidade e diminuir sua reposição(LIEBERMANN, 2000). Entretanto, o alto custo da alumina é um fator limitante na produção de porcelanas aluminosas, levando a utilização de bauxita como fornecedora de alumina em substituição ao uso de alumina eletrofundida (LIEBERMANN, 2001). Adicionalmente, o uso de alumina pode trazer eventuais vantagens econômicas no processo pela interação de certos óxidos corantes como a hematita, presente nas matérias primas da massa cerâmica, com a atmosfera do forno de sinterização, por meio do uso de uma atmosfera gasosa com caráter redutor no forno durante a sinterização(LIEBERMANN, 2008). Atmosferas redutoras podem serem produzidas em processos industriais através da oxidação parcial de hidrocarbonetos. Neste caso, a produção de agentes redutores (CO, H₂, CH₄) é obtida de forma dissociada da produção do calor necessário para o aquecimento do forno durante a sinterização. A disponibilidade de gás natural como gás combustível nas regiões mais industrializadas

do país permite, em princípio, a busca de um processo tecnicamente adequado e economicamente viável.

Os benefícios de uma atmosfera redutora durante a sinterização (por exemplo pobre em oxigênio) na etapa final da queima (próximo a 1000 °C) compreende o aumento no desenvolvimento dos íons Fe^{2+} , levando ao aparecimento de uma precoce fase eutética, suportando a formação de uma fase líquida muito reativa (LIEBERMANN, 2008).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo é melhorar o desempenho mecânico através do aumento da resistência mecânica de massas de porcelanas triaxiais pelo efeito de uma atmosfera redutora durante a sinterização.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Evidenciar o efeito de melhorias de qualidade das peças cerâmicas com a utilização de uma atmosfera redutora de sinterização, obtido por valores de resistência mecânica apresentados pelas peças sinterizadas.
2. Propor uma composição de porcelana que substitua parcialmente quartzo por bauxita que apresente uma resistência mecânica equivalente às da porcelana onde quartzo foi substituído diretamente por alumina.
3. Para a massa que não apresenta quartzo na composição, obter expectativas favoráveis que apontem para a sua utilização como porcelana técnica de alto desempenho, com elevada resistência mecânica..
4. Para uma atmosfera redutora de sinterização, evidenciar as reações de interesse dos gases redutores do forno com o óxido de ferro presente na massa através da adição da bauxita.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CERÂMICAS COMO ISOLANTES ELÉTRICOS

As primeiras porcelanas utilizadas como materiais elétricos surgiram a partir de 1830 (LIEBERMANN, 2000), quando as linhas telegráficas passaram a oferecer uma demanda crescente por isoladores elétricos. Os fios condutores de uma linha de transmissão devem ser mantidos eletricamente isolados entre si e do poste de sustentação, a fim de se evitar correntes indesejáveis que representam perda de energia (ICON, 2011). Diversos materiais disponíveis na época foram testados, como madeira (a), vidro (b), mica (c), ebonite (borracha endurecida)(d), entre outros, como mostrado na Figura 1.

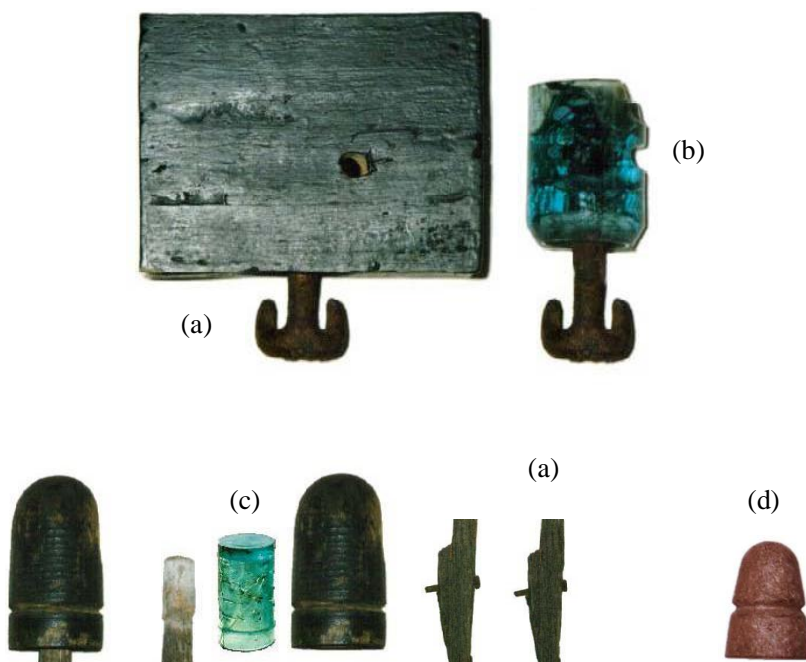


Figura 1: Fotografias mostrando isoladores telegráficos antigos. (ICON, 2011)

Cada um desses materiais apresentava características distintas de resistência elétrica, mecânica e às intempéries e, entre esses materiais, o vidro é o que apresentava as melhores características, apesar de maiores dificuldades em sua produção. Em 1849, Werner von Siemens (1816 – 1892) adotou a mesma porcelana utilizada na louça doméstica para a produção dos isoladores a serem utilizados na linha telegráfica entre Frankfurt e Berlim. Apesar de na época ser considerada inferior ao vidro no que se refere às características físicas, a porcelana era mais barata e fácil de produzir no formato desejado (LIEBERMANN, 2000). A porcelana, entretanto, exigia um controle muito rígido do processo de produção, pois era comum se encontrar trincas, inclusões de ar e outros defeitos no corpo do isolador, os quais reduziam a capacidade de suportar as exigências elétricas e mecânicas de trabalho.

Portanto, a porcelana há muito tempo já vem sendo utilizada como material para isoladores elétricos. Entretanto, os padrões de qualidade exigidos das porcelanas em termos de estrutura e conseqüentes propriedades foram continuamente elevados como conseqüência das demandas das aplicações (LIEBERMANN, 2008).

Com as primeiras linhas de transmissão de energia elétrica na década de 1880, surgiu a necessidade de isoladores capazes de suportar tensões mais elevadas. As linhas telegráficas operavam com tensões de até 1 kV, enquanto as linhas de transmissão de energia deveriam operar com dezenas ou centenas de kV para serem viáveis. A forma dos isoladores tornou-se mais complexa para evitar que a água e a poluição depositada na superfície do isolador constituíssem caminhos para a passagem de corrente elétrica e o tamanho das peças aumentou consideravelmente para poder suportar a tensão elétrica maior. Como a produção de grandes peças de vidro temperado com design intrincado é um processo ainda hoje complexo e caro, a porcelana e outras cerâmicas foram substituindo gradativamente o vidro nos isoladores de alta tensão (FASSBINDER, 2002).

Além dos problemas relacionados com defeitos de produção, as primeiras porcelanas eram produzidas por um processo onde a mistura de matérias primas era prensada a seco e queimada, resultando em um material poroso, que absorvia água e deixava de ser bom isolante. Um processo a úmido foi desenvolvido por Fred M. Locke (1861 – 1930), na empresa “Imperial Porcelain Works” de Trenton, New Jersey, em que os componentes são misturados com água, moldados a vácuo, torneados, secos e então queimados. O material resultante se apresentava praticamente isento de bolhas de ar e suportava bem as intempéries e tensões elétricas e mecânicas elevadas (FASSBINDER, 2002).

Em 1896 a cerâmica produzida por Fred M. Locke foi utilizada pela primeira vez na linha de transmissão de 40 kV entre a hidrelétrica de Niagara Falls e a cidade de Buffalo, ambas no estado norte americano de New York. Logo os isoladores cerâmicos virtualmente substituíram os isoladores de vidro. Em condições ambientes severas ou em aplicações onde a substituição do isolador é onerosa, como nas buchas de transformadores, os isoladores cerâmicos são preferíveis, pois possuem melhor desempenho em longo prazo (TOD, 1977).

As cerâmicas técnicas para uso em sistemas de potência e suas especificações gerais são definidas por normas da IEC (Comissão Eletrotécnica Internacional). Em particular a norma 60.672-3 (IEC, 1997) define classes de cerâmicas, dentre elas a porcelana C110, ou seja, porcelana triaxial de quartzo ou silicosa, destacando-se pela sua importância nos sistemas de potência de média e alta tensão dos países em desenvolvimento. A partir de 1940, iniciou-se o estudo da possibilidade de substituição do quartzo pela alumina para melhorar o desempenho dos isoladores, principalmente quanto às suas propriedades mecânicas (ROTH, 1966).

Atualmente, a norma 60.672-3 (IEC, 1997) define três classes de isoladores: C110 a base de quartzo, C120 a base de alumina e C130 com alto teor de alumina. Cada classe é especificada para uma dada exigência de solicitação mecânica. Dessa forma, os isoladores elétricos foram classificados de acordo com a composição química como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Classificação dos isoladores cerâmicos quanto à composição de acordo com a norma IEC 60.672-3 (IEC, 1997).

Óxidos	Massa (%)		
	C110	C120	C130
SiO ₂	60 a 62	50 a 52	35 a 40
Al ₂ O ₃	33 a 35	44 a 47	57 a 62
K ₂ O + Na ₂ O	3 a 4,5	3 a 5	3 a 4,5

Neste contexto, podem-se relacionar melhorias das propriedades mecânicas de uma massa de porcelana quartzosa comercial tradicionalmente utilizada para fabricação de isoladores elétricos, pela adição de um portador de alumina.

Adicionalmente, segundo Liebermann (2008), pela aplicação de uma atmosfera redutora durante a sinterização, por exemplo, gerada pela combustão incompleta do gás metano, é possível obter vantagens em relação a melhorias na sinterização para a obtenção de massas classe C110 com propriedades mecânicas similares àquelas massas classificadas nas classes C120 e C130 agregando maior valor econômico ao produto.

A seguir, descreve-se as características e propriedades das cerâmicas utilizadas nas classes de isoladores C110, C120 e C130 no contexto geral das porcelanas triaxiais.

3.2 PORCELANAS TRIAXIAIS

Tradicionalmente a porcelana é produzida com base em 3 matérias primas, cujas proporções determinam as características do material resultante, que são baseadas portanto em um sistema triaxial como mostra a Figura 2. As massas cerâmicas para isoladores elétricos podem ser incluídas nesta representação, em composições variáveis.

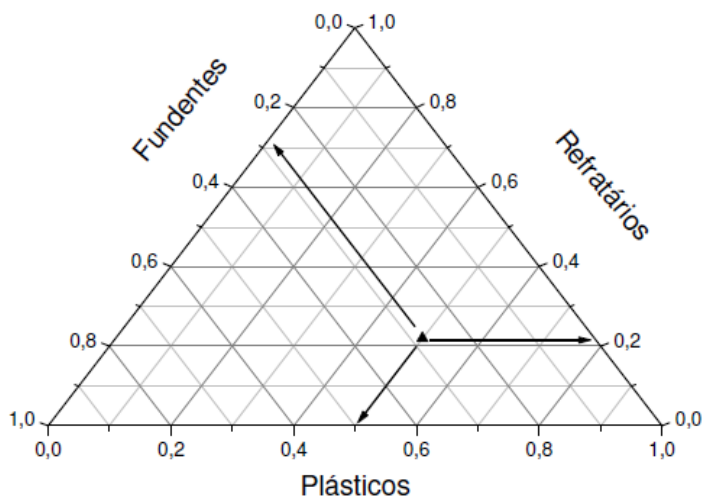


Figura 2: Diagrama triaxial ilustrativo.

As porcelanas aluminosas e quartzosas são designadas como porcelanas triaxiais, compostas basicamente de: (1) material refratário, que fornece estabilidade dimensional a peça; (2) material plastificante, a fim de proporcionar plasticidade; e de (3) fundente, que atuará

principalmente como formador de fase líquida durante a sinterização (STUDART et al., 1996).

Nos vértices do triângulo estão posicionados os componentes que constituem a estrutura do produto: matérias-primas refratárias (quartzo, alumina/bauxita), matérias-primas plásticas (argilas e caulins) e matérias-primas fundentes (feldspatos e nefelina) (CHINELATTO, 2004a).

As principais propriedades tecnológicas das porcelanas triaxiais estão intimamente ligadas a sua microestrutura, que possui influência direta da composição da massa, do processamento e de parâmetros referentes à sua sinterização (queima), como, por exemplo, o controle da atmosfera. Para uma melhor qualidade nas porcelanas triaxiais é necessário ajustar esses fatores ao processamento tradicional na manufatura da porcelana triaxial utilizada para isoladores elétricos.

De fundamental importância no processamento destas porcelanas é a análise e o entendimento das reações que possam ocorrer entre a peça à verde e os gases que formam a atmosfera do forno durante a sinterização. É importante compreender a influência desses parâmetros nas propriedades finais da peça, principalmente no que diz respeito a sua resistência mecânica. O principal objetivo é obter massas de porcelanas triaxiais que forneçam uma máxima resistência mecânica e a baixo custo.

3.2.1 Classificação de cerâmicas triaxiais

A classificação normalmente utilizada para porcelanas elétricas segue a norma 60672-3 (IEC, 1997):

- **Grupo C100:** referente aos aluminossilicatos, incluindo a porcelana de quartzo (C110), a porcelana de alumina (C120), a porcelana de alta alumina (C130) e a porcelana de dissilicato de lítio ($2\text{SiO}_2 - \text{LiO}_2$) (C140). Variações no processo de fabricação também são classificadas, como por exemplo, a porcelana de quartzo prensada (C111). Os materiais desse grupo têm boas características elétricas e mecânicas e são utilizados como isoladores elétricos de alta e baixa tensão.
- **Porcelana de quartzo C110:** A grande importância da porcelana como material elétrico de alta tensão, especialmente em países em desenvolvimento, se deve à resistência da mesma a agentes atmosféricos, ao seu baixo custo e à relativa

facilidade de produção. Sua principal desvantagem é a sua fragilidade mecânica.

3.3 PORCELANAS QUARTZOSAS

As porcelanas quartzosas (também conhecidas como silicosas) são classificadas na norma 60672-3 (IEC, 1997) como C110 (isoladores de porcelana a base de quartzo). São compostas por (CHINELLATO, 2004a):

- Argilas: conferem plasticidade, geralmente se apresentam como maior constituinte nas massas tradicionais de porcelana sendo em grande parte na forma de caulim [$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$], conforme Figuras 3 e 4. Esta plasticidade importante à massa não queimada, para que possa ser moldada e torneada na forma desejada;
- Fundentes: promovem a formação de fase líquida, como por exemplo, feldspato [$(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_2\text{O}_3$] que pode ser potássico ou sódico. Fundem-se durante a queima da porcelana, dissolvendo parte dos outros componentes e formando o fluxo que solidifica-se durante a fase de resfriamento, conectando os elementos estruturais da porcelana;
- Quartzo: colabora para a estabilidade dimensional. O quartzo (SiO_2) atua como agregado e não se altera significativamente durante o tratamento térmico devido a sua refratariedade.

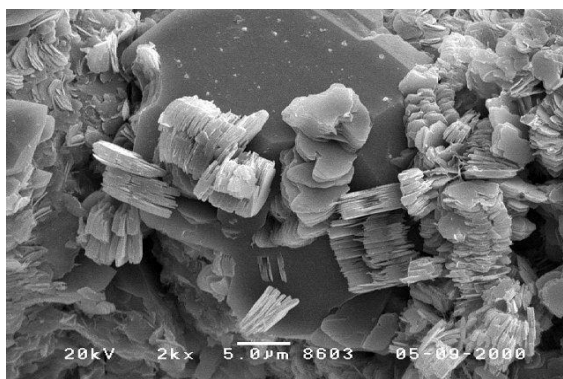


Figura 3: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrando cristais de caulinita sobre uma partícula de quartzo em uma massa de porcelana quartzosa.

