

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

HILÁRIA MENDES DE SOUZA

**INFLUÊNCIA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NA DEFORMAÇÃO
PIROPLÁSTICA DA MASSA DE PORCELANATO**

CRICIÚMA, ABRIL DE 2024

HILÁRIA MENDES DE SOUZA

**INFLUÊNCIA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NA DEFORMAÇÃO
PIROPLÁSTICA DA MASSA DE PORCELANATO**

Dissertação de Mestrado – DM apresentado ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Elidio Angioletto
Coorientador: Prof. Dr. Thauan Gomes

CRICIÚMA, ABRIL DE 2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S729i Souza, Hilária Mendes de.

Influência da moagem de alta energia na deformação piropoplástica da massa de porcelanato / Hilária Mendes de Souza. - 2024.

129 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2024.

Orientação: Elidio Angioletto.

Coorientação: Thauan Gomes.

1. Porcelanato. 2. Moagem de alta energia. 3. Deformação piropoplástica. 4. Material cerâmico - Processamento. I. Título.

CDD 23. ed. 620.14

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC


Hilária Mendes de Souza

Influência da moagem de alta energia na deformação pirolástica da massa de porcelanato.


Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense UNESC.

Criciúma, SC, 12 de abril de 2024.


Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **ADRIANO MICHAEL BERNARDIN**
Data: 21/05/2024 11:06:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Universidade do Extremo Sul Catarinense UNESC

Documento assinado digitalmente
 **SABRINA ARCARO**
Data: 24/05/2024 12:55:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profª Drª Sabrina Arcaro
Universidade do Extremo Sul Catarinense UNESC

Documento assinado digitalmente
 **Luciana Maccarini Schabbach**
Data: 21/05/2024 11:20:10-0300
CPF: ***.635.799-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Profª Drª Luciana Maccarini Schabbach
Universidade Federal de Santa Catarina UFSC

À minha família, que sempre acreditou no meu potencial e apoiou os meus estudos, me dando força, incentivo e amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar saúde, força e determinação no decorrer da minha vida, possibilitando o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais Joaquim Pereira de Souza e Mariza Mendes de Souza e a minha família amada, que sempre me incentiva a continuar evoluindo na área acadêmica. Sem vocês, nada seria possível.

A instituição UNESC e a empresa Mohawk Brasil pelo auxílio e incentivo, assim como agradeço ao orientador Elidio Angioletto e ao coorientador Thauan Gomes pelas contribuições, orientação e dedicação.

Agradeço a equipe de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação da Mohawk Brasil pelo apoio e incentivo, em especial ao Jorge Luiz Bombazaro, Angela Waterkemper e Sérgio Ruzza.

Agradeço aos estudantes e funcionários dos laboratórios de pesquisa do I-Parque/UNESC, em especial aos grupos de pesquisa do LADEBIMA, LabValora e CerTec pelas contribuições.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) que apoiou esse projeto (código de financiamento 001) e agradeço ao PPGCEM da UNESC.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que
ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê”*

Arthur Schopenhauer

RESUMO

Um defeito comum na fabricação de porcelanatos é o desvio de planaridade que ocorre durante a queima e pode ser causado por diversos fatores, entre eles, se destaca a deformação pirolástica. Por meio do uso de uma moagem mais eficiente é possível diminuir o índice de deformação pirolástica (IP), porém, isso pode causar a diminuição da densidade de empacotamento devido a modificação da curva de distribuição de partículas. Uma forma de aumentar a densidade aparente a seco (D_{ap}) é melhorar o empacotamento das partículas utilizando curvas de distribuição de partículas multimodais. Para modificar a curva de distribuição de tamanho de partículas é necessário realizar a moagem do material, que comumente é realizada por via úmida em moinho de bolas porém, após atingir o limite de cominuição a moagem convencional (MC) se torna ineficiente, possibilitando como alternativa a utilização da moagem de alta energia (MAE). O objetivo desse estudo é a utilização de moagem de alta energia para modificar a curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato, com posterior mistura entre as massas obtidas por MC e MAE, avaliando a influência das misturas e da moagem no IP. Parâmetros como a vazão de alimentação e rotação do moinho influenciam na eficiência da moagem e foram estudados. Um planejamento experimental 2^2 foi realizado, variando-se a vazão de alimentação (50 e 100 RPM) e rotação do moinho de alta energia (860 e 1260 RPM). Como variável resposta, avaliou-se os diâmetros das partículas. Posteriormente, um planejamento de misturas com as barbotinas obtidas MAE e MC foi realizado e o IP foi avaliado como variável resposta. Os resultados indicam que a moagem de alta energia é efetiva apenas no D_{90} ($p < 0,05$), e que quanto maior a rotação do moinho e menor a vazão de alimentação, menor o tamanho das partículas. Isso indica que a moagem de alta energia modifica apenas as partículas maiores (D_{90}), não sendo efetiva no D_{20} e D_{50} . A moagem afetou a compactação, reduzindo D_{ap} de $1,975 \text{ g.cm}^{-3}$ para $1,861 \text{ g.cm}^{-3}$. Além disso, a moagem deixou a massa mais reativa, diminuindo a temperatura para atingir absorção de água $\leq 0,5\%$ em até 85°C , afetando também o índice de deformação pirolástica, que era $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ e chegou em $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. A melhoria no IP é ocasionada pela diminuição do tamanho das partículas, que altera a quantidade e viscosidade da fase líquida formada na sinterização das peças. Com relação as misturas, foi possível aumentar a D_{ap} , porém, esse aumento não foi superior ao apresentado pela massa padrão ($1,975 \text{ g.cm}^{-3}$) e isso está relacionado com o tamanho das partículas obtidas por MAE que não são pequenas o suficiente. Além disso, por meio da análise estatística ($p < 0,05$) é possível afirmar que uma mistura entre barbotinas com diferentes tamanhos de partículas diminui o IP. O uso da MAE demonstrou ser promissora para melhorar o IP e ficou evidente que tanto a vazão de alimentação quanto a rotação do moinho de alta energia afetam significativamente a eficiência da moagem.

Palavras-chave: Porcelanato. Processamento. Moagem de alta energia. Deformação pirolástica. Misturas.

ABSTRACT

A common defect in the manufacture of porcelain tiles is planarity deviation, which occurs during firing and can be caused by various factors, including pyroplastic deformation. By using more efficient grinding, it is possible to reduce the pyroplastic deformation index (PI), but this can cause a decrease in packing density due to changes in the particle distribution curve. One way of increasing the dry bulk density (D_{ap}) is to improve the packing of the particles using multimodal particle distribution curves. In order to modify the particle size distribution curve, it is necessary to grind the material, which is usually done wet in a ball mill. However, after reaching the comminution limit, conventional grinding (CG) becomes inefficient, making it possible to use high-energy milling (HEM) as an alternative. The aim of this study is to use high-energy milling to modify the particle size distribution curve of the porcelain tile mass, with subsequent mixing between the masses obtained by CG and HEM, evaluating the influence of the mixtures and milling on the IP. Parameters such as feed flow rate and mill speed influence grinding efficiency and were studied. An experimental design 2^2 was carried out, varying the feed flow rate (50 and 100 RPM) and the rotation of the high-energy mill (860 and 1260 RPM). The particle diameters were evaluated as the response variable. Subsequently, a mix design was carried out with the HEM and CG slurries obtained and the IP was evaluated as the response variable. The results indicate that high-energy milling is only effective at D_{90} ($p < 0.05$), and that the higher the mill speed and the lower the feed flow rate, the smaller the particle size. This indicates that high-energy milling only modifies the larger particles (D_{90}) and is not effective on D_{20} and D_{50} . Grinding affected compaction, reducing D_{ap} from 1.975 g.cm^{-3} to 1.861 g.cm^{-3} . In addition, milling made the mass more reactive, lowering the temperature to reach water absorption $\leq 0.5\%$ at up to $85 \text{ }^\circ\text{C}$, also affecting the pyroplastic deformation index, which was $5.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ and reached $2.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. The improvement in IP is caused by the reduction in particle size, which alters the quantity and viscosity of the liquid phase formed during sintering. With regard to the mixtures, it was possible to increase the D_{ap} , but this increase was not greater than that shown by the standard mass (1.975 g.cm^{-3}) and this is related to the size of the particles obtained by HEM, which are not small enough. Furthermore, statistical analysis ($p < 0.05$) shows that a mixture of barbotines with different particle sizes reduces the IP. The use of HEM proved to be promising for improving IP and it was evident that both the feed flow rate and the rotation of the high-energy mill significantly affect the grinding efficiency.

Keywords: Porcelain tile. Processing. High-energy milling. Pyroplastic deformation. Mixtures

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismos de estabilização de suspensões	27
Figura 2. Comportamento reológico de fluidos.....	28
Figura 3. Câmara de moagem com eixo agitador de um moinho de alta energia Discus	29
Figura 4. Efeito da quantidade e distribuição de partículas na eficiência de empacotamento. (a) sistema monodisperso; (b) máximo empacotamento; (c) falta de partículas pequenas; (d) falta de partículas grandes; (e) distribuição inadequada das partículas.....	31
Figura 5. Relação entre densidade relativa e arredondamento relativo de partículas.	33
Figura 6. Fluxograma do planejamento experimental	39
Figura 7. Fluxograma MAE.....	42
Figura 8. Equipamento MAE marca Netzsch modelo Discus 30 com (A) Agitador Mastermix 15; (B) bomba de alimentação NEMO; (C) selo mecânico/entrada de produto; (D) câmara de moagem e (E) peneira tubular/saída de produto.	43
Figura 9. Esquematização do ensaio de deformação piropilástica	50
Figura 10. Gráfico de distribuição de tamanho de partículas das barbotinas obtidas por MAE laboratorial e comparação com o padrão obtido por MC.....	54
Figura 11. Gráfico de distribuição de tamanho de partículas das misturas entre as barbotinas obtidas por MAE laboratorial e MC.	55
Figura 12. Distribuição cumulativa de partículas para ensaios de mistura com MAE laboratorial.....	56
Figura 13. Diagrama de gresificação para as misturas obtidas a partir de MAE laboratorial.....	57
Figura 14. Índice de deformação piropilástica versus absorção de água.....	58
Figura 15. Difratoograma de raios X para o anortosito.....	61
Figura 16. Difratoograma de raios X para a argila 1.....	62
Figura 17. Difratoograma de raios X para a argila 2.....	62
Figura 18. Difratoograma de raios X para a argila 3.....	63
Figura 19. Difratoograma de raios X para a argila 4.....	63
Figura 20. Difratoograma de raios X para o caulim	64

Figura 21. Difratoograma de raios X para as matérias-primas feldspato, composto e quartzo	65
Figura 22. Difratoograma de raios X para a massa de porcelanato utilizada nos ensaios de moagem de alta energia.....	66
Figura 23. Tensão por taxa de deformação das barbotinas obtidas por MC e MAE .	70
Figura 24. Viscosidade por taxa de deformação das barbotinas obtidas por MC e MAE	70
Figura 25. Distribuição de frequência para os ensaios de MC, MAE e MI.	73
Figura 26. Distribuição cumulativa para os ensaios de MC, MAE e MI	73
Figura 27. Variação do D ₉₀ conforme a rotação do moinho (RPM) e a vazão de alimentação (MAE).....	75
Figura 28. Difratoograma de raios X para os resíduos de moagens	76
Figura 29. Análise térmica antes e após a moagem de alta energia.....	77
Figura 30. Difratoogramas para a massa sinterizada antes e após a moagem de alta energia e para a massa padrão (STD)	79
Figura 31. Microscopia óptica obtida nos corpos de prova sinterizados. Imagem obtida em uma parte quebrada do corpo de prova para a amostra padrão (A); Moagem industrial (B); Moagem de alta energia para os testes T1 (C); T2 (D); T3 (E) e T4 (F).	81
Figura 32. MEV dos corpos de prova queimados a 1180 °C e preparados com polimento e ataque químico. Aumento de 5000x para (A) massa padrão; (B) após moagem industrial; (C) MAE T1; (D) MAE T2; (E) MAE T3; e (F) MAE T4.	82
Figura 33. Densidade aparente para os ensaios de MC, MI e MAE.....	84
Figura 34. Diagrama de gresificação para os ensaios de MC (Padrão), MAE e MI ..	86
Figura 35. Índice de piroplasticidade por absorção de água para os ensaios de moagem	87
Figura 36. Fleximetria óptica para os ensaios de moagem de alta energia (MAE) em comparação com a moagem convencional (STD) e moagem industrial (MI)	89
Figura 37. Corpos de prova após o ensaio de fleximetria	91
Figura 38. Tensão por taxa para os finos (T1), padrão e mistura entre essas duas barbotinas.....	93
Figura 39. Viscosidade por taxa para os finos (T1), padrão e mistura entre essas duas barbotinas.....	94

Figura 40. Tensão por taxa para os intermediários (T4), padrão e mistura entre essas duas condições	95
Figura 41. Viscosidade por taxa para os intermediários (T4), padrão e mistura entre essas duas condições	95
Figura 42. Distribuição de frequência para as misturas	97
Figura 43. Distribuição cumulativa para as misturas	97
Figura 44. Análise térmica para os ensaios de misturas	99
Figura 45. Densidade aparente a seco para os ensaios de misturas.....	101
Figura 46. Diagrama de gresificação para os ensaios de misturas	102
Figura 47. Índice de piroplasticidade versus absorção de água para os ensaios de misturas.....	103
Figura 48. Fleximetria óptica para os ensaios de misturas	105
Figura 49. Superfície de resposta para o IP na temperatura de 1140 °C	107
Figura 50. Superfície de resposta para o IP na temperatura de 1210 °C	109
Figura 51. Superfície de resposta para o IP na absorção de água de 0,5%	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estado da arte: moagem de alta energia aplicada a materiais cerâmicos.	36
Tabela 2. Parâmetros de operação do moinho de alta energia laboratorial	40
Tabela 3. Misturas entre barbotina padrão e após MAE laboratorial	41
Tabela 4. Planejamento experimental 2 ² – Moagem de alta energia	43
Tabela 5. Corridas experimentais para os ensaios de moagem de alta energia	44
Tabela 6. Planejamento experimental de misturas	44
Tabela 7. Diâmetros para barbotina padrão (MC) e após MAE laboratorial	55
Tabela 8. Densidade aparente a seco	56
Tabela 9. Composição e análise química das matérias-primas da massa	60
Tabela 10. Quantificação das fases presentes na massa de porcelanato	67
Tabela 11. Parâmetros de operação do moinho de alta energia semi industrial durante os ensaios de moagem	67
Tabela 12. Caracterização da barbotina coletada na saída do moinho de alta energia	68
Tabela 13. Diâmetros médio, 20%, 50% e 90% para os ensaios de MAE, MC (Padrão) e MI	72
Tabela 14. Análise de variância (ANOVA) para os fatores: rotação do moinho de alta energia (RPM) e vazão de alimentação (RPM)	74
Tabela 15. Área superficial específica para os ensaios de moagem de alta energia	78
Tabela 16. Quantificação das fases presentes na massa sinterizada	79
Tabela 17. Test t para o índice de deformação pirolástica, comparando os valores obtidos para o padrão (MC) e os valores obtidos para os ensaios de MAE em uma absorção de água $\leq 0,5\%$	88
Tabela 18. Misturas obtidas a partir dos ensaios de moagem de alta energia	92
Tabela 19. Parâmetros obtidos durante as misturas	92
Tabela 20. Diâmetros médio, 20%, 50% e 90% para os ensaios de misturas	96
Tabela 21. Perda de massa das misturas	98
Tabela 22. Área superficial específica para os ensaios de misturas	100
Tabela 23. Test t para o índice de deformação pirolástica, comparando os valores obtidos para o padrão (M1) e com as misturas M2, M3, M4, M5, M6 e M7	104

Tabela 24. ANOVA para a variável índice de piroplasticidade nas temperaturas de 1140 °C, 1175 °C e 1210 °C	106
Tabela 25. Coeficientes e equação para o IP na temperatura de 1140 °C	107
Tabela 26. Valor de IP e AA para o ensaio de IP na temperatura de 1140 °C	108
Tabela 27. Coeficientes e equação para o IP na temperatura de 1210 °C	109
Tabela 28. Valor de IP e AA para o ensaio de IP na temperatura de 1210 °C	110
Tabela 29. Equações lineares obtidas a partir dos dados experimentais de índice de piroplasticidade por absorção de água para uma absorção de 0,5%	111
Tabela 30. ANOVA para a variável índice de piroplasticidade em uma absorção de água de 0,5%	112
Tabela 31. Coeficientes e equação para o IP na absorção de água de 0,5%	112
Tabela 32. Consumo energético do moinho de alta energia e do moinho de bolas convencional	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A.A: Absorção de água;
ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas;
ANFACER: Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres;
ATD: Análise térmica diferencial;
BET: Área superficial específica por Brunauer, Emmett e Teller;
CRC: Centro de Revestimentos Cerâmicos;
 D_{ap} : Densidade aparente a seco;
DOE: Design of Experiments;
DRX: Difração de raios X;
DTP: Distribuição de tamanho de partículas;
FRX: Fluorescência de raios X;
ICSD: *Inorganic Crystal Structure Database;*
I.P: Índice de deformação pirolástica;
ISO: International Organization for Standardization;
MAE: Moagem de alta energia;
MC: Moagem convencional;
MEV: Microscopia eletrônica de varredura;
NBR: Norma Brasileira;
R.I.R: *Reference Intensity Ratio;*
R.M: Resíduo de moagem;
RPM: Rotações por minuto;
R.Q: Retração linear de queima;
TG: Termogravimétrica;

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVO GERAL	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1 MATERIAIS CERÂMICOS	21
3.2 REVESTIMENTOS CERÂMICOS	21
3.3 PORCELANATO	22
3.4 PROCESSAMENTO CERÂMICO DE PORCELANATO	23
3.5 MOAGEM VIA ÚMIDA.....	24
3.6 REOLOGIA	25
3.7 MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	28
3.8 SINTERIZAÇÃO.....	30
3.9 PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO	31
3.10 DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA	34
3.11 CONSUMO ENERGÉTICO.....	35
3.12 ESTADO DA ARTE	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 MATERIAIS.....	38
4.2 MÉTODOS.....	39
4.2.1 Massa de porcelanato	39
4.2.2 Moagem convencional	40
4.2.3 Testes exploratórios em moinho de alta energia laboratorial	40
4.2.4 Análise dos resultados e planejamento experimental	41
4.2.5 Moagem de alta energia em escala piloto	41
4.2.6 Mistura entre MC e MAE	44
4.2.7 Caracterizações iniciais	45
4.2.7.1 <i>Resíduo de moagem</i>	45
4.2.7.2 <i>Densidade, tempo de escoamento e reologia</i>	46
4.2.7.3 <i>Determinação do tamanho de partículas</i>	47
4.2.7.4 <i>Análise química</i>	47
4.2.8 Caracterização após a moagem de alta energia	47
4.2.8.1 <i>Densidade aparente a seco</i>	47
4.2.8.2 <i>Análise térmica</i>	48
4.2.8.3 <i>Diagrama de gresificação</i>	48
4.2.8.4 <i>Índice de piroplasticidade</i>	49
4.2.8.4.1 Flecha da curvatura	49
4.2.8.4.2 Fleximetria óptica	50
4.2.8.5 <i>Determinação de estrutura cristalina</i>	51
4.2.8.6 <i>Análise de área superficial específica</i>	51
4.2.8.7 <i>Análise de microestrutura</i>	51
4.2.9 Consumo energético	52
4.2.10 Análise dos resultados	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 MOAGEM DE ALTA ENERGIA LABORATORIAL	54
5.1.1 Caracterização das misturas	56
5.2 MOAGEM DE ALTA ENERGIA SEMI INDUSTRIAL.....	60
5.2.1 Caracterização das matérias-primas	60

5.2.2	Ensaio de moagem	67
5.2.2.1	Distribuição de tamanho de partículas	71
5.2.2.2	Análise térmica.....	76
5.2.2.3	Área superficial específica.....	78
5.2.2.4	Análise mineralógica da massa após a queima	78
5.2.2.5	Análise da microestrutura das massas após a queima.....	80
5.2.2.6	Densidade aparente a seco.....	84
5.2.2.7	Diagrama de gresificação.....	85
5.2.2.8	Índice de piroplasticidade	87
5.2.3	Ensaio de mistura	91
5.2.3.1	Distribuição de tamanho de partículas para os ensaios de misturas 96	
5.2.3.2	Análise térmica para as misturas	98
5.2.3.3	Área superficial específica para os ensaios de misturas.....	100
5.2.3.4	Densidade aparente a seco para os ensaios de misturas.....	100
5.2.3.5	Diagrama de gresificação para os ensaios de misturas.....	102
5.2.3.6	Índice de piroplasticidade para os ensaios de misturas.....	103
5.2.3.7	Análise estatística da deformação piropoplástica para os ensaios de misturas	105
5.2.3.7.1	Análise do IP por temperatura.....	106
5.2.3.7.2	Análise do IP na absorção de água de 0,5%	110
5.2.4	Consumo energético	114
6.	CONCLUSÃO	116
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	118

1. INTRODUÇÃO

Revestimentos cerâmicos são materiais produzidos no formato de placas, que são utilizadas para revestir pisos, bancadas, piscinas, entre outros ambientes, que podem ser externos ou internos (Cabral Junior *et al.*, 2010). Segundo a ANFACER (2023) o Brasil é o terceiro maior produtor e consumidor mundial de revestimentos cerâmicos.

Dentre as tipologias de revestimentos produzidas, o porcelanato se destaca. Ele apresenta características técnicas de baixa absorção de água e alta resistência mecânica. No Brasil, a fabricação desse tipo de revestimento cresceu e atualmente representa 23,5% de toda a produção de revestimentos no Brasil (ANFACER, 2024).

Outra tendência que vem se destacando é a fabricação de porcelanatos de grandes formatos e com redução de espessura (Frizzo *et al.*, 2020). Em 1998, a fabricação de revestimentos com formato de 200 mm x 200 mm era comum, atualmente chega-se a formatos de 3600 x 1200 mm (Magagnin, 2014; Pinter Junior *et al.*, 2022).

O processamento do porcelanato envolve etapas de dosagem, moagem via úmida, atomização, conformação, secagem, esmaltação e queima. Dentro de cada etapa, diversos fatores podem influenciar nas características do produto final (Oliveira e Hotza, 2015)

Um defeito comum na fabricação de porcelanatos é o desvio de planaridade, que se torna mais evidente quando trabalha-se com grandes formatos (Santos *et al.*, 2019). O desvio pode ser causado por diversos fatores, entre eles, se destaca a deformação piropiástica que ocorre durante o processo de queima (Milak *et al.*, 2007).

A deformação piropiástica é definida como um desvio de planaridade causado pelo efeito da gravidade, em altas temperaturas, durante a queima da placa cerâmica (Milak *et al.*, 2007). O nível desse defeito depende de alguns fatores como o tempo de permanência na temperatura máxima de queima e o valor da temperatura máxima, porosidade inicial da placa cerâmica, composição química e quantidade e viscosidade da fase líquida formada (Milak *et al.*, 2007).

Por meio do uso de uma moagem mais eficiente é possível diminuir o índice de deformação piropiástica, porém, uma moagem mais intensa pode causar a diminuição

da densidade de empacotamento devido a modificação da curva de distribuição de partículas, tendendo a ser monomodal (Darolt *et al.*, 2020; Magagnin, 2014).

Uma forma de aumentar a densidade aparente a seco é melhorar o empacotamento das partículas utilizando curvas de distribuição de partículas multimodais. Nessas condições, as partículas menores ocupam os espaços vazios das partículas maiores, aumentando a densidade de empacotamento (Pandolfelli *et al.*, 2000).

Para modificar a curva de distribuição de tamanho de partículas é necessário realizar a moagem do material. A moagem da massa de porcelanato normalmente é realizada pelo processo cerâmico via úmida em moinho de bolas (Oliveira e Hotza, 2015), porém, após atingir o limite de cominuição a moagem convencional se torna ineficiente e o tempo necessário para a redução das partículas é muito longo.

Sendo assim, surge como alternativa a utilização de moinho de alta energia. Nesse tipo de moinho é possível atingir altas taxas de moagem devido à alta energia de colisão entre as esferas na câmara de moagem, se tornando eficiente para obtenção de partículas com diâmetros menores (Bombazaro e Bernardin, 2022; Phenomena, 2008).

Uma mistura entre barbotinas obtidas por moagem convencional e por moagem de alta energia é uma alternativa para modificar a densidade de empacotamento das partículas e também a reatividade do material.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da redução do tamanho de partículas da massa de porcelanato, por moagem de alta energia, no índice de deformação pirolástica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência das moagens convencional e de alta energia na densidade aparente a seco;
- Comparar massas de porcelanato obtidas por moagem convencional e de alta energia usando o diagrama de gresificação;
- Analisar melhorias na deformação pirolástica a partir das misturas entre barbotinas obtidas por moagem convencional e de alta energia.
- Determinar a condição de trabalho ideal para escala industrial considerando o custo energético do moinho de alta energia.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais são classificados em três principais grupos: metálicos, poliméricos e cerâmicos. Essa classificação surge devido ao tipo de ligação química, estrutura atômica e propriedades que cada um desses materiais apresentam (Callister e Rethwisch, 2008).

Os materiais cerâmicos são formados por elementos metálicos e não metálicos, que se ligam por meio de ligações iônicas ou covalentes. Devido ao tipo de ligação e estrutura atômica, os cerâmicos apresentam baixa condutividade térmica e elétrica e alta resistência mecânica, porém, são frágeis e fraturam com facilidade (Callister e Rethwisch, 2008).

Dentre o grupo dos materiais cerâmicos estão incluídos os vidros, vitrocerâmicos, materiais de estrutura à base de argila, cimentos, refratários, cerâmicas avançadas, entre outros (Callister e Rethwisch, 2008; Padilha, 2000) .

O processamento de materiais cerâmicos tradicionais, obtidos a partir de argilominerais, quartzo e outras matérias-primas naturais, ocorre por meio de um processo de moldagem/compactação, seguido de um tratamento térmico ou queima (Padilha, 2000).

Durante o processo de queima, em temperaturas elevadas, há a formação de fase vítrea, resultando na sinterização do material. Durante a sinterização, ocorre a densificação do material devido à união das partículas conformadas, diminuindo a porosidade e aumentando a resistência, consolidando a forma do objeto (Boch e Niepce, 2010).

3.2 REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Os revestimentos são materiais cerâmicos produzidos no formato de placas. Essas placas são utilizadas na construção civil para o revestimentos de paredes, pisos, bancadas, piscinas, entre outros ambientes, que podem ser externos ou internos (Cabral Junior *et al.*, 2010).

Segundo a ANFACER (Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres, 2023) o Brasil é o terceiro maior produtor e consumidor mundial de revestimentos cerâmicos. Em 2023, foram fabricados 789 milhões de m² de revestimentos cerâmicos no Brasil. Dentre as tipologias produzidas, estão incluídos os revestimentos de parede, piso, fachada e porcelanato (Cabral Junior *et al.*, 2010).

A produção de porcelanato vem crescendo nos últimos anos. Em 2017 a produção foi de 137 milhões de m², chegando a 205,5 milhões de m² em 2021, um aumento de 50% em um período de 5 anos. Atualmente, a produção de porcelanato representa 23,5% de toda a produção de revestimentos do Brasil (ANFACER, 2024).

O aumento de produção e consumo do porcelanato se deve às propriedades tecnológicas e funcionais, juntamente com a aparência estética desse tipo de revestimento (Raimondo *et al.*, 2010).

Além disso, a tendência para a produção de porcelanatos com grandes formatos e redução de espessuras vem aumentando ao longo dos anos, devido a uma demanda do setor de construção civil/mercado consumidor (Campione *et al.*, 2017; Pinter Junior *et al.*, 2022; Raimondo *et al.*, 2010; Sánchez *et al.*, 2018; Santos *et al.*, 2019).

3.3 PORCELANATO

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) Norma Brasileira (NBR) *International Organization for Standardization (ISO) 13006:2020* o porcelanato é definido como “placa totalmente vitrificada com coeficiente de absorção de água igual ou inferior a uma fração de massa de 0,5%”. Além disso, a norma classifica o porcelanato como revestimento obtido por prensagem, pertencente ao grupo Bl_a.

Quando comparado aos outros tipos de revestimentos cerâmicos, o porcelanato se destaca por apresentar características técnicas de baixa absorção de água e alta resistência mecânica, boa resistência química, resistência a manchas e à abrasão superficial (Rosso, Cunha e Rojas-ramírez, 2005; Schmitt, 2019).

As características do porcelanato resultam em um produto de alta qualidade, sendo considerado o melhor produto dentro do grupo de revestimentos cerâmicos e apresentando alta gama de aplicações (Rambaldi *et al.*, 2017; Zanatta, 2019).

3.4 PROCESSAMENTO CERÂMICO DE PORCELANATO

O porcelanato é obtido por meio das matérias-primas feldspáticas, refratárias e argilosas em um processo controlado, normalmente realizado por moagem via úmida, seguido de atomização para formação dos grânulos, prensagem, secagem, em alguns casos esmaltação e por último a queima, processo no qual ocorre a sinterização corpo cerâmico (Melchiades *et al.*, 2012; Zanatta, 2019).

A seleção das matérias-primas para fabricação de porcelanato depende das propriedades desejadas no produto final, bem como da disponibilidade e custo para obtenção (Conserva, 2016). As principais matérias-primas utilizadas industrialmente são classificadas em plásticas e não plásticas. Dentro das matérias-primas plásticas estão incluídas as argilas e caulins, que possuem como função dar plasticidade à massa cerâmica e aumentar a resistência mecânica do compactado a verde (Conserva, 2016; Frizzo *et al.*, 2020; Oliveira, 1998).

No grupo de matérias-primas não plásticas estão incluídos os minerais fundentes, como os feldspatos, que são responsáveis por ajudar na densificação devido à formação de fases líquidas e os minerais refratários ou inertes, como o quartzo, que formam o esqueleto da massa cerâmica durante a sinterização e elevam a resistência mecânica do material após a queima (Conserva, 2016; Oliveira, 1998).

No processo de fabricação, as matérias-primas são dosadas e passam por um processo de moagem via úmida em um moinho de bolas rotativo, na presença de água e aditivos, que são adicionados com o objetivo de melhorar a dispersão das partículas sólidas no meio líquido, resultando em uma suspensão homogênea conhecida como barbotina (Conserva, 2016).

Durante a etapa de moagem ocorre a mistura e homogeneização das matérias-primas, diminuição do tamanho das partículas, modificação no formato e esfericidade

das partículas e aumento da área superficial, deixando o material mais reativo (Nassetti e Hessling, 2003; Sartor *et al.*, 2022)

Após a moagem, a barbotina obtida é peneirada e passa por um processo de atomização, formando grânulos esféricos por meio da pulverização da suspensão no interior de um atomizador (Schmitt, 2019). Esses grânulos formados são carregados até a prensa para fazer a conformação por meio de prensagem (Frizzo, 2018).

O processo de prensagem é importante pois é nessa etapa que a forma será dada ao material e os poros intergranulares serão eliminados (Frizzo, 2018). A conformação deve ser homogênea e uniforme, formando uma placa com baixa porosidade e com densidade aparente similar em todas as áreas já que uma variação na densidade aparente das placas causará problemas dimensionais após o processo de queima (Conserva, 2016; German, 1989).

Após a conformação, a placa é seca e esmaltada, no caso de porcelanato esmaltado, e segue para processo de queima em forno à rolo. Durante o tratamento térmico, devido à ação do calor, ocorre o processo de sinterização, resultando em uma placa densa e com alta resistência mecânica (Frizzo, 2018).

3.5 MOAGEM VIA ÚMIDA

A moagem é uma operação unitária que é utilizada em diversos processos e tem como objetivo realizar a quebra mecânica de sólidos, resultando na redução de tamanho de partículas, aumento de área superficial, introdução de defeitos em sólidos e modificação do formato de partículas (Pentimalli, Bellusci e Padella, 2015; Phenomena, 2008).

Existem diversos tipos de moinhos, com diferentes tamanhos e capacidades, sendo utilizados para diferentes funções. Na indústria cerâmica, o processo de moagem mais comum para obtenção de massa de porcelanato é a utilização de moinho de bolas rotativo, com esferas de alta alumina como meio moedor (Oliveira e Hotza, 2015).

Nesse tipo de moagem a redução das partículas se deve ao efeito cascata, causado pela rotação do moinho (Darolt, 2011). Além disso, a moagem também pode

ser realizada em batelada ou processo contínuo, sendo esse segundo mais comum na indústria cerâmica (Darolt, 2011).

A moagem pode ser realizada por via úmida ou via seca. Na produção de porcelanato o processo de moagem via úmida é mais utilizado (Perez, 2007) pois nesse tipo de moagem os grânulos que são formados na atomização são esféricos, favorecendo o empacotamento. Para que o processo de moagem seja eficiente é importante conhecer as propriedades reológicas do material.

Durante o processo de moagem alguns parâmetros influenciam na eficiência da moagem e devem ser definidos, entre eles se destacam o tempo de moagem, a velocidade de rotação do moinho, o diâmetro das esferas e o percentual de ocupação delas na câmara de moagem, o volume da câmara, a relação entre massa de esferas/massa de amostra e viscosidade da suspensão (Darolt, 2011; Mazzinghy, 2009).

Além dos parâmetros de operação do moinho, os parâmetros de controle de moagem também devem ser definidos. No âmbito industrial o parâmetro mais utilizado é o resíduo de moagem, porém, por se tratar de uma etapa crítica que possui influência nas características do produto final, uma análise de distribuição de tamanho de partículas poderá trazer informações mais aprofundadas (Darolt, 2011; Oliveira e Hotza, 2015; Ordoñez, 2015).

3.6 REOLOGIA

Um fator importante a ser considerado durante a produção da barbotina é a reologia da suspensão cerâmica, que deve apresentar viscosidade baixa o suficiente para possibilitar o escoamento durante os processos de moagem e atomização (Bernardin, Casagrande, Mariana e Riella, 2006; Labanda e Llorens, 2005). Além disso, a suspensão deve apresentar um alto teor de sólidos, pois quanto maior o teor de sólidos, menor o gasto energético na etapa de atomização, diminuindo os custos do processo (Labanda e Llorens, 2005; Noni Jr, Garcia e Hotza, 2002; Oliveira *et al.*, 2000).

Entender o comportamento reológico de suspensões cerâmicas é fundamental para otimização dos processos, em especiais aqueles nos quais altas taxas de cisalhamento são aplicadas ao fluido (Bombazaro e Bernardin, 2022; Evcin, 2011).

Diversos fatores podem influenciar no comportamento reológico de sistemas partículas-líquido, entre eles se destacam a viscosidade da fase líquida, temperatura do sistema, concentração, forma e distribuição de tamanho das partículas sólidas e as forças que atuam entre as partículas (Ortega, Pandolfelli, Rodrigues, 1997; Oliveira *et al.*, 2000)

A viscosidade é a principal propriedade reológica de um fluido e é definida como a resistência de um fluido ao escoamento sobre uma tensão de cisalhamento (Noni Jr, Garcia e Hotza, 2002; Oliveira *et al.*, 2000). A viscosidade é determinada por meio da variação da tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento aplicada a um fluido, conforme a Equação 1.

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

Na Equação 1, μ é a viscosidade do fluido em Pa·s, τ é a tensão de cisalhamento em Pa e $\dot{\gamma}$ representa a taxa de cisalhamento em s⁻¹.

Conseguir uma suspensão com as características de baixa viscosidade e alto teor de sólidos exige o uso de aditivos conhecidos como defloculantes (Camargo *et al.*, 2021; Lalau *et al.*, 2016). Eles atuam na interação partícula-partícula e partícula-líquido, alterando a natureza das cargas superficiais e conseqüentemente modificando as propriedades reológicas da suspensão (Delavi, Noni Jr, De e Hotza, 2019).