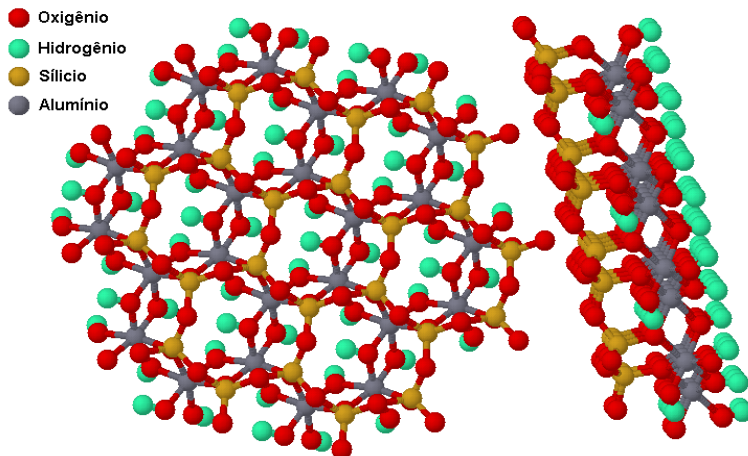


Figura 4: Estrutura cristalina da caulinita $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8]$, um dos componentes predominantes na massa de porcelana tipo quartzosa.

A microestrutura da porcelana silicosa (Figura 5) consiste principalmente de grãos de quartzo, cristais de mulita, fase vítrea e poros ou inclusões de ar. O tamanho e o formato das partículas de quartzo, dos cristais de mulita e dos poros, assim como a composição e a quantidade de fase vítrea são afetados pela variação da composição das matérias-primas e do processo de fabricação. A presença de partículas de quartzo na porcelana confere resistência mecânica à mesma, mas tem efeitos indesejáveis, dependendo de seu tamanho e/ou distribuição (DE NONI et al., 2008).

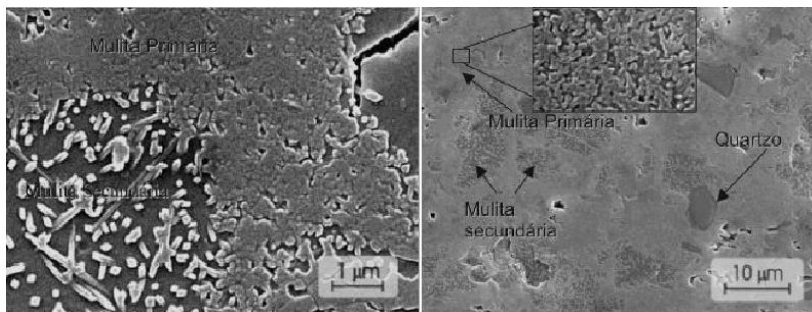


Figura 5: Imagens de MEV revelando a estrutura da porcelana de quartzo (CHINELATO, 2004).

Durante o resfriamento, a 573 °C, o quartzo sofre a transformação $\beta \rightarrow \alpha$, que consiste no rearranjo dos átomos na estrutura do material e causa redução do tamanho das partículas, não acompanhada pela fase vítrea, provocando tensões mecânicas e micro fissuras, o que afeta negativamente o desempenho mecânico e elétrico do material (DE NONI et al., 2000).

Nas décadas de 1950 e 60 foi dedicado muito esforço à solução desse problema, culminando com a substituição total ou parcial do quartzo pela alumina (Al_2O_3), um óxido de valor comercial muito mais elevado que o quartzo, obtido a partir da bauxita tradicionalmente pelo processo Bayer (PASCOAL, 2000).

3.4 PORCELANAS ALUMINOSAS

As porcelanas aluminosas são classificadas na norma 60672 (IEC, 1997) como C120 (porcelana a base de alumina), e C130 (porcelana de alta alumina), esta última com teor de alumina de até 63 %, conforme a Tabela 1(TONGBAI, 1992). O alto custo da alumina tem motivado o estudo de materiais alternativos como os obtidos da reciclagem de peças rejeitadas, das cinzas de usinas termelétricas ou a bauxita, principal minério de alumínio (JANSSEN, 2005).

São compostas pelas seguintes matérias-primas e respectivas funções (CHINELLATO, 2004a):

- Argilas: plasticidade;
- Feldspatos: fundência, formação de fase vítrea;
- Alumina: refratariedade, estabilidade dimensional.

A alumina é largamente utilizada em porcelana, porém aumenta muito o custo do produto. A bauxita pode vir a ser utilizada como material de partida para produção de porcelana aluminosa. A bauxita calcinada contém aproximadamente 80 à 90 % de alumina, tornando-se um material atraente quando se deseja melhorar as propriedades das porcelanas tradicionais (LIEBERMANN, 2001).

3.4.1 Porcelanas aluminosas a base de bauxita

Trabalhos recentes (LIEBERMANN, 2008) mostram que, nas cerâmicas obtidas com bauxita, o quartzo residual, prejudicial ao desempenho, foi completamente dissolvido por uma fase líquida eutética reativa. LIEBERMANN (2008) também aponta que no uso da bauxita como substituto da alumina, os seguintes aspectos devem ser considerados:

- Utilização de bauxita calcinada com baixo conteúdo de ferro e com um teor superior a 85% de Al_2O_3 para substituir a alumina. Sendo que para quantidades de bauxita adicionada maiores que 50% em massa, pode-se obter valores de resistência mecânica do material superiores a 200 MPa;
- É necessária uma mudança fundamental na adição e seleção de componentes das matérias primas plásticas e agentes fundentes. Deve-se utilizar preferencialmente argilas e caulins com alta proporção de ilita, além de minerais que possuem consideráveis conteúdos de agentes fundentes (sais alcalinos e alcalino-terrosos, íons Fe^{2+}). A porção de feldspato na mistura poderá ser reduzida para menos de 10% em massa, e parte do feldspato poderá ser substituído por nefelina. Em particular a troca de feldspato por nefelina é importante pelo fato do feldspato introduzir um aumento da porção de quartzo, restando maior quantidade de quartzo livre prejudicial. Como desejado, a porção de matéria-prima plástica na mistura poderá ser reduzido para menos de 40% em massa;

Tais considerações levam à formação de um maior porcentual da fase coríndon (alumina- α) e menor de mulita. Assim, a diminuição intencional da temperatura de sinterização suporta o desenvolvimento de características microestruturais desejáveis como mostra a Tabela 2.

O corpo de porcelana de bauxita assim desenvolvido apresenta benefícios econômicos em comparação aos de porcelana de alumina.

Primeiramente, estes benefícios derivam do baixo custo da bauxita calcinada, em comparação à alumina, e em segundo lugar, da possível diminuição na temperatura de sinterização.

Tabela 2: Fases presentes na porcelana com 56,8% bauxita em diferentes temperaturas de sinterização. (LIEBERMANN, 2008)

Temperatura (°C)	Volume (%)			
	Fase vítrea	Quartzo	Coríndon	Mulita
1190	44	0,5	43	12
1225	46	0,5	39	14,5
1340	46,5	<0,4	32	21,5

O início da trinca em porcelanas de bauxita difere significativamente da iniciação da trinca em porcelanas de alumina. Enquanto na porcelana de alumina a fratura se inicia comumente por heterogeneidades da estrutura cristalina (inclusões de quartzo) ou no contato da fase vítrea/cristalito, na porcelana de bauxita praticamente sem exceções, as trincas se iniciam nos poros grandes (LIEBERMANN, 2008). A estrutura do poro da porcelana de bauxita é menos favorável do que para porcelana de alumina, pois valores de porosidade e diâmetro médio de poros são maiores para a porcelana de bauxita. Com restrições a propriedades de resistência mecânica, as relações desfavoráveis de poros da porcelana de bauxita têm sido mais que compensadas por uma constituição microestrutural mais favorável das fases cristalinas. Isso aponta para futuras otimizações na porcelana de bauxita de modo a se obter valores baixos de porosidade e baixos diâmetros médio de poros através da diminuição na temperatura de sinterização sobre curto intervalo de tempo e em condições de atmosfera selecionadas (LIEBERMANN, 2008).

A implementação de curvas de queima, com restrições à fase acelerada de resfriamento no intervalo de temperatura de 1200 a 1000 °C, diretamente após o final do processo de queima, permite que se consiga uma ótima microestrutura com pequenos cristais de distribuição homogênea provendo melhores propriedades (LIEBERMANN, 2008). A estrutura pode ser ainda melhorada pelo uso de uma atmosfera de queima redutora na fase final de aquecimento, aproximadamente na faixa acima de 1000 °C (LIEBERMANN, 2008).

3.5 SINTERIZAÇÃO DA PORCELANA DE BAUXITA EM ATMOSFERA REDUTORA

Em geral, porcelanas de bauxita sinterizadas em baixas temperaturas contêm uma grande quantidade de poros pequenos e pequena quantidade de poros grandes (LIEBERMANN, 2008). Com a extensão do tempo de queima há um intenso crescimento no número de poros grandes. Sob atmosfera redutora um número maior de poros pequenos é observado, porém sua distribuição volumétrica é melhorada, sendo mais uniforme. Adicionalmente, a atmosfera redutora leva a um aumento na formação de íons Fe^{2+} , causando a redução da viscosidade da fase líquida, resultando em uma alta densificação da peça cerâmica. O efeito fundente dos íons Fe^{2+} na fase líquida, aplicada a porcelanas de bauxita, é maior do que na porcelana de alumina. Isso ocorre devido à maior quantidade de Fe_2O_3 presente em argilas ilíticas e pela quantidade de Fe_2O_3 presente na própria bauxita.

Em atmosfera redutora, o aumento da quantidade de Fe^{2+} na fase líquida possui efeito reativo pronunciado, agindo agressivamente sobre pequenas partículas de quartzo. Isso enfatiza o importante papel da fase líquida sobre o desenvolvimento das características microestruturais de interesse, bem como em se conseguir menores temperaturas de sinterização, possibilitando sinterizar porcelanas de bauxita em temperaturas em torno de 1150 °C (LIEBERMANN, 2008).

A sinterização em atmosfera redutora abre possibilidades ao aparecimento de novos compostos. O FeO proveniente do Fe_2O_3 reage com a sílica ácida, formando orto-faialita ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$). Por outro lado, a faialita apresenta um eutético a proximadamente 1170 °C com a sílica ácida e também com o FeO (wustita).

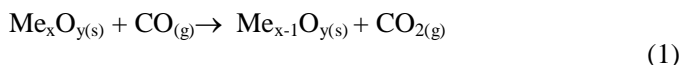
Também é importante a reação entre outros óxidos presentes para a formação do eutético. O FeO reage com TiO_2 proveniente da bauxita, formando ilmenita ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), explicando a intensa cor cinza da porcelana de bauxita sinterizada em atmosfera redutora (LIEBERMANN, 2008).

3.6 REDUÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO EM ATMOSFERA REDUTORA

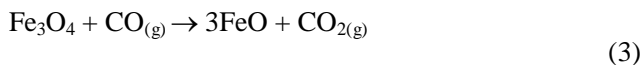
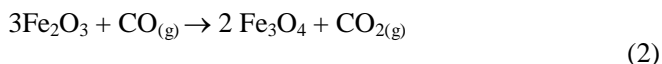
A reação de interesse se refere à redução de óxidos como o Fe_2O_3 presentes na composição da massa de porcelana, pelos gases redutores que formam a atmosfera do forno durante a sinterização.

O Fe_2O_3 se encontra incorporado à massa principalmente pela presença em matérias-primas como a bauxita. O óxido é reduzido durante o processo de sinterização pela difusão na peça a verde de gases redutores que constituem a atmosfera do forno. A característica redutora da atmosfera se deve ao aumento nas proporções das espécies químicas $\text{CO}_{(g)}$ e $\text{H}_{2(g)}$ no ambiente gasoso do forno em detrimento as espécies química $\text{O}_{2(g)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$ que diminuem, juntamente com as espécies químicas $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, e $\text{N}_{2(g)}$ que adicionalmente formam a mistura complexa de gases dentro do forno de sinterização. Esta atmosfera pode ser obtida, por exemplo, da combustão incompleta (pobre em oxigênio) do gás natural (BLOKH et al., 1981).

A reação de redução do óxido de ferro (hematita) pelo monóxido de carbono (CO_g) pode ser descrita genericamente como:



Especificamente para $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$, podem ocorrer as seguintes reações:



Para pressão de 1 atm e temperatura superiores a 800 °C e concentração de $\text{CO}_{(g)}$ em volume acima de 4%, sendo estes parâmetros melhores discutidos na seção sobre o experimento.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS E PREPARAÇÃO DE CORPOS-DE-PROVA

As formulações (Tabela 3) foram cedidas pela empresa Germer S.A. na forma de corpos cilíndricos extrudados. Estes corpos a verde foram cortados para adequar suas dimensões às do forno utilizado para sinterização.

Tabela 3: Composições dos corpos-de-prova de porcelana elétrica (% massa).

	C1	C2	C3
Argila	50	50	53
Feldspato	20	28	22
Nefelina	8		
Areia quartzosa	10	12	
Bauxita	12		5
Alumina A		5	12,5
Alumina B		5	
Alumina C			7,5

Para cada composição foram preparados três corpos-de-prova cilíndricos com diâmetro de 12 mm e altura de 10 mm.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.3.1 Análise química e mineralógica

Os dados de composição química das matérias-primas das massas C1 C2 e C3 dos corpos de prova fornecidos pela empresa Germer S.A, se encontram determinados no trabalho do colega Alan Bonetti (BONETTI, 2009), que utilizou as mesmas matérias-primas. Bonetti obteve as composições químicas utilizando análises de fluorescência de raio X (equipamento Phillips modelo PW 2400 XRF). O resultado da composição química das matérias-primas não plásticas e plásticas das massas C1, C2 e C3 são mostrados, respectivamente nas tabelas 4 e 5, em que a composição é dada em porcentagem de massa dos óxidos.

A maior quantidade de óxido de ferro se dá pela matéria-prima bauxita com 2,83% e nefelina com 1,99% (massa), onde a adição de bauxita e substituição do feldspato por nefelina se torna preferível por introduzir maiores quantidades de óxidos fundentes (Fe_2O_3) e de uma menor quantidade de sílica, como previsto, e preferível para aproveitar o efeito deste óxido na sinterização de porcelana em atmosfera redutora (tabela 4).

Tabela 4: Composição química das matérias-primas não plásticas presentes nas massas C1, C2 e C3. (Bonetti, 2009)

	NF	FD	BX	ALM	AQ
SiO ₂	56,22	65,90	7,11	1,14	92,10
Al ₂ O ₃	22,46	19,06	85,18	96,20	5,15
Na ₂ O	11,10	3,89	0,01	0,21	0,12
K ₂ O	1,99	0,06	2,83	0,74	0,19
MgO	0,01	0,01	0,01	0,5	0,13
Fe ₂ O ₃	1,99	0,06	2,83	0,74	0,19
CaO	0,52	0,26	0,49	0,30	0,19
P ₂ O ₅	0,03	0,46	0,27	0,00	0,01
MnO	0,21	0,01	0,03	0,00	0,03
TiO ₂	0,22	0,03	3,43	1,35	0,18
P.F.	1,93	0,49	0,49	0,00	1,60

NF (nefelina), FD (feldspato), BX (bauxita), ALM (alumina) e AQ (areia quartzosa). P.F. (perda ao fogo).

As argilas utilizadas foram identificadas como: argila 1 (A1), argila 2 (A2), argila 3 (A3), caulim 1 (K1), caulim 2 (K2), caulim 3 (K3) em que a composição química é mostrada na tabela 5. Algumas argilas e caulins adicionados a massa como a A2 com 73,08 % de sílica e a K3 com 65,66% de sílica proporcionam um aumento na composição de sílica na massa, o que é prejudicial com relação a resistência mecânica (DE NONI, 2009).

Tabela 5: Composição química das matérias-primas plásticas presentes nas massas C1, C2 e C3 em % de massa. (Bonetti, 2009).

	A1	A2	A3	K1	K2	K3
SiO ₂	48,83	73,08	62,87	46,86	47,65	65,66
Al ₂ O ₃	33,51	16,12	22,23	38,07	36,24	22,45
Na ₂ O	0,01	0,08	0,08	0,02	0,12	0,01
K ₂ O	1,08	1,15	2,95	1,05	1,38	2,15
MgO	0,10	0,12	0,91	0,01	0,01	0,15
Fe ₂ O ₃	1,86	1,45	2,07	0,41	1,39	1,06
CaO	0,21	0,17	0,17	0,17	0,41	0,16
P ₂ O ₅	0,08	0,04	0,12	0,21	0,01	0,06
MnO	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
TiO ₂	1,40	1,42	0,96	0,01	0,17	0,70
P.F.	12,91	6,36	7,64	13,71	12,58	7,59

A análise mineralógica qualitativa das matérias-primas da porcelana de bauxita foi obtida por difratometria de raio X utilizando-se equipamento Philips X'PERT (PW 3064), fonte de Cu (α), passo de 0,03° e tempo de 2,12s por passo e análise de fase por feixe divergente . Em seguida as fases cristalinas foram identificadas de acordo com os referenciais encontrados no JCPDS (Joint Committee for Diffraction Standards). A análise qualitativa das fases minerais presentes nas composições está indicado na Tabela 6.

Tabela 6: Composição qualitativa mineralógica das matérias-primas presentes na massa de porcelana de bauxita (C1).

Análise qualitativa (JCPDS)	Fases presentes			
	Corindo (10-0173)	Quartzo (46-1045)	Gibsita (03-0146)	Hematite (03- 0800)
	Albita (41-1480)	Titânia (01-078-0319)	Caulinita (02-0621)	Haloisita (29-1487)
	Ilita (06-0223)	Nefelina (19-1176)	Ortoclásio (22-0675)	Condrodite (33-0865)

4.4 OBTENÇÃO DA ATMOSFERA REDUTORA E DESCRIÇÃO DO FORNO DE SINTERIZAÇÃO

A Figura 6 mostra o esquema do equipamento desenvolvido para os experimentos de sinterização com seus respectivos componentes: forno mufla (Jung, modelo LF0913), manta térmica, tubo cerâmico de alumina, queimador, entrada ar/combustível do queimador, tubo de transporte dos gases do queimador ao forno tubular e tubo exaustor. Este equipamento foi instalado no LabCET - Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos, do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

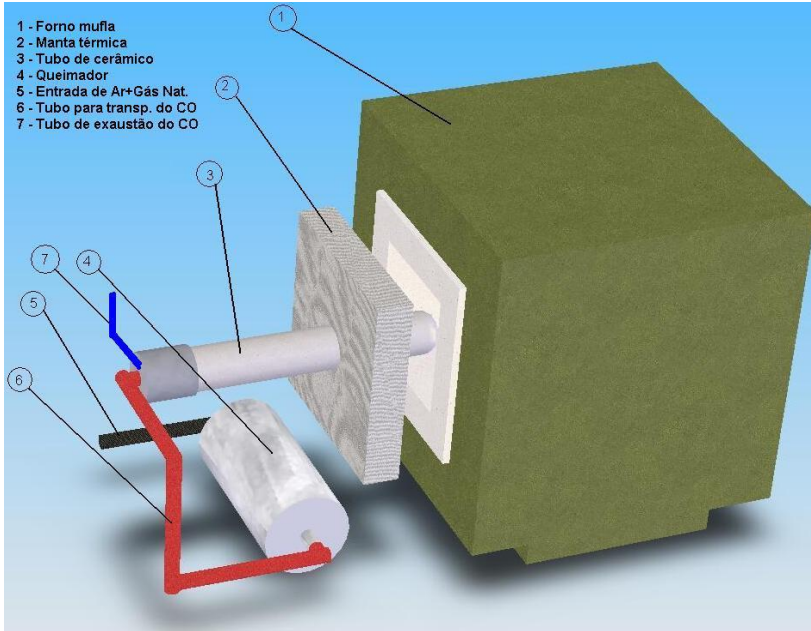


Figura 6: Desenho esquemático do forno de sinterização em atmosfera controlada.

O experimento foi composto por um forno elétrico para aquecimento do tubo de alumina onde três corpos de prova (peças cerâmicas) à verde foram dispostos para as experiências de sinterização (Figura 7). Um queimador a gás natural (considerando gás natural composto exclusivamente de metano) foi utilizado para a geração da atmosfera redutora contendo monóxido de carbono (CO) pela combustão incompleta do combustível. O CO é levado por dutos ao forno tubular de alumina para reagir com óxidos presentes na peça cerâmica a verde (massa de porcelana de bauxita).

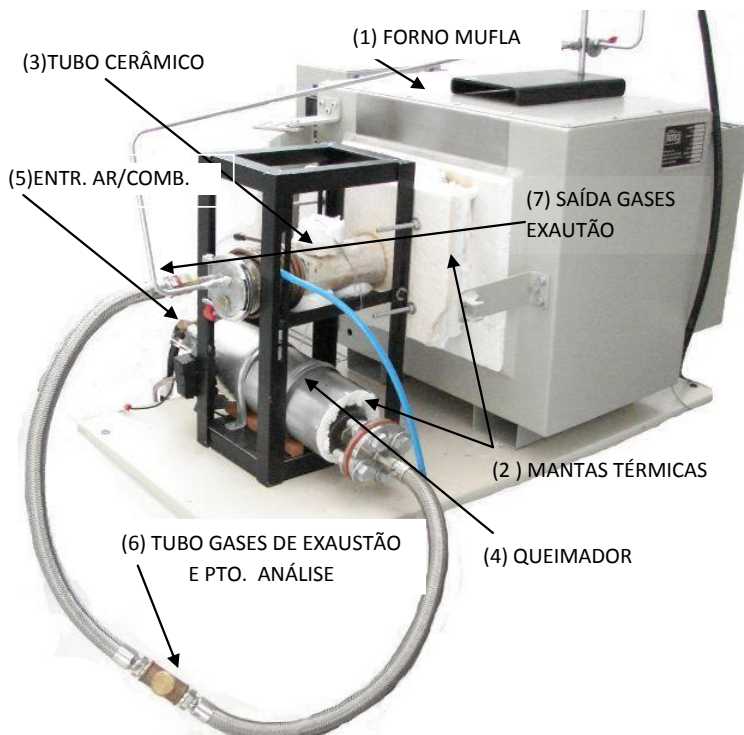


Figura 7: Fotografia do aparato experimental para sinterização em atmosfera controlada mostrando o forno de aquecimento e o queimador.

As principais dimensões e características dos componentes utilizados na bancada são:

1. Forno: comprimento, $L=69$ cm; altura, $H= 52$ cm; profundidade, $W=68$ cm, sendo a cavidade no interior do forno: $L=16$ cm, $H=16$ cm, $W=35$ cm, resistência de aquecimento: metal de liga kanthal, medição de temperatura por sistema RBC®JUNG, controle por CLP com controlador PID e acionamento por relê de estado sólido, potência $P = 12$ kW.
2. Tubo de alumina: diâmetro interno $D= 5,5 \pm 0,05$ cm, comprimento $L= 27,00 \pm 0,05$ cm.
3. Modelo controlador de temperatura N1100

A. Equipamento analisador de gases de exaustão utilizado:

Um analisador de gases (MOTORSCAN, 8020) com ponto de coleta de gases localizado na saída do queimador. Após os gases de exaustão deixar o queimador são encaminhados ao equipamento analisador de gases que foi utilizado para medir as concentrações em volume de gases $\text{CO}_{(g)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$. A partir da medição destes parâmetros dado pelo equipamento, controlam-se as vazões de ar e combustível na entrada do queimador para ajustar a atmosfera requerida para o forno. Os gases após recircularem pelo forno deixam o mesmo para sofrerem combustão completa em um queimador de duto, afim de eliminar o CO residual para posteriormente serem eliminados ao exterior por exaustores.

- Equipamento MOTORSCAN (MASTER ENGINEERING, ITÁLIA);
- Modelo 8020;
- Faixa de medição:
- CO , 0 – 14 % vol.: resolução 0,01 % vol.,
- CO_2 , 0-18 %: resolução 0,01 % vol.,
- $Lambda$ (λ) = $1/\varphi$ = β , computação numérica, 0,000 – 1,500, calibração automática
- Precisão na determinação leitura de CO e CO_2 , erro de até 5% para operação em condições próximas a ambientes (1 atm e 25 °C).

B. Medidores de vazão utilizados para o queimador:

Pela necessidade em obter uma boa precisão em medidas de vazão mássica relacionadas ao processo, como neste caso relacionados a reações químicas envolvidas na combustão, foram utilizados medidores eletrônicos para tomadas de vazão mássica. Estes medidores de vazões operam por efeito térmico e possuem menores dependências com a densidade, pressão e viscosidade fluidodinâmica. O princípio de

medição esta baseado no sistema formado por duas bobinas que circundam um tubo no qual o gás esta fluindo, estas bobinas possuem as funções de aquecer o gás e detectar variações temperatura na parede do tubo. O gás em contato com a parede do tubo ao atravessar a região do primeiro sensor de temperatura faz a temperatura no sensor diminuir, este calor é transferido ao gás e carregado consigo ao longo do tubo e por isso ao passar pelo segundo sensor provoca uma diminuição menor na temperatura do sensor. A diferença de temperatura lida entre os dois sensores é diretamente proporcional a vazão de massa de gás que esta atravessando o tubo por unidade de tempo, possibilitando medidas de fluxo com alta precisão e reprodutibilidade para faixa de temperaturas estabelecidas pelo equipamento. O equipamento apresenta um mostrador digital onde são lidos os valores de vazão volumétrica. Este valores de vazão volumétrica são padronizadas para o gás de referência nitrogênio na temperatura ambiente e pressão de 1 atm, dada em L/min. Se tratando de outro gás um fator de correção é multiplicado pela vazão volumétrica lida no medidor e convertida para vazão do gás que está passando pelo medidor naquele instante. Para o gás natural o valor do fator de correção é de 0,7 (dado pelo equipamento). Este modelo de medidor é também utilizado para indicar a vazão de ar que esta sendo alimentada no queimador. Para o ar o fator de correção fica próximo a 1, assumindo que a vazão de ar na entrada do queimador seja igual a vazão lida diretamente do equipamento.

- Foi utilizado para medir e controlar as vazões dos gases reagentes na entrada do queimador (ar e gás natural), 2 medidores de fluxo mássico da marca (OMEGA), modelo FMA 5520.
- Gás de referência N₂ (nitrogênio).
- Intervalo de medição = 0 – 20 L/min
- Calibração realizada nas condições padrões de 1 atm e temperatura ambiente de 25°C.
- Precisão = 1,5 % para faixa de temperatura de 0°C-50°C

4.5 CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO

Os corpos-de-prova foram sinterizados a 1050°C, 1150°C e 1250°C. A taxa de aquecimento a partir da temperatura ambiente foi de 10°C/min, mantendo-se na temperatura máxima por uma hora. Para cada

combinação de tratamento térmico (temperatura, atmosfera, composição), foram realizadas 3 réplicas por tratamento, de acordo com a ordem apresentada na Tabela 7 totalizando 54 ensaios.

Tabela 7: Ensaios de sinterização em atmosferas oxidante e redutora.

Temperatura (°C)	Composição	Atmosfera	Ordem
1150	C1	Oxidante	1
		Redutora	2
	C2	Oxidante	3
		Redutora	4
	C3	Oxidante	5
		Redutora	6
1250	C1	Oxidante	7
		Redutora	8
	C2	Oxidante	9
		Redutora	10
	C3	Oxidante	11
		Redutora	12
1050	C1	Oxidante	13
		Redutora	14
	C2	Oxidante	15
		Redutora	16
	C3	Oxidante	17
		Redutora	18

Para sinterização das peças cerâmicas em atmosfera oxidante, foi utilizada uma vazão de ar de 15,0 litros por minuto e de combustível uma vazão de 1,67 litros por minuto. O volume de gás oxigênio (O₂) medido no analisador foi de 5,0 % volume de O. Dada por uma combustão com razão de equivalência de $\phi = 1,40$. Os cálculos referentes à composição da atmosfera redutora serão apresentados no capítulo Resultados e Discussão.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SINTERIZADOS

Foram medidas as seguintes propriedades:

- densidade aparente pelo método de imersão de Arquimedes;
- resistência mecânica avaliada por ensaio de compressão uniaxial em máquina universal de ensaios.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CÁLCULO TERMODINÂMICO DAS REAÇÕES DE ÓXIDOS DE FERRO

Com o auxílio de cálculos termodinâmicos prévios pode se obter uma aproximação da concentração do gases requerida para a atmosfera do forno sinterização, em que as reações de interesses devem ocorrer no sentido da redução do óxido. Este parâmetros gás-temperatura (composição necessária dos gases na atmosfera do forno para as temperaturas de 800 à 1400°C para que as reações de interesse ocorram) são determinados através do estudo termodinâmico das características das reações de oxidação-redução dos óxidos presentes (BLOKH et al., 1981).

Considerando reações de formações dos óxidos no seu equilíbrio a análise termodinâmica possibilita prever se reações de interesse vão se realizar de forma espontânea na direção esperada a uma dada temperatura, em que este processo se realiza favoravelmente a uma diminuição da energia livre de Gibbs.do processo Assim, para que o gás CO consiga reduzir um óxido metálico a reação de oxidação do CO deve possuir uma energia livre de Gibbs mais negativa que a reação de oxidação deste mesmo óxido metálico.

O parâmetro necessário de temperatura-gás (grau de redução da reação) é calculado especificamente pelo estudo termodinâmico da redução dos óxidos de ferro pelo $CO_{(g)}$ e está relacionado com a composição em volume dos gases CO , CO_2 , H_2 , H_2O da atmosfera gasosa do forno necessária para ocorrer as reações de redução do óxido de ferro durante a queima da porcelana (entre 800 à 1400°C). Na atmosfera do forno também estão presentes traços de espécies químicas como CH_4 e N_2 . A interação dos componentes da peça com a atmosfera do forno pode ser avaliada pelo conceito de “grau de redução” do

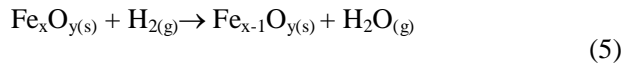
sistema. O grau de redução (α) pode ser relacionado ao coeficiente de consumo de ar (β) durante a combustão e o tipo de combustível utilizado, que neste caso pode ser calculado durante a combustão do gás natural (aqui representado como gás metano).

Quando há interação entre os óxidos presentes no corpo à verde e o sistema gasoso CO- CO₂- H₂-H₂O, o coeficiente de consumo de ar é determinado através da equação (4).