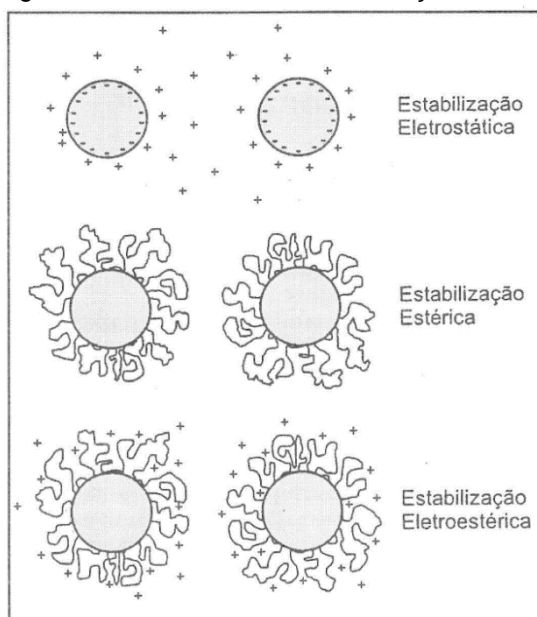
Existem três mecanismos diferentes de atuação dos defloculantes na dispersão de partículas: estabilização eletrostática, estabilização estérica e estabilização eletroestérica, conforme demonstrado na Figura 1 (Ortega, Pandolfelli, Rodrigues e Souza, D. de, 1997).

As partículas sólidas podem apresentar, em determinadas condições, cargas elétricas em sua superfície devido à presença de ligações atômicas insatisfeitas. Quando essas partículas entram em contato com o meio líquido, forma-se uma nuvem de cargas elétricas ao redor da partícula, conhecida como dupla camada elétrica (Ortega, Pandolfelli, Rodrigues e Souza, D. de, 1997).

No mecanismo de estabilização eletrostática ocorre a modificação das cargas superficiais das partículas, causando repulsão entre elas (Ortega, Pandolfelli, Rodrigues e Souza, D. de, 1997). No mecanismo de estabilização estérica ocorre a

formação de uma barreira ao redor das partículas a partir do uso de moléculas com grandes cadeias, impedindo a aproximação das mesmas, mantendo a suspensão estável (Lewis, 2000). O mecanismo de estabilização eletroestérica é uma união dos dois mecanismos citados anteriormente (Ortega, Pandolfelli, Rodrigues e Souza, D. de, 1997).

Figura 1. Mecanismos de estabilização de suspensões



Fonte: Ortega, Pandolfelli e Rodrigues, 1997

Com relação aos tipos de comportamento reológicos, eles podem ser classificados em newtonianos e não-newtonianos. Um fluido é considerado newtoniano quando a taxa de deformação é diretamente proporcional ao esforço aplicado e um exemplo de fluido com esse comportamento é a água (Ortega, Pandolfelli, Rodrigues e Souza, D. P. F. de, 1997)

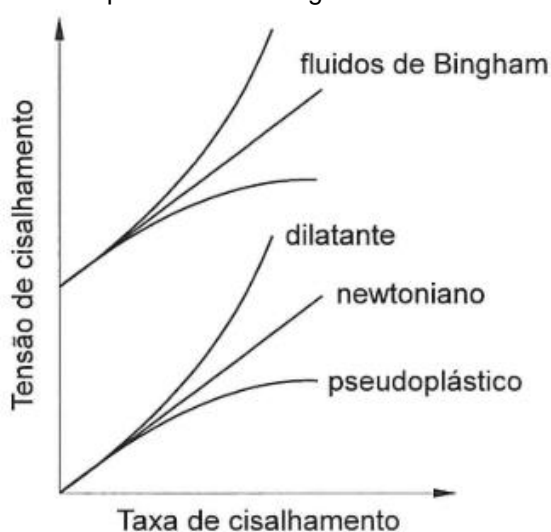
No caso dos fluidos não-newtonianos não há uma relação linear entre taxa de deformação e esforço aplicado, ou seja, a viscosidade depende da taxa de cisalhamento aplicada (Ortega, Pandolfelli, Rodrigues e Souza, 1997). Para o comportamento pseudoplástico, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação e para o comportamento dilatante a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de deformação (Figura 2).

Alguns materiais apresentam ainda um comportamento tixotrópico, no qual, a viscosidade diminui com o tempo sob uma taxa de deformação constante (Gomes, 2004; Ortega, Pandolfelli, Rodrigues e Souza, D. P. F. de, 1997). O processo inverso,

no qual a viscosidade aumenta com o tempo é conhecido como reopexia. Suspensões cerâmicas normalmente apresentam comportamento pseudoplástico, podendo apresentar reopexia ou tixotropia dependendo da taxa de cisalhamento aplicada (Gomes, 2004; Lalau *et al.*, 2016).

Uma representação utilizada para avaliar a tixotropia de um material é as curvas de fluxo com aplicação de uma taxa crescente seguida de uma taxa decrescente, formando uma área entre essas duas curvas conhecida como histerese (Mathias *et al.*, 2013; Oliveira, 2018).

Figura 2. Comportamento reológico de fluidos



Fonte: Ortega, Pandolfelli, Rodrigues e Souza, D. P. F. de, 1997

3.7 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A moagem de alta energia (MAE) é um processo no qual o material é submetido a uma colisão de alta energia com o objetivo de redução do tamanho de partícula e modificação da estrutura (Bombazaro e Bernardin, 2022; Pentimalli, Bellusci e Padella, 2015; Phenomena, 2008).

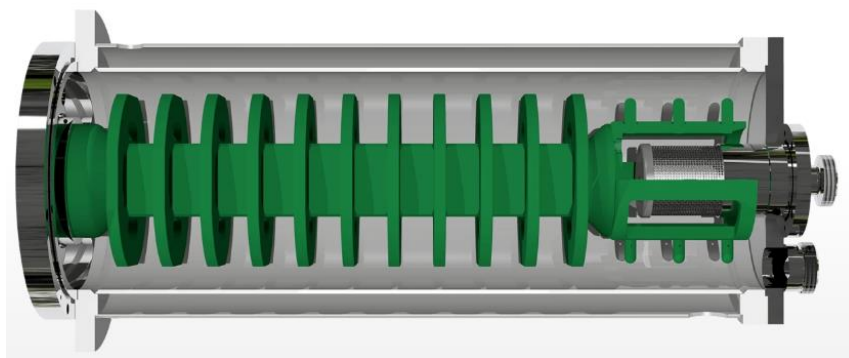
Na moagem convencional a energia cinética das esferas é proporcional à massa e à altura da queda das mesmas, gerando uma força de aproximadamente 60% da aceleração da gravidade (Darolt, 2011; Kubaski, 2010; Rocha, 2008). Na moagem de alta energia, uma aceleração superior à gravidade é aplicada às esferas, aumentando a energia do sistema (Kubaski, 2010; Rocha, 2008).

Existem diversos tipos de moinhos de alta energia, dentre os mais comuns estão o moinho planetário, *ATTRITOR* e *DISCUS*. No moinho tipo planetário, ocorre o movimento planetário dos potes de moagem em torno de um eixo central, gerando energia cinética aos corpos moedores, que realizam a cominuição devido as forças de impacto e cisalhamento nas partículas (Castro, 2015).

O moinho *ATTRITOR* é um moinho de bolas de alta energia, no qual, há um eixo central vertical que é equipado com paletas ou hastes agitadoras. Essas paletas agitam as esferas de moagem e o material a ser moído e a cominuição do material ocorre devido às forças de impacto e cisalhamento (Castro, 2015).

O moinho de alta energia do tipo *DISCUS* possui uma câmara de moagem fixa horizontal e um eixo com discos de moagem que giram e movimentam as esferas (Figura 3). O movimento das esferas é causado pela rotação do eixo, no qual, parte da energia fornecida é utilizada na redução de velocidade (colisão das esferas) para a cominuição do material. Esse tipo de moinho é eficaz para moagem úmida e proporciona forças centrífugas durante a operação (Castro, 2015). A ação de moagem é principalmente proporcionada pelas forças centrífugas e impacto entre as esferas de moagem.

Figura 3. Câmara de moagem com eixo agitador de um moinho de alta energia *Discus*



Fonte: Netzsch, 2021

Assim como no moinho de bolas, diversos parâmetros de uso podem influenciar na moagem de alta energia. O tempo de moagem será definido por meio da vazão de alimentação e as esferas utilizadas podem possuir diversos tamanho e devem ser escolhidas de acordo com o tamanho do material a moer (Brunatto, 2017).

A MAE vem sendo utilizada na área de metalurgia do pó para realização de ativação mecânica e mecanossíntese (Kubaski, 2010). Por meio de MAE é possível alterar a distribuição de tamanho das partículas de um pó, aumentando a fração volumétrica das partículas pequenas, alterando a reatividade dos materiais sólidos,

modificando as condições de reação de um material (Bombazaro e Bernardin, 2022; Mursalat, Schoenitz e Dreizin, 2019; Phenomena, 2008; Talimian *et al.*, 2019).

Alguns estudos do uso da MAE voltada para o processamento cerâmico foram conduzidos e melhoras na deformação piropoplástica foram obtidas por meio do uso da MAE (Darolt *et al.*, 2020). Além disso, também foi estudado o uso de MAE em matérias-primas da massa de porcelanato, indicando também que o uso dessa técnica pode trazer aumento de reatividade (Bombazaro e Bernardin, 2022).

3.8 SINTERIZAÇÃO

A sinterização é um processo que ocorre nos materiais cerâmicos quando submetidos a um tratamento térmico em altas temperaturas. Durante esse processo, um compactado de pós é transformado em um corpo rígido devido a eventos de transporte de matéria, que ocorrem em escala atômica (German, 1996; Molisani, Yoshimura e Goldenstein, 2006).

A força motriz para que o processo de sinterização ocorra é a eliminação do excesso de energia livre das superfícies e interfaces das partículas (Gouvêa, 2004; Silva e Alves, 1998). Devido à diminuição da energia livre do sistema, ocorre também a diminuição dos poros no compactado, causando a densificação do material, que adquire resistência mecânica e também suas propriedades finais (Silva e Alves, 1998).

A sinterização de porcelanatos é realizada em temperaturas máximas na faixa de 1200 a 1230 °C, ficando abaixo do ponto de fusão do material, porém, alguns componentes da formulação do porcelanato, que possuem ponto de fusão inferiores, se fundem e formam uma fase líquida viscosa (Kreidler, 2008; Zanelli *et al.*, 2019).

Essa fase líquida formada permeia as partículas da matriz que possuem pontos de fusão superior, fazendo a união dessas partículas, acelerando o processo de difusão e conseqüentemente de sinterização (Zanelli *et al.*, 2019). Por haver a formação de fase líquida viscosa durante a queima do porcelanato podem ocorrer defeitos de planaridade, que são causados pela ação da gravidade, resultando na deformação piropoplástica (Santos *et al.*, 2019).

A quantidade e viscosidade da fase líquida formada influenciam no grau de deformação, assim como a porosidade inicial, o tempo e a temperatura de queima e a composição da massa (Lange, 1984; Milak *et al.*, 2007). O controle desses fatores é essencial para o controle da deformação, que é mais evidente quando se trabalha com grandes formatos (Milak *et al.*, 2007; Zanelli *et al.*, 2019).

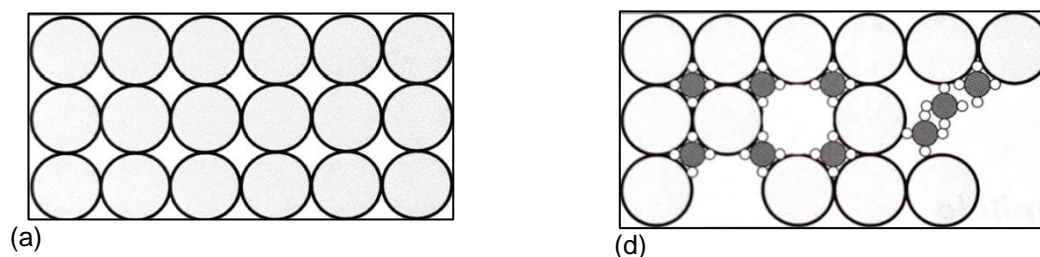
3.9 PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO

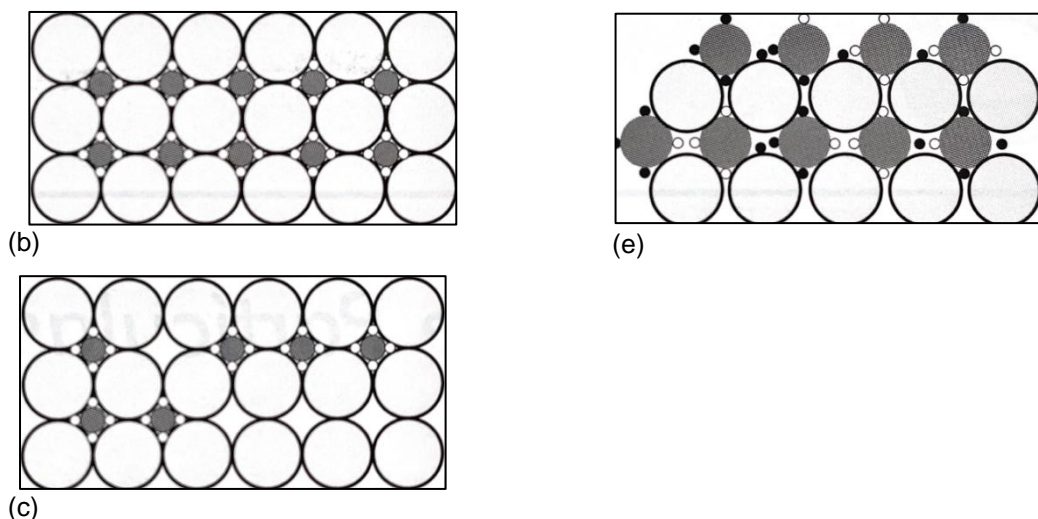
Diversos parâmetros do processamento do pó influenciam nas características do produto final. É possível fazer alterações nas propriedades da placa sinterizada mediante alterações tanto na composição quanto no processamento (Oliveira e Hotza, 2015).

Modificações nas curvas de distribuição de tamanho de partículas na etapa de moagem possibilitam mudar a densidade de empacotamento das partículas na etapa de conformação (Darolt, 2018; Ordoñez, 2015). No caso de misturas de materiais com distribuições de tamanho de partículas multimodais, as partículas menores podem ocupar os espaços vazios das partículas mais grosseiras, diminuindo os poros vazios e causando aumento da densidade de empacotamento (Castro e Pandolfelli, 2009; German, 1989).

A Figura 4 ilustra um exemplo de variação na densidade de empacotamento pela presença de partículas esféricas de diferentes tamanhos.

Figura 4. Efeito da quantidade e distribuição de partículas na eficiência de empacotamento. (a) sistema monodisperso; (b) máximo empacotamento; (c) falta de partículas pequenas; (d) falta de partículas grandes; (e) distribuição inadequada das partículas.





Fonte: Pandolfelli *et al.*, 2000

É possível verificar por meio da Figura 4 que em sistemas monodispersos (a), com apenas uma faixa de diâmetro de partículas, a densidade de empacotamento é menor pois há maior presença de espaços vazios. Quando existe presença de partículas grandes e pequenas em conjunto (b) é possível obter uma maior densidade de empacotamento. A influência da falta de partículas grandes e pequenas está demonstrada nas Figuras 4 (c) e (d) (Pandolfelli *et al.*, 2000).

Sabe-se que em sistemas reais não é possível obter a densidade máxima de empacotamento, porém, é possível aumentar a densidade de empacotamento de um sistema por meio do uso de distribuições de partículas multimodais (Pandolfelli *et al.*, 2000; Ordoñez, 2015).

Os argilominerais que estão presentes nas formulações da massa de porcelanato apresentam uma granulação fina por natureza e uma morfologia não esférica. A caulinita, por exemplo, é um argilomineral comum presente em formulações cerâmicas e apresenta uma morfologia lamelar (Ordoñez, 2015). Devido a sua natureza, a presença da caulinita em uma composição, assim como a presença de outros argilominerais, auxilia em um melhor empacotamento (Noni Jr, De, 2007). As partículas dos argilominerais ocupam os espaços vazios das partículas não plásticas (Milak *et al.*, 2007).

Assim como para os modelos para partículas esféricas, sabe-se que existe um ponto ótimo de misturas entre partículas finas e grossas, onde o empacotamento é favorecido (Castro e Pandolfelli, 2009). No caso das partículas de caulinita, uma

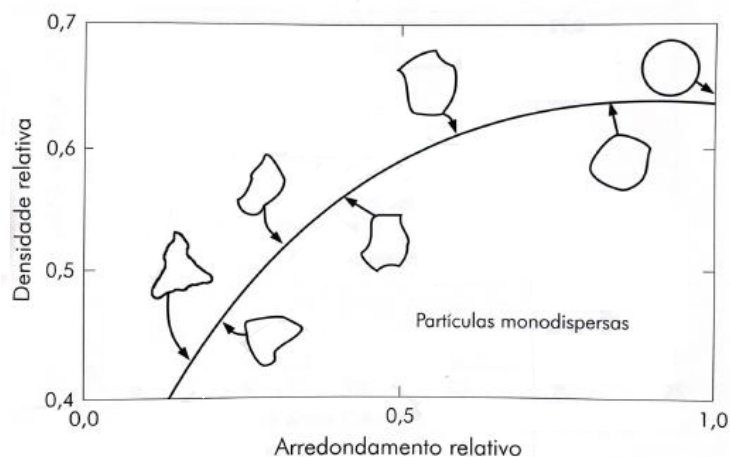
mistura com fração mássica de 30% é o ponto máximo no qual ocorre um aumento na densidade aparente (Noni Jr, De, 2007).

Além da curva de distribuição de tamanho de partículas, a morfologia das partículas também é alterada no processo de moagem. Quanto mais irregular for a partícula, maior será a fricção entre elas devido ao contato das superfícies irregulares, diminuindo a densidade de empacotamento (Pandolfelli *et al.*, 2000).

A Figura 5 ilustra a densidade relativa em função do arredondamento das partículas, de um estudo realizado por Pandolfelli *et al.* (2000), que demonstra o efeito da morfologia na densidade de empacotamento.

Quanto mais rugosa a superfície ou mais irregular o formato da partícula, menor será a densidade de empacotamento e isso ocorre devido ao atrito entre as mesmas (German, 1989; Viana, 2013).

Figura 5. Relação entre densidade relativa e arredondamento relativo de partículas.



Fonte: Pandolfelli *et al.*, 2000

Além das propriedades modificadas no processo de moagem, algumas propriedades obtidas na etapa de atomização também possuem influência na compactação do material na etapa de prensagem. Após a atomização os grânulos formados possuem esfericidade, distribuição granulométrica e umidade específica, que são fatores importantes e influenciam nas etapas de transporte do pó atomizado nas correias e também no processo de carregamento da prensa na etapa de conformação (Darolt, 2018).

Sabe-se que a prensagem é um processo importante pois é nessa etapa que será definida a forma do material e será obtida a densidade aparente a seco (Oliveira e Hotza, 2015). Durante a prensagem, existem algumas limitações em relação à pressão exercida pela prensa. Se a pressão de compactação for muito alta não haverá tempo para a saída dos gases presentes, diminuindo a densidade aparente (Frizzo, 2018). Se a pressão for muito pequena, também não será possível a eliminação dos poros. Sendo assim, industrialmente se trabalha com pressões de compactação levando em conta esses dois efeitos (Frizzo, 2018; Oliveira e Hotza, 2015)

Diversos fatores possuem influência na compactação do material e, conseqüentemente, na densidade aparente a seco, que é uma propriedade importante pois quanto maior a densidade aparente, menor a quantidade de espaços vazios entre as partículas, facilitando o processo de densificação que ocorre durante a sinterização e diminuindo a retração linear de queima (Darolt, 2011; Frizzo, 2018; Oliveira e Hotza, 2015).

3.10 DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA

A deformação piropoplástica é um desvio de planaridade das placas cerâmicas quando submetidas ao processo de queima (Milak *et al.*, 2007). Esse desvio ocorre em altas temperaturas devido à ação da gravidade (Comin *et al.*, 2021; Locks *et al.*, 2021). Diversos fatores podem influenciar no grau de deformação, entre eles pode se destacar a quantidade e a viscosidade da fase líquida formada, densidade aparente a seco do material, tempo e temperatura de queima e a composição da massa de porcelanato (Magagnin, 2014; Milak *et al.*, 2007).

A composição da massa influencia na deformação porque é a partir da composição que será determinada a quantidade e viscosidade da fase líquida formada (Darolt, 2018; Frizzo, 2018). Quanto maior o teor de material fundente (feldspato) adicionado na formulação, maior será a quantidade de fase líquida formada durante a queima (Frizzo, 2018; Oliveira e Hotza, 2015).

Sabe-se que o maior grau de deformação ocorre na temperatura máxima de queima, e que quanto maior o tempo de permanência nessa temperatura, maior será a deformação (Santos *et al.*, 2019). Além disso, o grau de porosidade ou densificação inicial do corpo cru também possui influência, pois quanto menor a densidade

aparente a seco, maior será a retração linear de queima e maior será o tempo necessário para que ocorra a densificação das placas durante a sinterização (German, 1989; Santos *et al.*, 2019).

Sabe-se que altas temperaturas e tempos longos de queima são prejudiciais em relação à deformação pirolástica e que uma maior densificação a seco aumenta a cinética/velocidade de queima, possibilitando o uso de ciclos mais curtos (Darolt *et al.*, 2020; Santos *et al.*, 2019).

3.11 CONSUMO ENERGÉTICO

Diversas etapas da fabricação de revestimentos cerâmicos exigem alto consumo energético, entre elas se destaca a moagem, atomização e queima (Díaz *et al.*, 2018). Ao se trabalhar com moagem de alta energia, é importante destacar que o consumo energético desse tipo de moinho é maior que o consumo energético de moinho de bolas (Darolt *et al.*, 2020). Sendo assim, o consumo energético é um fator importante ao se avaliar o uso de moinhos de alta energia para escalas industriais.

A potência útil de um circuito é a energia utilizada para conversão em trabalho. No caso de moinho de alta energia, a potência útil é a transformação de energia elétrica em energia mecânica, que se traduz em trabalho (Gómez Cabanillas, 2016; Reja, 2016).

Segundo (Mazzinghy, 2009) o consumo específico de energia ($\text{kWh} \cdot \text{t}^{-1}$) representa o consumo líquido de energia (kWh) por cada tonelada de alimentação nova processada. No moinho de alta energia, é possível obter o consumo específico de potência a partir dos dados de vazão mássica e consumo de corrente elétrica (Darolt *et al.*, 2020).

3.12 ESTADO DA ARTE

Uma pesquisa bibliográfica dos trabalhos que já foram realizados aplicando a moagem de alta energia em composições cerâmicas de porcelanato foi realizada. A Tabela 1 apresenta os artigos mais recentes que foram encontrados na literatura, bem como qual era o objetivo do estudo, quais os principais resultados encontrados e quais as técnicas de caracterização que foram utilizadas.

Tabela 1. Estado da arte: moagem de alta energia aplicada a materiais cerâmicos

Autores	Ano	Título	Objetivo	Resultados	Técnicas de caracterização
Darolt, R. D.; Cargnin, M.; Peterson, M.; De Noni Jr, A. D.	2020	Additional high-energy milling to enhance the performance of porcelain stoneware manufacturing	Melhorias na resistência a seco, densidade aparente e deformação pirolástica usando moagem de alta energia em comparação com a moagem convencional	Decréscimo da densidade aparente conforme a distribuição de tamanho de partículas se torna mais fina, tanto para moagem de alta energia (MAE) como para a moagem convencional (MC); Comparando os dois métodos de moagem, em uma mesma faixa de resíduo de moagem, a MAE resulta em um aumento de densidade aparente em comparação com a MC; Por meio da MAE foi possível obter um aumento da resistência mecânica a verde, aumento de reatividade e aumento da densidade aparente a queimado; Obtenção do mesmo resíduo em tempo menor por MAE do que por MC, resultando em uma redução no consumo específico de energia; Diminuição do índice de deformação pirolástica com a MAE, ocasionado devido a maior viscosidade da fase líquida formada e melhor distribuição das partículas de caulim.	DTP por sedimentação, análise microestrutural por MEV, área superficial por BET, densidade aparente, retração linear de queima, absorção de água, índice de pirolasticidade por flecha da curvatura, resistência mecânica à verde
Sanchez, E.; Sanz, V.; Canás, E.; Sales, J.; Kayac, K.; Taskiran, M. U.; Anli, U.E.; Turk, S.	2019	Revisiting pyroplastic deformation. Application for porcelain stoneware tile bodies	Avaliar o efeito das variáveis do processo de fabricação do porcelanato (tamanho de partícula e densidade aparente à verde) na tendência à deformação pirolástica	Um tamanho de partículas menor aumenta a reatividade, diminuindo a temperatura para máxima densificação; Quanto menor o tamanho da partícula na composição inicial, maior será a densidade aparente queimada; Aumentar o tempo de moagem produz distribuições de tamanho de partícula mais estreitas que prejudicam o empacotamento das partículas, diminuindo a densidade aparente a seco; A deformação pirolástica diminui com a diminuição do tamanho das partículas, porém, a diminuição da deformação só será benéfica se a densidade aparente a seco for mantida constante.	Análise térmica por DTA/TG, densidade após a queima, absorção de água, índice de pirolasticidade por flecha de curvatura, DTP por difração a laser, análise microestrutural por MEV, análise química por FRX e análise mineralógica por DRX.
Bombazaro, J. L.; Bernardin, A. M.	2022	Improving plasticity of kaolins by high-energy milling for use in porcelain tile compositions.	Modificar fisicamente dois caulins utilizados na composição de porcelanatos comerciais por meio de moagem de alta energia, a fim de melhorar sua plasticidade durante a etapa de prensagem	Aumento de plasticidade dos caulins com a moagem de alta energia; Diminuição da densidade aparente a seco com a moagem de alta energia devido ao aumento de atrito entre as partículas; Aumento da retração linear de queima devido a diminuição da densidade aparente; Aumento de reatividade devido ao aumento da área superficial (força motriz da sinterização); Maior estabilidade dimensional durante a queima para composições com os caulins micronizados.	DTP por difração a laser, análise química por FRX, análise mineralógica por DRX, plasticidade por indentação, análise térmica por DSC/TG, área superficial por BET, densidade aparente, diagrama de gresificação

Autores	Ano	Título	Objetivo	Resultados	Técnicas de caracterização
Santos, L. R.; Nastri, S.; Zenatti, S.; Lot, A. N.; Melchhiades, F. G.; Boschi, A. O.	2019	A evolução da deformação piropioplástica de porcelanatos durante a queima	Avaliar o uso do flexímetro ótico para acompanhar a evolução das deformações de massas industriais de porcelanato durante a queima	A maior parte da deformação piropioplástica ocorre entre as temperaturas de 1100 °C e 1215 °C devido a formação de fase líquida; Maiores tempos de queimam resultam em uma maior deformação; A redução do resíduo de moagem ocasiona na redução do índice de piropioplástica. Isso ocorre pela dissolução do quartzo, modificando a viscosidade da fase líquida. Além disso, quanto maior a porosidade inicial dos corpos cerâmicos, maior a deformação piropioplástica.	Fleximetria óptica, densidade aparente, resíduo de moagem
Talimian, A.; Pouchly, V.; El-Maghraby, H. F.; Maca, K.; Galusek, D.	2019	Impact of high energy ball milling on densification behaviour of magnesium aluminate spinel evaluated by master sintering curve and constant rate of heating approach	Influências da moagem de alta energia na densificação de um pó submicron comercial de espinélio de alumina de magnésio	A moagem de alta energia (MAE) diminuiu o tamanho dos cristallitos e modificou a distribuição do tamanho das partículas do pó, melhorando a compactação; A MAE aumentou o número de defeitos estruturais e diminuiu a energia de ativação da densificação; A energia de ativação da sinterização das amostras moídas permaneceu constante durante o processo de sinterização, enquanto a das amostras sem a moagem aumentaram com a densificação.	DTP por difração à laser, análise química por FRX, análise mineralógica por DRX, dilatométrica térmica, análise microestrutural por MEV, densidade após a queima, densidade aparente a seco e espectroscopia RAMAN
Frizzo, R. G.; Zaccaron, A.; Nandi, V. S.; Bernardin, A. M.	2020	Pyroplasticity on porcelain tiles of the albite - potassium feldspar - kaolin system: A mixture design analysis	Determinar o efeito da composição na deformação piropioplástica de porcelanatos	Com relação aos resultados para o índice de piropioplástica, esse estudo demonstrou por meio de análise estatística que o óxido de sódio aumenta a formação de fase líquida quando comparado com o óxido de potássio. Além disso, por apresentar uma fundência maior, o óxido de sódio diminui a temperatura para formação da fase líquida, diminuindo a viscosidade, contribuindo para uma maior deformação.	DTP por difração à laser, análise química por FRX, análise mineralógica por DRX, dilatométrica térmica, absorção de água, retração de queima, densidade aparente a seco, piropioplástica por flecha de curvatura.
Locks, M.; Arcaio, S.; Bergmann, C. P.; Ribeiro, M. J.; Pereira, F. R.; Montedo, O. R. K	2021	Effect of feldspar substitution by basalt on pyroplastic behaviour of porcelain tile composition	Avaliar os efeitos da substituição do feldspato por basalto na composição de porcelanato com relação à sua porosidade, resistência à flexão e deformação piropioplástica	A substituição do feldspato por basalto diminui a quantidade de fase vítrea formada após a queima; aumentou a porosidade fechada do porcelanato queimado; aumentou a resistência mecânica e diminuiu a deformação piropioplástica; A diminuição da piropioplástica esta relacionada com a maior quantidade de fases cristalinas formadas e diminuição da quantidade de fase líquida formada durante a queima.	Fleximetria óptica, DTP por difração à laser, análise química por FRX, análise mineralógica por DRX, análise térmica por DTA, dilatométrica óptica, análise microestrutural por MEV, porosidade, densidade aparente, densidade real, absorção de água e resistência a flexão

Fonte: A autora, 2024

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão descritos os materiais que foram utilizados para a realização do projeto, bem como o planejamento experimental e a descrição dos procedimentos experimentais.

4.1 MATERIAIS

Para a realização do trabalho, a massa de porcelanato (barbotina) foi coletada após o processo de moagem convencional (MC) e peneiramento em peneira ABNT #100 (abertura de 0,149 mm) em uma das linhas de processo fabril da *Mohawk Revestimentos Cocal do Sul*. A moagem convencional foi realizada com esferas de alta alumina com densidade de $3,6 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ e diâmetros de 50 mm a 40 mm e 25 mm a 20 mm.

A massa de porcelanato é composta por argilas (65%), feldspatos (21,5), quartzo (5%) e composto (8,5%). Além disso, já tem na sua composição o aditivo silicato de sódio (*Oregon Química*), utilizado para a defloculação, que apresenta um mecanismo de estabilização eletrostática (Cerâmicas, 2012).

Além do silicato de sódio, um aditivo de polímero acrílico identificado como denaflux (*Oregon Química*) foi adicionado na barbotina para ajudar na defloculação durante os ensaios no moinho de alta energia. O mecanismo de atuação do denaflux é estabilização eletrostática.

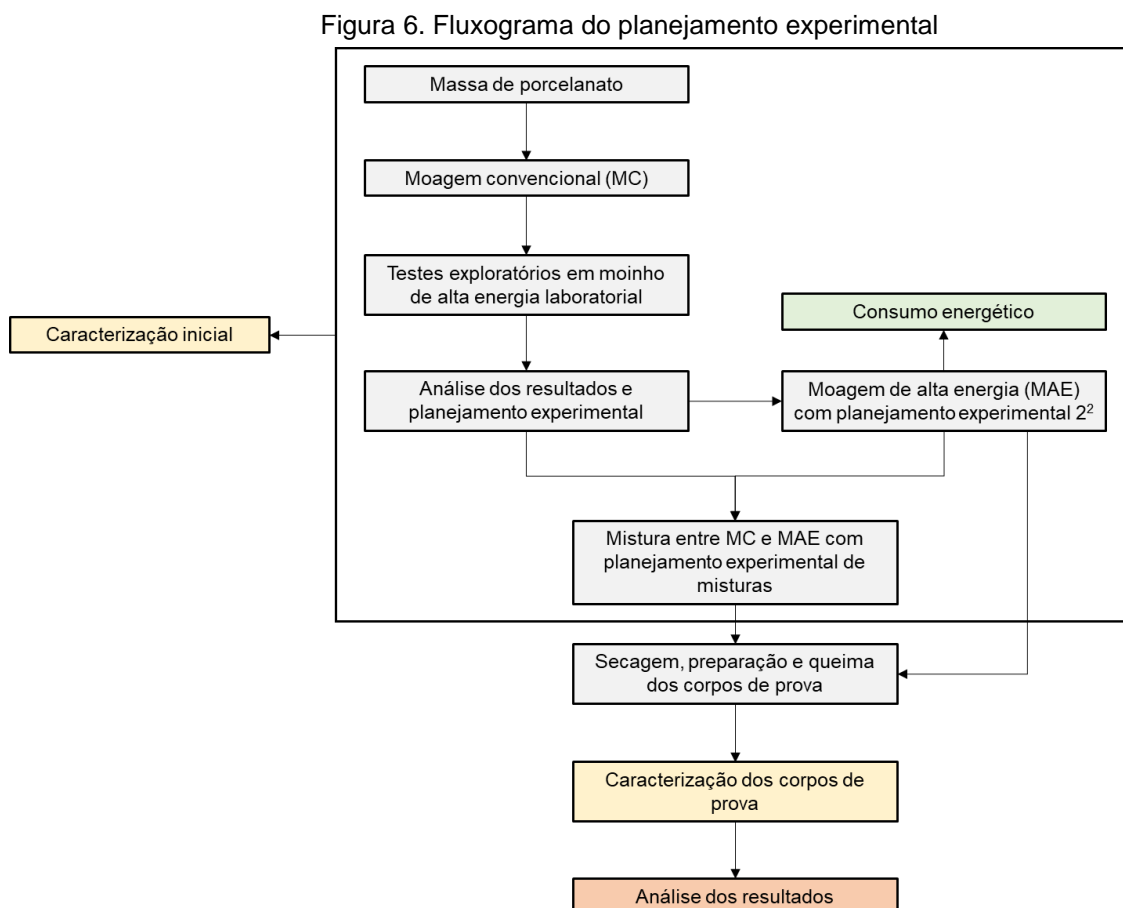
Para realizar a moagem de alta energia (MAE) foram utilizadas esferas de óxido de zircônio estabilizado com cério, com densidade de $3,8 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ e diâmetro de 0,6 mm (*Netzsch Cerabeads*) como meio moedor.

O líquido de selagem utilizado para realizar a vedação do moinho é uma mistura 1:1 de etilenoglicol monobutil éter (*Êxodo Científica, Para Análise, PA*) e água deionizada.

Para analisar a microestrutura do material, ácido fluorídrico 6% (*Merck, PA*) foi utilizado nas preparações dos corpos de prova para remover a fase vítrea e destacar a microestrutura (Padilha, 2000).

4.2 MÉTODOS

A Figura 6 ilustra o fluxograma do planejamento experimental, contendo as etapas do trabalho que foram realizadas.



Fonte: A autora, 2024.

A seguir serão descritos detalhadamente todos os itens do procedimento experimental.

4.2.1 Massa de porcelanato

A massa de porcelanato foi coletada no processo fabril após moagem convencional e peneiramento em peneira ABNT #100 e foi caracterizada por meio do resíduo de moagem (RM), distribuição de tamanho de partículas (DTP), densidade e tempo de escoamento. Além disso, teve sua composição química determinada por fluorescência de raios X (FRX) e composição mineralógica determinada por difração de raios X (DRX). Parte da massa de porcelanato foi guardada para ser utilizada nas

misturas como massa padrão e a outra parte passou pelo processo de moagem de alta energia.

4.2.2 Moagem convencional

A moagem convencional foi realizada em moinhos de bolas em escala industrial utilizando esferas de alta alumina como meio moedor. A moagem foi realizada até obtenção de 9,5% de resíduo em malha ABNT #325 (abertura de 0,044 mm), conforme utilizado no processo fabril de massa de porcelanato. Para efeito de comparação com a moagem de alta energia, foi realizado um ensaio de moagem industrial nas mesmas condições até atingir um resíduo de 6,0%.

4.2.3 Testes exploratórios em moinho de alta energia laboratorial

Foram realizados testes exploratórios de moagem de alta energia de massa de porcelanato em moinho de alta energia laboratorial marca *Netzsch* modelo *LabStar LS01* que possui capacidade de 0,62 L e rotação de até 4500 RPM. Como meio moedor foram utilizadas 1,3 kg de esferas de óxido de zircônio estabilizado com cério, com diâmetro de 0,4 mm, ocupando 55% da capacidade do moinho, que possui uma peneira tubular com abertura de 0,1 mm na saída para separação das esferas e do material. A Tabela 2 ilustra os parâmetros de operação dos testes 1 e 2, que foram executados sem e com recirculação de material. No teste 1, a barbotina, que foi coletada no processo fabril, recebeu aditivação de 0,3% (m.s.) de denaflux. No teste 2, utilizou-se 0,4% de denaflux (m.s.) e o tempo total de moagem foi 2 h.

Tabela 2. Parâmetros de operação do moinho de alta energia laboratorial

Parâmetro de operação	Teste	
	1	2
Recirculação	Não	Sim
Rotação do eixo (RPM)	2678	2697
Pressão na câmara (Bar)	1,27	0,93
Temperatura (°C)	35,3	34,1
Consumo de corrente (A)	5,2	5,3
Vazão de alimentação (L · h ⁻¹)	4,1	62,0

Fonte: A autora, 2024

A partir da moagem de alta energia foi possível obter massas com diferentes tamanhos de partículas, que foram caracterizadas por meio de DTP e incorporadas na massa padrão (moagem convencional) nas proporções de 20% e 40%. Para o teste 1, a amostra obtida foi considerada de finura intermediária e para o teste 2, finura máxima, conforme a Tabela 3.

Tabela 3. Misturas entre barbotina padrão e após MAE laboratorial

Teste	% de babotina mais fina adicionada na barbotina padrão	Finura
M1	20	intermediária
M2	40	intermediária
M3	20	máxima
M4	40	máxima

Fonte: A autora, 2024

As barbotinas obtidas por MC, MAE laboratorial e as misturas foram caracterizadas por meio da distribuição de tamanho de partículas, densidade aparente a seco, diagrama de gresificação e índice de deformação piropilástica por flecha de curvatura, que serão detalhadas nas seções 4.2.7 e 4.2.8.

4.2.4 Análise dos resultados e planejamento experimental

Os resultados apresentados nos testes exploratórios indicaram que um planejamento experimental 2^2 é suficiente para os ensaios de moagem de alta energia em moinho de escala semi industrial visando avaliar o efeito da variação dos parâmetros de operação do moinho. Além disso, um planejamento experimental de misturas para os resultados de MAE semi industrial também foi obtido.

4.2.5 Moagem de alta energia em escala piloto

Uma segunda moagem de alta energia foi realizada em moinho horizontal semi industrial da marca *Netzsch* modelo *Discus 30*, com rotação de até 1375 RPM e capacidade de 26 L. A alimentação do moinho foi feita por meio de uma bomba helicoidal NEMO, com vazão de alimentação de até 200 RPM. Para realizar a moagem, foram utilizados 65,5 kg de esferas de óxido de zircônio estabilizado com cério, com diâmetro de 1,2 mm, ocupando 65% da capacidade do moinho, que possui

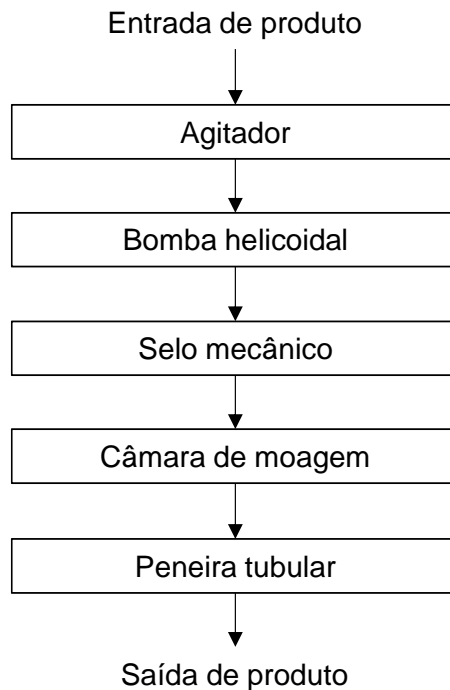
uma peneira tubular com abertura de 0,8 mm na saída para separação das esferas e da barbotina produzida.

Durante a moagem a temperatura do sistema foi mantida em 21 °C por meio do uso de uma unidade controladora de temperatura marca *REFRISAT* modelo *SAT.030-AR*, com vazão de 7500 L · h⁻¹ de água.

A vedação do moinho é realizada com um selo mecânico de duplo efeito, que utiliza como líquido de selagem uma mistura entre etilenoglicol monobutil e água deionizada.

A Figura 7 ilustra o fluxograma do processo de moagem de alta energia e a Figura 8 ilustra o moinho de alta energia com o agitador, bomba de alimentação, selo mecânico/entrada de produto, câmara de moagem e peneira/saída de produto.

Figura 7. Fluxograma MAE



Fonte: A autora, 2024

Figura 8. Equipamento MAE marca *Netzsch* modelo *Discus 30* com (A) Agitador *Mastermix 15*; (B) bomba de alimentação *NEMO*; (C) selo mecânico/entrada de produto; (D) câmara de moagem e (E) peneira tubular/saída de produto.



Fonte: A autora, 2024

A MAE foi realizada conforme o planejamento experimental 2^2 que foi obtido no software *Statística* versão 12.0 por meio da ferramenta *DOE* (*Design of Experiments*). A Tabela 4 apresenta os fatores e os níveis que foram utilizados nos experimentos.

Tabela 4. Planejamento experimental 2^2 – Moagem de alta energia

Variáveis		
Níveis	Rotação da bomba de alimentação (RPM)	Rotação do moinho de alta energia (RPM)
-1	50	850
+1	100	1250

Fonte: A autora, 2024

A rotação do moinho e a rotação da bomba de de alimentação são os fatores estudados e os diâmetros obtidos por meio do ensaio de distribuição de tamanho de partículas foram avaliados como variável resposta. Além disso, durante a moagem, os dados de vazão mássica, consumo de corrente elétrica e pressão na câmara de moagem foram coletados. Os valores de vazão e rotação foram escolhidos com base em estudos prévios realizados de forma independente e considerando o limite de operação do moinho de alta energia semi industrial.

A Tabela 5 ilustra as corridas experimentais de MAE que foram obtidas a partir do planejamento experimental.

Tabela 5. Corridas experimentais para os ensaios de moagem de alta energia

Corrida	Rotação da bomba de alimentação (RPM)	Rotação do moinho de alta energia(RPM)
1	50	860
2	50	1260
3	100	860
4	100	1260

Fonte: A autora, 2024

As corridas experimentais de moagem que conseguirem obter o menor diâmetro médio de partícula (fina) e um diâmetro médio de partícula intermediário (intermediária) foram selecionadas para as próximas etapas do procedimento experimental, que é a mistura entre MC e MAE e caracterização.

4.2.6 Mistura entre MC e MAE

A mistura entre a barbotina obtida por moagem convencional e a barbotina obtida por moagem de alta energia foi realizada conforme o planejamento experimental de misturas mostrado na Tabela 6.

Tabela 6. Planejamento experimental de misturas

Corrida	Variáveis		
	Fino	Intermediário	Padrão
1	-	-	100
2	40	-	60
3	-	40	60
4	20	-	80
5	-	20	80
6	20	20	60
7	13,33	13,33	73,33

Fonte: A autora, 2024

A coluna “padrão” citada na Tabela 6 se refere a barbotina obtida por moagem convencional. Os percentuais de misturas foram escolhidos com base em estudos realizados por outros autores, nos quais, afirmaram que com uma mistura entre 77% de partículas grossas e 33% de partículas finas é possível obter a densidade máxima de empacotamento das partículas (Pandolfelli *et al.*, 2000).

Como variável resposta, foi avaliado o índice de deformação pirolástica da mistura após secagem, desagregação, conformação e sinterização. O índice de deformação pirolástica foi avaliado nas temperaturas de queima de 1140 °C, 1175 °C e 1210 °C e também para um valor de absorção igual a 0,5%.

Além disso, todas as misturas e moagens foram caracterizadas por meio da curva de distribuição de tamanho de partículas e os corpos de provas foram caracterizados por densidade aparente a seco, diagrama de gresificação, análise da área superficial específica e análise térmica.

4.2.7 Caracterizações iniciais

Os ensaios de caracterização iniciais da massa de porcelanato serão descritos a seguir.

4.2.7.1 Resíduo de moagem

O resíduo de moagem foi obtido por meio do peneiramento da suspensão em peneira ABNT #325 utilizando água corrente. O material retido na peneira foi seco em estufa a 105 ± 1 °C por 24 h. Após a secagem, a massa retida foi pesada em balança analítica com precisão de $\pm 0,01$ g e o resíduo de moagem calculado por meio da Equação 2 (Sartor *et al.*, 2022).

$$RM = \frac{m_{retida}}{m_{inicial} \cdot (100 - U)} \quad (2)$$

Na Equação 2, RM é o resíduo de moagem (%), m_{retida} é a massa do material que ficou retida na peneira ABNT #325 em g, $m_{inicial}$ é a massa inicial total em g e U é o percentual de umidade (%). O resíduo de moagem obtido em cada ensaio de moagem foi caracterizado por meio de DRX para determinação das fases mineralógicas presentes.

O percentual de umidade foi obtido por gravimetria, usando a secagem do material em estufa a 105 ± 1 °C por 24 h e aplicando a Equação 3.

$$U = \frac{m_{úmida} - m_{seca}}{m_{úmida}} \cdot 100 \quad (3)$$

Na Equação 3, $m_{úmida}$ é a massa inicial, antes do processo de secagem em g e m_{seca} é a massa obtida após a secagem em g.

4.2.7.2 Densidade, tempo de escoamento e reologia

A densidade da barbotina ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) foi medida pelo método do picnômetro e o tempo de escoamento (s) foi medido usando o copo Ford, conforme norma ABNT NBR 5849 (2015).

O comportamento reológico da barbotina foi determinado por meio do uso de um reômetro rotacional marca Reoterm modelo HAAKE Viscotester Iq. O ensaio foi realizado na temperatura de 25 °C. A amostra foi pré-agitada mecanicamente a 850 RPM por 1 min e permaneceu em repouso por 1 min antes do início do ensaio, que foi realizado com a geometria placa-placa e com taxas de 0 até 1000 s^{-1} em um tempo de 100 s e *gap* de 1,0 mm.

O procedimento de ensaio foi determinado por meio de estudos prévios e a pré-agitação foi realizada com o objetivo de igualar o histórico reológico das suspensões ensaiadas (Olhero e Ferreira, 2004). A taxa aplicada foi determinada de acordo com as taxas utilizadas no bombeamento da barbotina em um processo industrial, que foram calculadas com base na Equação 4.

$$D = \frac{V}{R - R_H} \quad (4)$$

Na Equação 4, D é a taxa em s^{-1} , V é a velocidade linear em $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, R é o raio e R_H é o raio da hélice em m. A velocidade linear foi determinada com base na Equação 5.

$$V = R_H \cdot W \quad (5)$$

Na Equação 5, W é a velocidade angular em $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$, que foi determinada com base na Equação 6.

$$W = 2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{Rot}{60} \right) \quad (6)$$

Na Equação 6, *Rot* é a rotação em RPM. Os valores de taxa encontrados foram 308 e 958 s⁻¹. Sendo assim, para o procedimento experimental, a taxa aplicada a suspensão variou de 0 até 1000 s⁻¹.

4.2.7.3 *Determinação do tamanho de partículas*

A distribuição de tamanho das partículas foi determinada com um analisador *SediGraph III Plus V1.0 (Micromeritics, Georgia, United States)*. O equipamento utiliza o método de sedimentação, no qual, mede-se a taxa na qual as partículas sedimentam, por meio do efeito da gravidade, em um fluido que possui propriedades conhecidas, utilizando a Lei de Stokes e Beer. A faixa de leitura varia de 250 a 0,1 µm (Santana, 2017).

4.2.7.4 *Análise química*

A determinação da composição química das matérias-primas e da massa de porcelanato foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X, equipamento marca *Bruker* modelo *S8 Tiger*.

Para realizar a análise, 0,5 g da amostra em pó foi preparada pelo método de fusão da amostra com 5,0 g de tetraborato de lítio, formando uma pérola fundida com 30 mm de diâmetro e 7 mm de altura. A perda ao fogo foi determinada por calcinação até 1000°C em forno mufla marca *Quimis* modelo *Q318M24*.

4.2.8 Caracterização após a moagem de alta energia

Os ensaios de caracterização que foram realizados nas massas obtidas a partir da moagem de alta energia e do planejamento experimental de misturas estão descritos a seguir.

4.2.8.1 *Densidade aparente a seco*

A densidade aparente a seco das amostras foi determinada utilizando o método volumétrico, no qual, calcula-se a razão entre a massa de um corpo de prova e o seu volume, conforme a Equação 7.

$$D_{ap} = \frac{m}{\pi r^2 h} \quad (7)$$

Na Equação 7, D_{ap} é a densidade aparente a seco em $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, m é a massa do corpo de prova em g e r e h são respectivamente o raio e a altura do corpo de prova em cm.

Para obtenção dos corpos de prova, 25 g de amostra contendo 7% de umidade foram preparados por meio de conformação. A prensagem foi realizada em prensa eletro hidráulica laboratorial (*Nannetti Mignon SSN/EA*) com pressão específica de $300 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$, que é a pressão utilizada na conformação dos biscoitos industriais, formando corpos de prova nas dimensões de 50 mm de diâmetro e 5 mm de espessura.

Os corpos de prova foram secos em estufa a $105 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, pesados em balança analítica com precisão de $\pm 0,01 \text{ g}$ e medidos com auxílio de um paquímetro com precisão de $\pm 0,01 \text{ mm}$. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.2.8.2 *Análise térmica*

As análises térmicas diferenciais e termogravimétricas foram realizadas em analisador marca *TA Instruments* modelo *Discovery SDT 650* em cadinho de alumina. O ensaio foi realizado em atmosfera de ar sintético com fluxo de $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, em uma faixa de temperatura de 25 a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.8.3 *Diagrama de gresificação*

O diagrama de gresificação é uma representação dos dados de retração linear e absorção de água obtidos para diferentes temperaturas de queima da massa de porcelanato (Melchiades, Quinteiro e Boschi, 1997; Sanchez-Muñoz *et al.*, 2002; Sánchez *et al.*, 2018).

Para obter a retração linear de queima, os corpos de provas que foram preparados para o ensaio de densidade aparente a seco foram queimados em diferentes temperaturas, até atingir absorção de água igual ou menor que 0,5%. A queima foi realizada em forno a rolo marca Servitech, modelo CT-094 em um ciclo de 30 min. Após a queima, o diâmetro final dos corpos de prova foram medidos com o auxílio de um paquímetro. A retração de queima foi calculada usando a Equação 8.

$$RQ = \frac{D_i - D_f}{D_i} \cdot 100 \quad (8)$$

Na Equação 8, RQ é o percentual de retração linear de queima (%), D_i e D_f são os diâmetros iniciais e finais do corpo de prova em mm.

Para determinar a absorção de água utilizou-se o método do porosímetro conforme norma ABNT NBR ISO 10545-3. O cálculo foi realizado conforme a Equação 9.

$$A.A = \frac{m_u - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad (9)$$

Na Equação 9, $A.A$ é a absorção de água (%), m_s é a massa seca inicial em g e m_u é a massa úmida após o ensaio no porosímetro, em g.

4.2.8.4 *Índice de piroplasticidade*

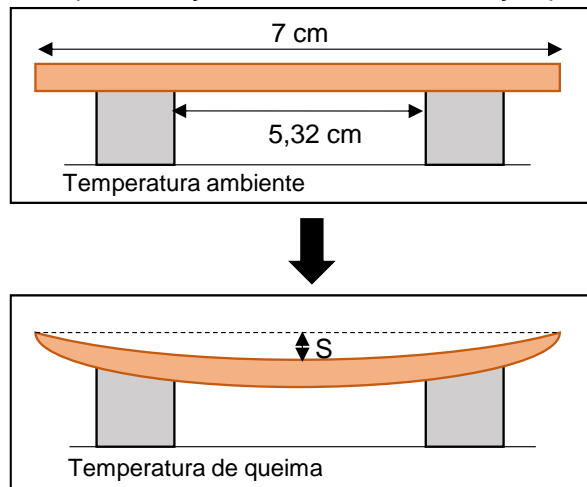
O índice de deformação piropástica foi determinado pelo método da flecha de curvatura e pelo método da fleximetria térmica.

4.2.8.4.1 Flecha da curvatura

Para analisar o IP pelo método da flecha de curvatura, 16,5 g de massa contendo 7% de umidade foram conformadas em prensa eletro hidráulica laboratorial (*Nannetti Mignon SSN/EA*) com pressão específica de $300 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$, resultando em corpos de prova com as dimensões 70 x 20 x 5 mm. As amostras foram secas em estufa a $105 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, pesadas e medidas com o auxílio de um paquímetro.

Para realizar a queima dos corpos de prova, os mesmos foram colocados em apoios conforme ilustrado na Figura 9. A queima foi realizada em forno a rolo marca Servitech modelo CT-094 em um ciclo de 30 min, nas temperaturas de absorção de água menor que 0,5% e 10 °C abaixo e acima, para cada material testado, em quintuplicata. Além disso, para os ensaios de misturas a queima foi realizada também nas temperaturas de 1140 °C, 1175 °C e 1210 °C conforme o planejamento experimental.

Figura 9. Esquemática do ensaio de deformação piropelástica



Fonte: A autora, 2024

Após a queima, foram medidas a flecha de deformação e a espessura final do corpo de prova com o auxílio de uma paquímetro. O índice de piropelastividade foi determinado de acordo com a Equação 10 (Comin *et al.*, 2021; Milak *et al.*, 2007).

$$IP = \frac{4 \cdot h^2 \cdot S}{3 \cdot L^4} \quad (10)$$

Na Equação 10, IP é o índice de piropelastividade em cm^{-1} , h é a espessura final do corpo de prova em cm, S é a flecha de deformação em cm e L é a distância entre os apoios em cm.

4.2.8.4.2 Fleximetria óptica

Para determinação do IP pela curva de flexão (fleximetria óptica) os corpos de prova com dimensões de 85 x 5 x 5 mm foram analisados no equipamento marca *TA*

Instruments modelo Flex ODLT. O ensaio foi conduzido com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até a temperatura de $1220\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.2.8.5 *Determinação de estrutura cristalina*

A estrutura cristalina do material foi determinada por meio da difração de raios X, equipamento marca Rigaku modelo Ultima IV. O ensaio foi realizado com radiação incidente $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54\text{ \AA}$), aceleração de 40 kV e 20 mA em um intervalo 2θ de 5° a 80° , com velocidade de $50^{\circ}/\text{min}$. Algumas matérias-primas argilosas foram submetidas a uma calcinação a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e foram analisadas por DRX para confirmar a presença da fase caulinita (Medeiros e Morais, 2020). Nesses casos, o ensaio foi realizado para as matérias-primas *in natura* e após a calcinação, que foi realizada em um forno tipo mufla da Logotherm, modelo N20/HR e com patamar de 2 h em $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para captar os resultados, foram utilizadas as bases de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). A quantificação das fases presentes nas matérias primas foi obtida pelo método racional, considerando a análise química, estrutura química e massa molecular das fases. Para a massa sinterizada, o método de quantificação foi o *Reference Intensity Ratio* (RIR) que compara as intensidades com uma fase padrão.

4.2.8.6 *Análise de área superficial específica*

A área superficial específica foi determinada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) no equipamento marca *Micromeritics*, modelo *Flowsorb II 2300*, que utiliza gás nitrogênio como adsorbato.

4.2.8.7 *Análise de microestrutura*

A análise microestrutural foi realizada por meio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeis EVO MA10. Para realizar a análise, a amostra com dimensão de $1,0 \times 1,0\text{ cm}$ foi lixada, polida com pasta de diamante e passou por um ataque químico com ácido fluorídrico 6% durante 90 s. Após o ataque, as amostras foram lavadas, secas e receberam recobrimento de ouro por meio de um *sputtering* da marca *Denton Vacuum*, modelo IV.

Além da análise por MEV, um microscópio óptico modelo US1000 também foi utilizado para analisar a superfície quebrada dos corpos de prova com o objetivo de avaliar a porosidade e a estrutura formada.

4.2.9 Consumo energético

O consumo energético foi determinado a partir dos dados de consumo de corrente e vazão mássica, obtidos no equipamento durante o uso. Foram considerados os consumos energéticos do moinho de alta energia, do agitador, da bomba de alimentação e do refrigerador (Darolt *et al.*, 2020; Nasseti e Hessling, 2003).

Considerando que todos os equipamentos do sistema são trifásicos (380V) e operam com frequência de 60 Hz, a potência foi determinada usando a Equação 11 (Gómez Cabanillas, 2016).

$$P = \frac{\sqrt{3} \cdot FP \cdot I \cdot V}{1000} \quad (11)$$

Na Equação 11, P é a potência em kWh, I é intensidade da corrente elétrica em A, V é a tensão ou diferença de potencial, em V e FP é o fator de potência, obtido conforme o equipamento.

Para obter o consumo específico de energia, em kWh · ton⁻¹, a Equação 12 foi utilizada (Mazzinghy, 2009).

$$p = \frac{P}{Q_m} \quad (12)$$

Na Equação 12, p é o consumo específico de energia, em kWh · ton⁻¹ e Q_m é a vazão mássica em ton · h⁻¹.

4.2.10 Análise dos resultados

Os resultados do planejamento experimental foram avaliados por meio de análise de variância (ANOVA). Os resultados que apresentaram valor $p \leq 0,10$ foram

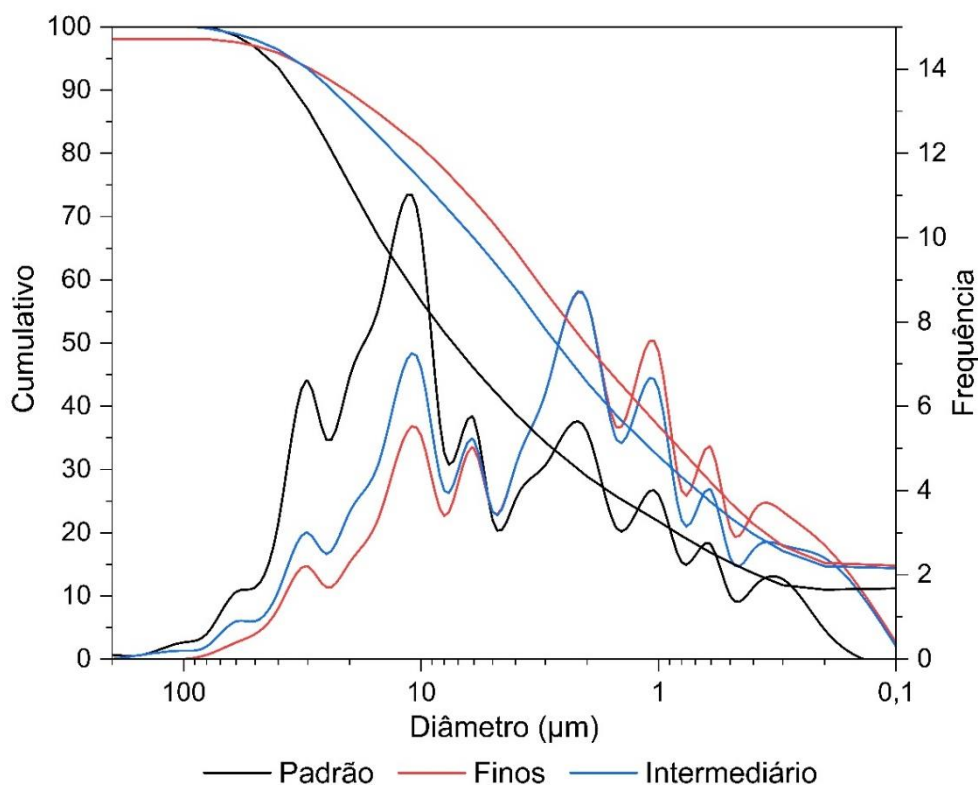
considerados estatisticamente significativos. Além de ANOVA, o teste t também foi utilizado e valores de $p \leq 0,10$ foram considerados estatisticamente significativos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MOAGEM DE ALTA ENERGIA LABORATORIAL

Os testes exploratórios em moinho de alta energia laboratorial foram realizados e a Figura 10 ilustra os resultados de distribuição de tamanho de partículas para os testes 1 (intermediário) e 2 (finos) em comparação com o padrão, obtido por moagem convencional.

Figura 10. Gráfico de distribuição de tamanho de partículas das barbotinas obtidas por MAE laboratorial e comparação com o padrão obtido por MC.



Fonte: A autora, 2024

Verifica-se que a MAE laboratorial foi efetiva, modificando a curva de distribuição de tamanho de partículas tanto para o teste 1, sem recirculação de material, quanto para o teste 2, com recirculação. A barbotina padrão apresenta maior concentração de partículas na região de 10-40 µm, enquanto que as amostras após MAE apresentaram maior concentração de partículas na região de 0,1-2 µm. A distribuição de cumulativa indica que houve um aumento da fração de partículas de menores tamanhos com a moagem de alta energia. A Tabela 7 ilustra os diâmetros obtidos nos ensaios de DTP.

Tabela 7. Diâmetros para barbotina padrão (MC) e após MAE laboratorial

Amostra	Diâmetro (μm)				
	D ₉₀	D ₅₀	D ₂₀	D ₁₀	D _m
Padrão (STD)	33,72	7,38	0,84	0,18	16,04
Intermediário (Teste 1)	23,66	2,71	0,41	0,18	9,87
Finos (Teste 2)	20,75	2,04	0,36	0,18	7,18

Fonte: A autora, 2024

O teste 1 conseguiu reduzir em 38% o valor do diâmetro médio da barbotina, enquanto que no teste 2, a redução foi de 55%. Também é possível verificar que houve redução dos diâmetros D₉₀, D₅₀ e D₂₀ após o processo de moagem.

As Figuras 11 e 12 ilustram os resultados de distribuição de frequência e cumulativa das partículas para os ensaios de misturas, que foram obtidos a partir da massa padrão (MC) e das massas com finura intermediária e máxima obtidas por MAE laboratorial.

Figura 11. Gráfico de distribuição de tamanho de partículas das misturas entre as barbotinas obtidas por MAE laboratorial e MC.

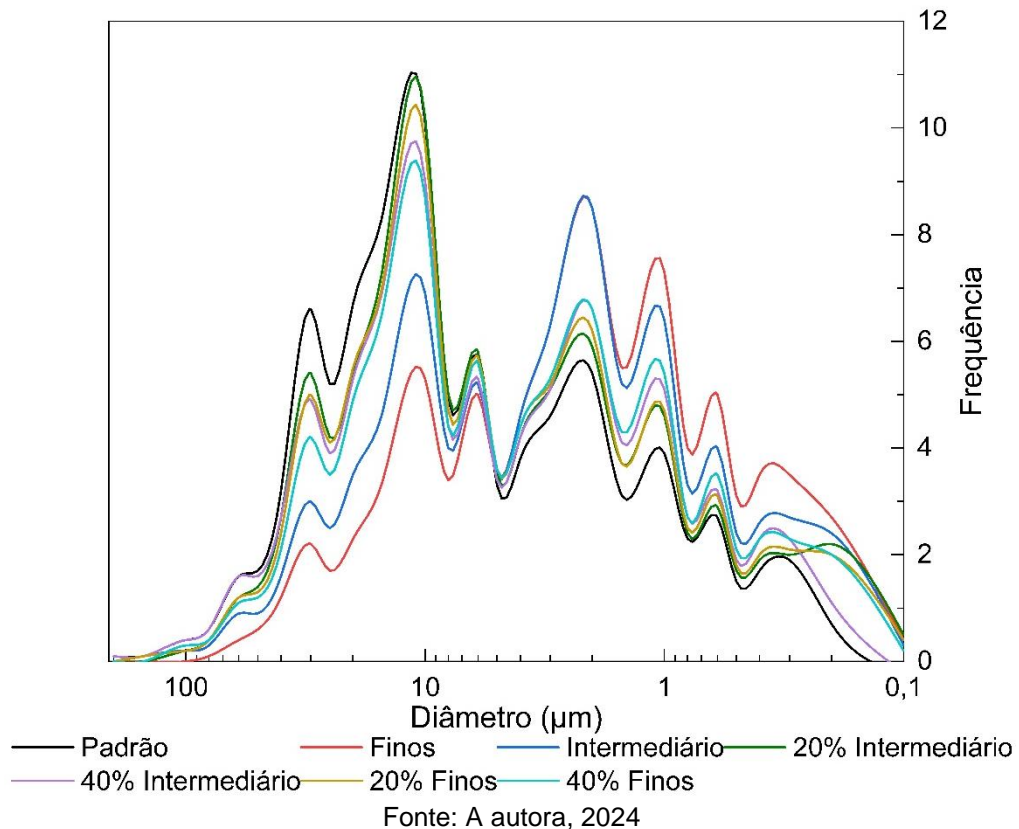
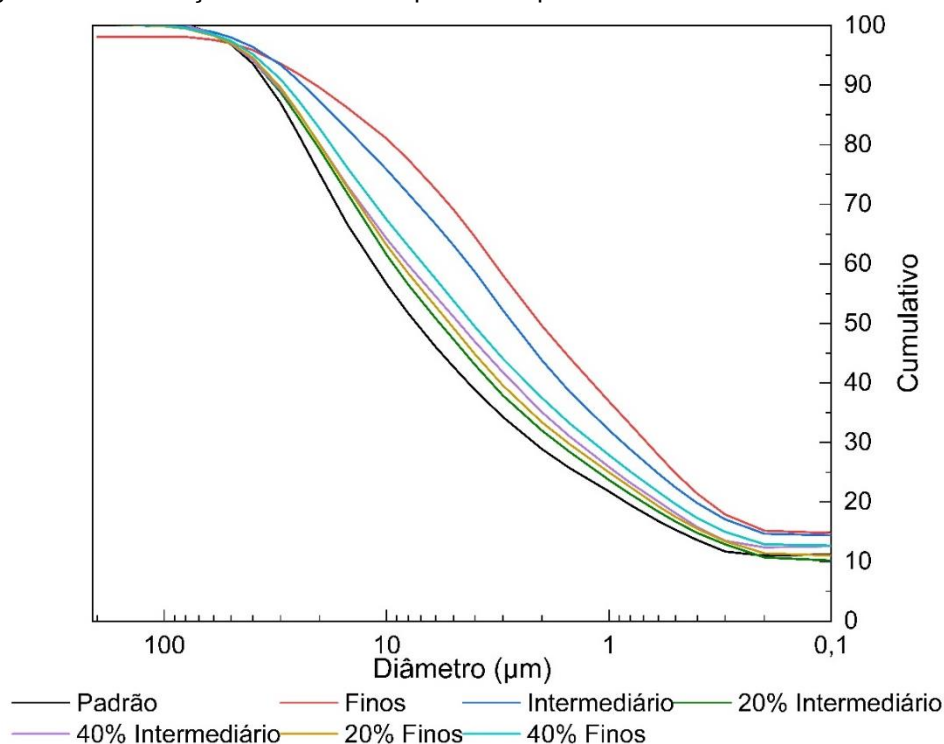


Figura 12. Distribuição cumulativa de partículas para ensaios de mistura com MAE laboratorial



Fonte: A autora, 2024

Verifica-se que a introdução de partículas mais finas modificou a distribuição de tamanho de partículas da massa. Quanto maior o percentual de intermediários e finos adicionados na composição, maior o descolamento dos picos para as áreas entre 0,1 µm a 3 µm.

5.1.1 Caracterização das misturas

A Tabela 8 ilustra os resultados de densidade aparente a seco das misturas e também da massa padrão e das massas obtidas por MAE laboratorial.

Tabela 8. Densidade aparente a seco

Amostras	Dap (g · cm ⁻³)	Desvio Padrão
Padrão	1,93	±0,003
Finos	1,91	±0,005
Intermediários	1,92	±0,001
20% intermediários	1,93	±0,004
40% intermediários	1,94	±0,004
20% finos	1,94	±0,005
40% finos	1,95	±0,005

Fonte: A autora 2024

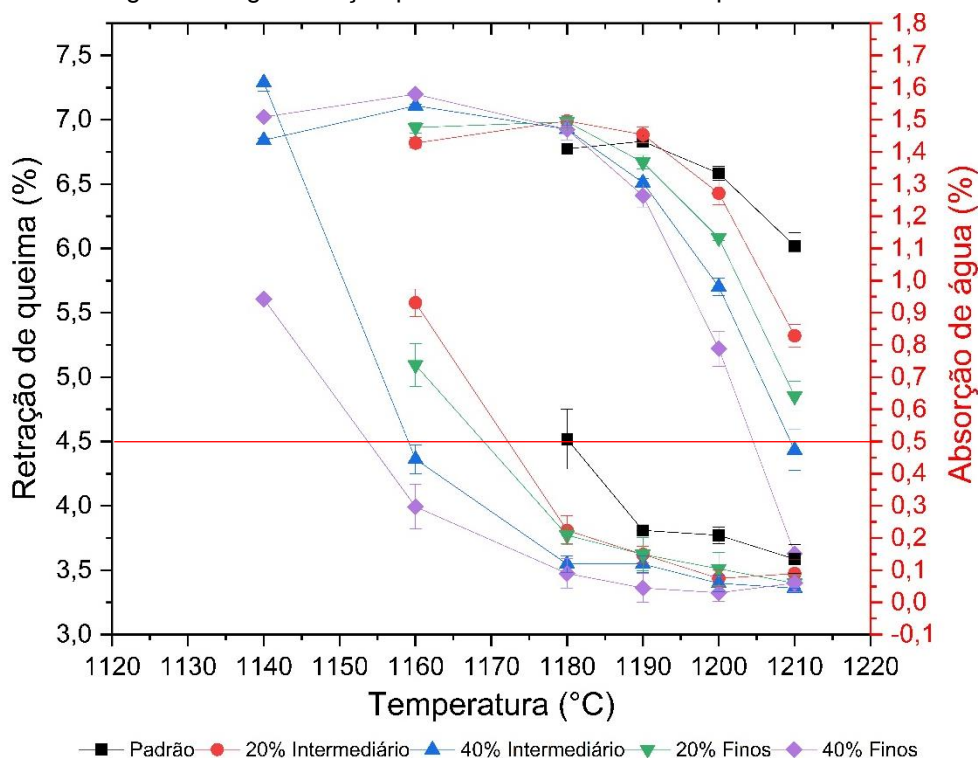
Os resultados demonstram que foi possível obter um leve acréscimo no valor da densidade aparente por meio das misturas, saindo de 1,93 g · cm⁻³ na massa

padrão para $1,95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ na massa com 40% de finos. Além disso, provas com 100% de finos e intermediários apresentaram menor valor para densidade aparente e esses resultados corroboram com outros estudos (Alves, Melchiades e Boschi, 2013; Darolt, 2018) que demonstraram que uma moagem mais intensa, sem misturas, diminui a densidade aparente a seco do material.

Nos resultados de misturas, o aumento da densidade aparente pode ser explicado devido à presença de partículas mais grosseiras e finas em conjunto, nas quais, as partículas mais finas ocupam os interstícios das partículas mais grosseiras, ocasionando o aumento da densidade. Segundo (Castro e Pandolfelli, 2009; Pandolfelli, 2000), a existência de distribuições diferentes podem ocasionar maiores fatores de empacotamento entre as partículas.

A Figura 13 ilustra o diagrama de gresificação obtido para a massa padrão em comparação com as misturas. No diagrama, a linha vermelha indica absorção de água igual a 0,5%.