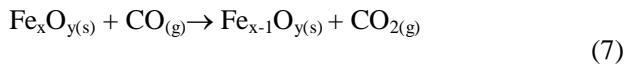
$$\alpha = \frac{(\gamma(1 + K2))/((1 + K2)) * K1 + 2K2 + 1}{(1 + K2)(\gamma + 2)} \quad (4)$$

onde γ é o fator referente ao tipo de combustível, que para o gás natural (considerado formado exclusivamente de metano), $\gamma = 2$;

e K1 e K2 são as respectivas constantes de equilíbrio para as reações:



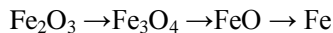
$$K1 = \frac{a_{\text{Fe}(x)O(y-1)(s)} * p_{\text{H}_2\text{O}(g)}}{a_{\text{Fe}_x\text{O}_y(s)} * p_{\text{H}_2(g)}} \quad (6)$$



$$K2 = \frac{a_{\text{Fe}(x)O(y-1)(s)} * p_{\text{CO}_2(g)}}{a_{\text{Fe}_x\text{O}_y(s)} * p_{\text{CO}(g)}} \quad (8)$$

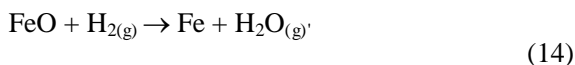
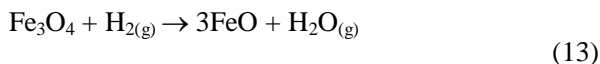
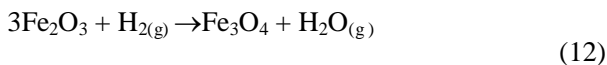
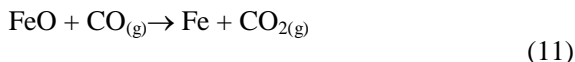
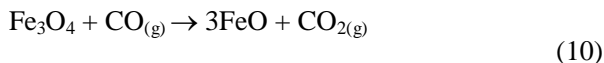
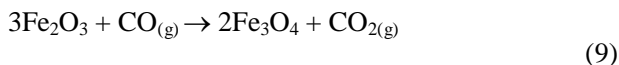
sendo a atividade e p a pressão parcial da espécie gasosa.

Segundo a termodinâmica as reações devem ocorrer na seqüência:



Calculando os valores de α entre 800-1400^oC para as reações acima, pode-se determinar as condições necessárias na atmosfera para as reações oxidação-redução ocorrerem. Assim é termodinamicamente viável a redução da magnetita (Fe₃O₄) para (FeO) em temperaturas abaixo de 800^oC, se a combustão do metano (ou gás natural) fornecer uma atmosfera do forno com um coeficiente de consumo de ar (β) menor de 0,7. Este coeficiente (β) está relacionado com o consumo de ar durante

a combustão do metano. Os cálculos das constantes de equilíbrio são para as reações que se seguem abaixo:



$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K \quad (15)$$

onde ΔG^0 é a energia livre padrão de Gibbs e K é a constante de equilíbrio das respectivas reações (9 a 14).

Através dos cálculos termodinâmicos são obtidas as constantes de equilíbrio das reações acima, estas constantes de equilíbrio podem ser obtidas de ferramentas computacionais como o software CHEMEQ ou ainda obtidas diretamente por inspeção no gráfico de energia livre de Gibbs (Figura 8). De posse das constantes de equilíbrio se obtém a relação do parâmetro gás-temperatura (α) fornecido para uma dada temperatura e para cada reação de redução específica, como mostrada na Figura 9.

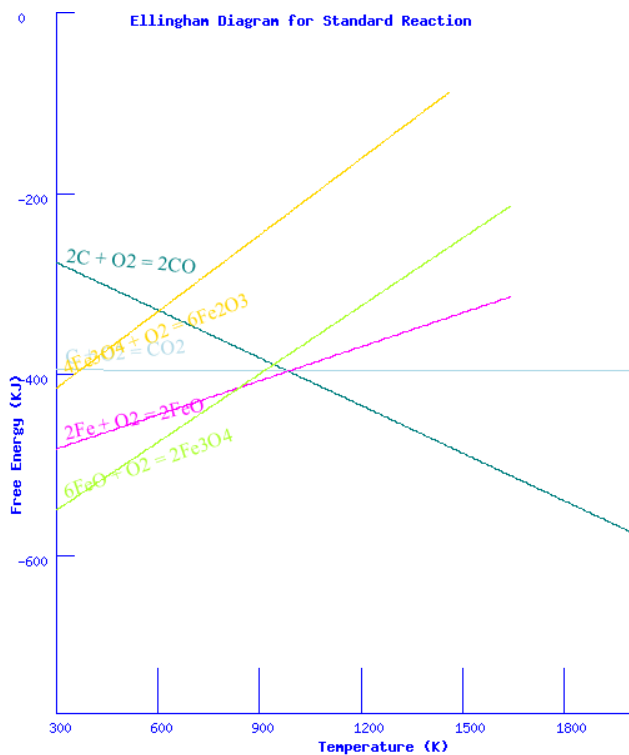


Figura 8: ΔG^0 em função da temperatura para a formação de óxidos.

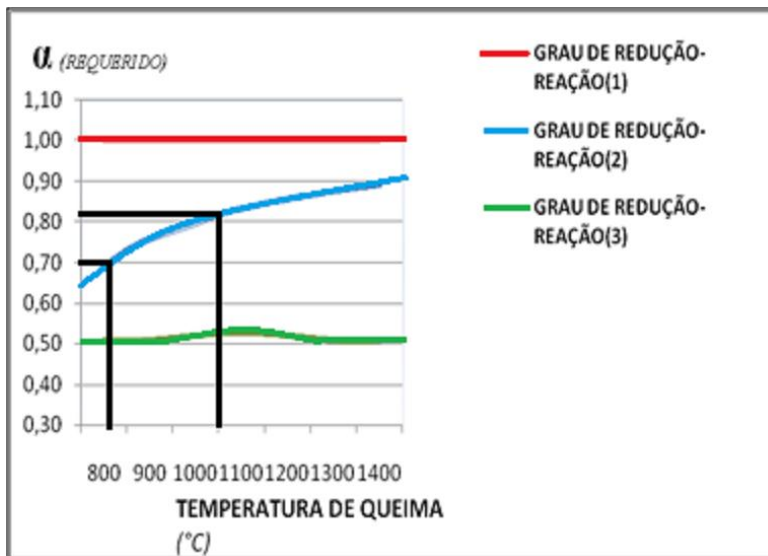


Figura 9: Variação do índice de redução α requerido para as reações de redução: (1) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$; (2) $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$; (3) $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ (BONDARENKO; BLOKH, 1979).

Desta forma as condições de redução na faixa de temperatura de 800°C à 1400°C indicadas para reações nas equações 9,10,11 seguem mostradas pela figura 10, que mostra a relação necessárias entre as pressões parciais dos gases CO e CO₂ para as reações de redução acontecerem. Em que a redução da hematita (Fe₂O₃) para magnetita (Fe₃O₄) é possível para temperaturas inferiores a 800°C, até mesmo para valores onde a relação $(p_{\text{CO}})/[(p_{\text{CO}_2}) + (p_{\text{CO}})]$ se aproxima de zero. Porém, a formação da wustita (FeO) (equação 10), não se realizará em temperaturas inferiores a 600°C (Figura 10).

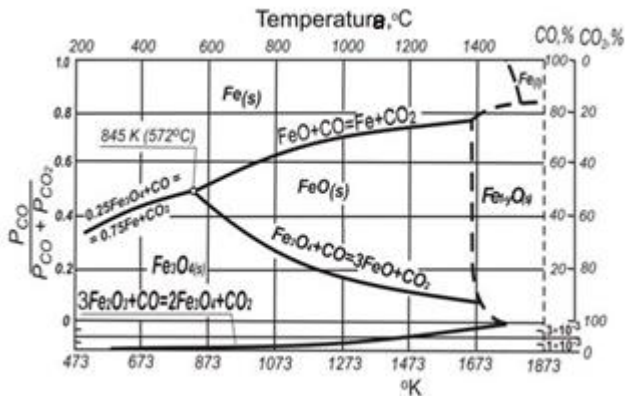


Figura 10: Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-C-O em função das pressões parciais de CO/CO₂ (PENA, 1994).

A formação do óxido ferroso ou Wustita (FeO) em alta temperatura como para a temperatura de 1400 °C pode ser fornecida atmosfera com valores de β próximos a unidade.

5.2 COMBUSTÃO DO GÁS NATURAL E GERAÇÃO DE ATMOSFERA REDUTORA

O estudo das reações de combustão foram realizados através de cálculos estequiométricos das reações envolvidas, com as seguintes hipóteses:

- Considerando gás natural utilizado constituído exclusivamente por metano;
- Pressão dos gases na entrada do queimador é considerada $p = 1$ atm;
- Temperatura dos gases na entrada do queimador é assumida igual a temperatura padrão de referência em combustão ($T = 298$ K);
- A chama no queimador é assumida adiabática e com pressão constante;
- Não há acúmulo de massa dentro do queimador.

. Para a combustão do metano os produtos da combustão são formados por CO₂, H₂O, N₂, O₂, CO. O ar atmosférico é o oxidante mais comum em processos de combustão. A Tabela 5 apresenta a composição

do ar seco padrão. Normalmente, usa-se a composição aproximada que em termos de volume é 21% de O_2 e 79% de N_2 . Em termos de número de moles, tem-se 3,76 moles de N_2 para cada mol de O_2 .

Tabela 8: Composição do ar seco padrão

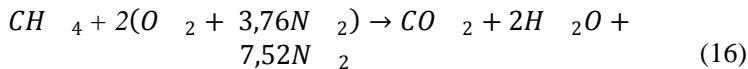
Composição	Massa atômica (g/mol)	Fração molar
N_2	28,016	0,78084
O_2	32,000	0,20946
CO_2	44,010	0,00033
Ar	39,944	0,00934
Ne	20,183	0,00002
He	4,003	0,00001

Fonte: (ANDRADE, 2007).

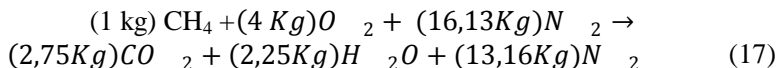
O cálculo estequiométrico permite quantificar a proporção de oxidante em relação ao combustível a ser queimado. É feito através do balanço dos átomos presentes na equação 16.

A combustão do gás natural é representada pela reação de combustão do metano com ar atmosférico. Os gases de exaustão formam a atmosfera do forno de sinterização, e pode possuir caráter oxidante ou redutor frente às reações envolvidas da atmosfera do forno com a peça a verde de porcelana.

A reação global para a combustão completa para produtos saturados de combustão, estequiométrica, de CH_4 com ar pode ser representada como:



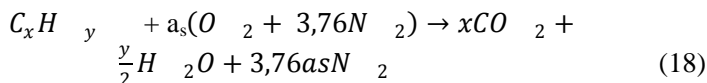
A partir da massa molar de reagentes e produtos, esta reação pode ser representada em base mássica para a combustão de 1kg de CH₄ por



Portanto, para uma combustão estequiométrica de 1 kg de CH₄ precisa-se de 4 kg de O₂, ou 17,16 kg de ar.

5.3 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE AR ESTEQUIOMÉTRICO

A reação global para a combustão para produtos saturados de um hidrocarboneto qualquer em mistura estequiométrica com ar seco padrão pode ser escrita genericamente como



Obtém-se o coeficiente estequiométrico do balanço atômico como

$$a_s = x + y/4 \quad (19)$$

A combustão com excesso de ar, ou seja, pobre em combustível, resulta em sobra de O₂ não reagido junto com os produtos. Por outro lado, a reação com falta de ar, ou seja, rica em combustível, resulta em CO e H₂ nos produtos de combustão, além de outros hidrocarbonetos em menor proporção, como será mostrado na próxima seção. A proporção entre oxidante e combustível pode ser expressa de diversas formas. Todas são baseadas na comparação do ar real utilizado durante a combustão com o ar que seria necessário para a reação estequiométrica. As principais formas são:

- Define-se a razão combustível-ar como:

$$f = \left(\frac{m C_x H_y}{m_{ar}} \right) = \frac{1 * M C_x H_y}{a(M O_2 + 3,76 M N_2)} \quad (20)$$

onde $M C_x H_y$, $M O_2$, $M N_2$ são as respectivas massas molares e x e y são os respectivos coeficientes estequiométricos dos elementos.

- Define-se razão de equivalência como:

$$\varphi = \frac{f}{f_s} = \frac{a}{a_s} \quad (21)$$

Assim, se $\varphi = 1$ tem-se uma mistura estequiométrica; se $\varphi < 1$ tem-se uma mistura pobre; e se $\varphi > 1$ tem-se uma mistura rica.

É costumeiro definir-se parâmetros que são utilizados para avaliar o processo de combustão e como estes parâmetros se correlacionam são dados pelas expressões 23,24 e 25 abaixo. A porcentagem do ar estequiométrico está relacionada com o inverso da razão de equivalência dado por:

$$\lambda = \frac{100 \%}{\varphi} \quad (23)$$

Que corresponde a porcentagem do ar usado em relação ao ar estequiométrico, para obter o ar usado basta multiplicar o ar estequiométrico por λ e dividir por 100.

Porcentagem de excesso de ar esta relacionado com a diferença entre o ar real utilizado em relação ao ar estequiométrico:

$$[\text{excesso de ar}] = (a - a_s) \cdot (M O_2 + 3,76 M N_2) \quad (24)$$

A porcentagem de excesso de ar também pode ser relacionada com a razão de equivalência:

$$\% \text{ de excesso de ar} = \left(\frac{1 - \varphi}{\varphi} \right) 100 \quad (25)$$

Sendo que para valores de $\varphi > 1$ a atmosfera formada no forno começará a apresentar um caráter redutor, onde a pressão parcial do oxigênio tende a diminuir drasticamente para valores próximos a zero e valores de pressão parcial do monóxido de carbono na atmosfera tendem a aumentar em relação a pressão parcial do dióxido de carbono. Assim defini-se um parâmetro que está relacionado a característica da atmosfera e está definido como coeficiente de ar (β) e que se relaciona com parâmetro φ através da equação 22 que é:

$$\beta = \frac{1}{\varphi} \quad (22)$$

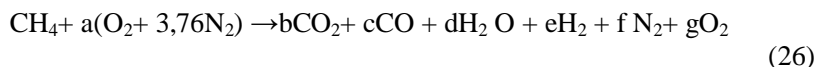
O valor de β caracteriza a atmosfera do forno gerada pelos gases de exaustão, ela define uma relação entre a proporção dos gases oxidantes (H_2O e CO_2) e dos gases redutores (CO e H_2) que formam a atmosfera gasosa no forno em contato com a peça cerâmica durante a sinterização. Valores de β para combustão do gás natural estão listados na tabela 9. O valor do coeficiente de consumo de ar β é um parâmetro avaliado para ser comparado com o grau de redução do sistema (α) requerido para as reações de redução do óxido de ferro. Sendo que para a redução do óxido acontecer $\beta < \alpha$ para uma dada temperatura. O controle da atmosfera pode ser realizada basicamente da seguinte forma:

1. Para a dada reação de redução do óxido de ferro teremos um valor específico para α (requerido), então se manipula os parâmetros de queima como relação ar/ combustível alimentado no queimador para que se forneça a atmosfera desejada onde o valor de $\beta < \alpha$ (requerido).
2. A relação entre ar e combustível na entrada do queimador pode ser relacionada a uma expressão para a atmosfera do forno expressa pelo parâmetro β ;

3. Ou seja se $\beta < \alpha$ acontece a redução, se $\beta > \alpha$ então ocorre reação de oxidação;

5.4 BALANÇO MOLAR GENÉRICO PARA COMBUSTÃO DO METANO.

Considera-se que os produtos de combustão de metano com ar, a 1 atm, seja uma mistura de CO_2 , CO , H_2O , H_2 , N_2 e O_2 . A combustão pode ser representada pela reação global:



Se for estabelecido o excesso ou a falta de ar nos reagentes através do coeficiente a , são obtidas 4 equações e 6 incógnitas. As outras duas equações vêm do equilíbrio químico:



A solução desse sistema de equações possibilita a construção da Tabela 9.

Tabela 9: Concentrações dos componentes dos produtos no equilíbrio para a combustão de metano com o ar.

β	[CO ₂] %	[CO]%	[H ₂ O] %	[H ₂] %	[N ₂] %	[O ₂] %
0,75	5,03	6,55	18,16	5,03	65,28	0,00
0,80	5,74	5,33	18,66	3,53	66,73	0,00
0,85	6,56	4,09	18,98	2,31	68,05	0,01
0,90	7,43	2,81	19,10	1,36	69,26	0,04
0,95	8,18	1,66	18,96	0,71	70,28	0,20
1,00	8,52	0,92	18,52	0,37	71,02	0,65
1,10	8,39	0,31	17,27	0,12	71,95	1,96
1,20	7,93	0,11	16,64	0,05	72,58	3,29
1,50	6,54	0,01	13,09	0,00	73,82	6,55
1,60	6,16	0,00	12,32	0,00	74,12	7,39

Na figura 11, se encontra a simulação dos produtos esperados da combustão do metano e suas composições para outro parâmetro de combustão designado como φ . Porém o φ é tradicionalmente utilizado para combustão comumente utilizada na indústria cerâmica, com excesso de ar. Para diferenciar a combustão com atmosfera controlada definiu-se um parâmetro específico, assim definido como parâmetro de consumo de ar β (*beta*) e é dado equação (22) como sendo o valor inverso de φ .

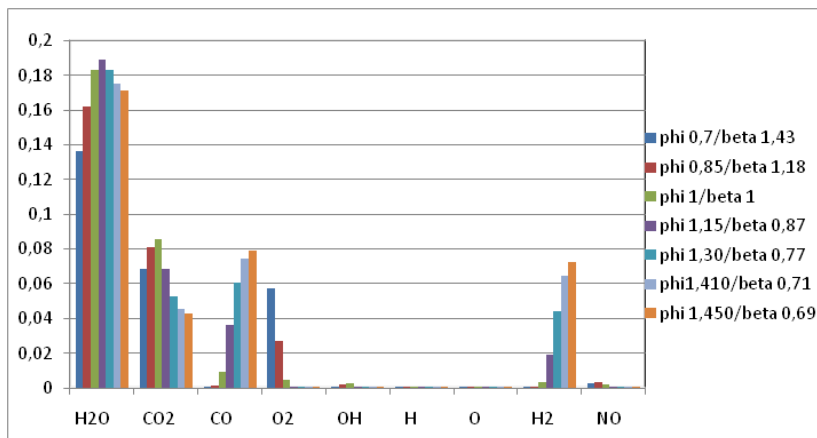


Figura 11:Fração molar dos produtos de combustão para diferentes valores de ϕ (phi) e seus correspondentes valores do parâmetro β (beta) para combustão de gás natural.

Fonte: Simulação computacional do autor utilizando o software GASEQ versão 0.79.

Foi realizada a medição da composição em porcentagem de volume, em base seca, em um analisador de gases disposto em anexo a saída, dos gases de exaustão que deixam o queimador. Este equipamento será descrito em detalhes mais abaixo. Os dados calculados na tabela 6, são comparados com os dados de composição dos gases lidos pelo equipamento, adotando a mesma relação ar/combustível no queimador.

Houve concordância entre os dados obtidos na tabela 9 e os determinados pela leitura dos gases de exaustão no equipamento. O ajuste no caráter oxidante/reductor da atmosfera com o corpo a verde na sinterização se faz com ajustes nas vazões de entrada de ar e combustível no queimador.

Para a geração da atmosfera redutora nos experimentos, os dados de entrada no queimador proporcionou uma relação combustível/ar = 0,1480 no queimador, com vazão de ar = 11,3 % volume/minuto, e vazão de combustível = 1,67 % volume/minuto. Esta relação fornece uma atmosfera teórica redutora contendo uma composição de 6,55 % volume CO, como apresentado na Tabela 9.

Experimentalmente foram encontrados para os gases de exaustão os seguintes valores de concentração CO de 6,00% volume e de concentração de CO₂= 5,00% volume

- Entrada de gás natural = 1,67 litros/minuto;
- Entrada de ar = 11,3 litros /minuto;
- Considerando como base de cálculo 1 minuto de funcionamento do queimador e assumindo o gás natural composto exclusivamente por metano, têm-se os valores de:
- Por minuto o queimador é alimentado com um volume de gás natural = 1,67 litros;
- O volume ar alimentado no queimador por minuto = 11,3 litros;

A medição no analisador de gases fornece :

- CO = 6,00% vol. ou mol (base seca)
- CO₂= 5,00% vol. ou mol (base seca)

Há uma diferença entre a leitura real no equipamento em linha para valor de composição de CO. Para a composição de CO₂ a diferença lida no equipamento para o calculado foi de 0,03% (em volume). A aplicação desta técnica permite obter a composição dos gases que deixam o queimador apenas por simples ajustes de entrada de gases na alimentação do queimador, como vazão volumétrica do combustível e ar na mistura reacional.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

5.5.1 Propriedades Pós-queima

Na Tabela 10 estão apresentados todos os resultados de densidade aparente e resistência mecânica que foi medida para os corpos-de-prova tratados termicamente em atmosfera oxidante e redutora.

Para o patamar de temperatura de 1050°C, a massa C1 (que possui quartzo substituído por bauxita) obteve valor de densidade aparente maior quando sinterizada em atmosfera redutora (2,25 g/cm³) comparada com a mesma quando sinterizada em atmosfera oxidante (1,68 g/cm³). Essa relação também se aplica aos valores de resistência mecânica encontrados para esta temperatura de sinterização. Esse comportamento também se verifica para as massas C2 e C3 na mesma temperatura de queima (1150 °C) para os valores de resistência mecânica e densidade, embora com valores comparativamente menores e com maior dispersão relativa.

Tabela 10: Propriedades dos corpos sinterizados em atmosferas oxidante e redutora.

Temperatura (°C)	Composição	Atmosfera	Densidade aparente (g/cm ³)	Resistência mecânica (MPa)
1050	C1	Oxidante	1,68 ± 0,01	17 ± 2
		Redutora	2,25 ± 0,01	114 ± 19
	C2	Oxidante	1,50 ± 0,03	12 ± 2
		Redutora	1,76 ± 0,02	44 ± 8
	C3	Oxidante	1,76 ± 0,02	16 ± 9
		Redutora	1,98 ± 0,04	67 ± 8
1150	C1	Oxidante	1,70 ± 0,50	38 ± 14
		Redutora	2,23 ± 0,01	135 ± 54
	C2	Oxidante	1,50 ± 0,03	42 ± 3
		Redutora	2,10 ± 0,05	45 ± 34
	C3	Oxidante	1,82 ± 0,01	140 ± 8
		Redutora	1,940 ± 0,02	206 ± 17
1250	C1	Oxidante	1,910 ± 0,01	64 ± 5
		Redutora	2,41 ± 0,02	191 ± 51
	C2	Oxidante	1,74 ± 0,01	40 ± 17
		Redutora	2,38 ± 0,03	158 ± 26
	C3	Oxidante	2,0 ± 0,02	140 ± 16
		Redutora	2,63 ± 0,03	183 ± 91

Já para temperatura de sinterização de 1150 °C também se verifica o efeito da atmosfera redutora sobre a sinterização pelo aumento da resistência mecânica da massa em comparação com a atmosfera oxidante para todas as massas. Para a composição C1 apenas mudando a atmosfera de oxidante para redutora, houve um aumento de resistência de 38 para 135 MPa, refletindo também os maiores valores de densidade (de 1,73 para 2,23 g/cm³). A massa C2, apesar de não ter apresentado aumento significativo na resistência (de 42 para 45 MPa, porém com uma maior dispersão), teve valores crescentes de densidade em condições redutoras (de 1,51 para 2,10 g/cm³). A massa C3, tal como a C1, apresentou grandes ganhos tanto em densidade quanto em resistência, quando sinterizada em atmosfera redutora.

Por fim na temperatura de 1250 °C, repete-se a tendência de maiores valores de densidade e resistência para todas as composições sinterizadas em condições redutoras. A maior resistência mecânica é alcançada para a massa C1 sinterizada em atmosfera redutora (191 MPa) em comparação ao valor para esta mesma massa sinterizada em atmosfera oxidante (64 MPa). Também para a composição C2 há um grande ganho relativo de resistência (de 40 para 158 MPa). A massa C3 não apresentou aumento tão significativo: de 140 para 183 MPa quando da troca de atmosfera (de oxidante para redutora). Os valores de densidade aparente seguem a mesma tendência em todos os casos para essa temperatura.

As maiores resistências mecânicas alcançadas especialmente pela massa C1 em atmosfera redutora em comparação a mesma massa sinterizada em atmosfera oxidante, sugere que a adição de bauxita e sua substituição ao quartzo é válida. Possivelmente estes benefícios se devem a ativação da densificação por sinterização com formação de fase líquida com características benéficas em relação à microestrutura, e por consequência ao aumento de resistência mecânica, conforme relatado na literatura (LIEBERMANN, 2008).

A maior resistência encontrada foi de 206 MPa para massas tipo C3 sinterizadas em temperatura de 1150 °C atmosfera redutora, maior que a apresentada pela mesma massa a uma temperatura superior (1250 °C) que foi de 183 MPa. Assim, pode-se definir uma temperatura adequada de sinterização visando maior resistência mecânica, considerando os menores custos associados a esse tratamento térmico.

Estes dados de resistências mecânicas estão agrupados na figura 12, em que as resistências se mostraram maiores a medida que a temperatura aumenta e se altera a atmosfera de sinterização de oxidante para redutora.

Para densidade também se verifica o mesmo comportamento da resistência mecânica em que os valores de densidade se mostram maiores quando a temperatura aumenta e a atmosfera de sinterização passa de oxidante para redutora, mostrados na figura 13.

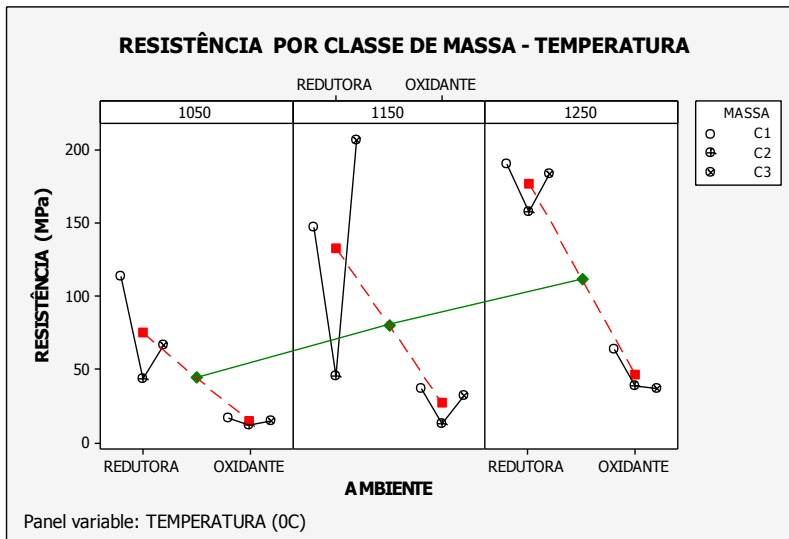


Figura 12: Médias agrupadas de resistência mecânica com relação à classe de massa, ambiente de sinterização e temperatura.

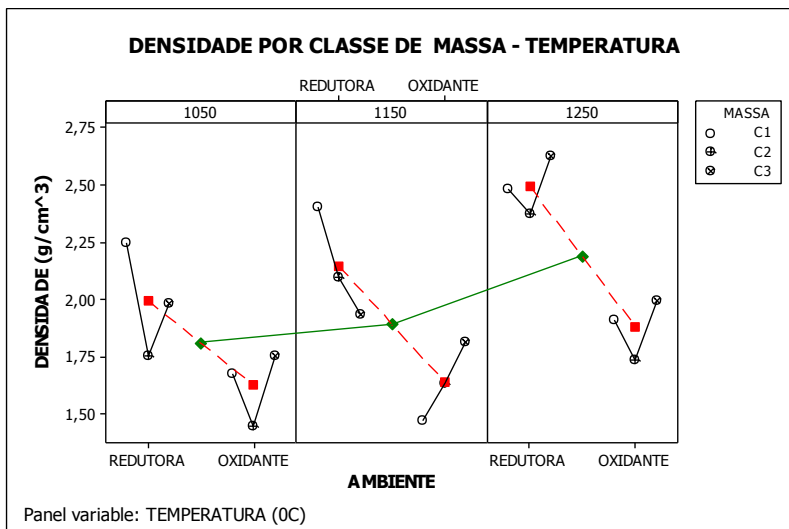


Figura 13: Médias agrupadas de densidade com relação a classe de massa, ambiente de sinterização e temperatura.

5.5.2 Análise Estatística dos Resultados

5.5.2.1 Resistência mecânica

As medidas de resistência a compressão axial foram comparadas utilizando a análise de variância ANOVA do MINITAB 16 para as três grupos (classes) de massas (C1, C2, C3) em dois ambientes (atmosfera redutora e oxidante) e para tratamento em três temperaturas (1050 °C, de 1150 °C, de 1250 °C). Assumindo como hipótese H₀ a equivalência das médias dentro e fora dos grupos para resistência à compressão, e H₁ existe pelo menos 1 média diferente das demais, assumindo o índice de significância do teste de 5% ($\alpha = 0,05$) para os parâmetros (fatores) analisados.

5.5.2.1.1 Massa classe C1

A análise ANOVA para a massa C1 apontou um efeito significativo do fator temperatura sobre a resposta resistência mecânica ($P = 0,018 > 0,05$) e também um efeito muito significativo do ambiente de sinterização (redutora e oxidante) sobre a resposta resistência mecânica com $P = 0 > 0$ mostrado pela Tabela 8. Excluindo a hipótese H₀ de igualdade entre as médias de resistências mecânicas, possibilitando comparações entre as estimativas para as médias relacionadas a massa C1 para os fatores analisados. Apesar de a interação entre temperatura e atmosfera apontar um efeito significativo com $P = 0,725$ isto não tem justificativa efetiva do ponto de vista estatístico, não sendo conclusivo e merecendo uma análise mais detalhada de variância e dos resíduos.

Admitido o efeito aditivo da temperatura sobre a resistência, em que o valor inferior de 1050 °C foi assumido para a temperatura e nível superior de 1250 °C. Porém este comportamento não se verifica para o fator atmosfera, somente pelo fato do valor assumido como inferior para a atmosfera foi de 1 para oxidante e valor superior de 2 para redutora. Deste modo obtendo um efeito contrário ao comportamento aditivo da temperatura e não se pode afirmar que exista interação entre esses dois fatores apenas referente ao valor P apresentado pela interação entre temperatura e atmosfera de sinterização. O fato de atribuir valor (1) para redutora se tratando de variáveis categóricas foi apenas para diferenciar as duas situações quanto aos tratamentos realizados, servindo apenas com finalidade de cálculos como indexadores.

Tabela 11: Análise estatística dos resultados de resistência a compressão dos corpos de provas da massa C1 submetidos à temperatura de 1050 °C, de 1150 °C, de 1250 °C em atmosfera oxidante e redutora.