Figura 13. Diagrama de gresificação para as misturas obtidas a partir de MAE laboratorial



Fonte: A autora, 2024

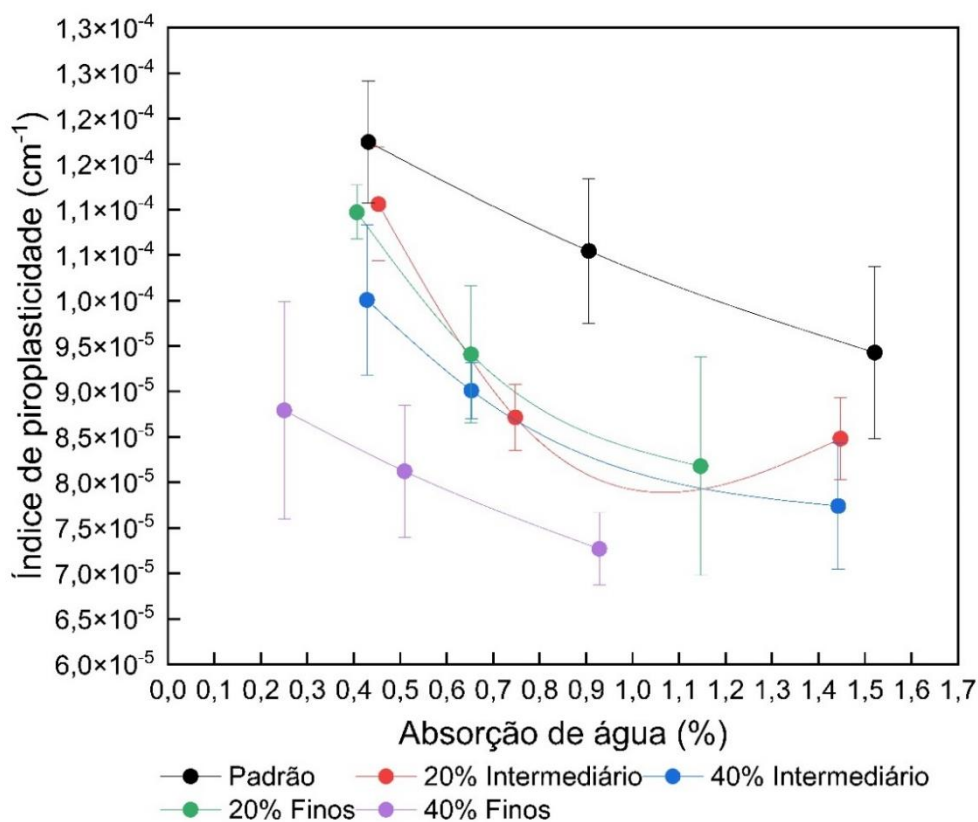
É observado que o aumento da presença de partículas finas aumenta a reatividade do material, diminuindo a temperatura de queima para absorção menor que 0,5%. Para a massa padrão, a absorção $\leq 0,5\%$ foi atingida na temperatura de

1180 °C, enquanto que para a massa com 40% de finos, essa absorção já foi atingida na temperatura de 1155 °C.

O aumento de reatividade já é esperado, pois uma moagem mais intensa ocasiona no aumento da área superficial do material, facilitando o processo de sinterização, que possui como força motriz a diminuição da energia livre que ocorre quando a área de superfície é diminuída e os poros são eliminados (Gouvêa, 2004).

Em relação à retração linear de queima, é possível observar um aumento de 6,8% para 7,2% para a massa com 40% de finos em comparação com a massa padrão. O aumento no valor da retração de queima pode ser explicado pelo aumento de reatividade do material após o processo de moagem e está de acordo com outros trabalhos (Alves, Melchiades e Boschi, 2013) no qual verificaram que a diminuição do resíduo de moagem da massa de porcelanato causava aumento na retração linear de queima. A Figura 14 ilustra o gráfico de índice de deformação piropoplástica por absorção de água.

Figura 14. Índice de deformação piropoplástica *versus* absorção de água



Fonte: A autora, 2024

Observa-se que o aumento do percentual de finos na composição diminui o valor do IP, melhorando a deformação da massa e isso está de acordo com o relatado na literatura. O melhor resultado foi para o teste com 40% finos, que possui menor tamanho de partículas, deixando a massa mais fundente/reativa e atingindo a máxima retração em temperatura menor. As partículas de menores tamanhos contribuem para formar mais rapidamente a fase líquida, devido a sua maior área superficial, aumentando a viscosidade da fase líquida e contribuindo para a redução do índice de deformação pirolástica (Darolt, 2018; Melchiades *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2019).

5.2 MOAGEM DE ALTA ENERGIA SEMI INDUSTRIAL

5.2.1 Caracterização das matérias-primas

A massa de porcelanato utilizada nos ensaios de moagem de alta energia semi-industrial possui a composição apresentada na Tabela 9. Além disso, a Tabela 9 também apresenta os resultados de análise química das matérias-primas e da massa.

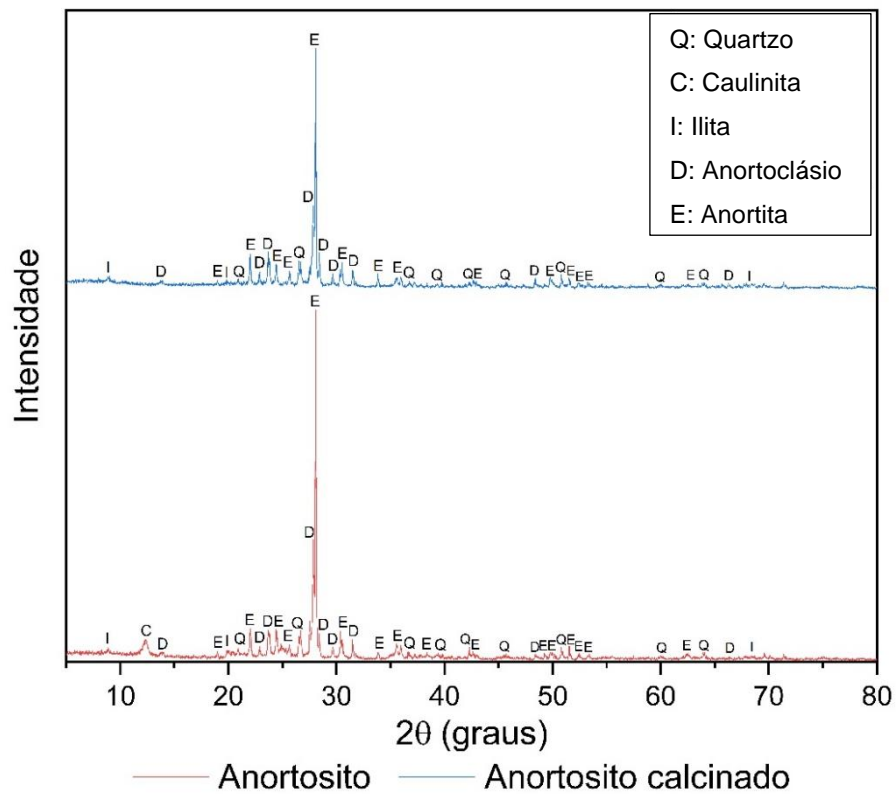
Tabela 9. Composição e análise química das matérias-primas da massa

	Anortosito	Arg 1	Arg 2	Arg 3	Arg 4	Caulim	Quartzo	Feldsp.	Comp.	Massa
Composição (%)	6	24	14	13	8	6	5	15,5	8,5	100
SiO₂	53,6	66,3	69,7	69,9	65,5	49,4	75,9	56,5	66,9	65,8
Al₂O₃	29,2	23,0	15,6	16,4	16,7	35,9	13,9	22,9	16,9	19,8
TiO₂	0,2	0,8	0,6	0,6	1,0	0,2	0,0	0,2	0,4	0,5
Fe₂O₃	1,0	2,3	4,5	4,4	5,1	2,2	0,8	1,8	3,0	3,3
CaO	7,4	0,1	0,1	0,1	0,4	0,2	0,4	0,4	2,2	0,9
MgO	0,2	0,2	1,1	0,9	1,9	0,1	0,0	0,1	1,0	0,5
Na₂O	3,0	0,0	0,4	0,1	0,6	0,0	4,1	11,3	2,2	1,7
K₂O	1,0	0,6	2,8	2,5	2,1	0,5	4,2	5,5	2,4	1,8
PF (%)	4,5	6,9	5,2	3,6	6,7	11,5	0,8	1,3	5,0	5,6
Si/Na	18	6630	174	636	113	4944	18	5	30	38
Si/K	56	116	25	28	31	99	18	10	28	36

Fonte: A autora, 2024

No total, a massa apresenta 65,0% de argila (Arg), 21,5% de feldspato (Feldsp.), 8,5% de composto (Comp.) e 5,0% de quartzo, sendo que o composto é uma matéria-prima de reuso das quebras da massa de porcelanato. Com relação a identificação das fases presentes das matérias-primas, a Figura 15 apresenta o resultado da análise de mineralógica obtida por DRX para o anortosito antes e após a calcinação a 600°C, que foi realizada com objetivo de confirmar a presença da caulinita.

Figura 15. Difratoograma de raios X para o anortosito



Fonte: A autora, 2024

Foram identificadas as fases de quartzo (ICSD 100341), caulinita (ICSD 068697), ilita (ICSD 090144), anortita (ICSD 030124) e anortoclásio (ICSD 31180) na matéria-prima anortosito. Verifica-se pela análise química da Tabela 9 que essa matéria-prima apresenta um teor alto de cálcio, justificando a presença das fases anortita, que é um feldspato rico em cálcio, e da fase anortoclásio que é um feldspato potássico que também apresenta cálcio em sua estrutura (Frizzo, 2018; Navarro, Zanardo e Montibeller, 2017).

Com relação a fase caulinita, é possível verificar que os picos comuns a essa fase sumiram após a calcinação a 600 °C, confirmando a presença da mesma (Fernandez, Martirena e Scrivener, 2011; Gardolinski, Martins Filho e Wypych, 2003; Medeiros e Morais, 2020). A caulinita é uma alumino-silicato que sofre alterações estruturais ao ser aquecida a uma temperatura de 600 °C. Esse processo é conhecido como desidroxilação e transforma a caulinita em metacaulinita (Fernandez, Martirena e Scrivener, 2011; Gardolinski, Martins Filho e Wypych, 2003).

As Figuras 16, 17 e 18 e 19 apresentam os resultados de análise mineralógica das Argilas 1, 2, 3 e 4.

Figura 16. Difratograma de raios X para a argila 1

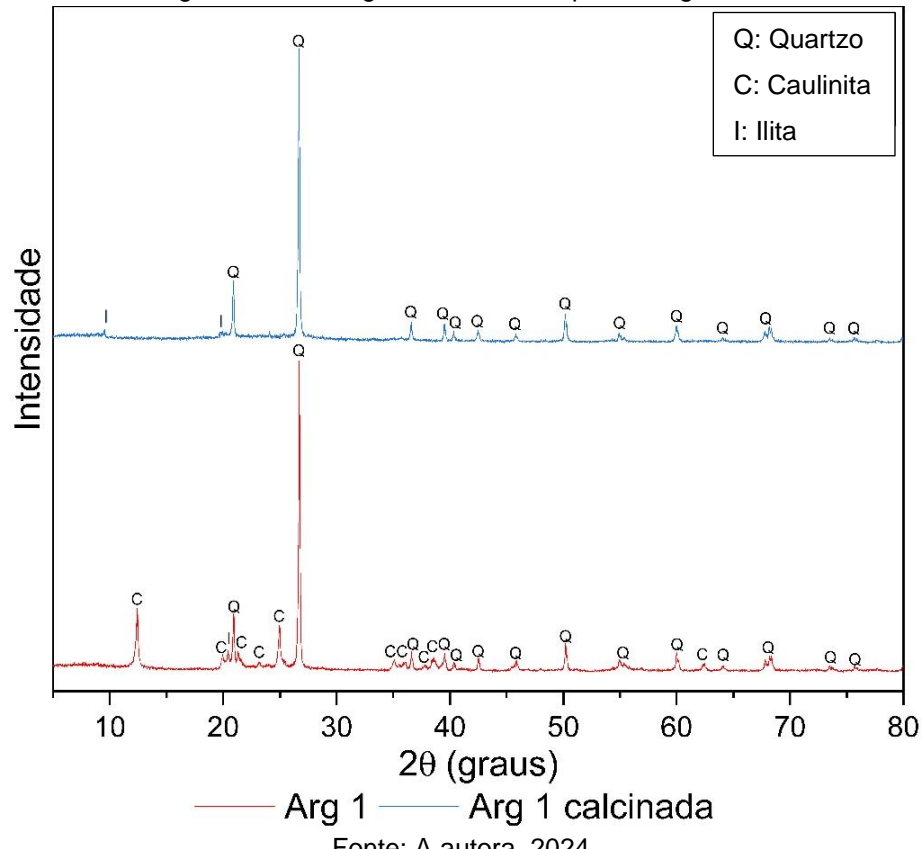


Figura 17. Difratograma de raios X para a argila 2

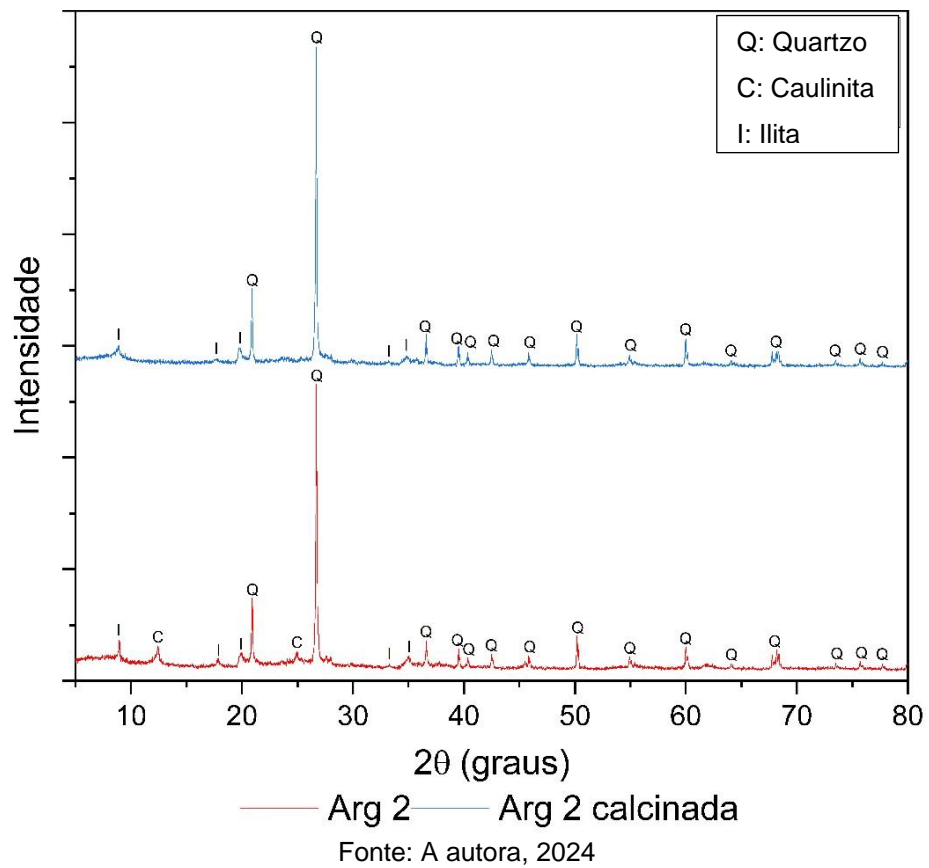
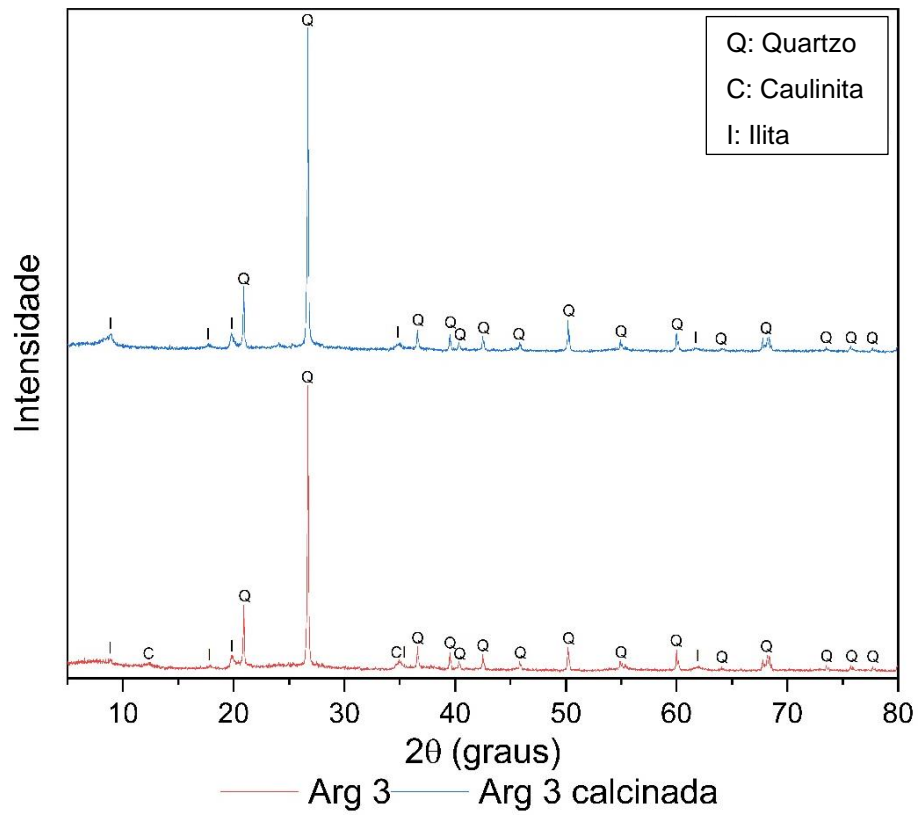
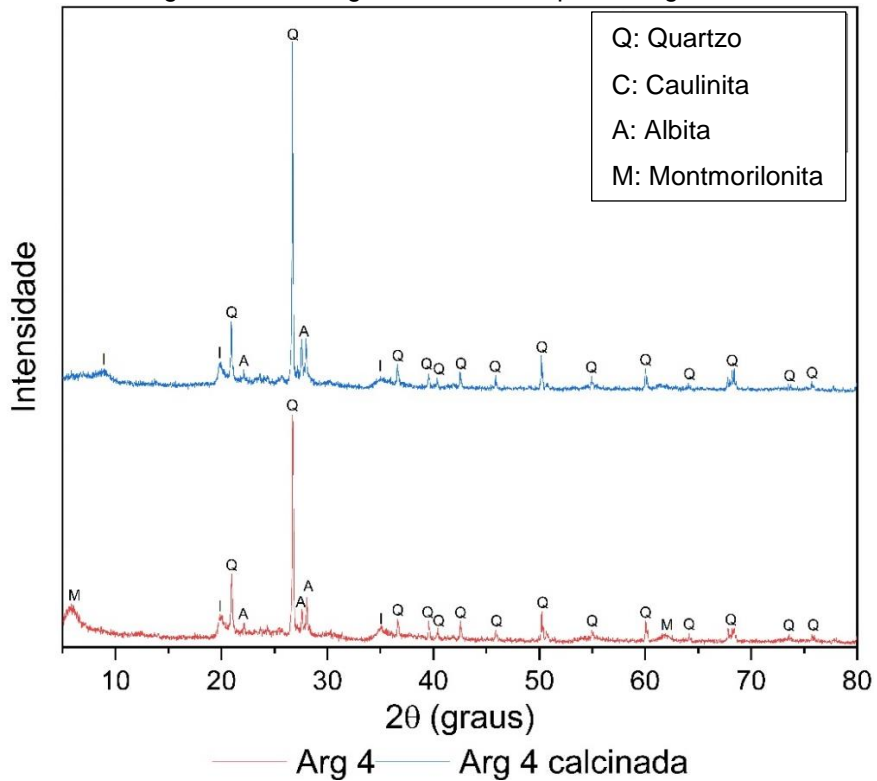


Figura 18. Difratoograma de raios X para a argila 3



Fonte: A autora, 2024

Figura 19. Difratoograma de raios X para a argila 4



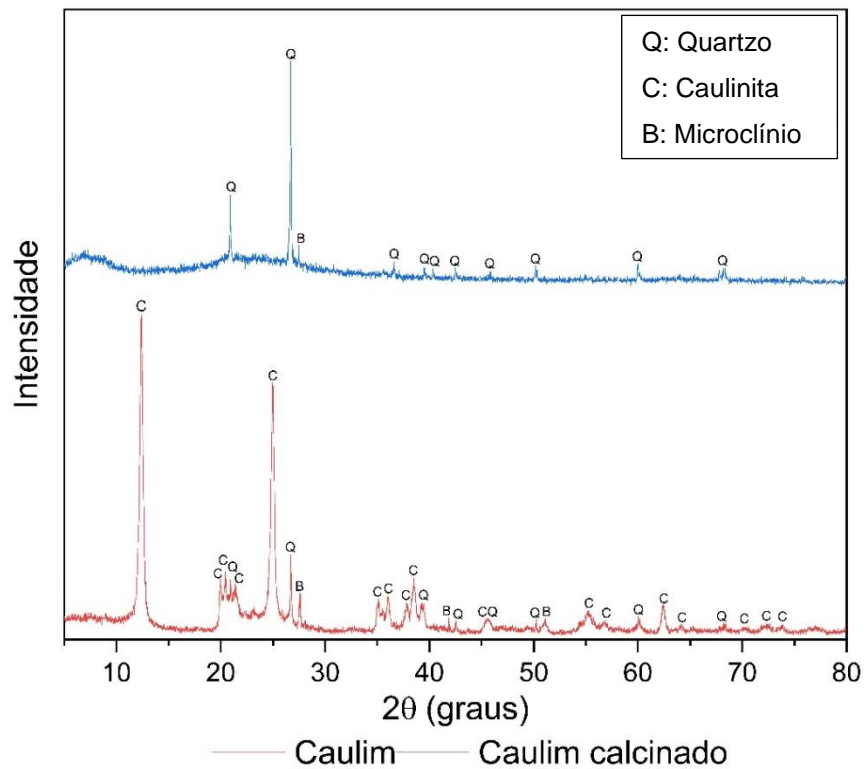
Fonte: A autora, 2024

Foram identificadas fases de quartzo e ilita em todas as argilas utilizadas para a formulação da massa cerâmica de porcelanato. Com relação a fase caulinita, ela está presente nas argilas 1, 2 e 3 e os picos referente a essa fase sumiram após a calcinação a 600 °C. As argilas utilizadas na composição contribuem com as fases caulíníticas e ílíticas, que são fontes para formação da fase mulita durante a queima, reforçando a microestrutura do porcelanato (Darolt, 2018).

Na argila 4, a albita (ICSD 090142) e a montmorilonita (ICDS 00-013-0135) foram identificadas. É possível verificar que a fase montmorilonita também desapareceu após a calcinação, isso pode ocorrer devido a desidratação que ocorre na temperatura de 600 °C (Fernandez, Martirena e Scrivener, 2011).

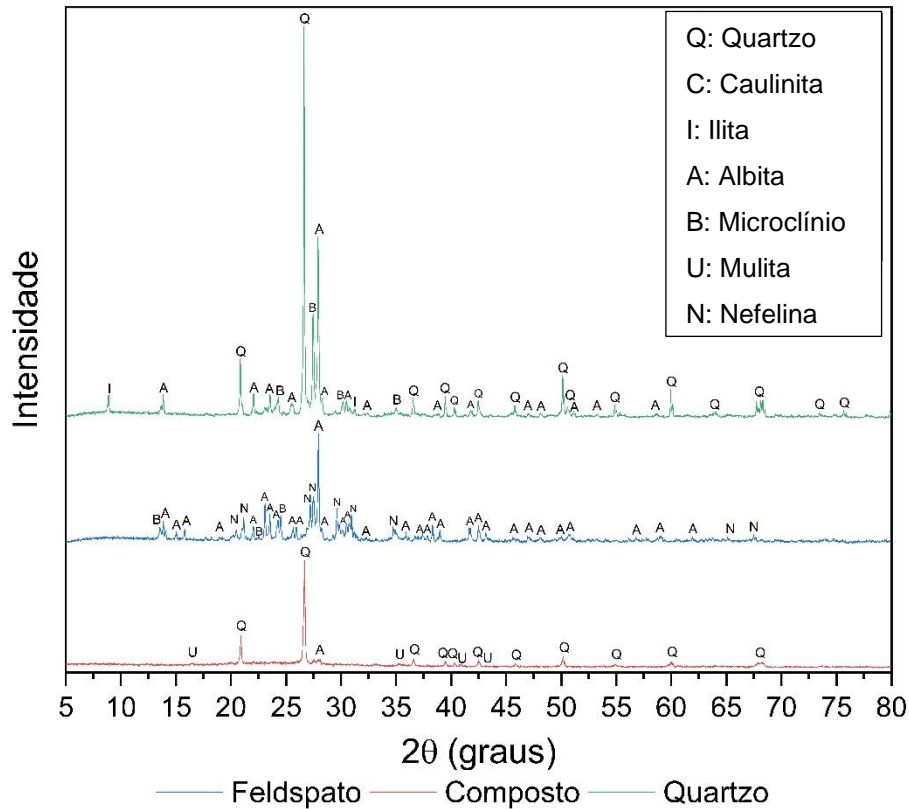
As fases identificadas por meio da difração de raios X são comuns de serem encontradas em argilas empregues nas formulações de massas cerâmicas (Comin *et al.*, 2021; Darolt, 2018; Fernandez, Martirena e Scrivener, 2011; Milak *et al.*, 2007). A Figura 20 apresenta os resultados da análise mineralógica para o caulim e a Figura 21 apresenta os resultados para as demais matérias-primas.

Figura 20. Difratoograma de raios X para o caulim



Fonte: A autora, 2024

Figura 21. Difratograma de raios X para as matérias-primas feldspato, composto e quartzo



Fonte: A autora, 2024

O caulim apresentou a fase caulinita como fase principal e contaminações com as fases quartzo e microclínio (ICSD 16597). Também foi possível verificar que os picos referentes a caulinita sumiram após a calcinação a 600 °C, confirmando a presença desta fase.

Com relação a matéria-prima feldspato, ela apresentou em sua composição as fases albita, microclínio e nefelina, que são fases ricas em sódio e potássio, justificando o alto teor desses óxidos na análise química da Tabela 9 (Frizzo, 2018).

As matérias-primas feldspato e anortosito estudadas são ricas em feldspato sódico e potássico, que auxiliam no processo de sinterização, diminuindo a temperatura necessária para a formação de fase líquida (Bernardin, Medeiros, de e Riella, 2006; Frizzo, 2018). Com relação aos tipos de feldspatos, eles apresentam comportamentos diferentes durante a queima.

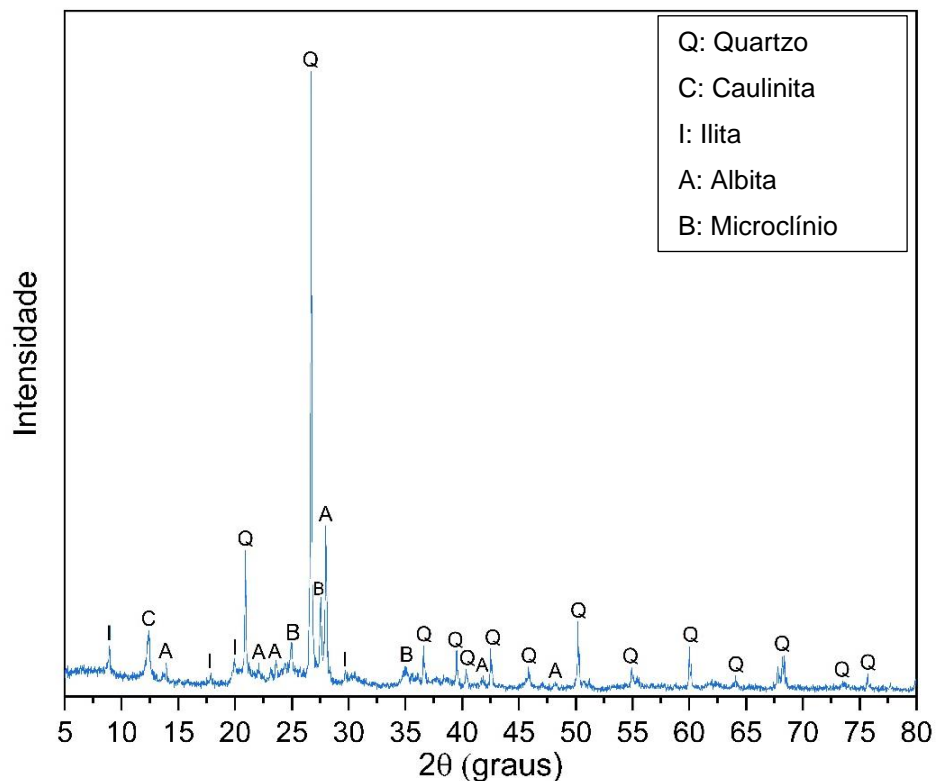
Os feldspatos sódios, como por exemplo a albita, apresentam baixo ponto de fusão e uma fusão abrupta (Frizzo, 2018). As composições com feldspato sódico apresentam viscosidade mais baixa, sendo mais propenso para formação de peças deformadas (Baccarin, Bielefeldt e Bragança, 2023; Frizzo, 2018). Os feldspatos potássicos apresentam ponto de fusão mais elevado e uma fusão mais progressiva,

resultando em uma maior viscosidade (Baccarin, Bielefeldt e Bragança, 2023; Frizzo, 2018). Com relação a presença de sódio e potássio na massa padrão, a partir da análise química (Tabela 9), é possível afirmar que eles estão presentes em mesmas proporções na composição da massa.

O composto é uma matéria-prima de reuso das quebras da massa de porcelanato e apresentou em sua composição as fases mulita (ICSD 23726), quartzo e albita (Figura 21). Essas são fases comuns presentes no porcelanato sinterizado (Melchades *et al.*, 2014). E por fim, a matéria-prima quartzo apresentou a fases quartzo como fase principal e contaminações com albita, ilita e microclínio.

Além das matérias-primas, a formulação da massa de porcelanato também foi caracterizada. A Figura 22 ilustra o difratograma obtido e a Tabela 10 apresenta a quantificação das fases.

Figura 22. Difratograma de raios X para a massa de porcelanato utilizada nos ensaios de moagem de alta energia



— Massa de porcelanato

Fonte: A autora, 2024

Tabela 10. Quantificação das fases presentes na massa de porcelanato

Fase	%	ICSD
Quartzo	33,0	100341
Caulinita	33,0	068697
Ilita	8,0	090144
Albita	15,0	090142
Microclínio	5,0	016597
Outros	6,0	-

Fonte: A autora, 2024

As fases apresentadas estão de acordo com as fases encontradas nas matérias-primas utilizadas para a formulação. Quartzo, caulinita e ilita foram encontradas em todas as matérias-primas plásticas (argilas e caulim) que representam 65% da formulação, justificando o elevado percentual dessas fases na composição. A albita se fez presente na argila 4, feldspato e composto e o microclínio foi identificado nas matérias-primas caulim, quartzo e feldspato.

5.2.2 Ensaios de moagem

Os ensaios de moagem de alta energia semi industrial foram conduzidos e os dados de funcionamento estão apresentados na Tabela 11. A rotação do moinho de alta energia e a rotação da bomba de alimentação foram definidos pelo planejamento experimental. A vazão ($L \cdot h^{-1}$) foi medida na saída do moinho e os dados de consumo de corrente (A) e pressão ($kgf \cdot cm^{-2}$) foram coletadas com o equipamento em operação por meio dos sistemas de controle que compõe o equipamento de moagem de alta energia.

Tabela 11. Parâmetros de operação do moinho de alta energia semi industrial durante os ensaios de moagem

Teste	Rotação MAE (RPM)	Rotação bomba de alimentação (RPM)	Vazão ($L \cdot h^{-1}$)	Consumo de corrente (A)	Pressão ($kgf \cdot cm^{-2}$)
T1	1260	50	126,3	42,60	0,85
T2	1260	101	255,3	42,10	0,90
T3	860	50	126,7	30,80	0,60
T4	860	101	251,6	29,50	0,60

Fonte: A autora, 2024

Com relação a vazão do material, ao dobrar a rotação da bomba de alimentação (RPM) ocorre o mesmo efeito na vazão de saída, que se manteve em

aproximadamente $126,5 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ para uma rotação de 50 RPM e $253 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ para uma rotação de 100 RPM.

Foi possível avaliar durante os ensaios de moagem que para rotações maiores (1260 RPM), a pressão na saída do moinho é maior. Isso ocorre pois a rotação do eixo e das esferas faz pressão dentro da câmara de moagem. Além disso, também foi possível verificar um aumento no consumo de corrente (A), que já era esperando considerando que é necessário uma força maior e conseqüentemente um gasto energético maior para rotacionar o moinho.

A Tabela 12 ilustra os resultados de densidade ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), tempo de escoamento (s), resíduo de moagem (%), temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e teor de sólidos (%) que foram coletados na saída do moinho de alta energia durante a realização dos ensaios de moagem.

Tabela 12. Caracterização da barbotina coletada na saída do moinho de alta energia

Teste	Densidade ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Resíduo de moagem (%)	Tempo de escoamento (s)	Teor de sólidos (%)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)
Padrão	1,6719	9,64%	25,33	64,29	22,08
T1	1,6650	0,64%	117,38	63,87	30,00
T2	1,6743	1,27%	72,51	64,47	33,60
T3	1,6640	2,44%	63,20	63,91	27,50
T4	1,6690	3,55%	53,58	64,06	26,40

Fonte: A autora, 2024

Para o T1 e T3, nos quais foi utilizada uma vazão de alimentação menor, nota-se também uma redução no valor da densidade e teor de sólidos quando comparado com o padrão. Essa redução deve-se a presença de água dentro da câmara de moagem antes do ensaio de moagem. A água é adicionada no circuito do moinho para preencher as tubulações e não deixar o equipamento e a bomba operarem com ar. Inicialmente, toda a barbotina que passou pelo moinho foi descartada e quando a densidade se aproximou de $1,66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ iniciou-se a coleta de amostra e dos dados de operação. Por se tratar de uma vazão menor, a retirada da água do circuito é mais lenta e conseqüentemente a presença de água na saída do moinho é maior.

Com relação a temperatura, ocorreu um aumento em todos os ensaios de moagem. Esse comportamento é esperado pois o atrito das esferas e a rotação do eixo geram energia na forma de calor que é dissipada para a amostra (barbotina) e também por meio do sistema de refrigeração, que foi mantido a 21°C . Nos ensaios com maior rotação (T1 e T2) o aumento de temperatura foi ainda mais evidenciado.

Como resultado da moagem de alta energia foi possível observar a redução no resíduo de moagem obtido em peneira ABNT #325 para todas as condições ensaiadas. A redução foi maior para os ensaios com rotação do moinho de 1260 RPM, chegando a uma redução de resíduo de 86,8% (T2) e 93,4% (T1) em relação ao resíduo de moagem inicial (padrão). Com a rotação de 860 RPM foi possível obter reduções de 74,7% (T3) e 63,2% (T4). A redução no resíduo de moagem indica que a moagem de alta energia foi efetiva.

Para efeito de comparação, uma prova industrial foi conduzida em moinho de bolas rotativo convencional com o objetivo de reduzir o resíduo de moagem e avaliar as diferenças entre as massas obtidas. A barbotina da prova industrial (MI) foi caracterizada e apresentou densidade de $1,6896 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, tempo de escoamento de 41,6 s e resíduo em peneira ABNT #325 de 6,05%. Nas condições industriais esse foi o menor resíduo obtido.

Nota-se que todos os ensaios de moagem de alta energia ocorreu um aumento no tempo de escoamento. Para o T4, que possui resíduo de moagem de 3,55%, o tempo de escoamento dobrou. Para o T1, condição na qual foi obtido o menor resíduo de moagem, houve um aumento de quase 5x no tempo de escoamento. Isso indica que quanto menor o resíduo de moagem, maior o tempo de escoamento, sendo um indicativo de maior viscosidade.

O tempo de escoamento é uma medida de viscosidade utilizada no âmbito industrial. Esse método é utilizado por fornecer uma informação rápida com relação as características de uma suspensão. Apesar disso, a análise da viscosidade pelo tempo de escoamento não fornece informações relacionadas ao comportamento reológico do material (Bernardin, Casagrande, Mariana e Riella, 2006).

As Figuras 23 e 24 ilustram as análises reológicas obtidas por meio de um reômetro rotacional. A partir da análise desses dados, é possível avaliar a influência da moagem no comportamento reológico das barbotinas ensaiadas.

A Figura 24 ilustra a viscosidade da suspensão pela taxa aplicada. Verifica-se que em todos os casos ocorre a diminuição da viscosidade com o aumento da taxa, sendo característico de um comportamento pseudoplástico, que é um comportamento comum para suspensões cerâmicas (Andreola *et al.*, 2009; Lalau *et al.*, 2016; Vitali e Giorgini, 2019).

Figura 23. Tensão por taxa de deformação das barbotinas obtidas por MC e MAE

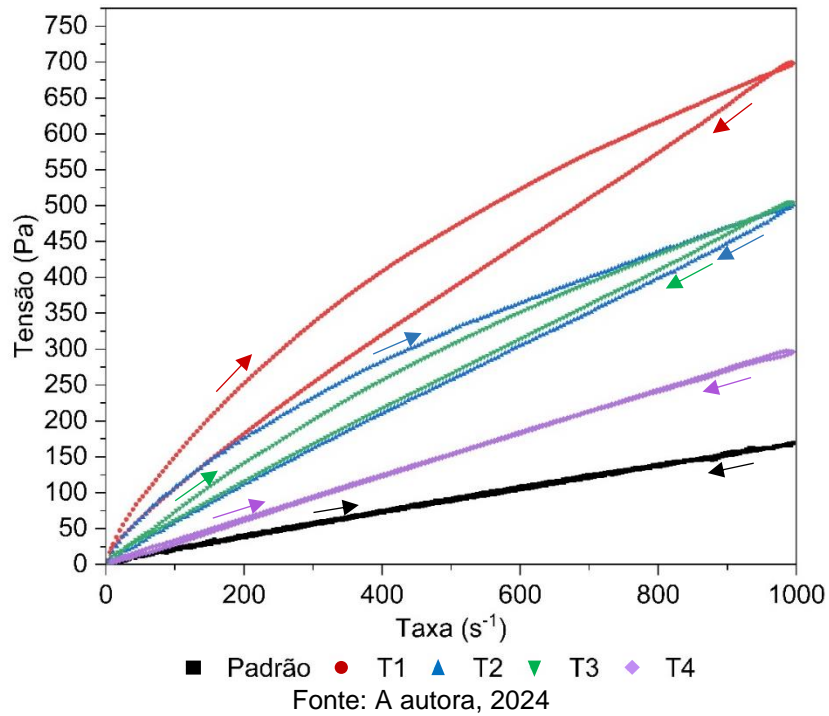
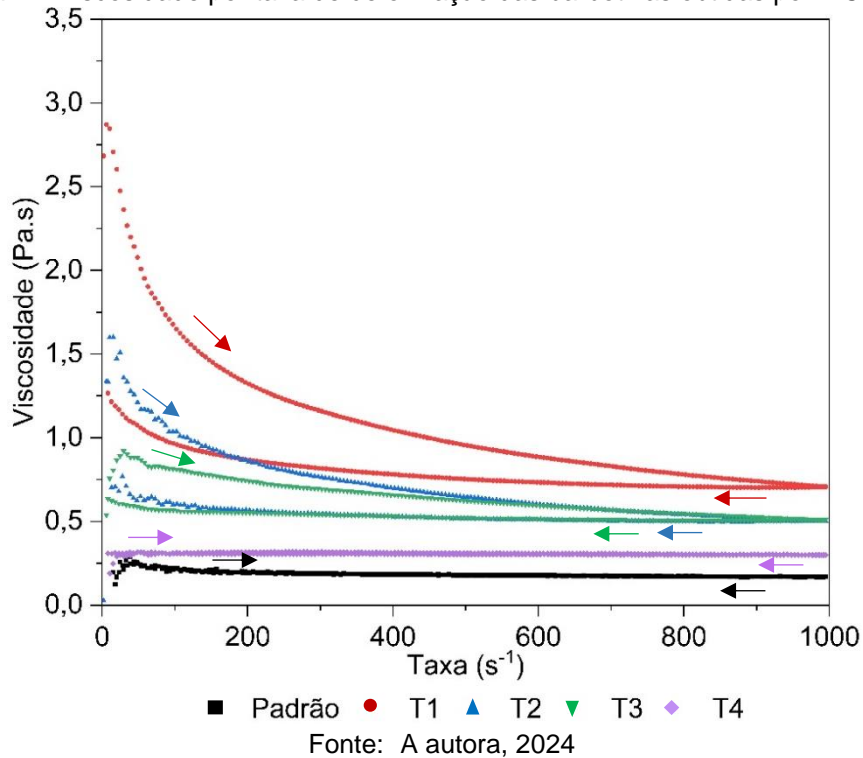


Figura 24. Viscosidade por taxa de deformação das barbotinas obtidas por MC e MAE



A pseudoplasticidade ocorre em suspensões nas quais existe a presença de aglomerados, que aprisionam água em seu interior. Quando é aplicada altas taxas de cisalhamento, esses aglomerados são destruídos e a água aprisionada é liberta,

auxiliando no fluxo das partículas, diminuindo a viscosidade da suspensão (Delavi, Noni Jr, De e Hotza, 2019; Gomes, 2004).

Com relação a moagem do material, é nítido que quanto mais efetiva a moagem, ou seja, quanto menor o tamanho das partículas, maior a viscosidade da suspensão. Esse aumento de viscosidade pode ser explicado pela maior aglomeração das partículas, que ocorre devido a maior força de atração entre as partículas, como Van der Waals, que são modificadas devido ao aumento da área superficial (He, Wang e Forssberg, 2004). Sabe-se que o tamanho das partículas é um dos fatores que podem alterar o comportamento reológico de suspensões (Ortega, Pandolfelli, Rodrigues e Souza, D. de, 1997).

Além disso, verificou-se pela Figura 23 que a diminuição do resíduo de moagem ocasiona um aumento de tixotropia no sistema, representado pelo aumento da área de histerese. A tixotropia é típica para suspensões que apresentam comportamento pseudoplástico e ocorre quando a viscosidade diminui com o tempo sob uma taxa de deformação constante (Gomes, 2004; Ortega, Pandolfelli, Rodrigues e Souza, D. P. F. de, 1997).

Em processos nos quais a barbotina será conduzida com uma alta taxa de deformação a viscosidade será menor, contribuindo para um melhor escoamento da suspensão, porém, quando uma taxa de deformação baixa for aplicada, a viscosidade da suspensão será maior, dificultando o processamento da barbotina.

Estudos de outros defloculantes que podem ser adicionados durante o processo de moagem de alta energia para diminuir a viscosidade da suspensão podem contribuir para um melhor processamento. A adição de mais água não é viável pois uma redução no teor de sólidos contribui para um aumento no consumo de energia na etapa de atomização da barbotina (Labanda e Llorens, 2005; Noni, De, Garcia e Hotza, 2002; Oliveira *et al.*, 2000).

5.2.2.1 Distribuição de tamanho de partículas

A Tabela 13 apresenta os resultados de diâmetro médio e diâmetros a 20%, 50% e 90% obtidos por meio dos ensaios de moagem de alta energia (MAE), moagem convencional (MC) e moagem industrial com redução no resíduo de moagem (MI).

Assim como no resíduo de moagem, também foi possível verificar por meio do ensaio de distribuição de tamanho de partículas que a moagem foi efetiva, reduzindo os diâmetros em todas as faixas de avaliação. Isso ocorre porque a moagem de alta energia altera a distribuição do tamanho das partículas, aumentando a fração volumétrica das partículas pequenas (Talimian *et al.*, 2019). Além disso, por meio da análise dos dados, é possível verificar que quanto maior a rotação do moinho (T1 e T2) e quando menor a vazão (T1 e T3), maior a efetividade da moagem sobre o tamanho das partículas.

Tabela 13. Diâmetros médio, 20%, 50% e 90% para os ensaios de MAE, MC (Padrão) e MI

Teste	D_{médio} (μm)	D₂₀ (μm)	D₅₀ (μm)	D₉₀ (μm)
Padrão	11,46	0,50	3,86	28,00
MI	8,06	0,40	2,89	18,71
T1	2,38	0,27	1,39	5,48
T2	3,91	0,33	2,01	9,19
T3	4,81	0,35	2,07	12,32
T4	5,48	0,38	2,37	15,82

Fonte: A autora, 2024

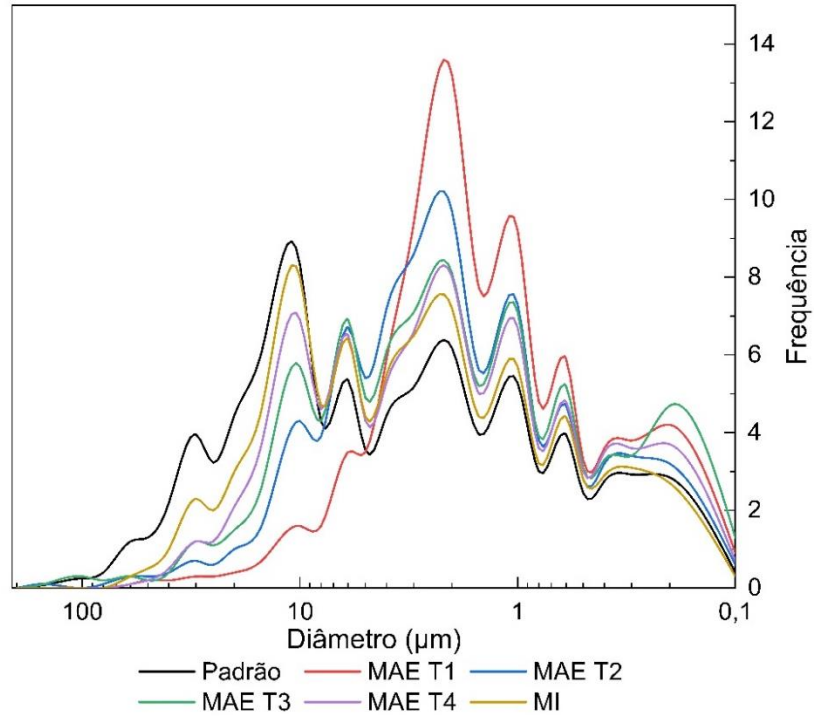
Houve uma redução de 79% no valor do diâmetro médio obtido no teste T1 de moagem de alta energia em comparação com a moagem padrão. Para os testes T2, T3 e T4 as reduções foram de 66%, 58% e 52%. Com relação a moagem industrial, a redução máxima obtida foi de 30%. A partir desses valores é possível afirmar que a moagem de alta energia é muito mais eficiente que a moagem convencional na redução do tamanho das partículas.

A Figura 25 ilustra o gráfico de distribuição de tamanho de partículas por frequência para os ensaios de moagem. Nessas distribuições observa-se que a MAE foi efetiva, modificando a curva de distribuição em todos testes realizados. Houve um aumento de frequência na região das partículas entre 2 μm - 4 μm, bem como picos na região entre 0,5 μm e 1 μm após a moagem de alta energia.

A distribuição cumulativa (Figura 26) demonstra que a fração de partículas inferiores a 4 μm aumentou em função da redução do resíduo de moagem. O T1 foi o teste de moagem de alta energia que apresentou menor resíduo de moagem (0,64%) e também foi o teste que apresentou maior modificação na curva de distribuição de tamanho de partículas. Dentre todos os testes de moagens apresentados, o ensaio

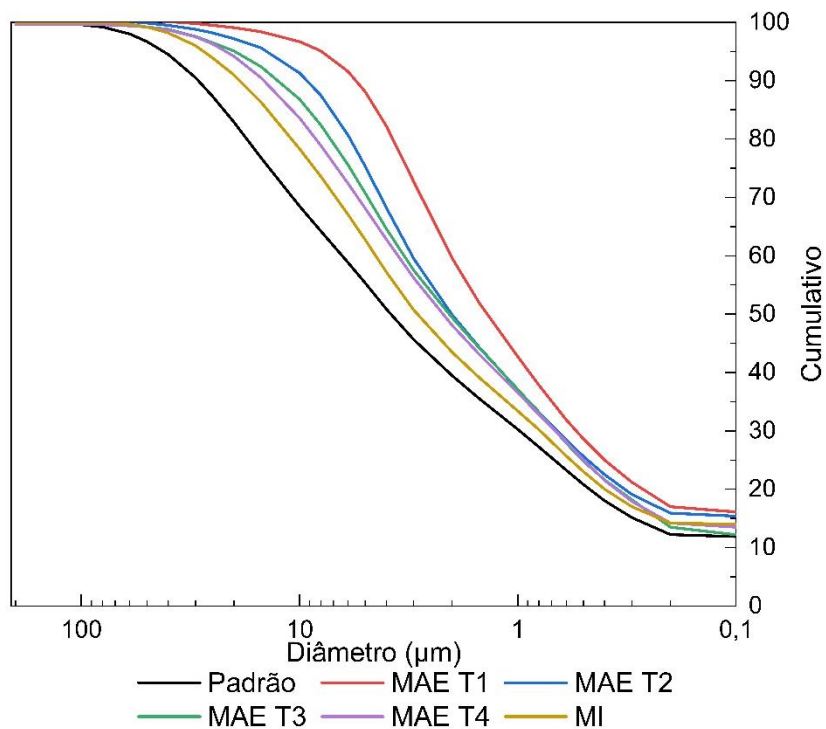
de moagem industrial apresentou o resíduo mais alto (6,04%) e foi o que mais se aproximou da barbotina obtida por moagem convencional (padrão).

Figura 25. Distribuição de frequência para os ensaios de MC, MAE e MI.



Fonte: A autora, 2024

Figura 26. Distribuição cumulativa para os ensaios de MC, MAE e MI



Fonte: A autora, 2024

Os resultados de diâmetros a 20%, 50% e 90% e médio obtidos por meio dos ensaios de moagem de alta energia foram avaliados por meio de análise de variância (ANOVA) e a Tabela 14 apresenta os resultados obtidos. Além dos diâmetros, os resultados de resíduo de moagem também foram avaliados.

Tabela 14. Análise de variância (ANOVA) para os fatores: rotação do moinho de alta energia (RPM) e vazão de alimentação (RPM).

Variável	Fator	SQ ¹	GL ²	MQ ³	F ⁴	p ⁵	R ²
D _{médio}	Rotação moinho	4,0284	1	4,0284	21,65	p < 0,135	0,97
	Vazão alimentação	1,2065	1	1,2065	6,49	p < 0,238	
	Erro	0,1860	1	0,1860			
	Total	5,4209	3				
D ₂₀	Rotação moinho	0,0042	1	0,0042	18,78	p < 0,144	0,97
	Vazão alimentação	0,0020	1	0,0020	9,00	p < 0,205	
	Erro	0,0002	1	0,0002			
	Total	0,0065	3				
D ₅₀	Rotação moinho	0,2704	1	0,2704	10,56	p < 0,190	0,95
	Vazão alimentação	0,2116	1	0,2116	8,27	p < 0,213	
	Erro	0,0256	1	0,0256			
	Total	0,5076	3				
D ₉₀	Rotação moinho	45,3602	1	45,3602	4114,31	*p < 0,001	1,00
	Vazão alimentação	12,9960	1	12,9960	13,00	**p < 0,019	
	Erro	0,0110	1	0,0110			
	Total	58,3673	3				
Resíduo de moagem	Rotação moinho	0,0004	1	0,0004	72,25	***p < 0,075	0,99
	Vazão alimentação	0,0001	1	0,0001	13,14	p < 0,171	
	Erro	0,0000	1	0,0000			
	Total	0,0005	3				

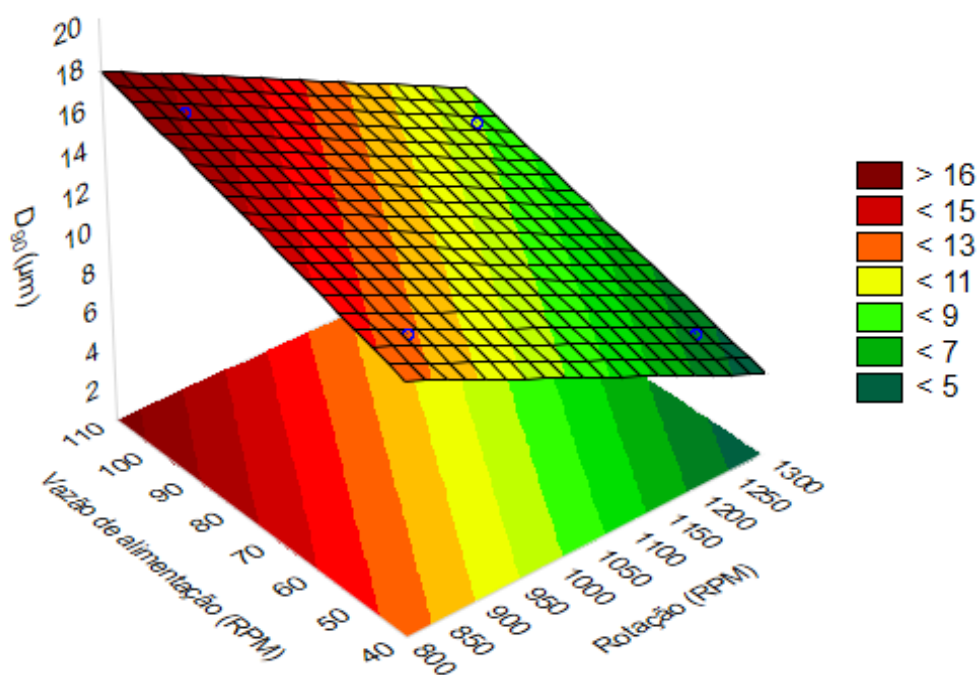
Nota: ¹Soma dos quadrados; ²Graus de liberdade; ³Médias quadráticas; ⁴Valor F; ⁵Valor p, no quais, os dados representam significância estatística: *p<0,001; **p<0,05 e ***p<0,10.

Fonte: A autora, 2024

Por meio dos resultados demonstrados na Tabela 14, é possível afirmar estatisticamente que a moagem de alta energia é efetiva no D₉₀, ou seja, a moagem deixa o material mais fino, mas apesar disso, ela modifica apenas as partículas maiores (D₉₀), não sendo efetiva no D₂₀ e D₅₀, onde se concentram as partículas mais finas.

Sabe-se que as partículas maiores que estão presentes na composição são provenientes das matérias-primas não-plásticas, sendo assim, uma redução no D₉₀ significa que a cominuição afetou, em sua maior parte, as matérias-primas não plásticas, como o quartzo, feldspato e anortosito. A Figura 27 ilustra o resultado de superfície de resposta obtida por meio da análise estatística do D₉₀.

Figura 27. Variação do D_{90} conforme a rotação do moinho (RPM) e a vazão de alimentação (MAE)



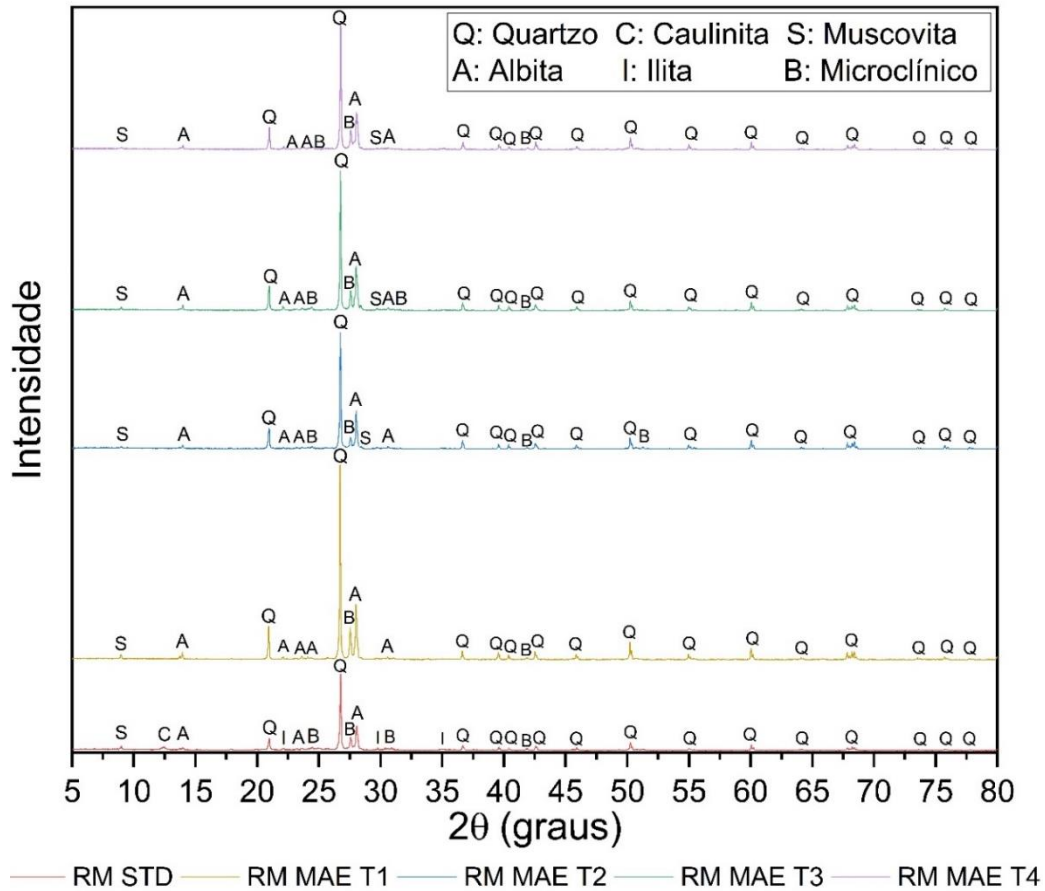
Fonte: A autora, 2024

Tanto a rotação do moinho quanto a vazão de alimentação possuem influência no D_{90} . Na prática isso significa que para a MAE ser mais efetiva, deve-se trabalhar com rotações maiores e vazões menores de material. A Figura 27 confirma que quanto maior a rotação e menor a vazão de alimentação, menor será o D_{90} (μm).

Com relação ao resíduo de moagem em peneira ABNT #325, apenas a rotação do moinho demonstrou significância estatística, confirmando que quanto maior a rotação do moinho, maior a eficiência de moagem e menor o resíduo de moagem e consequentemente menor o tamanho das partículas.

Sabe-se que os resíduos de moagem são os materiais mais grosseiros que ficam na peneira porque o moinho não conseguiu cominuir, sendo assim, para avaliar quais as fases que a moagem de alta energia estava sendo mais efetiva, os resíduos de moagem foram analisados por meio de DRX. A Figura 28 ilustra o resultado do ensaio de análise mineralógica.

Figura 28. Difratograma de raios X para os resíduos de moagens



Fonte: A autora, 2024

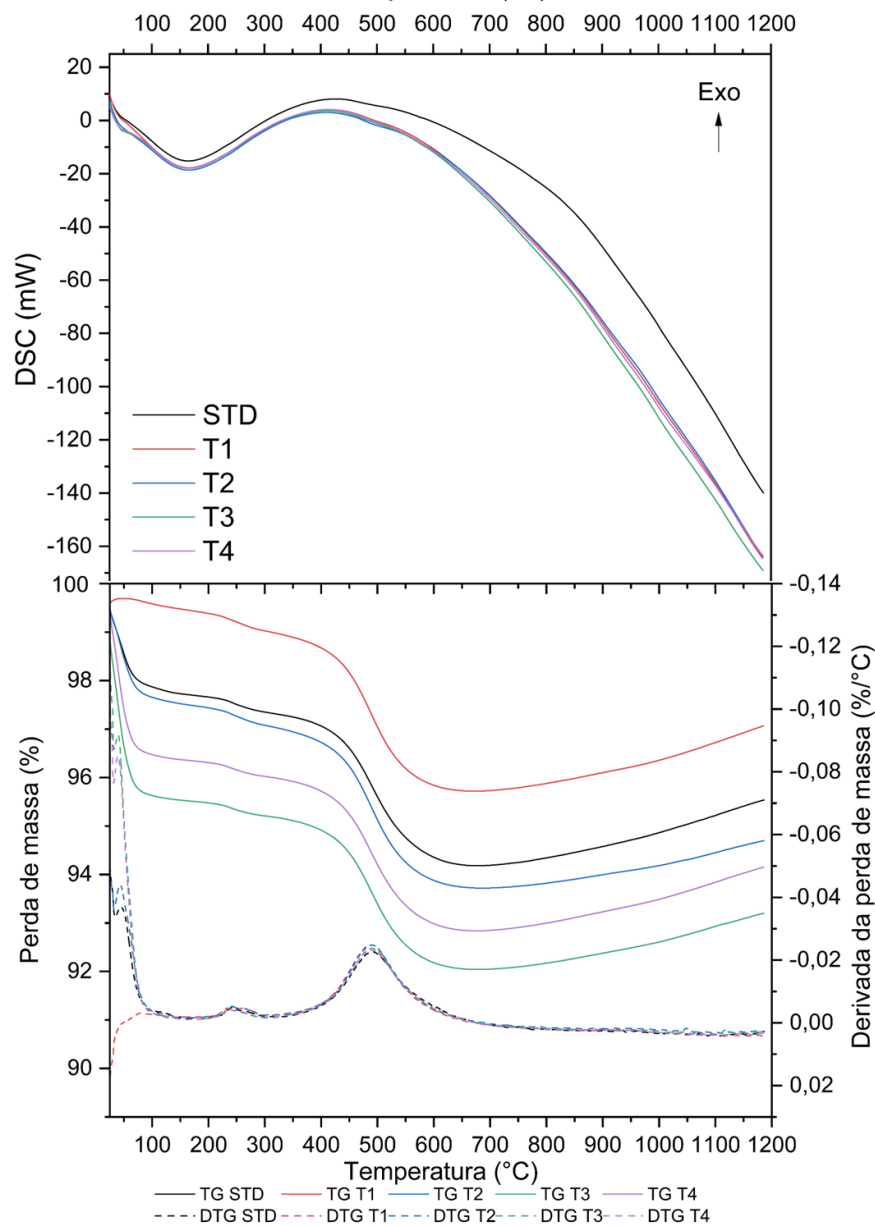
Para a moagem convencional (padrão), identificou-se a presença das fases quartzo, microclínio, albita, ilita, caulinita e muscovita. Para os resíduos de moagem após a moagem de alta energia, apenas as fases muscovita, albita, quartzo e microclínio estão presentes. Todas essas fases foram identificadas nas matérias-primas utilizadas na composição da massa cerâmica.

Por meio desse resultado é possível verificar que a moagem de alta energia afeta primeiramente as partículas de caulinita e ilita. Isso pode ser explicado avaliando-se a dureza apresentada por esses materiais, que apresentam a seguinte sequência conforme a escala Mohs: Quartzo (7,0) → Microclínio (6,5) e Albita (6,5) → Muscovita (3,0) → Ilita (2,5) → Caulinita (2,0). Quanto mais duro o material, mais difícil a sua cominuição.

5.2.2.2 Análise térmica

A Figura 29 ilustra o resultado da análise térmica para os ensaios de moagem de alta energia em comparação com a moagem convencional.

Figura 29. Análise térmica antes e após a moagem de alta energia



Fonte: A autora, 2024

A perda de massa total para a massa padrão foi de 5% enquanto que para as massas obtidas por moagem de alta energia apresentaram perdas de 4,0%, 5,8%, 7,0% e 6,8% para os testes T1, T2, T3 e T4. Com relação aos eventos de perda de massa, houve uma perda inicial até a temperatura de 100 °C relacionados a perda de água. Esse é um evento endotérmico que também foi observado no DSC.

Um outro evento de perda de massa ocorreu na faixa de temperatura de 350 °C até 600 °C relacionado a água de constituição das matérias-primas argilosas, como a caulinita (Bombazaro e Bernardin, 2022; Gardolinski, Martins Filho e Wypych, 2003).

Houve uma pequena diferença entre as temperaturas nas quais os eventos de DSC ocorreram, comprovando que a moagem de alta energia modifica a reatividade dos materiais.

5.2.2.3 Área superficial específica

A Tabela 15 apresenta os resultados da análise de área superficial específica para os ensaios de moagem de alta energia em comparação com a moagem convencional.

Tabela 15. Área superficial específica para os ensaios de moagem de alta energia

Amostra	Média (m²·g⁻¹)	Desvio (m²·g⁻¹)	D_{médio} (µm)
Padrão	14	0,5	11,46
T1	16	0,5	2,38
T2	14	0,5	3,91
T3	15	0,5	4,81
T4	14	0,5	5,48

Fonte: A autora, 2024

Por meio da moagem de alta energia foi possível modificar a área superficial específica, em especial para os ensaios T1, T2 e T3, que tiveram uma maior redução no tamanho das partículas. A maior diferença foi para T1 com um aumento de aproximadamente 1,6 m²·g⁻¹ em comparação com o padrão. Esse resultado está de acordo com outros estudos que verificaram um aumento na área superficial conforme a diminuição do diâmetro das partículas (Bombazaro e Bernardin, 2022; Conserva, 2016; Darolt, 2018).

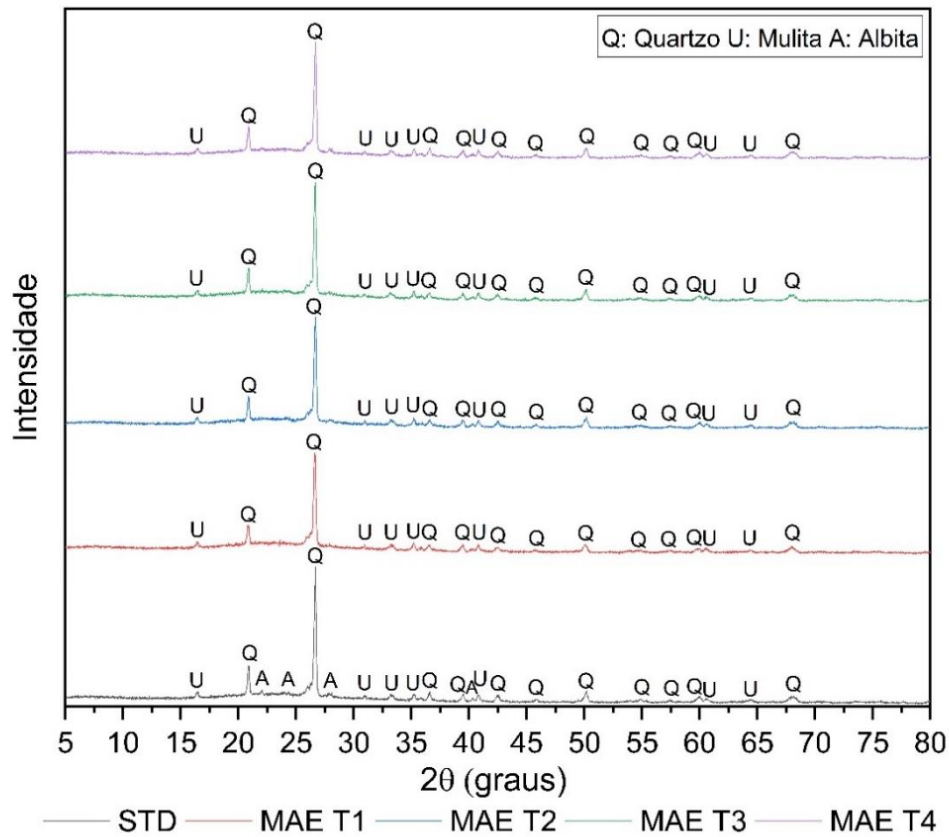
A moagem de alta energia foi mais eficiente na redução do diâmetro das partículas de tamanho maiores, que fazem parte da composição da massa cerâmica e são provenientes das matérias-primas não-plásticas da formulação, sendo assim, o aumento da área superficial está relacionado a cominuição desses materiais não plásticos.

Sabe-se que a força motriz para o processo de sinterização é a redução da área superficial específica e que um aumento na área superficial resulta em um aumento de reatividade, alterando a cinética da sinterização (Gouvêa, 2004).

5.2.2.4 Análise mineralógica da massa após a queima

A Figura 30 ilustra os resultados da análise mineralógica por DRX para a massa padrão e após a moagem de alta energia queimadas a 1180 °C.

Figura 30. Difratogramas para a massa sinterizada antes e após a moagem de alta energia e para a massa padrão (STD)



Fonte: A autora, 2024

A Tabela 16 apresenta os resultados da quantificação das fases presentes. Foram identificadas as fases mulita e quartzo em todas as condições e albита não fundida na massa padrão.

Tabela 16. Quantificação das fases presentes na massa sinterizada

Fase	STD	MAE T1	MAE T2	MAE T3	MAE T4
Não cristalina	57	71	65	63	66
Quartzo	20	14	20	22	20
Mulita	14	15	15	15	14
Albита	9	-	-	-	-

Fonte: A autora, 2024

A massa de porcelanato sinterizada é composta em sua maior parte por fase vítrea, que é formada a partir dos materiais fundentes durante a queima (Güngör, 2018; Melchiades *et al.*, 2014; Pazniak *et al.*, 2018). Verifica-se que quanto mais efetiva a moagem de alta energia, maior a quantidade formada de fase não cristalina

e isso ocorre devido a maior formação de fase líquida que é favorecida pela diminuição do tamanho das partículas fundentes (Güngör, 2018). Esse resultado está de acordo com o estudo de Melchiades *et al.* (2014), que verificou que o uso de feldspatos mais finos em uma composição de porcelanatos diminui a temperatura de máxima densificação e colabora para uma maior formação de fase líquida.

O percentual de mulita se mantém para todas as condições analisadas. Sabe-se que a mulita é formada a partir da caulinita e que essa fase estava presente em quantidades iguais na composição de partida em todas as condições de moagem testadas (Milak *et al.*, 2007). A fase caulinita é proveniente das matérias-primas argilosas, que já são por natureza finas. Se a composição inicial da massa for modificada e uma quantidade maior de caulinita for adicionada, a tendência será a formação de uma quantidade maior de mulita (Magagnin, 2014; Noni Jr, De *et al.*, 2010).

A albita presente na composição padrão é referente a albita não fundida que se manteve na microestrutura do porcelanato após a queima (Noni Jr, De, 2007; Noni Jr, De *et al.*, 2010). Verifica-se que a albita foi completamente fundida nas condições de moagem, demonstrando que houve a dissolução dessa fase na microestrutura formada, colaborando para a formação de uma maior quantidade de fase vítrea.