Two-way ANOVA: RESISTÊNCIA MECÂNICA versus TEMPERATURA; ATMOSFERA					
Source	DF	SS	MS	F	P
TEMPERATURA	2	11528,8	5764,4	5,67	0,018
ATMOSFERA	1	55967,4	55967,4	55,05	0,000
Interaction	2	673,7	336,8	0,33	0,724
Error	12	12200,0	1016,7		
Total	17	80369,9			

S = 31,89 R-Sq = 84,82% R-Sq(adj) = 78,50%

		Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev			
TEMPERATURA	Mean	-----+-----+-----+-----+--			
1050	65,675	(-----*-----)			
1150	92,481	(-----*-----)			
1250	127,486	(-----*-----)			
		-----+-----+-----+-----+--			
		60	90	120	150

		Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev			
ATMOSFERA	Mean	-----+-----+-----+-----+--			
1	150,975	(-----*-----)			
2	39,453	(-----*-----)			
		-----+-----+-----+-----+--			
		40	80	120	160

Pela figura 14 abaixo, as médias estimadas das resistências mecânicas se mostraram maiores para sinterização em atmosfera redutora que em oxidante para todas as temperaturas avaliadas. Porém uma melhor precisão e menor variabilidade se verifica para a atmosfera oxidante principalmente à medida em que a temperatura aumenta para valores de 1150 °C a 1250 °C.

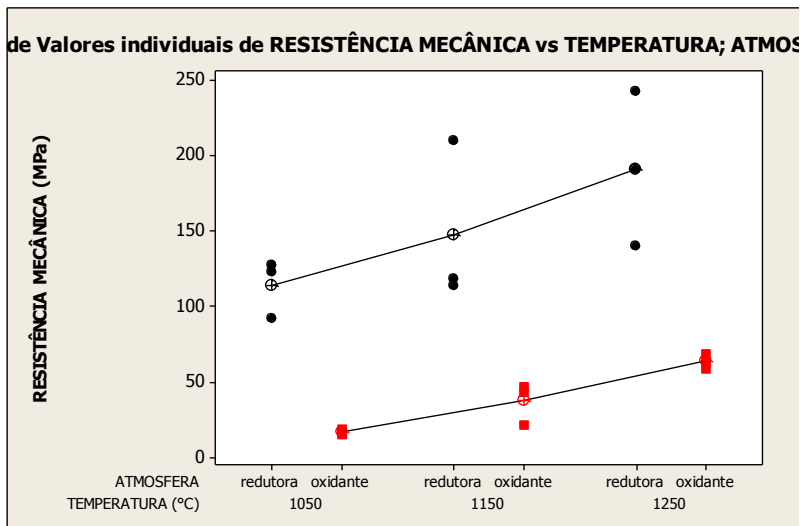


Figura 14: Resistência mecânica da porcelana C1 (contendo 12 % bauxita em massa) sinterizada em atmosfera oxidante (vermelho) e atmosfera redutora (preto) para as temperaturas de 1050 °C, 1150 °C e 1250 °C (média e dispersão).

Na figura 15 estão dispostos diversos gráficos para a massa C1 em que são mostrados as dispersões e os resíduos para a resposta resistência mecânica. Nestas observações o modelo de distribuição normal pode ser assumido. A variância se mantém de certa forma constante, porém uma maior variabilidade e imprecisão se verifica para as observações 1 a 9 correspondente a atmosfera redutora (figura 15). Estas imprecisões se devem a fatores não controláveis e a erros experimentais advindos do próprio processo de sinterização redutora quanto à reprodutibilidade das condições experimentais. Percebe-se que a atmosfera possui um forte efeito sobre a resposta resistência mecânica, porém alguns valores atípicos são observados em atmosfera redutora, provavelmente devido ao efeito de causas não controladas.

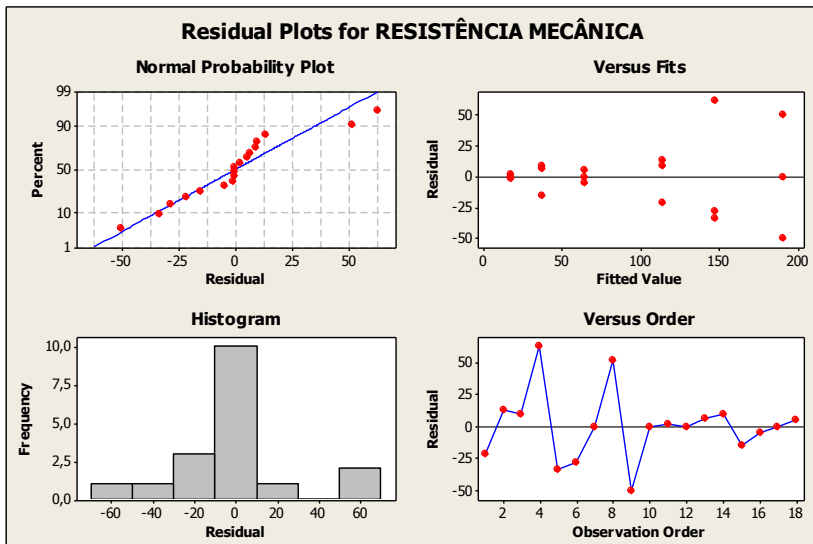


Figura 15: Disposição dos resíduos para valores resistência mecânica da porcelana C1 (contendo 12% bauxita em massa).

A distribuição dos resultados de resistência a compressão da massa C1 é observada na figura 16, onde a medida que os valores de resistência aumentam, também uma maior dispersão é observada, principalmente para valores de resistências superiores a 100 MPa. Estes dados deslocados podem estar sob influência de fontes que causam aumento da variância do sistema, como a presença de causas especiais que atuam tendenciosamente com os desvios dos erros (resíduos) no processo experimental ou até mesmo devido a imprecisões inerentes aos ensaios mecânicos de compressão. Uma solução seria aumentar o número de corpos de prova a serem ensaiados (número de réplicas).

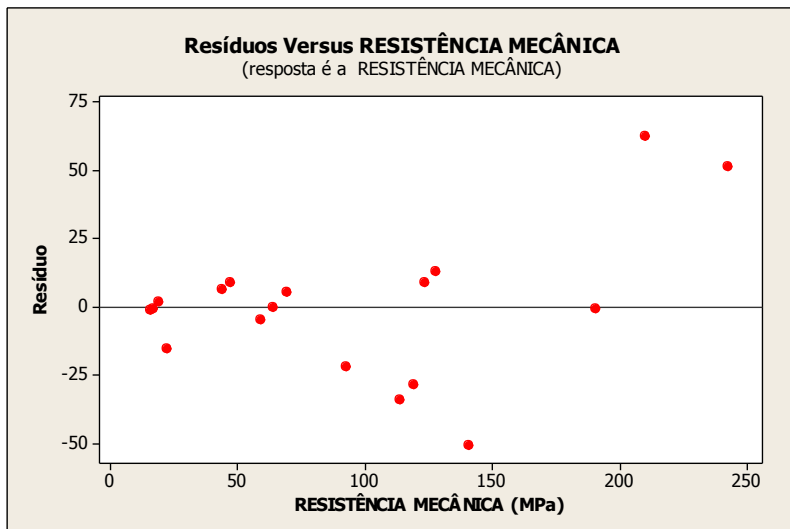


Figura 16: Disposição dos resíduos e dispersão dos dados observados para valores de resistência mecânica da porcelana C1 (contendo 12% bauxita em massa).

5.5.2.1.2 Massa classe C2

A análise ANOVA para a massa C2 (10% alumina) apontou efeito significativo do fator temperatura sobre a resposta resistência mecânica ($P = 0$) e também um efeito significativo do ambiente de sinterização (reduzora e oxidante) sobre a resposta resistência mecânica com $P = 0$ (Tabela 9). Assumindo hipótese H1 de desigualdade entre as médias para resistência mecânica, assim possibilitando comparações e inferências entre as médias para os fatores analisados.

Tabela 12: Análise estatística dos resultados de resistência a compressão dos corpos de provas de massa C2 submetidos à temperatura de 1050 °C, de 1150 °C, de 1250 °C em atmosfera oxidante e redutora.

Two-way ANOVA: RESISTÊNCIA_1 versus AMBIENTE_1; TEMPERATURA_1					
Source	DF	SS	MS	F	P
AMBIENTE_1	1	16769,5	16769,5	46,72	0,000
TEMPERATURA_1	2	19477,7	9738,8	27,14	0,000
Interaction	2	7571,8	3785,9	10,55	0,002
Error	12	4306,8	358,9		
Total	17	48125,8			

S = 18,94 R-Sq = 91,05% R-Sq(adj) = 87,32%

		Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev			
AMBIENTE_1	Mean	-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----			
1	82,6364	(----*-----)			
2	21,5909	(-----*-----)			
		-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----			
		25	50	75	100

		Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev			
TEMPERATURA_1	Mean	-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----			
1	28,1170	(----*-----)			
2	29,5973	(-----*-----)			
3	98,6266	(-----*-----)			
		-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----			
		30	60	90	120

Para a massa C2 pode-se assumir a condição de normalidade das observações para a resposta resistência a compressão (figura 17). Para a atmosfera oxidante a variância se mantém constante, porém com a atmosfera redutora a massa C2 apresentou uma maior variabilidade na dispersão dos resultados, aumentando a imprecisão e a inconstância da variância dos resultados dificultando a análise estatística em relação a comparação entre as médias de resistência entre os ambientes redutora e oxidante através da análise paramétrica utilizada.

A figura 18 mostra uma tendência das médias das resistências mecânicas serem maiores para a sinterização utilizando um ambiente redutor de sinterização para as temperaturas apresentadas, porém uma

maior dispersão dos resultados também é apresentada pela atmosfera redutora ao longo das temperaturas avaliadas.

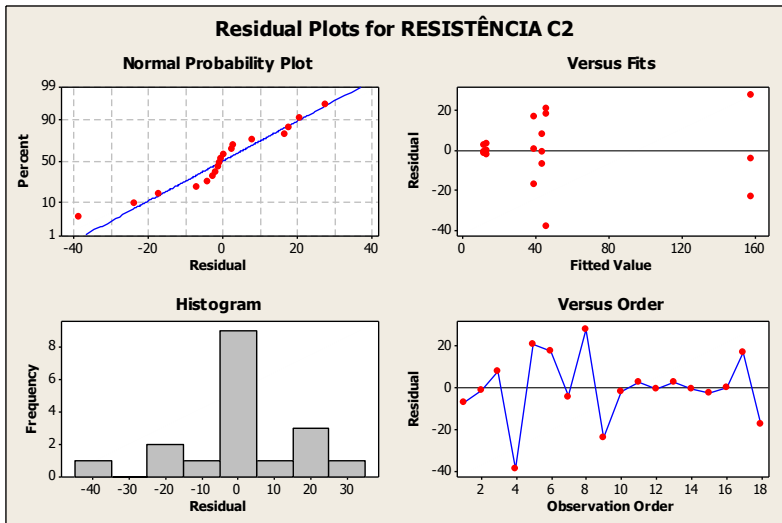


Figura 17: Disposição dos resíduos para valores resistência mecânica da porcelana C2 (contendo 10 % de alumina em massa).

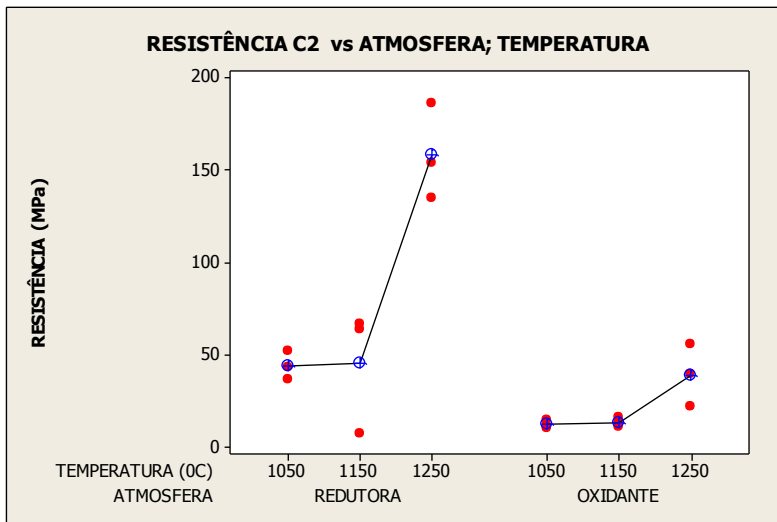


Figura 18: Resistência mecânica da porcelana C2 (contendo 10 % alumina em massa) sinterizada em atmosfera oxidante e atmosfera redutora para as temperaturas de 1050 °C, 1150 °C e 1250 °C. (média e dispersão).

5.5.2.1.3 Massa classe C3

A tabela 13 aponta que o efeito da atmosfera e da temperatura são significativos com $P=0$ e $P= 0,009$ respectivamente, podendo-se realizar comparações das estimativas das médias de resistência à compressão entre os tratamentos dados para as temperaturas 1050 °C, 1150 °C e 1250 °C e atmosfera de sinterização redutora e oxidante.

Tabela 13: Análise estatística dos resultados de resistência a compressão dos corpos de provas de massa C3 submetidos à temperatura de 1050 °C, de 1150 °C, de 1250 °C em atmosfera oxidante e redutora.

Two-way ANOVA: RESISTÊNCIA_1_1 versus AMBIENTE_1_1; TEMPERATURA_1_1					
Source	DF	SS	MS	F	P
AMBIENTE_1_1	1	69408	69408,1	45,99	0,000
TEMPERATURA_1_1	2	21809	10904,6	7,23	0,009
Interaction	2	12354	6177,0	4,09	0,044
Error	12	18109	1509,1		
Total	17	121680			

S = 38,85 R-Sq = 85,12% R-Sq(adj) = 78,92%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev					
AMBIENTE_1_1	Mean	-----+-----+-----+-----+			
1	152,606				(-----*-----)
2	28,413	(-----*-----)			
		-----+-----+-----+-----+			
		0	50	100	150

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev					
TEMPERATURA_1_1	Mean	-----+-----+-----+-----+			
1	41,586	(-----*-----)			
2	119,693				(-----*-----)
3	110,250				(-----*-----)
		-----+-----+-----+-----+			
		40	80	120	160

Com relação às observações amostrais referentes a resposta resistência mecânica para a massa C3 pode ser assumida a condição de distribuição normal (figura 19). A variância dos resíduos poderá ser considerada constante apesar de se perceber um efeito da atmosfera redutora de sinterização no aumento da variabilidade dos resíduos para as temperaturas amostradas. Observa-se na figura 19 alguns pontos amostrais deslocados, atípicos “outliers” que podem influenciar no desvio das médias nos grupos com poucas amostragens. Isto pode ser o efeito de causas especiais, não controladas.

Correspondendo a “ruídos” amostrais, podendo serem anulados ou com efeitos diminuídos aplicando uma técnica apropriadas de ajuste de parâmetros ou simplesmente aumentando o número de observações.

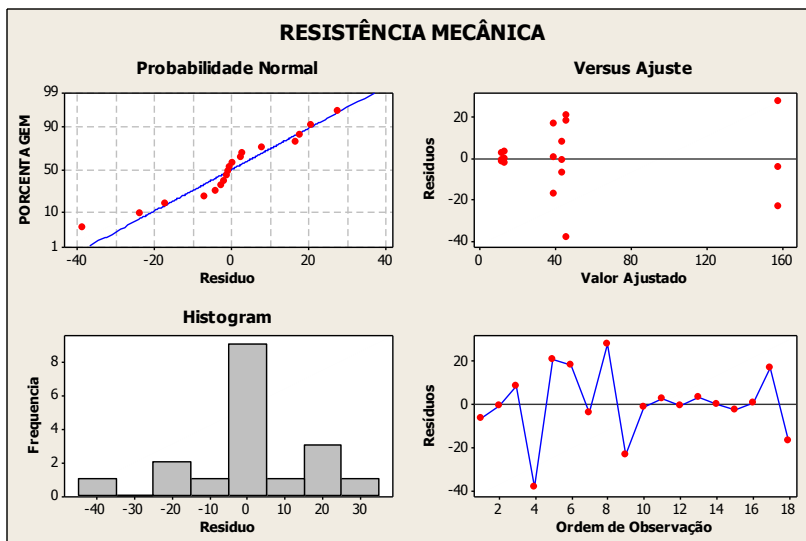


Figura 19: Disposição dos resíduos para valores resistência mecânica da porcelana C3 (contendo 5% bauxita em massa).

Para a massa C3 a resistência mecânica possui valores aumentados utilizando a atmosfera redutora de sinterização e a medida em a temperatura se eleva. Porém existe um ponto discrepante na temperatura 1250 °C e atmosfera como redutora. Este ponto interfere na estimativa da média das resistências mecânica agindo como ruído. Já para a atmosfera oxidante a variância dos resíduos se manteve praticamente constante para as temperaturas avaliadas, obtendo maior precisão e resultados mais confiáveis na estimativa das médias para com as temperaturas, apresentados na figura 20.

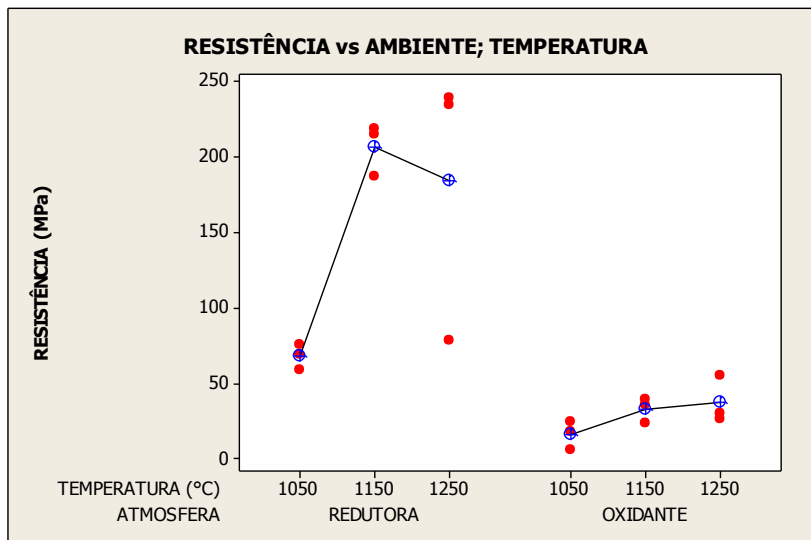


Figura 20: Resistência mecânica da porcelana C3 (contendo 5 % bauxita em massa) sinterizada em atmosfera oxidante (vermelho) e atmosfera redutora (preto) para as temperaturas de 1050 °C, 1150 °C e 1250 °C.

A figura 21 mostra a distribuição dos resíduos para a massa MAG, onde a variância aparece constante para valores próximos a 50 MPa, apresentando um valor discrepante, provavelmente de causa especial, erro experimental. Mas para valores de resistências mais elevadas, aproximadamente 200 MPa, a variabilidade dos resíduos aumenta tendo uma tendência para os valores positivos dos resíduos.

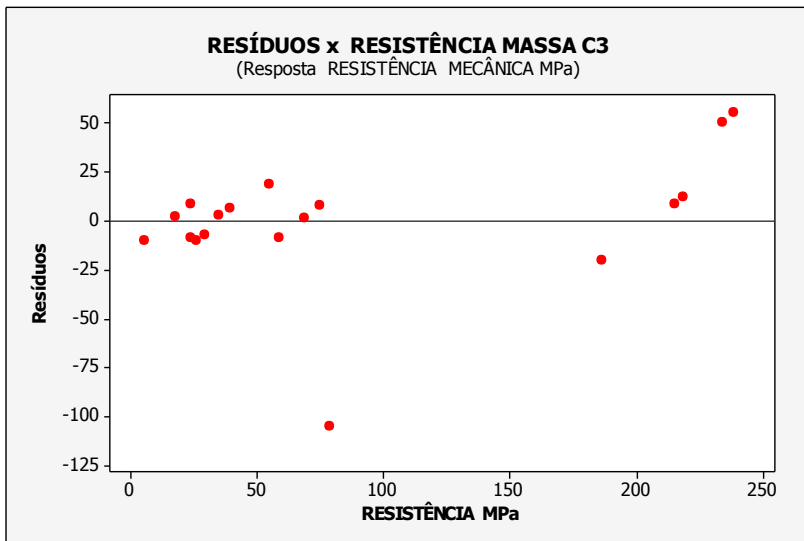


Figura 21: Disposição dos resíduos e dispersão dos dados observados para valores de resistência mecânica da porcelana C3 (contendo 5% bauxita em massa).

5.5.3 Aspectos Visuais da Porcelana de Bauxita

Complementarmente, os aspectos visuais apresentados pela porcelana, como a sua alvura, são importantes fatores avaliados na qualidade dos produtos. Muitas vezes esses aspectos tem limitado o uso de matéria-primas que possuem óxidos corantes em sua constituição. A atmosfera redutora, neste caso, pode neutralizar o efeito corante indesejável da hematita.

5.5.3.1 Aspecto visual da massa de porcelana C3

Para a massa C3 mostarda na figura 22, a presença da bauxita em apenas 5% na massa sinterizada em atmosfera oxidante, provocou um aspecto avermelhado na peça, que é muito indesejável e diminui a qualidade de alvura esperado em massas de porcelana. Porém a presença do óxido de ferro (adicionado via bauxita) na massa C3 quando esta foi sinterizada em atmosfera redutora parece não ter afetado a qualidade da

peça sob o ponto de vista visual, como visto na figura 22. Em que o efeito corante do óxido de ferro foi anulado ou amenizado pelo efeito de uma atmosfera redutora durante a sinterização, apresentando tonalidades que variam do branco ao cinza claro.

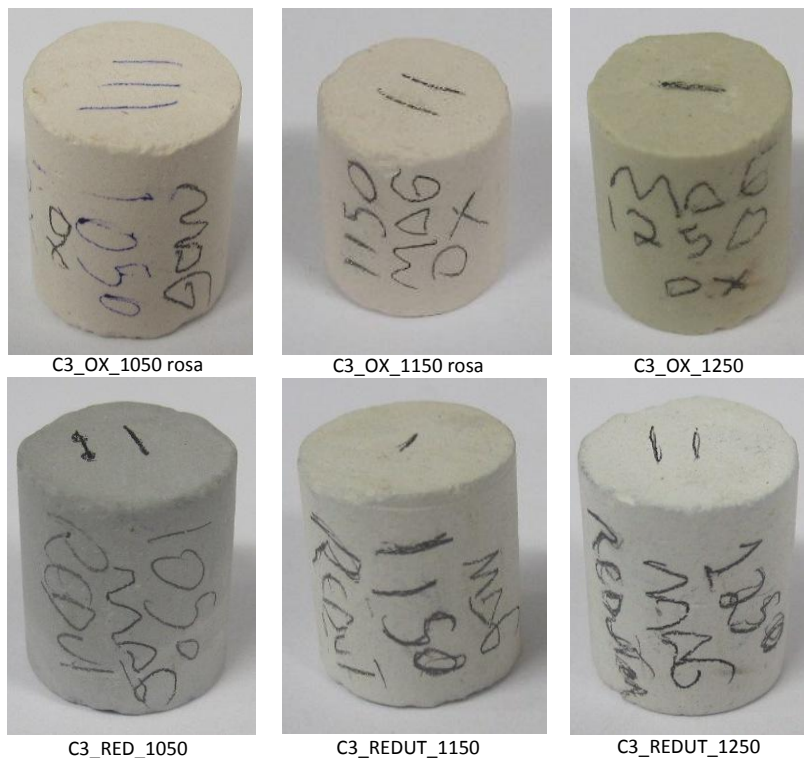


Figura 22: Aspecto visual da Porcelana C3 (contendo 5% bauxita em massa).

5.5.3.2 Aspecto visual da massa de porcelana C1

Na massa C1 também encontramos bauxita na composição, assim como na massa C3. Porém a massa C1 possui uma composição com quantidade maiores de bauxita, em até 12% em massa. Por isso o efeito corante do óxido de ferro se torna mais pronunciado nesta massa

sinterizada em atmosfera oxidante, como visto na figura 23. Porém visualmente a massa C1 sinterizada em atmosfera redutora, figura 23, não apresentou o efeito corante deste óxido, e apresentou uma alvura muito superior a mesma massa sinterizada em atmosfera oxidante e para a mesma temperatura (figura 23).



Figura 23: Aspecto visual da Porcelana C1 (contendo 12% bauxita em massa).

5.6 EFEITO DA ATMOSFERA DE SINTERIZAÇÃO NA EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DA PORCELANA DE BAUXITA

Aspectos da microestrutura da cerâmica são apresentados na figura 24. Em que se verifica para a massa C1 na atmosfera oxidante a presença de grandes grãos de quartzo, com formas irregulares e com cantos angulosos.

Na mesma figura 24, estes cantos angulosos desapareceram, tornando os grãos de quartzo mais arredondados em atmosfera redutora. Isso se deve ao efeito da atmosfera redutora através da ação de uma fase líquida reativa sobre os grãos de quartzo, provocando seu arredondamento se apresentado de uma forma mais regular em atmosfera redutora (figura 24).

É interessante ressaltar alguns aspectos da microestrutura cerâmica. Como no caso da figura 24, em que na massa C1 sinterizada em atmosfera oxidante se observa a presença de grandes grãos de quartzo, com formas irregulares e com cantos angulosos. Estes cantos angulosos não se verificaram para mesma massa C1, porém sinterizada em atmosfera redutora e com grãos de quartzo menores e mais arredondados. Isso se deve ao efeito da atmosfera redutora através da ação de uma fase líquida reativa sobre os grãos de quartzo, provocando seu arredondamento e dissolução, em que se apresenta com uma forma mais regular e esférica na atmosfera redutora (figura 24).

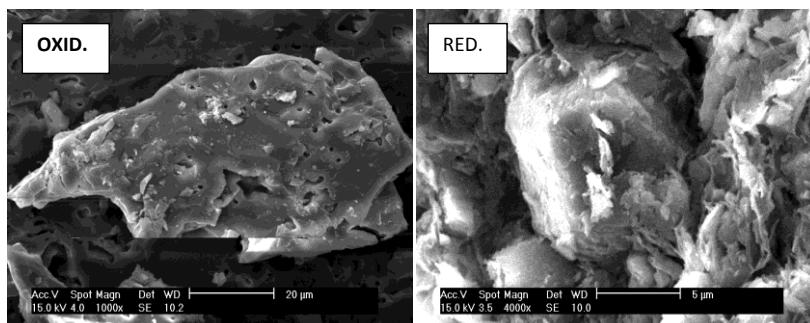


Figura 24: Microscopia eletrônica da massa C1 (contendo 12% bauxita em massa) sinterizadas em atmosfera oxidante e redutora na temperatura de 1150 °C.

Foram tomadas micrografias de fratura da massa C1 sinterizada em atmosfera redutora figura 25 e da massa C1 sinterizada em atmosfera oxidante, figura 26.

Para a massa sinterizada em atmosfera redutora (figura 25) observa-se uma microestrutura com poros grande, porém os grãos cristalinos se encontram menores e bem distribuídos. Esse fato do tamanho de poros maiores para atmosfera redutora a que sinterizado em atmosfera oxidante (figura 26) sendo um aspecto microestrutural que necessita ser otimizado. Como através de melhorias em aspectos relacionados a intervalo de queima e no controle da atmosfera durante a sinterização para evitar o surgimento de fases de altas temperaturas indesejáveis como no caso do coalescimento de poros.

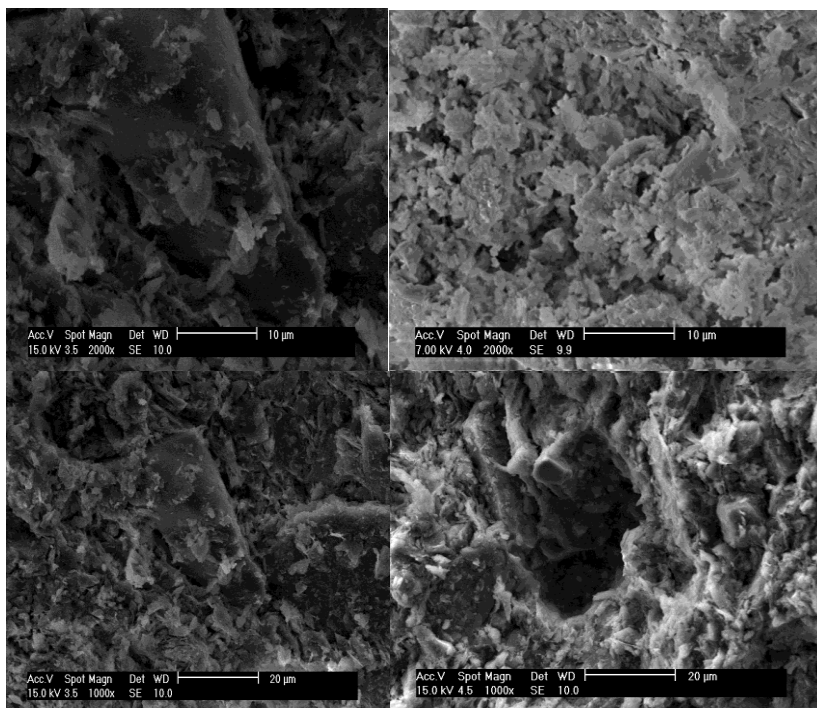


Figura 25: Microscopia eletrônica da superfície de fratura da massa C1 (contendo 12% bauxita em massa) sinterizadas em atmosfera redutora na temperatura de 1150 °C .

Nas porcelanas como a massa C1 sinterizadas em atmosfera oxidante a fratura se dá quase exclusivamente nos grãos heterogêneos da fase cristalina como visto na figura 26. Já nestas mesmas porcelanas porém sinterizadas em atmosfera redutora a fratura se dá nos grandes poros (figura 25).

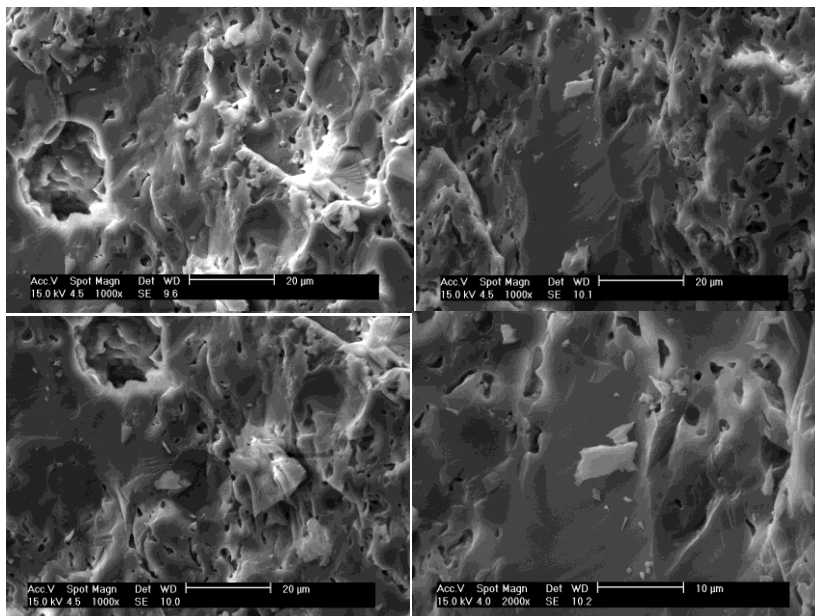


Figura 26: Microscopia eletrônica da superfície de fratura da massa C1(contendo 12% bauxita em massa) sinterizadas em atmosfera oxidante na temperatura de 1150 °C.