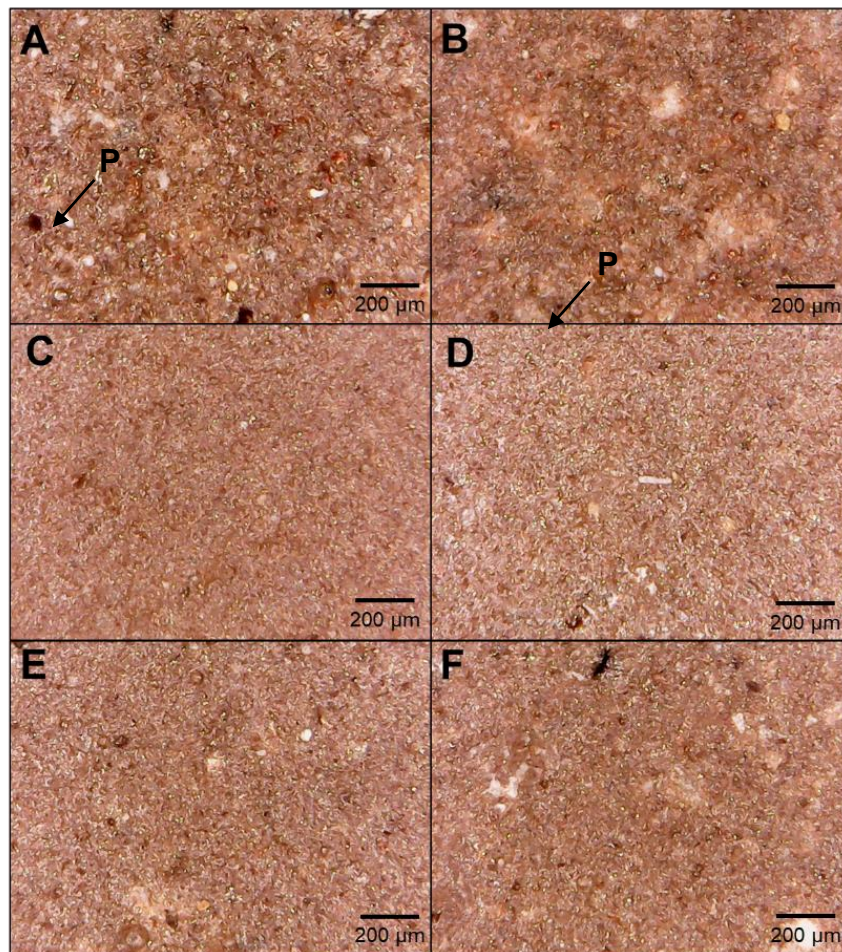
Com relação ao quartzo, verifica-se que ele só foi alterado no teste 1 (MAE T1). Sabe-se que devido sua dureza o quartzo é um mineral de difícil cominuição, estando presente nos resíduos de moagem em todas as condições estudadas. A MAE T1 possui o menor percentual de resíduo (0,64%), indicando que boa parte do quartzo presente foi cominuído durante a moagem e dissolvido na matriz vítrea (Magagnin, 2014).

Os resultados apresentados indicam que quanto mais fino o material de partida, ou seja, quanto mais eficiente o processo de moagem, maior a tendência de dissolução das matérias-primas não plásticas, aumentando a quantidade da fase líquida formada, modificando sua composição, viscosidade e o comportamento durante a queima (Melchiades *et al.*, 2014).

5.2.2.5 Análise da microestrutura das massas após a queima

Foram analisadas as estruturas do porcelanato após a queima em todas as condições de moagens testadas. Primeiramente, realizou-se uma análise superficial para verificar a estrutura dos corpos de prova queimados. A Figura 31 ilustra os resultados obtidos e as flechas indicam poros (P).

Figura 31. Microscopia óptica obtida nos corpos de prova sinterizados. Imagem obtida em uma parte quebrada do corpo de prova para a amostra padrão (A); Moagem industrial (B); Moagem de alta energia para os testes T1 (C); T2 (D); T3 (E) e T4 (F).



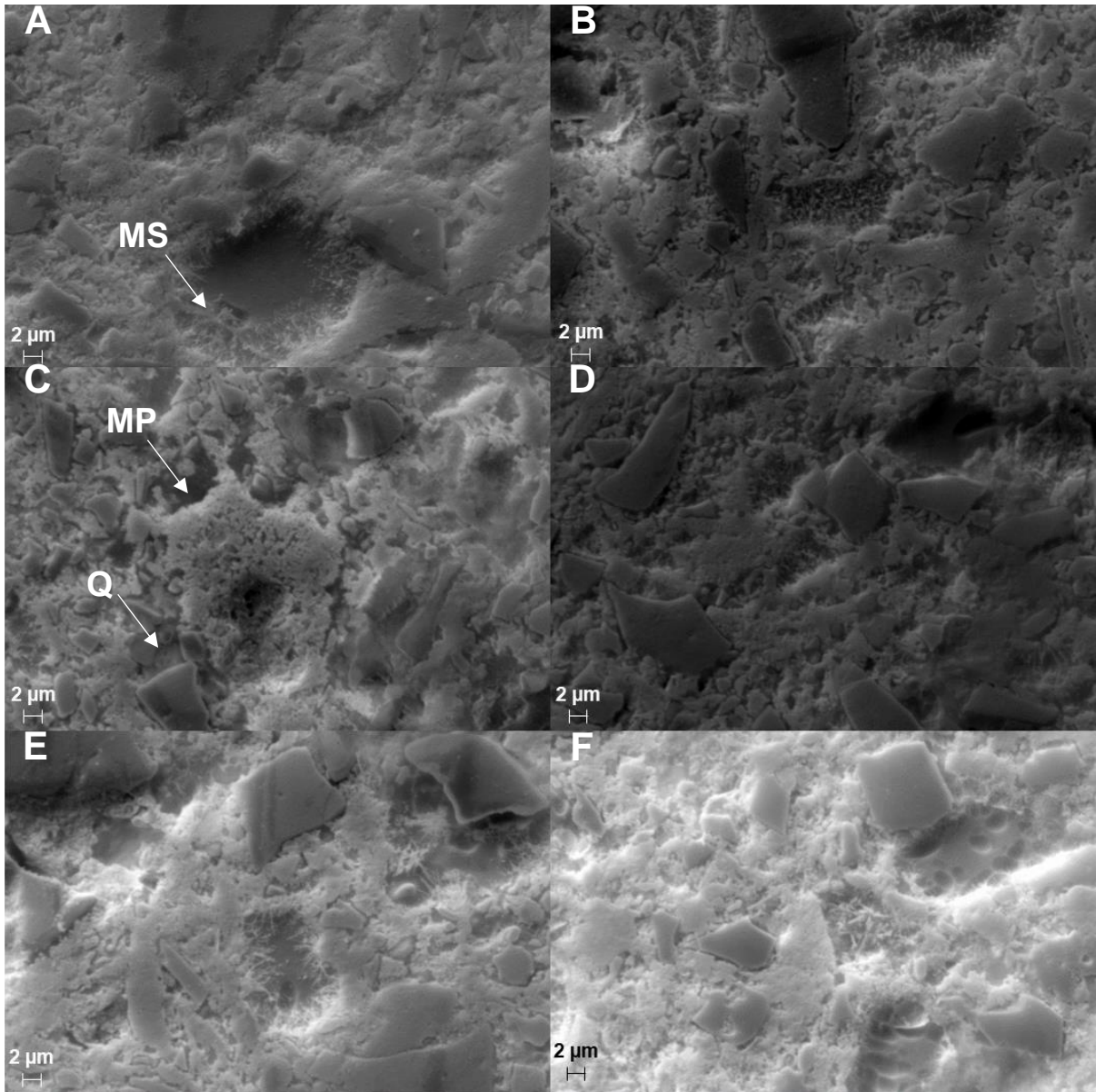
Fonte: A autora, 2024

Verifica-se por meio da Figura 31 que a moagem de alta energia contribui para a formação de uma estrutura mais homogênea. Além disso, também é observada uma menor porosidade quando comparada com a passa padrão (A), que apresentou uma estrutura com grãos das partículas maiores e mais heterogêneos. Essa é uma tendência observada conforme o aumento do resíduo de moagem.

A massa padrão e a massa obtida pela moagem industrial apresentam estrutura parecida. No caso da moagem de alta energia, é perceptível que ocorreu uma maior homogeneidade e menor porosidade para todas as condições testadas.

A Figura 32 ilustra a microestrutura obtida por meio de MEV para as condições de moagem testadas. Os corpos de provas foram queimados a 1180 °C e o MEV foi realizado na superfície dos mesmos após serem lixados e atacados com ácido fluorídrico, que é utilizado para remover a fase vítrea (Padilha, 2000).

Figura 32. MEV dos corpos de prova queimados a 1180 °C e preparados com polimento e ataque químico. Aumento de 5000x para (A) massa padrão; (B) após moagem industrial; (C) MAE T1; (D) MAE T2; (E) MAE T3; e (F) MAE T4.



Fonte: A autora, 2024

Analisando as imagens da Figura 32 é possível verificar a presença dos grãos de quartzo (Q) e a presença de mulita primária (MP) e mulita secundária (MS). A presença dessas fases está de acordo com a análise mineralógica dos corpos de

prova queimados e também com outros estudos (Chinelatto e Souza, 2004; Iqbal e Lee, 1999; Noni Jr, De *et al.*, 2010).

A mulita primária é descrita como um agregado de cristais de pequenas dimensões e é formada a partir da caulinita presente em argilas, que durante a sinterização se decompõe formando cristais de mulita (Chinelatto e Souza, 2004; Iqbal e Lee, 1999).

A mulita secundária é descrita como em forma de agulhas e é cristalizada a partir da fusão de feldspato e isso ocorre na presença de uma fase líquida vítrea que seja rica em sílica (Bragança e Bergmann, 2004; Iqbal e Lee, 1999). A formação da mulita secundária depende da viscosidade e composição química da fase vítrea (Bragança e Bergmann, 2004; Schuller, 1964).

Verifica-se pela Figura 32 que há uma tendência de maior formação de mulita primária nas condições de menor tamanho de partículas. É possível que isso ocorra devido a maior reatividade do material, que já está em expansão na temperatura de 1180 °C. Segundo Iqbal e Lee (1999), acredita-se que em temperaturas de queimas elevadas (1400 °C) o quartzo e a mulita secundária se dissolvem na fase vítrea, enquanto que os cristais de mulita primária permanecem estáveis e até aumentam de tamanho. Essa estabilidade da mulita primária é atribuída a diferença química ou de concentração de íons presentes nesse tipo de mulita. Além disso, é possível que os agregados grandes e uniformes da mulita primária sejam intrinsecamente menos solúveis do que os cristais finos da mulita secundária (Iqbal e Lee, 1999; Schuller, 1964).

Essa constatação está de acordo com o observado nas condições de moagem de alta energia, em especial na condição MAE T1 que atingiu o menor tamanho de partículas. É observado uma diminuição no conteúdo de quartzo e aumento do percentual de formação de fase vítrea (Tabela 16) e tendência a maior formação de mulita primária (Figura 32-C).

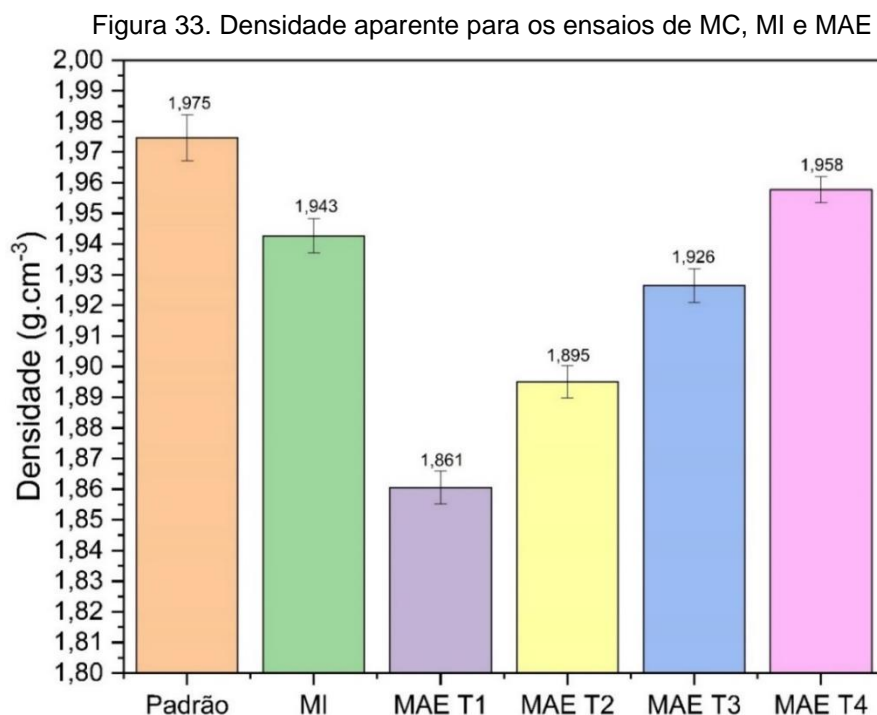
Além disso, (Martín-Márquez, Rincón e Romero, 2010) verificaram que um aumento na temperatura de queima (1400 °C) de porcelanatos resulta em um aumento no tamanho dos cristais formados de mulita primária. Apesar disso, Martín-Márquez, Rincón e Romero (2010) afirmam que a quantidade formada de mulita secundária também deve aumentar com o aumento de temperatura, bem como o tamanho dos cristais.

Sabe-se que a mulita secundária é formada a partir do feldspato e que a formação da mesma depende da viscosidade e composição química da fase líquida (Schuller, 1964). Trabalhos indicam que a redução do tamanho das partículas reduz a deformação e isso está associado, entre outros motivos, pela modificação da viscosidade da fase líquida, que pode estar afetando também a cristalização da mulita secundária (Darolt, 2018; Melchiades *et al.*, 2014). As partículas menores são os primeiros componentes a formar fase líquida por possuírem uma maior área superficial, que é a força motriz da sinterização, afetando a cinética e a viscosidade da fase formada (Darolt, 2018; Melchiades *et al.*, 2014).

Ainda com relação a Figura 32, verifica-se que ocorreu o desprendimento de grãos de quartzo. Esse desprendimento pode ter sido ocasionado pelo processo de preparação das amostras para o ensaio, que é realizado por meio de lixas e polimento (Noni Jr, De, 2007).

5.2.2.6 Densidade aparente a seco

A Figura 33 ilustra os resultados de densidade aparente a seco para os ensaios de moagem convencional, industrial e de alta energia.



Fonte: A autora, 2024

Verifica-se por meio da Figura 33 que um menor tamanho de partículas resulta na redução da densidade aparente. Esse comportamento está de acordo com o esperado e ocorre devido ao atrito que é criado entre as partículas pela diminuição do tamanho das mesmas (Darolt, 2018; German, 1989). O aumento da área superficial específica com a moagem de alta energia resulta em um aumento no número de contatos entre as partículas e, conseqüentemente, o seu atrito (Bombazaro e Bernardin, 2022).

Para o ensaio T1, que teve a maior área superficial e menor tamanho de partículas, a redução da densidade aparente a seco foi mais intensa, saindo de $1,975 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ para $1,861 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Essa diminuição na densidade aparente é prejudicial por deixar as partículas mais separadas, dificultando o processo de densificação que ocorre durante a sinterização do material. Quanto menor a densidade aparente, maior a quantidade de fase líquida necessária para preencher os vazios entre as partículas, bem como um tempo maior para sinterização (Melchiades *et al.*, 2014).

A densidade aparente a seco influencia também na retração térmica que o material sofre durante o processo de sinterização. Quanto menor a densidade aparente, maior a quantidade de espaços vazios e conseqüentemente maior a retração do material.

Apesar desse resultado, a literatura demonstra que para um mesmo valor de resíduo de moagem a moagem convencional é mais prejudicial para o empacotamentos das partículas do que a moagem de alta energia, que facilita o empacotamento devido ao maior arredondamento das partículas e delaminação da fração argilosa (Darolt, 2018).

5.2.2.7 Diagrama de gresificação

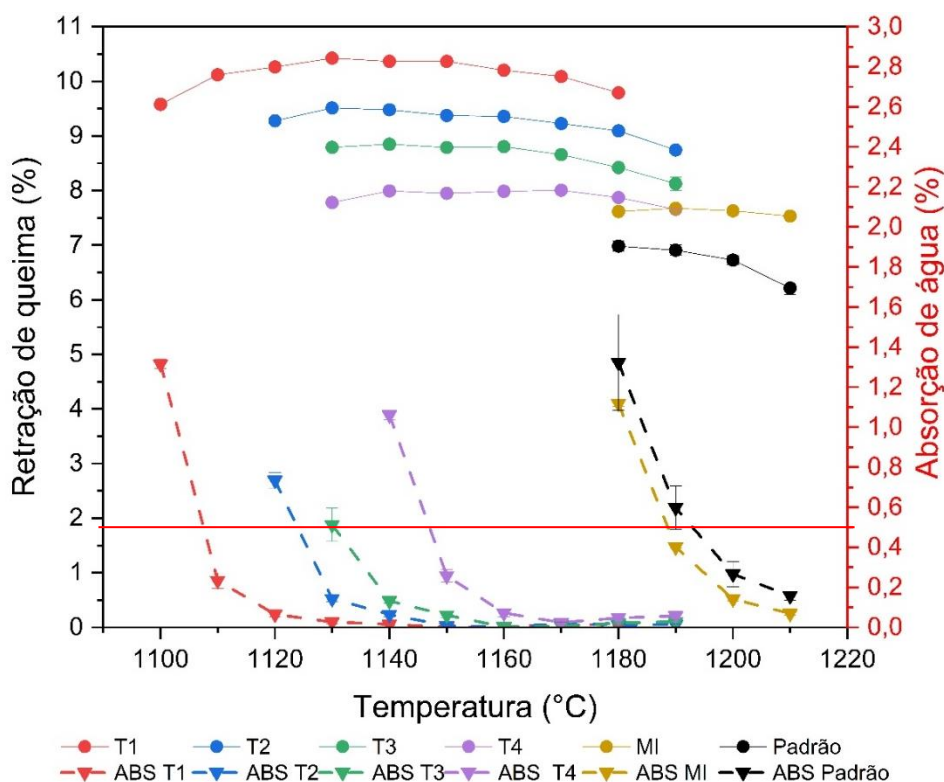
As barbotinas obtidas nos ensaios de MC, MAE e MI foram submetidas aos ensaios de retração de queima e absorção de água e a Figura 34 ilustra o diagrama de gresificação obtido. A linha vermelha indica absorção de água $\leq 0,5\%$.

O diagrama de gresificação indica que a moagem do material o torna mais reativo, necessitando uma temperatura menor para atingir a absorção de água de $0,5\%$. Sabe-se que a força motriz da sinterização é a redução da energia livre das

partículas por mecanismos de transporte de massa, que resultam na densificação dos corpos cerâmicos, diminuindo os poros existentes (Bombazaro e Bernardin, 2022).

A moagem de alta energia causa um aumento da área superficial, resultando em um aumento da energia de superfície das partículas e em uma maior reatividade que é verificada pela diminuição da temperatura de sinterização (Bombazaro e Bernardin, 2022; Gouvêa, 2004; Güngör, 2018). A quantidade de energia em forma de calor necessária para sinterizar uma massa que possui maior área superficial é menor quando comparado com uma massa com menor área superficial e isso fica claro observando a Figura 34.

Figura 34. Diagrama de gresificação para os ensaios de MC (Padrão), MAE e MI



Fonte: A autora, 2024

A condição que ficou mais reativa foi a que apresentou menor tamanho de partículas (T1). A absorção de água de 0,5% foi atingida na temperatura de 1110 °C, ficando 85 °C abaixo da temperatura da massa padrão (1195 °C). As temperaturas para T2, T3, T4 e MI foram aproximadamente 1125 °C, 1135 °C, 1150 °C e 1190 °C, respectivamente.

Com relação a retração linear de queima, verifica-se que a uma moagem mais intensa diminui a densidade aparente a seco do material, deixando mais espaços vazios entre as partículas, ocasionando em uma maior retração durante a queima

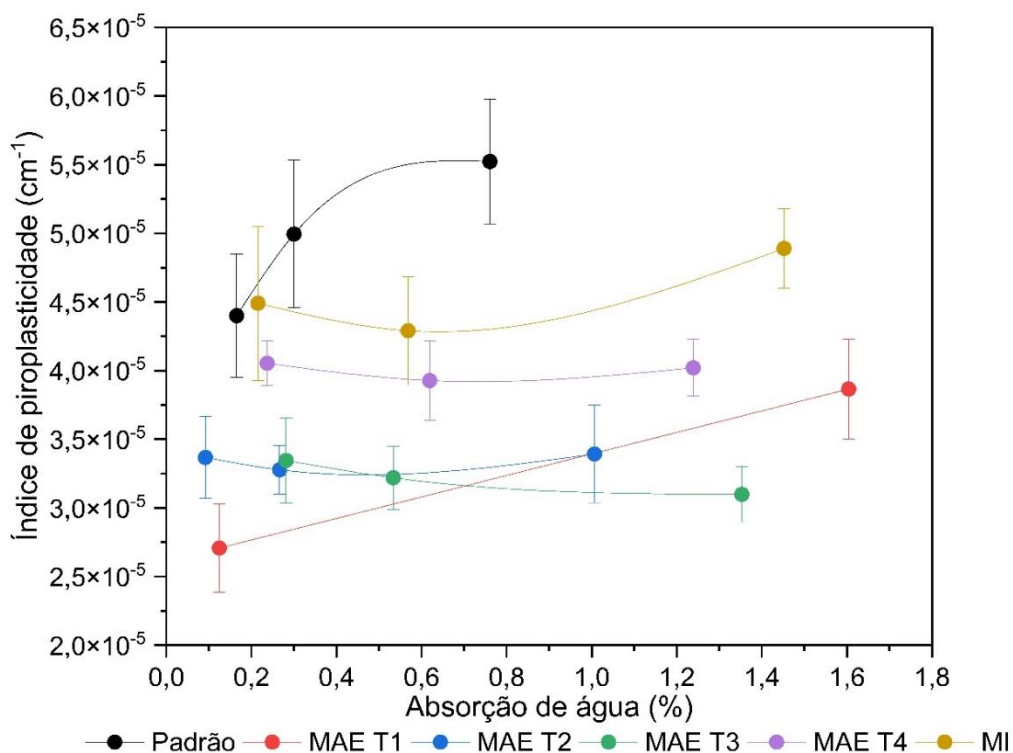
(Darolt, 2018; Milak *et al.*, 2007). Além disso, por meio da retração linear, podemos verificar que as massas que passaram pela moagem de alta energia iniciam o processo de expansão térmica em temperaturas mais baixas quando comparadas com as massas obtidas por moagem convencional.

5.2.2.8 Índice de piroplasticidade

A Figura 35 ilustra os resultados de índice de deformação piropiástica por absorção de água pelo método da flecha de curvatura. A representação do IP por absorção de água é interessante para porcelanatos pois os mesmos são classificados conforme a absorção de água. Sendo assim, faz mais sentido comparar o IP de diferentes massas para uma mesma faixa de absorção de água (Milak *et al.*, 2007).

O ensaio foi conduzido em um range de temperatura de 1110 °C a 1200 °C para que todas as condições testadas atingissem absorção de água $\leq 0,5\%$, que é a absorção de água de porcelanatos.

Figura 35. Índice de piroplasticidade por absorção de água para os ensaios de moagem



Fonte: A autora, 2024

Verifica-se, por meio da Figura 35, que a moagem de alta energia apresentou efeito positivo no índice de deformação piropiástica. O teste MAE T1 foi o que

apresentou menor deformação em uma absorção de água de 0,5%. Esse teste foi o que apresentou menor tamanho de partículas e maior área superficial. Os testes T2 e T3 apresentaram deformações parecidas, bem como resíduos de moagens parecidos. O teste de moagem industrial foi o que apresentou resíduo mais próximo da massa padrão e uma deformação mais próxima.

Para avaliar se há diferença entre os resultados de índice de piroplasticidade de moagem convencional em comparação com a moagem de alta energia foi realizado um teste t de grupos e o resultado da análise está disposta na Tabela 17.

Tabela 17. Test t para o índice de deformação pirop lástica, comparando os valores obtidos para o padrão (MC) e os valores obtidos para os ensaios de MAE em uma absorção de água $\leq 0,5\%$.

Teste	Moagem convencional		Moagem de alta energia		p ¹
	Média (cm ⁻¹)	Desvio (cm ⁻¹)	Média (cm ⁻¹)	Desvio (cm ⁻¹)	
T1	5,00E-05	7,84E-06	2,71E-05	2,80E-06	*p < 0,00028
T2	5,00E-05	7,84E-06	3,28E-05	1,53E-06	**p < 0,00135
T3	5,00E-05	7,84E-06	3,35E-05	3,10E-06	**p < 0,00237
T4	5,00E-05	7,84E-06	4,05E-05	1,64E-06	***p < 0,03032

Nota: ¹Os dados indicam significância estatística quando comparados com o padrão (moagem convencional) pelo teste t: *p<0,001; **p<0,01; ***p<0,05.

Fonte: A autora, 2024

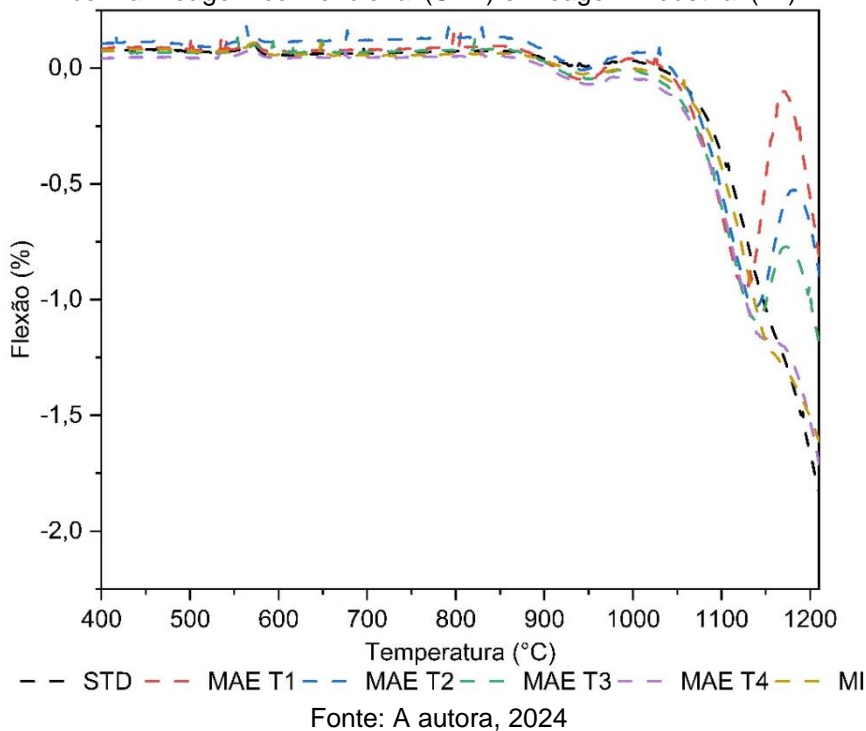
O teste t comprovou que todos os ensaios de moagem de alta energia reduziram o índice de deformação pirop lástica. Esse resultado está de acordo com o relatado na literatura (Darolt, 2018), onde verificou-se que uma moagem mais intensa, que resulta em uma menor tamanho de partículas, ocasiona a redução no índice de piroplasticidade. A Figura 36 ilustra o resultado do ensaio de fleximetria óptica que foi obtido para a massa padrão obtida por moagem convencional e após a moagem de alta energia.

A fleximetria óptica foi utilizada para medir as variações dimensionais (%) que ocorrem nos corpos de prova durante o processo de queima. A partir dos dados de fleximetria é possível avaliar a deformação durante a queima e comparar os resultados obtidos com a deformação medida pelo método da flecha de curvatura.

O resultado da massa padrão está de acordo com outros trabalhos (Locks *et al.*, 2021; Montedo, Guidolin e Oliveira, 2018) que demonstram que a massa sofre uma flexão negativa com o aumento da temperatura devido à formação de fase líquida. A

flexão negativa ocorre devido ao efeito da gravidade e é essa deformação que causa os defeitos de planaridade nos porcelanatos durante a queima.

Figura 36. Fleximetria óptica para os ensaios de moagem de alta energia (MAE) em comparação com a moagem convencional (STD) e moagem industrial (MI)



A massa padrão se manteve estável até a temperatura de 900 °C, iniciando a partir dessa temperatura o processo de sinterização com a formação de fase líquida, que é indicada pelo início da flexão (Güngör, 2018; Pazniak *et al.*, 2018). Até a temperatura de 900 °C as transformações de fase são pequenas e a densificação insignificante, porém, a partir dessa temperatura a densidade começa a aumentar, resultando em um aumento da retração linear de queima e redução da área superficial das partículas (Güngör, 2018). Observa-se também que entre o range de temperatura de 950 °C até 1025 °C ocorre uma estabilização da deformação, que possivelmente está relacionada com a formação de mulita, conforme relatado na literatura (Locks *et al.*, 2021).

Analisando os resultados para moagem de alta energia, verifica-se que a flexão negativa inicia em temperaturas menores. Isso ocorre devido a maior reatividade do material que apresenta uma área superficial maior. Porém, na temperatura de aproximadamente 1170 °C, as massas que possuem menor tamanho de partículas

(T1, T2 e T3) tendem a retornar ao seu estado original e depois começam a deformar novamente. Esse acontecimento possivelmente está relacionado com algum fenômeno que ocorre durante a sinterização por fase líquida viscosa, mas que ainda não é conhecido ou não foi mencionado na literatura que foi consultada.

Considerando que os corpos de prova são homogêneos e que não houve aplicação de nenhuma camada superficial, o comportamento deveria seguir o demonstrado nas provas STD, MI e T4, bem como em outros trabalhos (Locks *et al.*, 2021; Montedo, Guidolin e Oliveira, 2018). Uma possibilidade é que esse retorno ao estado original pode estar ocorrendo devido a diferença de tensões na superfície superior e inferior do corpo de prova, que pode ser originado por uma diferença na taxa de sinterização entre as duas superfícies, porém, esse é um fenômeno ainda não estudado para massa cerâmica sem adição de camadas na superfície.

Sabe-se que durante a queima do porcelanato a fase líquida formada no início da sinterização (~1000 °C) possui alto teor de álcali e baixo teor de sílica, resultando em uma viscosidade baixa (Frizzo *et al.*, 2020; Rambaldi *et al.*, 2007). A partir de 1200 °C inicia a dissolução do quartzo, aumentando o teor de sílica presente na fase líquida, resultando em um aumento de viscosidade, diminuindo a deformação.

As partículas menores da massa obtida por moagem de alta energia antecipam o início da sinterização e também a dissolução do quartzo na fase vítrea, antecipando também os efeitos de diminuição e aumento de viscosidade, porém, não se pode afirmar que esse aumento de viscosidade é capaz de modificar a deformação em uma intensidade que faça o corpo de prova retornar ao seu estado original. Uma análise mais profunda dos corpos de prova se faz necessária para um melhor entendimento dos fenômenos que estão envolvidos na sinterização com partículas pequenas.

A Figura 37 ilustra os corpos de prova que foram obtidos após o ensaio de fleximetria.

Figura 37. Corpos de prova após o ensaio de fleximetria



Fonte: A autora, 2024

Por meio da Figura 37, fica claro que os corpos de prova T1, T2, T3 e T4 apresentaram uma deformação menor em comparação com o padrão (STD). Ao comparar os resultados de deformação obtidos pelo método de fleximetria óptica e pelo método da flecha de curvatura, verifica-se que ambos apresentaram resultados coerentes, seguindo o mesmo princípio de que a redução do tamanho das partículas resulta em uma melhoria na deformação.

Conforme relatado na literatura (Baccarin, Bielefeldt e Bragança, 2023) a dissolução do quartzo resulta em um aumento de viscosidade da fase vítrea por aumentar o percentual de SiO_2 , modificando também a composição. Os resultados obtidos indicam que a deformação piropiástica é mais dependente da viscosidade da fase líquida do que da quantidade formada.

Por fim, a melhoria na deformação é ocasionada pela diminuição do tamanho das partículas, o que altera a quantidade e viscosidade da fase líquida formada. Portanto, é possível afirmar que a presença de uma maior quantidade de quartzo e feldspato moídos, com partículas de menor tamanho, resulta em uma alteração na composição da fase vítrea e, conseqüentemente, em uma melhoria na deformação.

5.2.3 Ensaios de mistura

As barbotinas obtidas nos ensaios de moagem T1 e T4 foram selecionadas para serem utilizadas nos ensaios de mistura por apresentarem o maior (T4 – 3,55%) e o menor (T1 – 0,64%) resíduos de moagem. As misturas foram realizadas conforme a Tabela 18 na qual, “Finos” se refere a barbotina obtida na condição de moagem T1 e “Intermediários” se refere a barbotina obtida na condição de moagem T4.

Tabela 18. Misturas obtidas a partir dos ensaios de moagem de alta energia

Mistura	Finos (T1)	Intermediários (T4)	Padrão
M1	0	0	100
M2	40	0	60
M3	0	40	60
M4	20	0	80
M5	0	20	80
M6	20	20	60
M7	13,33	13,33	73,33

Fonte: A autora, 2024

As misturas foram caracterizadas por meio de densidade, tempo de escoamento, resíduo de moagem e temperatura, que foram coletados no momento em que as misturas foram realizadas. Os resultados estão demonstrados na Tabela 19.

Tabela 19. Parâmetros obtidos durante as misturas

Teste	Densidade (g · cm⁻³)	Tempo de escoamento (s)	Resíduo de moagem (%)	Temp. (°C)
M1	1,6762	39,15	9,64%	24,6
M2	1,6745	76,21	6,13%	24,0
M3	1,6730	43,30	7,39%	24,7
M4	1,6751	53,34	8,19%	24,8
M5	1,6757	41,30	8,75%	24,8
M6	1,6737	54,74	6,68%	24,9
M7	1,6747	51,87	8,03%	24,9

Fonte: A autora, 2024

Com relação as variações observadas, verifica-se que a temperatura se manteve estável durante os procedimentos de misturas, bem como houve pouca variação na densidade medida pelo picnômetro. Para o resíduo de moagem, verifica-se que quanto maior o percentual de finos e intermediários (M2, M3, M6 e M7) presentes nas composições das misturas, menor o resíduo obtido.

Apesar de apresentar uma redução no percentual de resíduo de moagem, ele se manteve, em sua maioria, próximo ao valor do padrão (M1). Isso acontece porque todas as misturas foram obtidas com um percentual maior da barbotina padrão, que fez parte de pelo menos 60% da composição em todas as condições de misturas.

As misturas com os finos e intermediários modificaram o tempo de escoamento em todas as condições testadas. Para a mistura com 40% de finos (M2), o tempo de

escoamento quase dobrou, saindo de 39,15 s para 76,21 s. Essa alteração no tempo de escoamento já era esperada considerando que as barbotinas que passaram pela moagem de alta energia e foram misturadas apresentaram maior viscosidade.

Assim como para a moagem de alta energia, as misturas foram caracterizadas pela análise reológica para verificar qual a influência das misturas no comportamento reológico das barbotinas obtidas. A Figura 38 ilustra o resultado de curvas de fluxo das misturas dos finos (T1) com o padrão (STD) e também a análise obtida para essas condições sem misturas e a Figura 39 ilustra os resultados de viscosidade. As flechas indicam “ida”.