Microestrutura , análise de fases por Difratomia de Raio X:

A análise de difratometria de raio X foi realizada no Laboratório de física – UFSC utilizando um equipamento EXPERT- PRO, utilizando a técnica de análise de fase por feixe divergente e passo (2θ) de 0,03.

As análises de raio x apontaram a presença das fases quartzo, alumina (corundo), mulita,wustita, albita e fase vítrea para a massa C1 sinterizada na temperatura de 1150°C e em atmosfera redutora, dados na tabela 14. Em que seus espectros de difração estão sendo mostrados pela figura 27.

Tabela 14: Difração de raios-X com as fases presentes da massa C1 em 1150°C sinterizada em atmosfera redutora.

Visibilidade	Cód. Ref.	Score	Nome do Composto	Deslocamento [°2Th.]	Scale Factor	Fórmula Química
*	00-033-1161	6	Silica	26,27	0,966	SiO ₂
*	00-042-1468	5	Alumina	43,34	0,108	Al ₂ O ₃
*	01-083-1612	2	Albite high	43,10	0,063	Na(AlSi ₃ O ₈)
*	00-024-2005		Wustita	41,93	0,078	FeO
*	00-015-0776		Mulita	26,10	0,205	Al ₆ Si ₂ O ₁₃

A Figura 27 mostra o aspecto do espectro de difração de raio x para a massa C1 sinterizada em atmosfera redutora na temperatura de 1150°C.

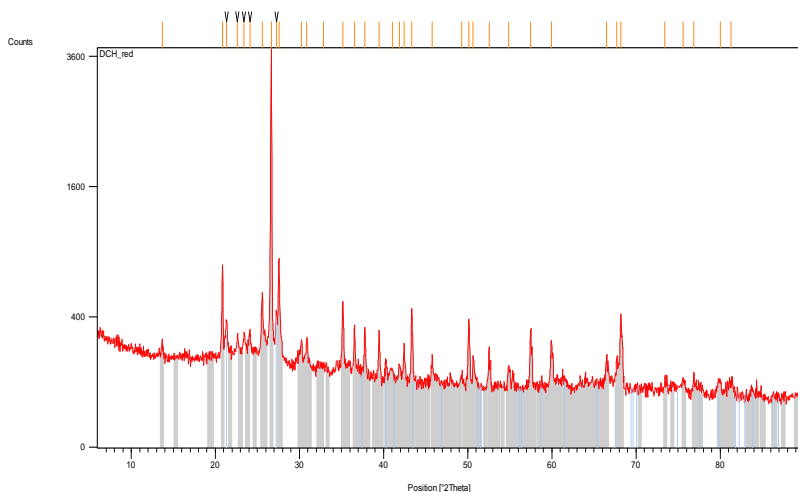


Figura 27: Espectro Difração de Raios-X, equipamento EXPERT- PRO para a massa C1 em atmosfera redutora em 1150°C.

Para a mesma massa C1, porém sinterizada em atmosfera oxidante a difração de raios-X evidencia a presença das fases quartzo, alumina, mulita, corundo e fase vítrea, na temperatura de 1150°C,

mostrados na tabela 15. E seu espectro de difração esta apresentado na figura 28.

Tabela 15: Fases presentes na massa C1 sinterizada em atmosfera oxidante na temperatura de 1150°C. Difração de raios-X equipamento EXPERT-PRO.

Visibilidade	Cód. Ref.	Score	Nome do Composto	Deslocamento [°2Th.]	Fator de Escala	Fórmula Química
*	01-083-2469	22	Quartz	26,64	0,073	SiO ₂
*	01-071-1125	51	Corundum	35,14	0,147	Al ₂ O ₃
*	00-033-1161	45	Sílica	27,30	0,388	Si O ₂
*	00-015-0776	26	Mullite, syn	26,97	0,091	Al ₆ Si ₂ O ₁₃

Na figura 28 está apresentada o espectro da difração de raios-X, os valores dos ângulos de difração e intensidade dos picos podem ser observados.

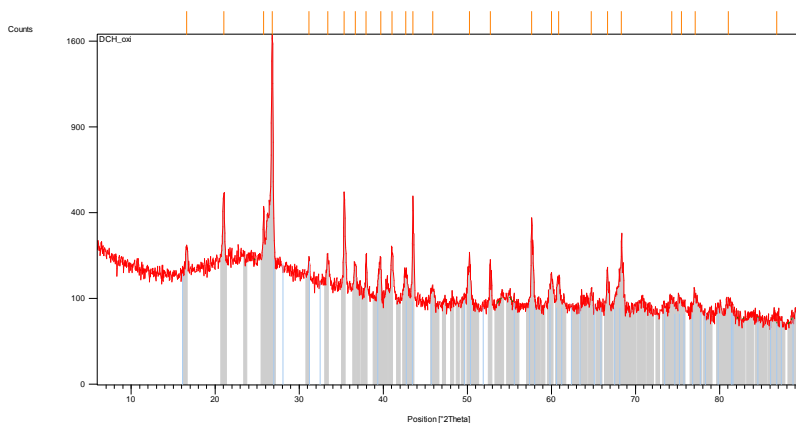


Figura 28: Espectro Difração de Raios-X, equipamento EXPERT- PRO para a massa C1 em atmosfera oxidante 1150°C.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A utilização de matérias-primas alternativas para porcelana como a bauxita em substituição a materiais tradicionais como o quartzo, se mostrou uma alternativa interessante sob o ponto de vista econômico, considerando o uso concomitante de atmosfera redutora de sinterização. Além disso, as características tecnológicas importantes nas porcelanas triaxiais utilizadas como isoladores elétricos como densidade aparente e resistência mecânica.

Em particular, as composições C1 e C3 tiveram valores de resistência mecânica aumentados, adotando uma alternativa de queima em atmosfera redutora, em detrimento a queima adotada tradicionalmente na indústria de porcelana elétrica, queima com excesso de ar (oxidante).

Abriando possibilidades à indústria cerâmica em se utilizar potencialmente de matérias primas com maiores teores de impurezas, como àquelas contaminadas com óxido de ferro. Este esforço se faz necessário frente a diminuição na disponibilidade de matérias primas com alto grau de pureza que atenda as exigências atuais da indústria tradicional de revestimentos cerâmicos e porcelanas. Em que a diminuição destas impurezas aumentariam custo de processamento ou até dependendo do grau de contaminação residual tem seu uso restrito, tecnicamente por questões de qualidade. Para massa tipo C3 que possui uma quantidade maior do refratário alumina e com 5% em massa de bauxita, pode-se conseguir resistências mecânicas com valores superiores a 200 MPa apenas pelo uso da atmosfera com caráter redutor no forno durante a sinterização.

O aspecto visual apresentado pelas massas quando sinterizadas em atmosfera redutora se mostram satisfatório quanto à alvura alcançada pela peça acabada. Esta alvura não se mostrou prejudicada pela adição de óxido de ferro nas matérias-primas o que comumente ocorre quando se trabalha com a sinterização em atmosfera oxidante.

Pelo fato de que o efeito cromóforo de certos óxidos presentes na massa, como o óxido de ferro, foram completamente inibidos na sinterização em atmosfera redutora, não comprometendo a qualidade visual do produto acabado (porcelana).

Apesar da porcelana sinterizada em atmosfera redutora apresentar uma microestrutura com desvantagem quanto ao tamanho de poro, essa desvantagem é mais que compensada por uma microestrutura cristalina

mais adequada quanto a aspectos tecnológicos como resistência mecânica. Apresentando uma microestrutura desejada em relação à distribuição e homogeneidade das fases cristalina e de grãos de quartzo menores e mais arredondados, devido respectivamente ao abaixamento da temperatura de sinterização e a características intrínsecas da fase líquida formada durante a sinterização em atmosfera redutora.

O controle da atmosfera dentro do forno é uma técnica que pode ser aplicada durante o processo de queima da porcelana e pode ser adotada de forma simples controlando as vazões de ar e combustível na entrada dos queimadores, a fim de se manter uma combustão rica em combustível, gerando excesso de gases redutores na atmosfera do forno de sinterização.

Para trabalhos futuros, sugere-se:

Aprimorar os parâmetros de queima como intervalo de temperatura e composição da atmosfera durante a sinterização para melhorar aspectos como porosidade e microestrutura que são responsáveis pelo incremento de resistência mecânica.

Caracterizar os mecanismos de redução de óxidos de ferro por espectroscopia Mossbauer.

Usar gás natural como fonte de calor exclusiva em fornos específicos.

Utilizar matérias-primas alternativas nas composições que intensificam o fenômeno de sinterização, como utilizar pós de carbetos ou outros materiais que fornecem um potencial de carbono elevado, provocando a redução de certos óxidos presentes na massa acentuando sua ação fundente durante o processo de sinterização.

Desenvolvimento do processo de redução controlada para a obtenção de materiais com características tecnológicas específicas. Como pela redução da hematita em matriz cerâmica para obtenção de fases desejadas que possuem características específicas, como fases magnéticas (magnetita). Estas fases com características ferro-magnéticas a temperatura ambiente combinados a materiais semicondutores conduzem a efeitos eletrônicos interessantes em relação a fabricação de dispositivos eletrônicos, como os que empregam o sistema de memória magnética (REISDOERFER, 2008).

Através deste processo de redução controlada, obter fases metálicas que possuem efeito catalítico em reações químicas, utilizando o processo de redução direta, para a redução de óxidos de metais de

transição, comumente utilizados como catalisadores, como acontece no processo Haber/Bosch para síntese de amônia em que se testou vários promotores catalíticos encontrando na mistura de Fe, Al_2O_3 , K_2O , CaO e MgO o catalisador adequado formado em situ pela redução de óxidos como o de ferro (CHAGAS, 2007)

Ou possibilidade em se obter fases que reagem com os gases presentes no ambiente, aproveitando este efeito para a fabricação de sensores sensíveis à gás (WADA, 1998).

7. REFERÊNCIAS

- ANDRADE, J. Princípios de combustão aplicada. Florianópolis: UFSC,2007.
- BONETTI, A. N. Desenvolvimento de massas cerâmicas para fabricação de isoladores elétricos: Propriedades mecânicas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.
- BONETTI, A. N.; TOMELIN, J.; ALARCON, O. E.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. Desenvolvimento de porcelana quartzosa para isoladores elétricos de alta tensão. *Exacta*, v. 7, p. 187-194, 2009.
- BLOKH, L.S.; BONDARENKO, B.I; BEZUGLYI, V.K. Fuel form and gaseous atmosphere in porcelain firing. *Glass and Ceramics*, v. 38, n. 5, p. 240-242, 1981.
- CHAGAS, A. A síntese de amônia: alguns aspectos históricos. *Química Nova*, v. 30, n.1, 2007.
- CHINELLATO, A. L.; SOUZA, D. P. F. Porcelanas elétricas aluminosas: parte I- Revisão da literatura. *Cerâmica*, v. 50, n.313, p. 62-68, 2004a.
- CHINELLATO, A. L.; SOUZA, D. P. F. Porcelanas elétricas aluminosas: parte II - Desenvolvimento da microestrutura e sua influência no módulo de ruptura. *Cerâmica*, v. 50, n. 315, p. 172-184, 2004b.
- DE NONI JR, A.; HOTZA, D.; CANTAVELLA, V. ; SANCHEZ, E. Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particles in porcelain tile. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, p. 2629-2637, 2008.
- DE NONI JR, A.; HOTZA, D. ; CANTAVELLA, V. ; SANCHEZ, E. Effect of quartz particle size on the mechanical behaviour of porcelain tile subjected to different cooling rates. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, p. 1039-1046, 2009.
- FASSBINDER, G. A new ceramic body concept for high strength high voltage insulators. *Journal of German Ceramic Society*, v. 79, n. 8, p. 55-58, 2002.

- ICON (Insulators Collectors on the Net) Disponível em: www.insulators.com. Acesso em: 13 de maio 2011.
- IEC 60672-3. Ceramic and glass-insulating materials - Part 3: Specifications for individual materials. International Electrotechnical Commission, 1997.
- JANSSEN, F. Influência nos parâmetros de envelhecimento nas propriedades elétricas de isoladores cerâmicos para sistemas de potência. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe, 2005.
- KARA-SAL, B.K. The effect of ferrous compounds on sintering of clay mixtures under decreased pressure of firing medium. *Glass and Ceramics*, v.62, n. 1-2, p. 45-48, 2005.
- KRONZ, A. Ancient iron production compared to medieval techniques in Germany: fayalitic slag and elemental mass balances. In: *Proceedings of the International Conference on Archaeometallurgy in Europe*, v. 1, p. 555-564, 2003.
- LIEBERMANN, J. Reliability of materials for high-voltage insulators. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 79, p. 55-58, 2000.
- LIEBERMANN, J. Avoiding quartz in alumina porcelain for high-voltage insulators. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 80, n. 6 e 7, p. 37-48, 2001.
- LIEBERMANN, J. High-strength bauxite porcelain- new results and the especial impact of reducing firing atmosphere. *Interceram*, v. 57, n.4, p.247-249, 2008.
- PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V. C. Bauxitas refratárias: Composição química, fases e propriedades-Parte I. *Cerâmica*, v. 46, n. 298, p. 76-82, 2000a.
- PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V. C. Bauxitas refratárias: Composição química, fases e propriedades - Parte II. *Cerâmica*, v. 46, n. 299, p. 131-138, 2000b.
- PENA, J.C. Aglomeração de minérios de ferro, físico-química. Metalúrgica. In: I.1.53, ABM 1994.
- ROTH, A.; MARTIN, J.C. Técnica de la alta tensión. Barcelona: Editorial Labor, 1966.

- REISDOERFER, E. Síntese e caracterização do sistema ZnO-FeO submetido à moagem de alta energia. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, 2008.
- STUDART, A. R.; DIAS, L. L.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; MENEGAZZO, B. A.; MAURÍCIO, M. R. D. Utilização de alumina na fabricação de isoladores elétricos para alta tensão. *Cerâmica Industrial*, v. 1, n. 4-5, p. 32-36, 1996.
- TOD, J. H. A history of the electrical porcelain industry in the united states. J.H. Tod: Phoenix, AZ, 1977.
- TONGBAI, P. N. Effect of bauxite addition on properties of porcelain. Dissertação de mestrado. B. S. ChulalongkornUniversity , Tailândia, 1992.
- WADA, H. Vox film and bolometer- type infrared sensor comprising the vox film. United States Patent, no 5.801.383, setembro de 1998.
- CHEMEQ. Programa computacional em linguagem de programação “Basic” disponível em STANLEY I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. Disponível www.che.udel.edu/thermo/thermobook.htm> visitado em 23 de abr. de 2011.
- GASEQ. Programa computacional para cálculos de equilíbrio termodinâmico “Método NASA” disponível em www.c.morley.dsl.pipex.com> visitado em 27 de abr. de 2011.