Figura 38. Tensão por taxa para os finos (T1), padrão e mistura entre essas duas barbotinas

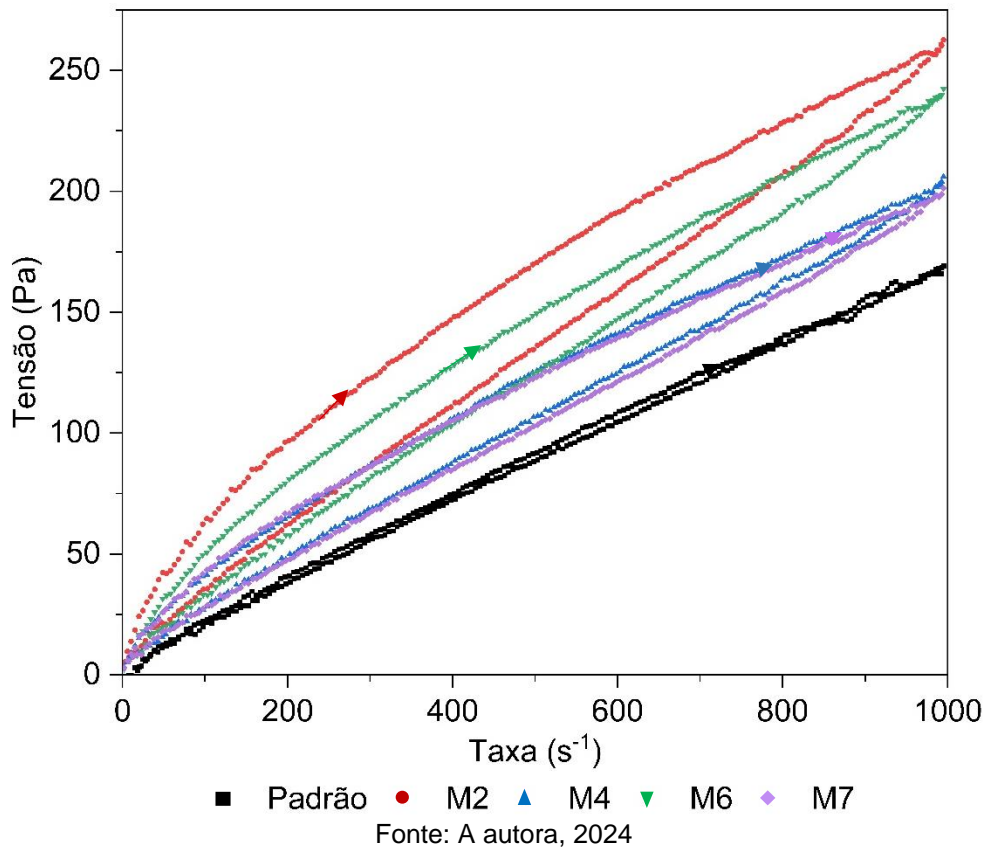
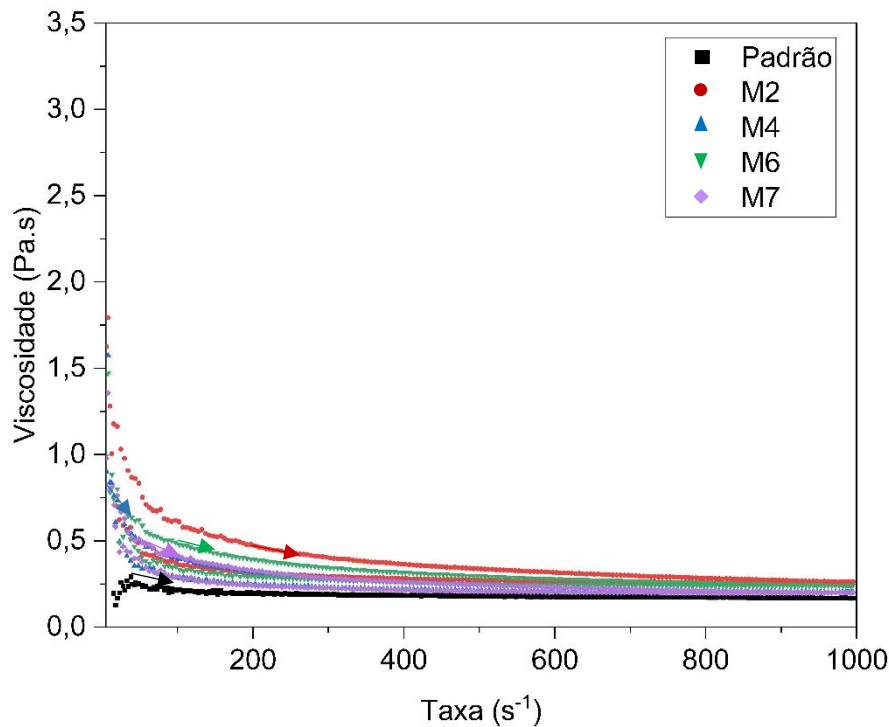


Figura 39. Viscosidade por taxa para os finos (T1), padrão e mistura entre essas duas barbotinas



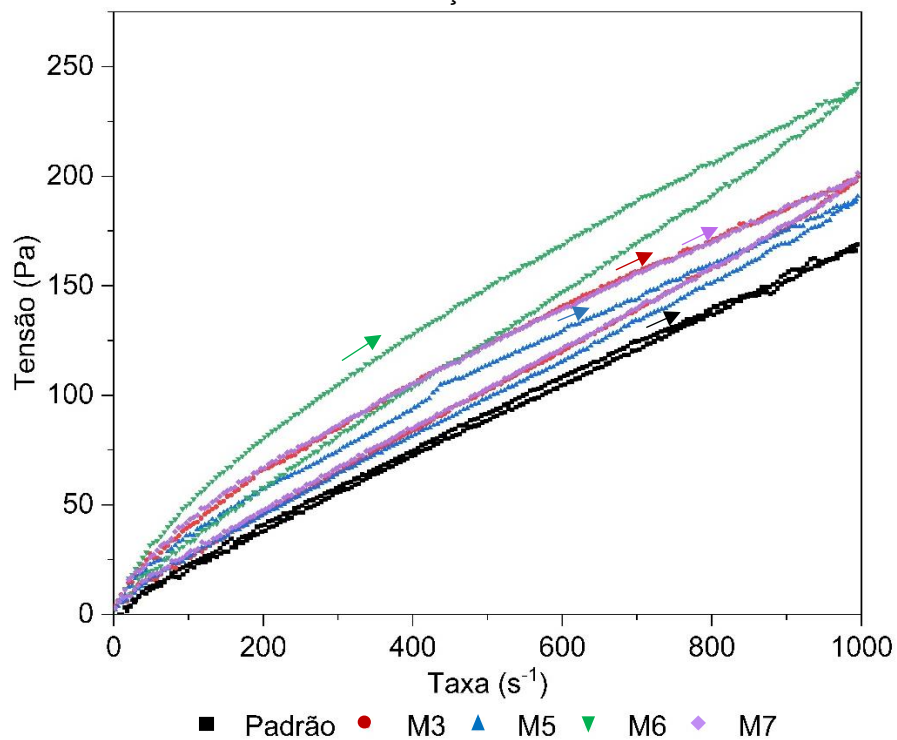
Fonte: A autora, 2024

Por meio da Figura 38 verifica-se que as misturas com os finos (T1) modificaram a reologia das barbotinas. A mistura M2, que apresentou o maior percentual de finos (40%), foi também a que apresentou maior viscosidade, maior tempo de escoamento, maior tixotropia e menor resíduo de moagem, estando de acordo com a lógica de que o resíduo de moagem, ou seja, o tamanho das partículas, altera o comportamento reológico da suspensão de barbotina.

Seguindo os resultados apresentados nas Figuras 38 e 39, a mistura M6, que é composta por 20% de finos e 20% de intermediários, ficou logo abaixo da mistura M2. A mistura M6 também apresentou um resíduo de moagem baixo (6,68%) e um maior tempo de escoamento, confirmando que quanto maior o percentual de finos adicionado a mistura, maior a viscosidade e maior a tixotropia. Assim como no tempo de escoamento, esse aumento de viscosidade e tixotropia do sistema já era esperado. Isso ocorre pois quanto mais finos o material, maior força de atração entre as partículas, resultando em uma maior aglomeração (He, Wang e Forssberg, 2004), alterando sua viscosidade.

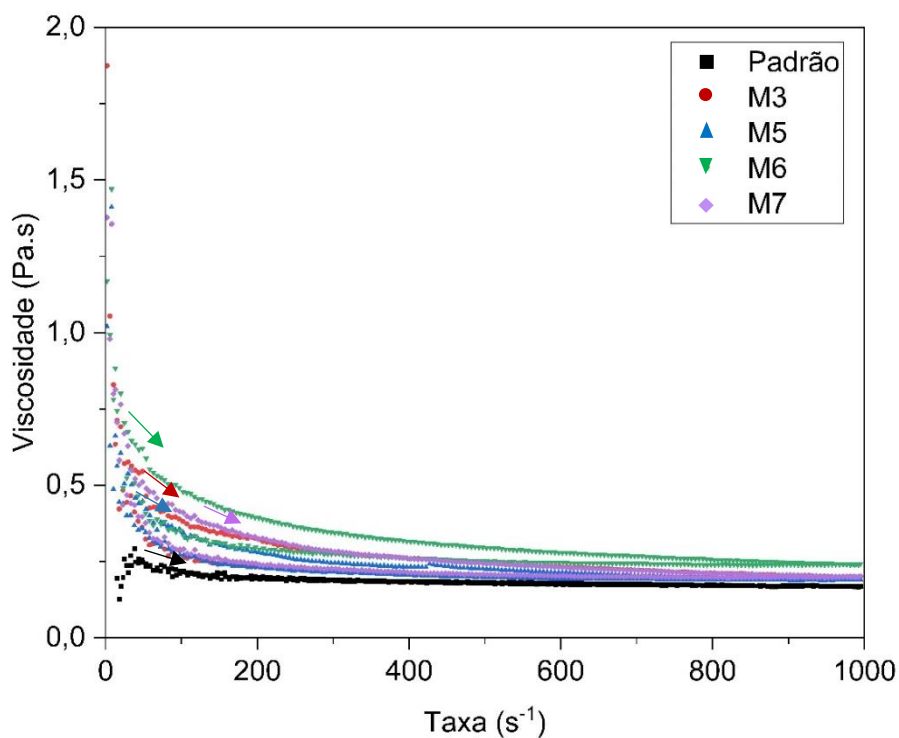
As Figuras 40 e 41 ilustram o resultado da análise reológica das misturas da barbotina intermediária (T4) com a barbotina padrão (STD). As flechas indicam “ida”.

Figura 40. Tensão por taxa para os intermediários (T4), padrão e mistura entre essas duas condições



Fonte: A autora, 2024

Figura 41. Viscosidade por taxa para os intermediários (T4), padrão e mistura entre essas duas condições



Fonte: A autora, 2024

Verifica-se pelas Figuras 40 e 41 que a mistura M6, que apresenta 20% de finos e 20% de intermediários, foi a que apresentou maior viscosidade e tixotropia. Esse aumento é justificado pela presença do material mais fino (T1). As misturas M7 (13,33% de finos e 13,33% de intermediários) e M3 (40% de intermediários) ficaram logo abaixo da M6, também sendo afetadas pela presença das barbotinas mais finas. Por último, ficaram as misturas M5 (20% de intermediários) e M1 que é 100% da massa padrão.

Esses resultados colaboram com os resultados anteriores e indicam que quanto maior a presença de partículas pequenas, maior a viscosidade da suspensão e a tixotropia apresentada por essas barbotinas, estando de acordo também com o apresentado na literatura (Ortega, Pandolfelli, Rodrigues e Souza, D. de, 1997).

5.2.3.1 Distribuição de tamanho de partículas para os ensaios de misturas

A Tabela 20 apresenta os resultados de diâmetro médio e diâmetros a 20%, 50% e 90% obtidos para os ensaios de misturas.

Tabela 20. Diâmetros médio, 20%, 50% e 90% para os ensaios de misturas

Mistura	D _{médio} (µm)	D ₂₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)
M1	11,46	0,50	3,86	28,00
M2	7,61	0,40	2,23	19,82
M3	9,48	0,46	3,38	24,72
M4	10,65	0,46	3,37	27,01
M5	11,05	0,47	3,60	26,69
M6	9,06	0,44	2,87	23,45
M7	9,60	0,46	3,21	25,13

Fonte: A autora, 2024

Por meio dos resultados apresentados na Tabela 20 é possível verificar que as misturas alteraram também os diâmetros das partículas. Quanto maior o percentual de finos e intermediários na composição da mistura, menor o diâmetro médio. Essa variação no diâmetro foi mais evidente para os diâmetros médio, D₉₀ e D₅₀.

As Figuras 42 e 43 ilustram os gráficos de distribuição de tamanho de partículas por frequência e cumulativo para os ensaios de misturas.

Figura 42. Distribuição de frequência para as misturas

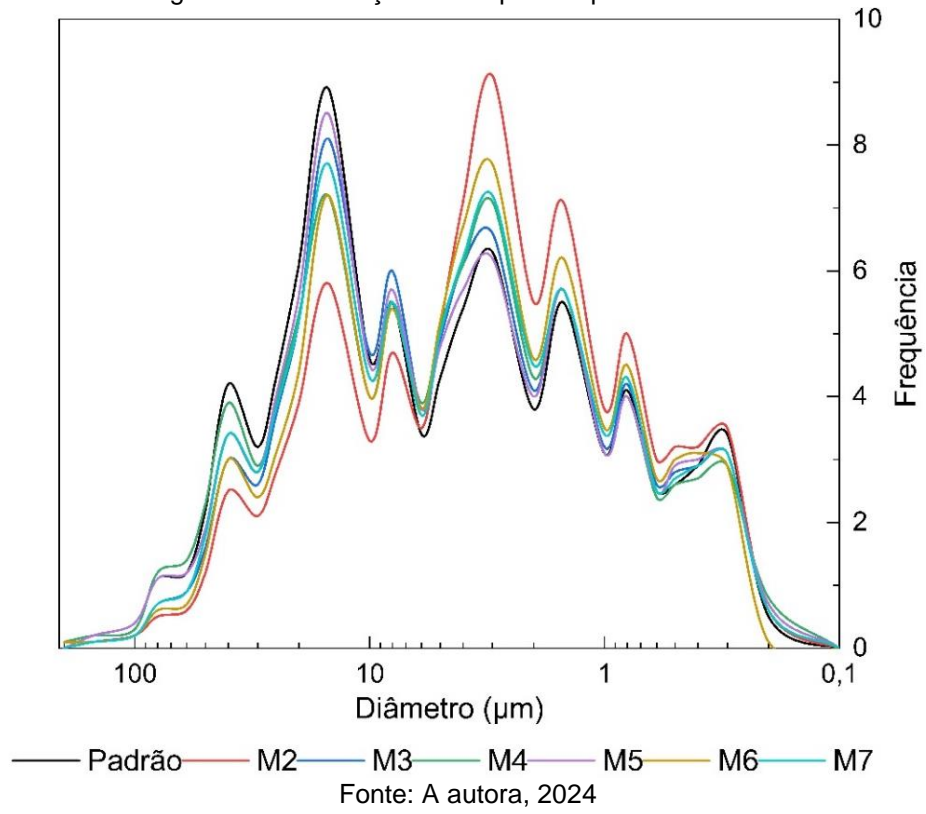
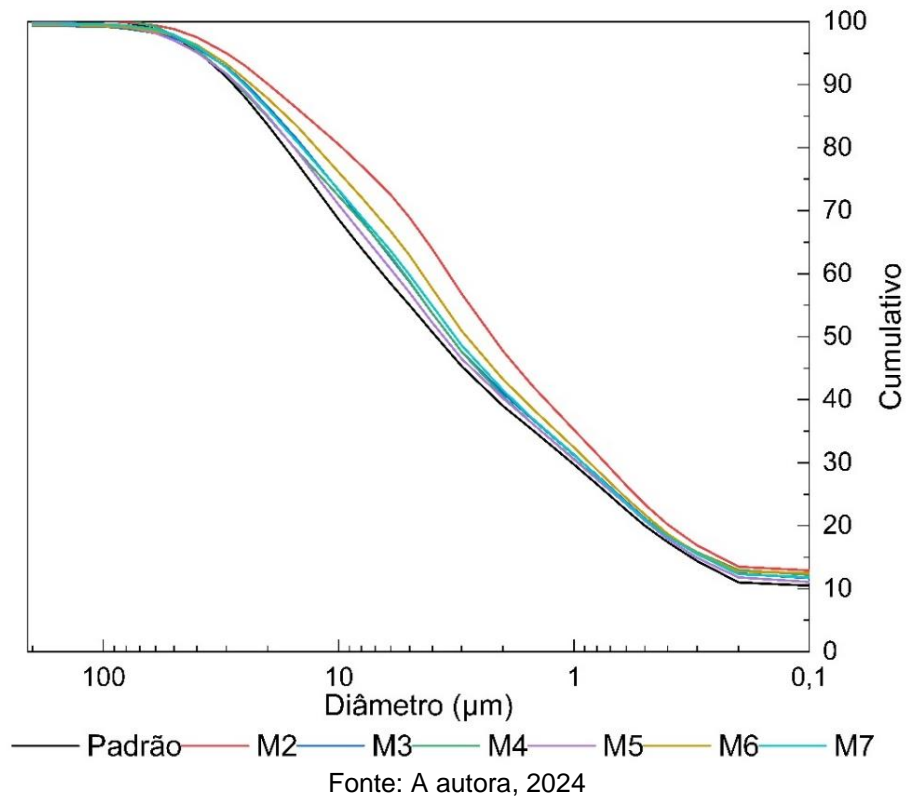


Figura 43. Distribuição cumulativa para as misturas



Nessas distribuições observa-se que as misturas foram efetivas, modificando a curva de distribuição em todas as condições testadas. Observa-se nas Figuras 42 e 43 um aumento de frequência na região das partículas entre 2 μm - 5 μm , bem como picos na região entre 0,5 μm e 2 μm após as misturas. O aumento da frequência desses picos está relacionado com o incremento do percentual de partículas menores, provenientes das massas finas a intermediárias que passaram pela moagem de alta energia.

A mistura que mais se aproximou da distribuição da massa padrão foi a mistura M5, que é composta 80% por massa padrão e 20% por intermediários. A composição M5 apresentou também o resíduo de moagem, diâmetro médio e comportamento reológico mais parecido com a padrão. Esse resultado está de acordo com o esperado pois essa condição de mistura é a que menos teve aumento do percentual de partículas mais finas.

5.2.3.2 Análise térmica para as misturas

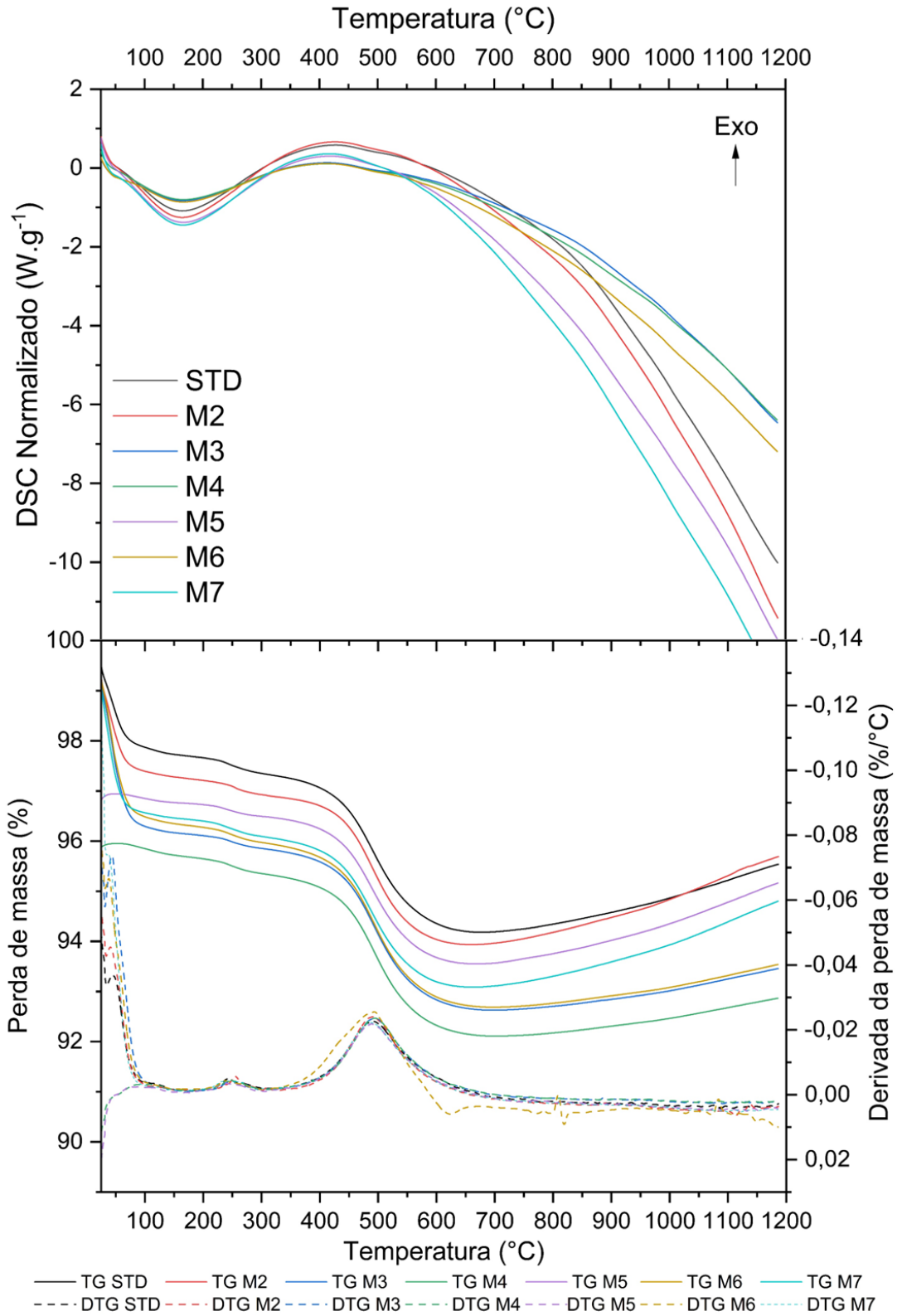
A Figura 44 ilustra o resultado do ensaio de análise térmica para as misturas. A perda de massa total de cada uma das misturas estão demonstrados na Tabela 21.

Tabela 21. Perda de massa das misturas

Amostra	Perda de massa total (%)
M1	5,00
M2	5,33
M3	6,64
M4	3,84
M5	3,11
M6	6,74
M7	6,33

Fonte: A autora, 2024

Figura 44. Análise térmica para os ensaios de misturas



Fonte: A autora, 2024

Os eventos apresentados não diferenciaram dos apresentados na massa padrão, ocorrendo uma perda de massa inicial até a temperatura de 100 °C, que está relacionado a perda de água, apresentando também um pico endotérmico no DSC nessa faixa de temperatura.

Na faixa de temperatura de 350 °C até 600 °C ocorreu outro evento de perda de massa relacionado a água de constituição das matérias-primas argilosas, como a caulinita (Bombazaro e Bernardin, 2022; Gardolinski, Martins Filho e Wypych, 2003).

5.2.3.3 Área superficial específica para os ensaios de misturas

A Tabela 22 demonstra os resultados de área superficial específica obtido para as condições de misturas.

Tabela 22. Área superficial específica para os ensaios de misturas

Amostra	Média (g · m ⁻²)	Desvio (g · m ⁻²)
M1	14	0,5
M2	15	0,5
M3	14	0,5
M4	14	0,5
M5	14	0,5
M6	14	0,5
M7	15	0,5

Fonte: A autora, 2024

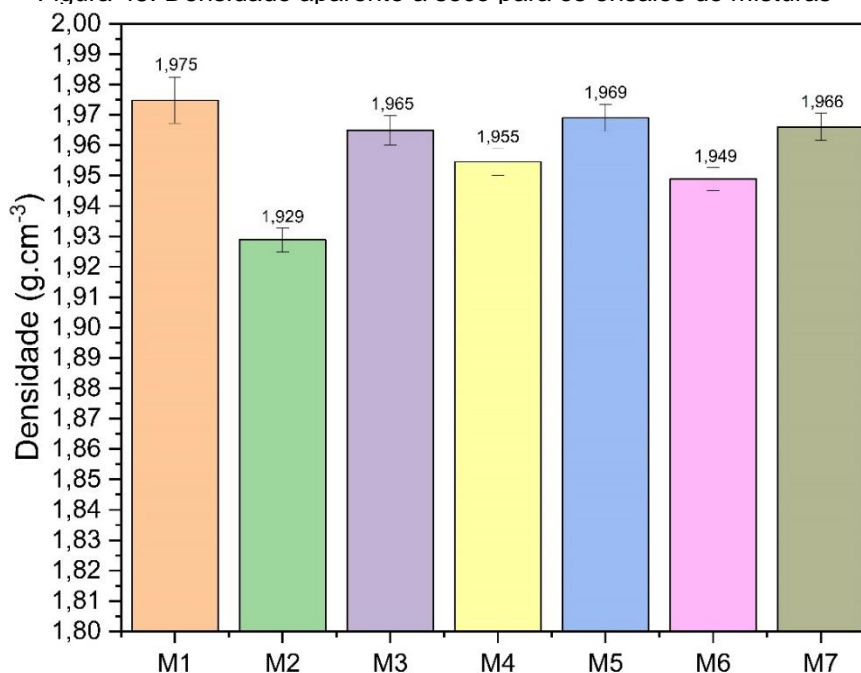
As misturas da massa padrão com a massa obtida por MAE modificou os valores de área superficial específica apenas para as misturas com finos (M2, M4, M6 e M7). Os finos, T1, apresentaram área superficial de 16 m² · g⁻¹, ficando aproximadamente 11% maior que a massa padrão, justificando esse aumento apresentado pelas misturas com essa barbotina.

A massa intermediária T4 apresentou área superficial próxima da massa padrão, sendo assim, as misturas realizadas com a massa intermediária não apresentaram diferenças significativas nos valores de área superficial.

5.2.3.4 Densidade aparente a seco para os ensaios de misturas

A Figura 45 ilustra os resultados de densidade aparente a seco para os ensaios de misturas. As misturas foram realizadas com as condições de moagem T1 e T4, que apresentaram densidade aparente de 1,861 g.cm⁻³ e 1,958 g.cm⁻³.

Figura 45. Densidade aparente a seco para os ensaios de misturas



Fonte: A autora, 2024

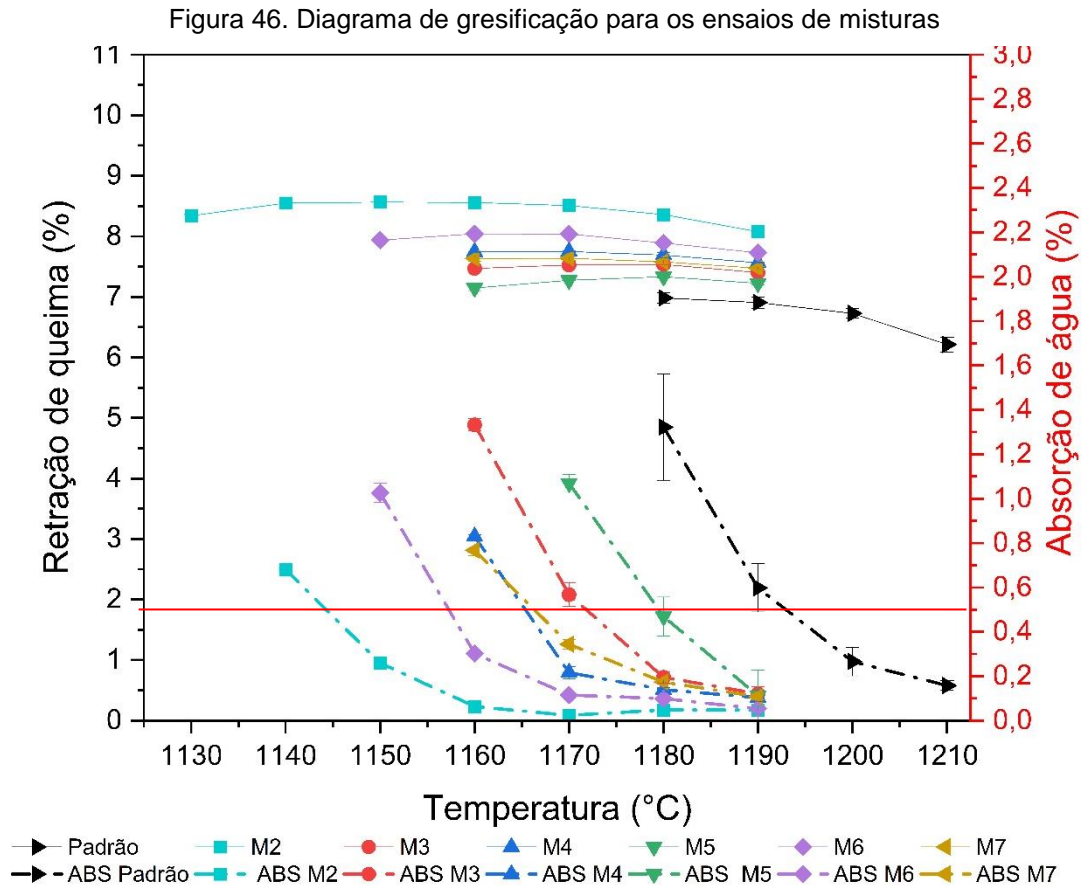
Verifica-se por meio da Figura 45 que as misturas entre as partículas de menor e maior tamanho resultaram em um aumento da densidade aparente a seco (D_{ap}) em comparação com os resultados obtidos apenas com a moagem (T1 e T4). Isso ocorre porque as partículas menores ocupam os espaços vazios das partículas maiores, diminuindo os poros vazios e causando aumento da densidade aparente (Castro e Pandolfelli, 2009; German, 1989). Os melhores resultados de empacotamento foram para as misturas M3, M5 e M7.

Apesar de haver um aumento de D_{ap} , as misturas com partículas mais finas não resultaram em um aumento superior ao da D_{ap} apresentada pela massa padrão (M1). Possivelmente isso está relacionado com o tamanho das partículas mais finas, que não são pequenas o suficiente para causar esse aumento de D_{ap} .

Para efeito de comparação, quando falamos de argilas que auxiliam em uma melhor compactação, como a argila da Ucrânia e *ball clays*, estamos falando de argilas com área superficial específica que varia entre 28 m².g⁻¹ a 23 m².g⁻¹ (Zanelli *et al.*, 2015). Além disso, as argilas da Ucrânia apresentam mais de 40% das partículas com diâmetro abaixo de 2 μm (Zanelli *et al.*, 2015). Em resumo, para atingir uma condição ótima de empacotamento, a moagem de alta energia teria que ser realizada até atingir uma área superficial acima de 20 m².g⁻¹, o que não ocorreu nas condições de moagem testadas.

5.2.3.5 Diagrama de gresificação para os ensaios de misturas

A Figura 46 ilustra o diagrama de gresificação obtido para os ensaios de mistura. A linha vermelha indica absorção de água $\leq 0,5\%$.



Fonte: A autora, 2024

O diagrama de gresificação indica que a adição de partículas menores pelo processo de mistura alterou a reatividade do material. As condições de misturas M2, M6, M7 e M4 foram realizadas com os finos (T1) e ficaram claramente mais reativas. Esse aumento de reatividade é explicado pelo aumento da área superficial (Tabela 22) ocasionado pelas misturas. Assim como na moagem, as misturas tornaram a massa mais reativa, necessitando uma temperatura menor para atingir a absorção de água de 0,5%.

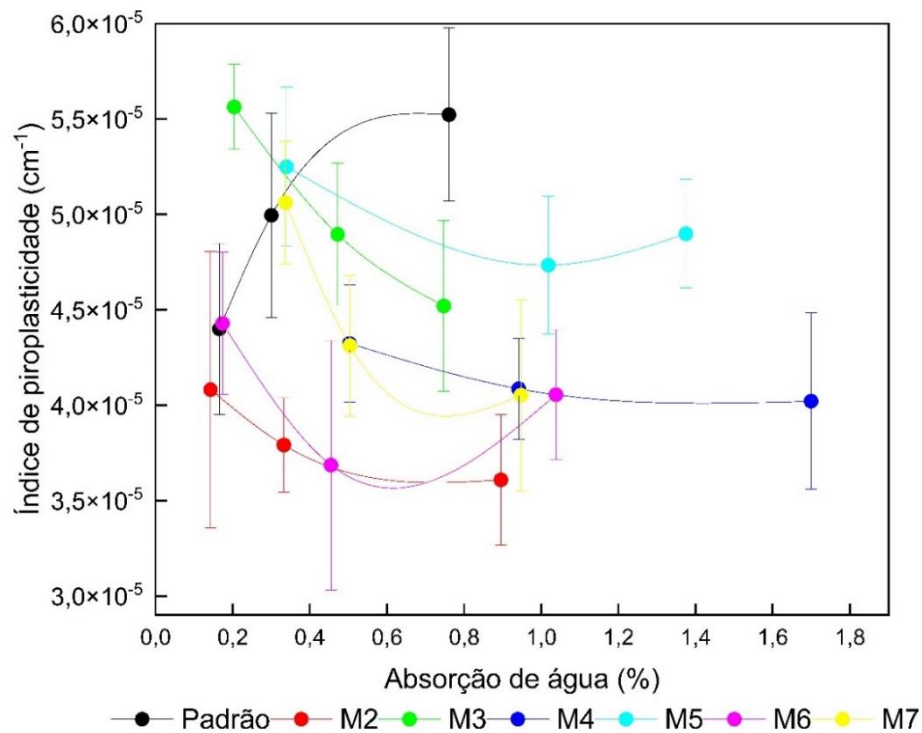
As temperaturas para absorção de água de 0,5% variaram de 1145 °C (M2) até 1180 °C (M5), ficando todas abaixo da temperatura para a massa padrão (M1). Com relação a retração linear de queima, assim como o ocorrido na moagem de alta energia, devido a diminuição na densidade aparente a seco do material, ocorreu um

aumento da retração linear de queima. Essa retração ocorre devido a maior quantidade de espaços vazios entre as partículas (Darolt, 2018; Milak *et al.*, 2007). Apesar disso, em comparação com as retrações das massa moídas (Figura 34), as misturas apresentaram uma retração menor.

5.2.3.6 Índice de piroplasticidade para os ensaios de misturas

A Figura 47 ilustra os resultados de índice de piroplasticidade para os ensaios de misturas. O ensaio foi conduzido em um range de temperatura de 1140 °C a 1200 °C para que todas as condições testadas atingissem absorção de água $\leq 0,5\%$, que é a absorção de água de porcelanatos.

Figura 47. Índice de piroplasticidade *versus* absorção de água para os ensaios de misturas



Fonte: A autora, 2024

Verifica-se, por meio da Figura 47, que as misturas apresentaram um efeito positivo no índice de deformação piropiástica. Apesar disso, analisando o gráfico é difícil tirar conclusões devido à proximidade dos resultados e desvio padrão apresentado. Sendo assim, um teste t de grupos foi realizado, comparando os resultados de índice de deformação piropiástica na absorção de $\leq 0,5\%$ da mistura

M1, que possui 100% de barbotina padrão, com as demais misturas. Os resultados estão dispostos na Tabela 23.

Tabela 23. Test t para o índice de deformação piropoplástica, comparando os valores obtidos para o padrão (M1) e com as misturas M2, M3, M4, M5, M6 e M7.

Mistura	Moagem convencional		Misturas		p ¹
	Média (cm ⁻¹)	Desvio (cm ⁻¹)	Média (cm ⁻¹)	Desvio (cm ⁻¹)	
M2	5,00E-05	7,84E-06	3,79E-05	2,48E-06	*p < 0,01125
M3	5,00E-05	7,84E-06	4,79E-05	4,42E-06	p < 0,61815
M4	5,00E-05	7,84E-06	4,32E-05	3,08E-06	**p < 0,11239
M5	5,00E-05	7,84E-06	5,25E-05	4,18E-06	p < 0,53910
M6	5,00E-05	7,84E-06	3,69E-05	6,53E-06	*p < 0,02083
M7	5,00E-05	7,84E-06	4,31E-05	3,69E-06	**p < 0,11574

Nota: ¹Os dados indicam significância estatística quando comparados com o padrão (moagem convencional) pelo test-t: *p<0,05; **p<0,15

Fonte: A autora, 2024

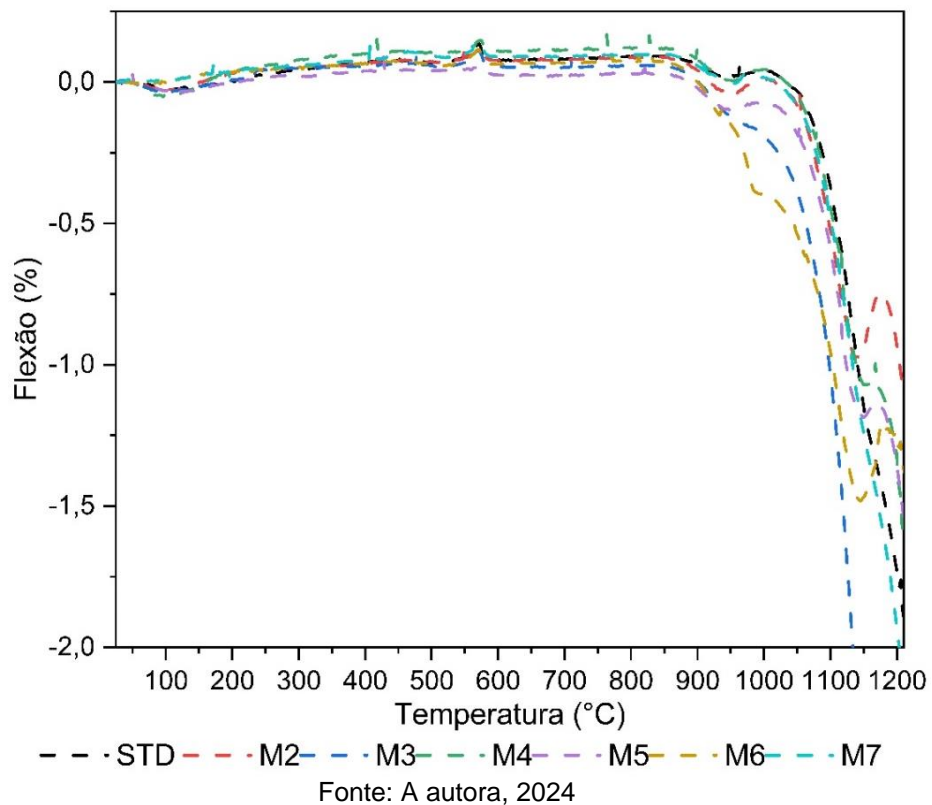
A partir desses resultados é possível afirmar que apenas as misturas que foram realizados com os finos (M2, M4 e M6) tiveram uma redução significativa no índice de deformação piropoplástica.

As misturas com os intermediários não demonstraram melhora no IP e isso ocorre devido a maior proximidade a área superficial da massa padrão (14,607 m² · g⁻¹) e do intermediário (14,623 m² · g⁻¹). Além disso, os ensaios de piropoplacidade realizados pelo método da flecha de curvatura, apesar de serem realizados em quintuplicata, apresentaram um alto desvio, dificultando a obtenção de uma diferença significativa e confiável entre os resultados da massa padrão e das misturas com os intermediários.

A Figura 48 ilustra o resultado do ensaio de fleximetria térmica que foi obtido para a massa padrão e após as misturas.

O resultado da massa padrão e das misturas M3 e M5 estão de acordo com outros trabalhos (Locks *et al.*, 2021; Montedo, Guidolin e Oliveira, 2018) que demonstram que a massa sofre uma flexão negativa com o aumento da temperatura. Apesar de apresentarem o mesmo comportamento, as massas que foram misturadas com o intermediário (M3 e M5) iniciaram a deformação em temperaturas menores. Isso ocorre devido a maior reatividade que essas misturas possuem em comparação com a massa padrão M1.

Figura 48. Fleximetria óptica para os ensaios de misturas



Para as misturas que tiveram adições de finos em sua composição, o comportamento foi diferente. Ocorreu uma flexão negativa, que iniciou em temperaturas menores devido a maior reatividade do material, porém, em uma temperatura de aproximadamente 1170 °C essas misturas tendem a retornar ao seu estado original e depois começam a deformar novamente. Esse comportamento foi observado no ensaio de fleximetria das moagens nas condições T1, T2 e T3 (Figura 36) e possivelmente está relacionado com algum fenômeno que ocorre durante a sinterização por fase líquida viscosa, mas que ainda não é conhecido, e é ocasionado pela presença de partículas pequenas na composição.

5.2.3.7 Análise estatística da deformação piropiástica para os ensaios de misturas

O ensaio de IP pelo método da flecha de curvatura foi realizado de duas formas diferentes. Primeiramente, realizou-se o ensaio nas temperaturas de absorção de água de aproximadamente 0,5% e 10 °C abaixo e acima dessa temperatura para cada uma das misturas. Posteriormente, realizou-se o mesmo ensaio em um range de

temperatura de 1140 °C até 1210 °C, que foi um range no qual todas as misturas atingiram a absorção $\leq 0,5\%$.

Com relação a análise estatística, foram realizadas duas análises distintas. A primeira foi realizada levando em consideração a temperatura de queima e a segunda análise considerou absorção de água igual à 0,5%.

5.2.3.7.1 Análise do IP por temperatura

Os ensaios de IP foram realizados nas temperaturas de 1140 °C, 1175 °C e 1210 °C. A Tabela 24 ilustra o resultado da ANOVA para os modelos obtidos nas temperaturas ensaiadas.

Tabela 24. ANOVA para a variável índice de piroplasticidade nas temperaturas de 1140 °C, 1175 °C e 1210 °C

Temp. (°C)	Modelo	SQ ¹	GL ²	MQ ³	SQ _{erro} ¹	GL _{erro} ²	MQ _{erro} ³	F ⁴	p ⁵	R ²
1140	Linear	1,22E-10	2	6,12E-11	5,47E-10	32	1,71E-11	3,58	**0,0394	0,18
	Total ajustado	6,69E-10	34	1,97E-11						
1175	Linear	2,67E-11	2	1,34E-11	5,83E-10	32	1,82E-11	0,73	0,488	0,04
	Quadrático	3,02E-11	3	1,01E-11	5,53E-10	29	1,91E-11	0,53	0,666	0,09
	Especial cúbico	1,43E-13	1	1,43E-13	5,53E-10	28	1,97E-11	0,01	0,933	0,09
	Total ajustado	6,10E-10	34	1,79E-11						
1210	Linear	5,08E-10	2	2,54E-10	2,85E-09	32	8,90E-11	2,86	0,072270	0,15
	Quadrático	1,31E-09	1	1,31E-09	1,54E-09	31	4,97E-11	26,35	*0,000015	0,54
	Total ajustado	3,36E-09	34	9,87E-11						

Nota: ¹Soma dos quadrados; ²Graus de liberdade; ³Médias quadráticas; ⁴Valor F; ⁵Valor p, no quais, os dados representam significância estatística: *p<0,0001 e **p<0,05.

Fonte: A autora, 2024

Para a temperatura de 1140 °C, o modelo linear apresentou significância estatística (p<0,05), porém, apesar disso, apresentou o coeficiente de determinação (R²) baixo. Avaliando os gráficos de normalidade e aleatoriedade (Figura 1A e 2A, ANEXO A), verifica-se que os dados apresentam um comportamento normal e que os ensaios foram conduzidos de forma aleatória. O valor baixo de R² se deve a variação que ocorre das medidas de piroplasticidade pelo método da flecha de curvatura. A Tabela 25 apresenta os coeficientes obtidos para cada um dos componentes das misturas que foram queimadas na temperatura de 1140 °C.

Tabela 25. Coeficientes e equação para o IP na temperatura de 1140 °C

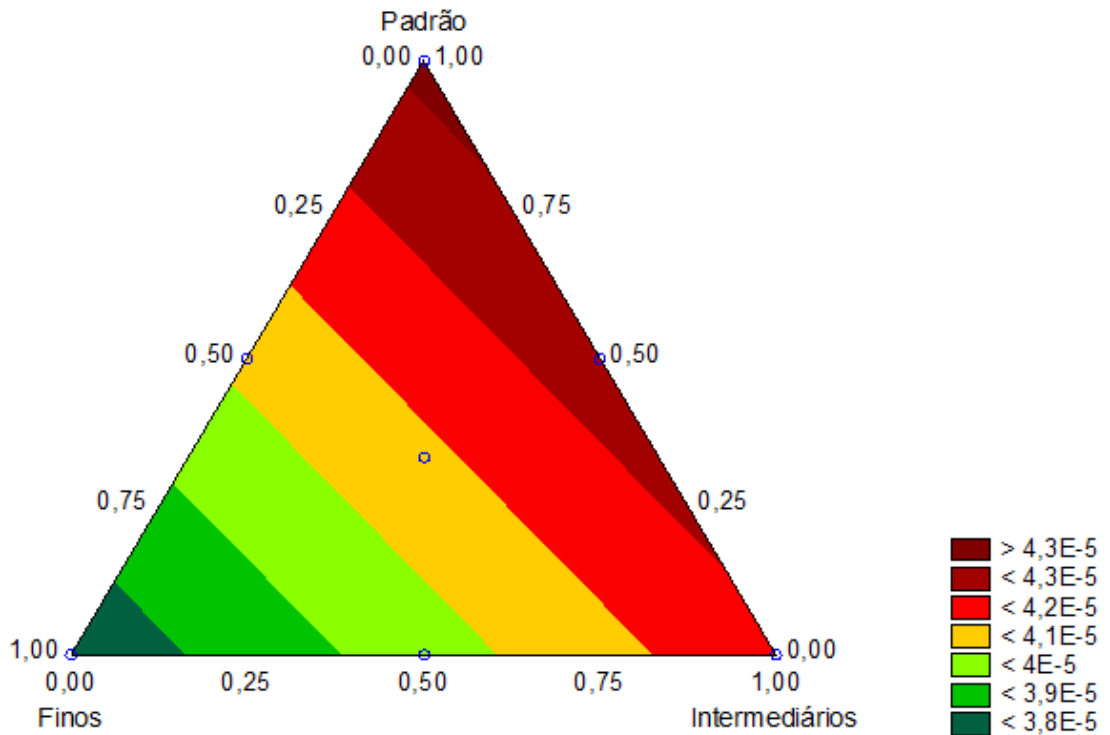
Variável	Temp. (°C)	Fator	Coeficiente	Erro Padrão	p
IP	1140	(A) Finos	2,825E-07	4,78E-08	1,39E-06
		(B) Intermediários	3,957E-07	4,78E-08	1,83E-09
		(C) Padrão	4,327E-07	1,52E-08	2,69E-24

$$\text{Equação: } IP = A \cdot 2,8253 \cdot 10^{-7} + B \cdot 3,9572 \cdot 10^{-7} + C \cdot 4,3270 \cdot 10^{-7}$$

Fonte: A autora, 2024

Verifica-se que todos os componentes da misturas apresentaram significância para o índice de piroplasticidade. A Figura 49 ilustra a superfície de resposta obtida para essa análise.

Figura 49. Superfície de resposta para o IP na temperatura de 1140 °C



Fonte: A autora, 2024

Segundo a Figura 49, quanto maior o percentual de finos na composição, menor o índice de deformação piropástica. Esse resultado está de acordo com o observado nos ensaios de moagem, nos quais, quanto menor o tamanho das partículas, menor a deformação piropástica. Na temperatura de 1140 °C as amostras apresentaram a absorção de água apresentada na Tabela 26.

Tabela 26. Valor de IP e AA para o ensaio de IP na temperatura de 1140 °C

Mistura	IP (cm-1)	Desvio IP (cm-1)	AA (%)	Desvio AA (%)
M1	4,37E-05	5,36E-06	3,82	0,07
M2	3,66E-05	3,30E-06	1,08	0,04
M3	4,15E-05	3,74E-06	2,74	0,08
M4	4,10E-05	4,51E-06	2,39	0,07
M5	4,24E-05	4,88E-06	3,36	0,09
M6	4,16E-05	4,54E-06	2,04	0,08
M7	3,87E-05	2,40E-06	2,59	0,10

Fonte: A autora, 2024

Sabe-se que para ser considerado porcelanato a característica técnica de absorção de água deve ser menor ou igual a 0,5%. Na temperatura de 1140 °C nenhuma das misturas analisadas atingiram essa absorção. Esse fato combinado com o baixo R² do modelo nos indica que os resultados devem ser avaliados de outra forma.

Na temperatura de 1175 °C o índice de piroplasticidade não demonstrou significância estatística (p<0,10) para nenhum dos modelos estudados (linear, quadrático e especial cúbico).

Para a temperatura de 1210 °C, o modelo quadrático apresentou significância estatística (p<0,0001), porém, assim como para a temperatura de 1140 °C, o R² continuou baixo. No modelo verificou-se que a interação entre AB e BC não apresentava significância estatística, sendo assim o efeito dessas interações foi ignorado. Avaliando os gráficos de normalidade e aleatoriedade (Figura 3A e 4A, ANEXO A), verifica-se que os dados apresentam um comportamento normal e que os ensaios foram conduzidos de forma aleatória. O valor baixo de R² se deve a variação que ocorre das medidas de piroplasticidade pelo método da flecha de curvatura. A Tabela 27 apresenta os coeficientes obtidos para cada um dos componentes das misturas que foram queimadas na temperatura de 1210 °C.

Tabela 27. Coeficientes e equação para o IP na temperatura de 1210 °C

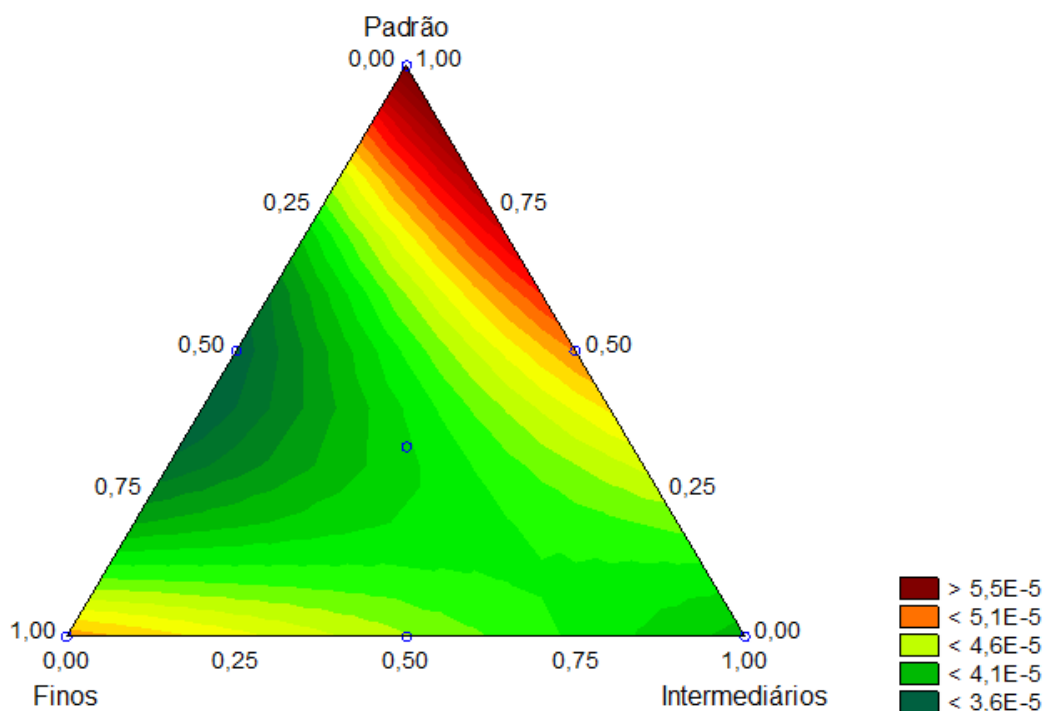
Variável	Temp. (°C)	Fator	Coeficiente	Erro Padrão	p
IP	1210	(A) Finos	3,119E-06	5,58E-07	3,98E-06
		(B) Intermediários	1,162E-07	8,48E-08	0,1805
		(C) Padrão	5,974E-07	2,87E-08	8,50E-20
		AC	-4,620E-08	9,00E-09	1,47E-05

$$\text{Equação: IP} = A \cdot 3,1195 \cdot 10^{-6} + C \cdot 5,9736 \cdot 10^{-7} - AC \cdot 4,6203 \cdot 10^{-8}$$

Fonte: A autora, 2024

Verifica-se que apenas os componentes “Finos” e “Padrão” e a interação entre eles apresentaram significância para o índice de piroplasticidade. A Figura 50 ilustra a superfície de resposta obtida para essa análise.

Figura 50. Superfície de resposta para o IP na temperatura de 1210 °C



Fonte: A autora, 2024

Segundo a Figura 50 uma mistura entre finos e padrão resulta em um índice de piroplasticidade menor. Esse resultado está de acordo com a análise do testes t que demonstraram que apenas as misturas M2, M4 e M6 apresentavam diferença significativa com relação ao padrão (M1) para o índice de piroplasticidade. Além disso, é interessante notar que o resultado de fleximetria também indicou o retorno ao estado inicial, e conseqüentemente uma menor deformação, apenas para as misturas com finos.

Para a temperatura de 1210 °C as amostras apresentaram a absorção de água apresentada na Tabela 28.

Tabela 28. Valor de IP e AA para o ensaio de IP na temperatura de 1210 °C

Mistura	IP (cm-1)	Desvio IP (cm-1)	AA (%)	Desvio AA (%)
M1	5,97E-05	3,80E-06	0,18	0,04
M2	4,88E-05	9,69E-06	0,02	0,01
M3	3,95E-05	6,94E-06	0,07	0,01
M4	3,64E-05	9,70E-06	0,06	0,02
M5	5,03E-05	8,28E-06	0,11	0,01
M6	4,70E-05	5,42E-06	0,06	0,01
M7	4,15E-05	5,44E-06	0,06	0,02

Fonte: A autora, 2024

Nessas condições todas as misturas apresentaram absorção de água menor que 0,5%, porém, para as misturas com maior percentual de finos (M2, M4 e M6), a absorção de água foi atingida em temperaturas menores (1175 °C), indicando que na temperatura de 1210 °C esse material está em expansão térmica, o que também é confirmado pelo diagrama de gresificação (Figura 46).

Quando há uma variação no tamanho das partículas da composição, a avaliação do índice de piroplasticidade por temperatura de queima é complexo, já que o tamanho das partículas altera a reatividade dos materiais, modificando a temperatura na qual os eventos acontecem. Sendo assim, uma análise do índice de piroplasticidade por absorção de água foi realizado e os resultados serão apresentados a seguir.

5.2.3.7.2 Análise do IP na absorção de água de 0,5%

Para obter o valor do IP na absorção de água de 0,5% foi realizada uma interpolação dos dados experimentais. Para cada ensaio de mistura, foi obtido cinco conjuntos experimentais de dados, dos quais equações lineares foram obtidas. A Tabela 29 ilustra as equações e os valores de índice de piroplasticidade obtidos, bem como a média e o desvio padrão. As cinco equações são referentes aos cinco corpos de prova utilizados nos ensaios de piroplasticidade, que foi realizado em quintuplicata.

A interpolação dos dados foi realizada para obter o valor exato na absorção de 0,5%. Sabe-se que experimentalmente é inviável a obtenção de um corpo de prova de piroplasticidade com absorção igual a 0,5% e isso ocorre devido as diversas variáveis que influenciam no resultado desse ensaio.

Tabela 29. Equações lineares obtidas a partir dos dados experimentais de índice de piroplasticidade por absorção de água para uma absorção de 0,5%

Mistura	Equação	IP para AA = 0,5% (cm ⁻¹)	Média (cm ⁻¹)	Desvio (cm ⁻¹)
M1	$y = -7,75368E-07x + 5,44397E-05$	5,41E-05	5,34E-05	1,36E-06
	$y = -9,95527E-08x + 5,40586E-05$	5,40E-05		
	$y = 7,09213E-06x + 4,74050E-05$	5,10E-05		
	$y = 1,11506E-05x + 4,80735E-05$	5,36E-05		
	$y = -1,87619E-05x + 6,35109E-05$	5,41E-05		
M2	$y = -1,98559E-06x + 4,13889E-05$	4,04E-05	3,74E-05	1,99E-06
	$y = 1,25178E-06x + 3,53360E-05$	3,60E-05		
	$y = -1,42774E-05x + 4,53231E-05$	3,82E-05		
	$y = -7,89591E-06x + 3,93079E-05$	3,54E-05		
	$y = 6,11322E-06x + 3,38485E-05$	3,69E-05		
M3	$y = -1,91963E-05x + 6,04621E-05$	5,09E-05	4,86E-05	2,07E-06
	$y = -1,96519E-05x + 5,91226E-05$	4,93E-05		
	$y = -3,53301E-05x + 6,29983E-05$	4,53E-05		
	$y = 1,00561E-05x + 4,42102E-05$	4,92E-05		
	$y = -2,91386E-05x + 6,27242E-05$	4,82E-05		
M4	$y = 8,10249E-06x + 3,71695E-05$	4,12E-05	4,34E-05	3,42E-06
	$y = -2,94370E-06x + 4,48134E-05$	4,33E-05		
	$y = -2,34164E-05x + 5,90266E-05$	4,73E-05		
	$y = -1,21271E-05x + 5,21375E-05$	4,61E-05		
	$y = -9,74084E-07x + 3,94646E-05$	3,90E-05		
M5	$y = -2,42116E-05x + 6,80182E-05$	5,59E-05	5,14E-05	3,20E-06
	$y = -6,41455E-06x + 5,45072E-05$	5,13E-05		
	$y = -4,43571E-06x + 5,51246E-05$	5,29E-05		
	$y = -3,98255E-06x + 5,13974E-05$	4,94E-05		
	$y = -4,99299E-07x + 4,78498E-05$	4,76E-05		
M6	$y = 2,45507E-05x + 1,81038E-05$	3,04E-05	3,69E-05	6,16E-06
	$y = -5,47528E-06x + 4,76006E-05$	4,49E-05		
	$y = 5,99361E-06x + 3,02303E-05$	3,32E-05		
	$y = 9,47509E-06x + 2,95248E-05$	3,43E-05		
	$y = -2,51171E-06x + 4,31558E-05$	4,19E-05		
M7	$y = -7,76555E-06x + 4,92389E-05$	4,54E-05	4,35E-05	2,94E-06
	$y = 3,48286E-07x + 4,69503E-05$	4,71E-05		
	$y = -5,15519E-05x + 6,82778E-05$	4,25E-05		
	$y = -6,89051E-05x + 7,38405E-05$	3,94E-05		
	$y = -4,54004E-05x + 6,59215E-05$	4,32E-05		

Fonte: A autora, 2024

Os dados da Tabela 29 foram analisados por meio de ANOVA e os resultados estão dispostos na Tabela 30.

Tabela 30. ANOVA para a variável índice de piroplasticidade em uma absorção de água de 0,5%

Modelo	SQ¹	GL²	MQ³	F⁴	p⁵	R²
Quadrático	1,25E-09	3	4,15E-10	39,11	*1,182.10⁻¹⁰	0,791
Erro	3,29E-10	31	1,06E-11			
Total ajustado	1,58E-09	34	4,63E-11			

Nota: ¹Soma dos quadrados; ²Graus de liberdade; ³Médias quadráticas; ⁴Valor F; ⁵Valor p, no quais, os dados representam significância estatística: *p<0,000000001

Fonte: A autora, 2024

Dentre os modelos estudados, o quadrático foi o que se mostrou adequado com um R² de 0,79. Avaliando os gráficos de normalidade e aleatoriedade (Figura 5A e 6A, ANEXO A), verifica-se que os dados apresentam um comportamento normal e que os ensaios foram conduzidos de forma aleatória. A Tabela 31 ilustra o efeito de cada componente e a equação obtida.

Tabela 31. Coeficientes e equação para o IP na absorção de água de 0,5%

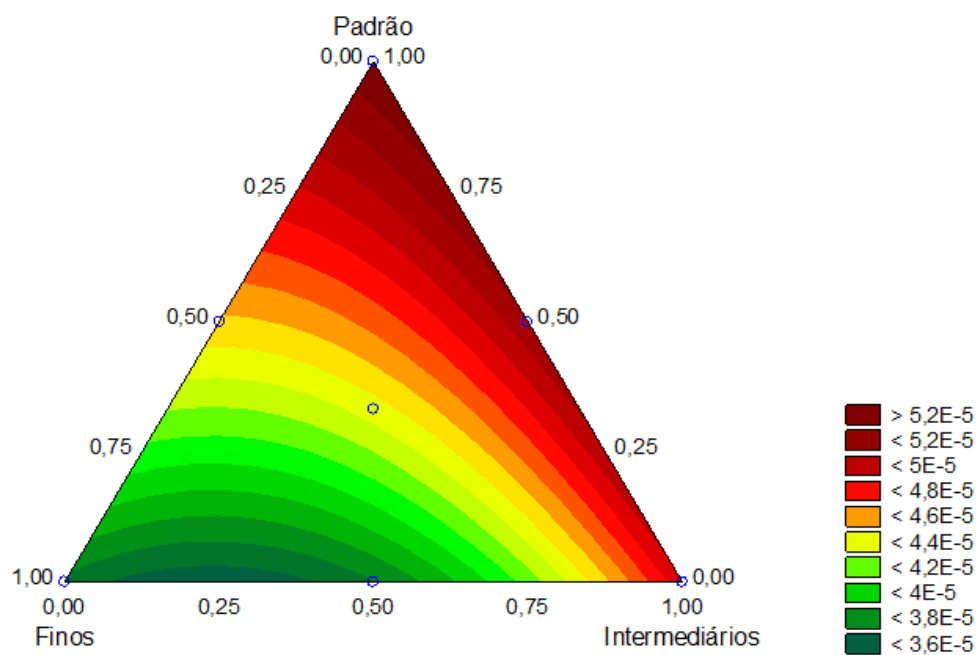
Fator	Coeficiente	Erro Padrão	p
(A) Finos	1,226E-07	4,08E-08	0,00519
(B) Intermediários	4,274E-07	4,08E-08	1,03E-11
(C) Padrão	5,292E-07	1,20E-08	1,65E-29
AB	-1,459E-08	4,16E-09	0,00141

$$IP = A \cdot 1,226 \cdot 10^{-7} + B \cdot 4,274 \cdot 10^{-7} + C \cdot 5,292 \cdot 10^{-7} - AB \cdot 1,459 \cdot 10^{-8}$$

Fonte: A autora, 2024

Verifica-se que todos os componentes da misturas apresentaram significância para o índice de piroplasticidade. A interação AC e CB não apresentou significância estatística e tiverem seus efeitos ignorados. A Figura 51 ilustra a superfície de resposta obtida para essa análise.

Figura 51. Superfície de resposta para o IP na absorção de água de 0,5%



Fonte: A autora, 2024

Por meio da Figura 51 é possível verificar que quanto maior o tamanho das partículas (padrão e intermediários), maior o índice de deformação piropilástica. Segundo esse resultado, uma moagem mais intensa ocasiona na redução do índice de deformação piropilástica, estando de acordo com os resultados que foram expostos anteriormente.

Além disso, pela Figura 51, o ponto ótimo de mistura que resulta no menor índice de deformação piropilástica não é o ponto de 100% de finos, mas sim, o ponto de mistura entre finos e intermediários.

Comparando os resultados de misturas com os resultados de moagem, foi possível obter índices de piropilasticidade de $2,71 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ e $3,69 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ para os ensaios de moagem (T1) e misturas (M6), que apresentaram diâmetros médios de $2,38 \text{ }\mu\text{m}$ e $9,06 \text{ }\mu\text{m}$ e densidades aparentes de $1,861 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ e $1,949 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Com esse resultado é nítido que quanto menor o tamanho da partícula, menor a deformação. Apesar disso, mesmo apresentando um tamanho maior de partículas, a mistura M6 continuou apresentando um baixo índice de deformação piropilástica. Isso acontece devido a sua maior densidade aparente a seco, que ocasiona menos poros, diminuindo a quantidade necessária de fase líquida para densificar e também diminui a retração dos corpos de prova. Esses resultados demonstram que tanto o tamanho das partículas quanto o empacotamento influenciam na deformação durante a queima.

5.2.4 Consumo energético

A Tabela 32 apresenta o resultado do cálculo de consumo energético do moinho de alta energia em comparação com o moinho de bolas convencional.

Tabela 32. Consumo energético do moinho de alta energia e do moinho de bolas convencional

Moagem	Consumo específico de energia (kWh · ton ⁻¹)	Custo (R\$ · ton ⁻¹)
Moagem convencional	18,20	R\$ 7,83
MAE T1	165,94	R\$ 85,60
MAE T2	81,87	R\$ 42,36
MAE T3	123,50	R\$ 67,77
MAE T4	56,92	R\$ 31,57

Fonte: A autora, 2024

Por meio dos resultados apresentados na Tabela 32 é notável as diferenças apresentadas entre o consumo específico de energia para cada uma das condições. Comparando com a moagem convencional, a moagem de alta energia apresentou um consumo pelo menos 3x maior (T4), chegando a ser até 9x maior (T1). Os resultados de consumo específico de energia estão de acordo com outros trabalhos (Darolt *et al.*, 2020; Nasseti e Hessling, 2003) que chegaram em consumos que variam de 44 kWh · ton⁻¹ até 58 kWh · ton⁻¹.

Sabe-se que por ser de alta energia, o consumo energético do moinho de alta energia é maior que o consumo energético de um moinho de bolas, estando de acordo com os resultados obtidos. Porém, conforme relatado na literatura (Darolt *et al.*, 2020), a moagem convencional exige uma quantidade de horas muito maiores para atingir o mesmo resíduo de moagem obtido na moagem de alta energia. Comparando o uso da moagem convencional com a moagem de alta energia, para obtenção de um mesmo resíduo, é possível obter uma redução de 18% de energia (Darolt *et al.*, 2020).

Com relação à rotação do moinho, observa-se que um aumento na rotação (T1 e T2) está relacionado a um aumento no consumo de energia. No entanto, a vazão de alimentação demonstrou ter um impacto muito mais significativo tanto no consumo de energia quanto no custo. Quando a vazão de alimentação é reduzida (T1 e T3), o consumo energético do moinho aumenta proporcionalmente. Vazões de 126,5 L · h⁻¹ (50 RPM) resultam em dobro do consumo de energia em comparação com vazões de 253 L · h⁻¹ (100 RPM).

O desgaste das esferas é outro fator importante a ser considerando em moinhos de alta energia. Um alto desgaste de esfera resultado em um gasto para reposição. Durante os ensaios de moagem de alta energia não foi possível verificar o percentual de desgaste devido ao número de horas que o moinho ficou em operação. Por ter sido utilizado apenas para ensaios, o desgaste foi desconsiderado.

6. CONCLUSÃO

Foi possível avaliar, por meio do uso da moagem de alta energia, a influência da redução do tamanho das partículas de uma composição de massa de porcelanato nas propriedades de compactação e queima. Verificou-se que uma moagem mais intensa resulta na diminuição a densidade aparente a seco, o que comprometeu a compactação devido ao aumento do atrito entre as partículas. Além disso, utilizando o diagrama de gresificação constatou-se que a moagem de alta energia aumentou a reatividade da massa em comparação com a moagem convencional, reduzindo em até 85 °C a temperatura necessária para atingir a absorção de água de 0,5%. Esse aumento de reatividade é atribuído ao incremento da área superficial específica das partículas.

Com relação ao índice de piroplasticidade, verificou-se uma melhora do índice. A diminuição da deformação está relacionada com a viscosidade da fase líquida, que é alterada devido a presença de uma maior quantidade de quartzo e feldspato moídos, com partículas de menores tamanhos obtidas pela moagem de alta energia. Com base nos resultados obtidos, é possível afirmar que a viscosidade da fase líquida influencia mais na deformação do que a quantidade de fase líquida formada durante a sinterização dos corpos cerâmicos.

Os resultados das misturas demonstram que, sob as condições investigadas, a moagem de alta energia não reduziu o tamanho das partículas o suficiente para gerar um aumento de densidade aparente a seco superior ao da massa padrão. Entretanto, mesmo com essa constatação, as misturas entre a moagem de alta energia e a moagem convencional mantiveram um índice de deformação piropelástica baixo, indicando que o ganho de densidade aparente a seco contribui para uma menor deformação.

Ao comparar os métodos de análise do índice de deformação piropelástica, nota-se que a avaliação pela absorção de água oferece resultados mais confiáveis em comparação com a análise por temperatura. Quanto aos resultados obtidos com o moinho de alta energia e o consumo específico de energia, é possível verificar que trabalhar com rotações mais altas e maior vazão de alimentação resulta em um melhor desempenho. Isso ocorre porque o resíduo de moagem e o diâmetro das partículas é

influenciado pela rotação do moinho e o consumo de energia aumenta proporcionalmente com a diminuição da vazão de alimentação.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

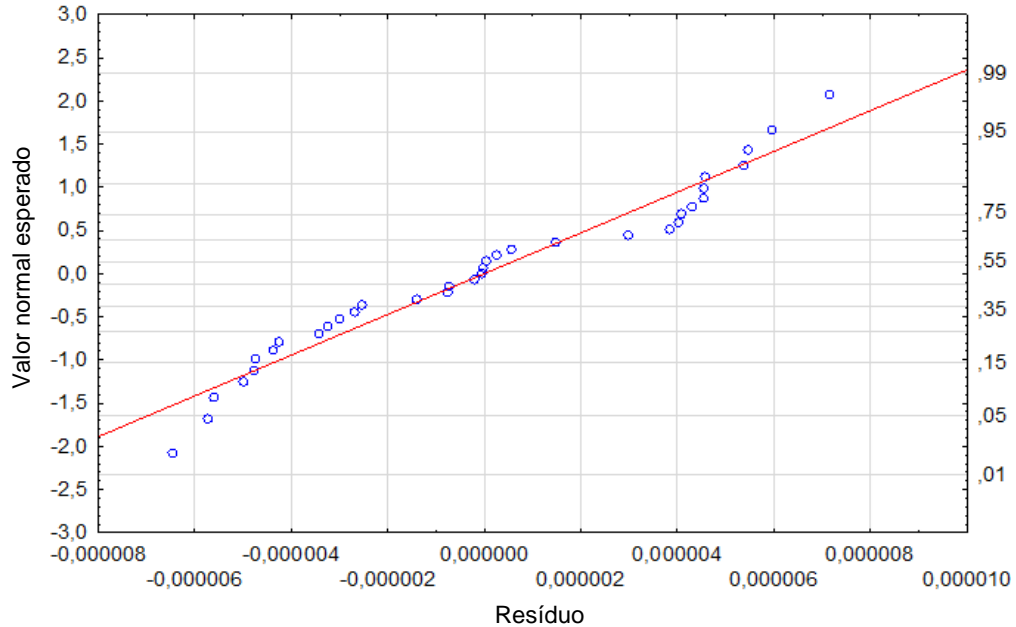
Ainda é necessário um estudo mais aprofundado dos fenômenos que ocorrem durante a sinterização para as massas com menor tamanho de partículas. O retorno ao estado original apresentado nos ensaios de fleximetria ainda não havia sido relatado na literatura. Uma investigação das superfícies superior e inferior da massa após a queima em diferentes temperaturas pode auxiliar no entendimento desses fenômenos.

Além disso, um estudo utilizando composições diferentes de massa de porcelanato, mantendo os parâmetros da moagem de alta energia, poderia trazer um resultado interessante. Modificar a composição da massa, deixando-a mais refratária e aumentando a reatividade por meio da moagem de alta energia pode ser uma alternativa. Além disso, o uso de uma mistura (mix) de matérias-primas moídas também poderia ser estudado.

ANEXO A

A Figura 1A apresenta o gráfico de normalidade da ANOVA para o modelo linear, variável IP e temperatura de 1140 °C.

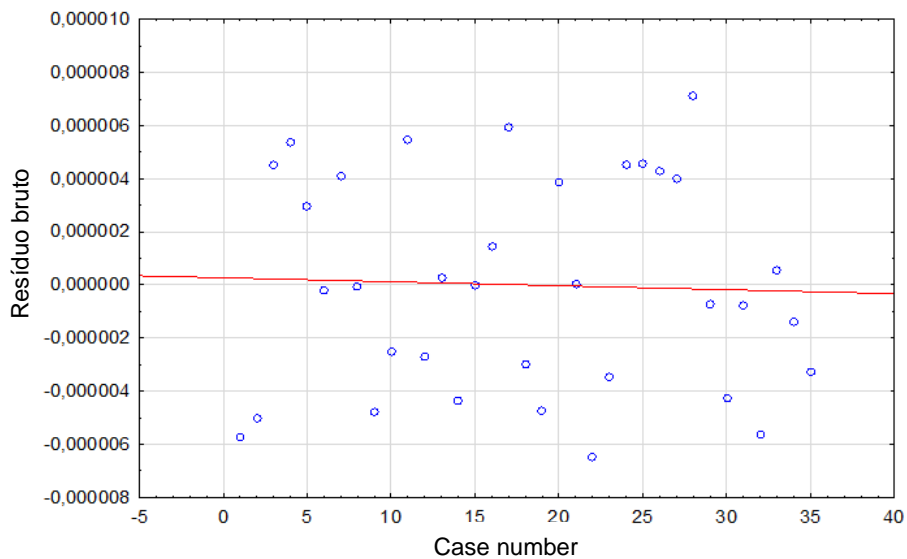
Figura 1A. Gráfico de normalidade para a variável IP na temperatura de 1140 °C



Fonte: A autora, 2024

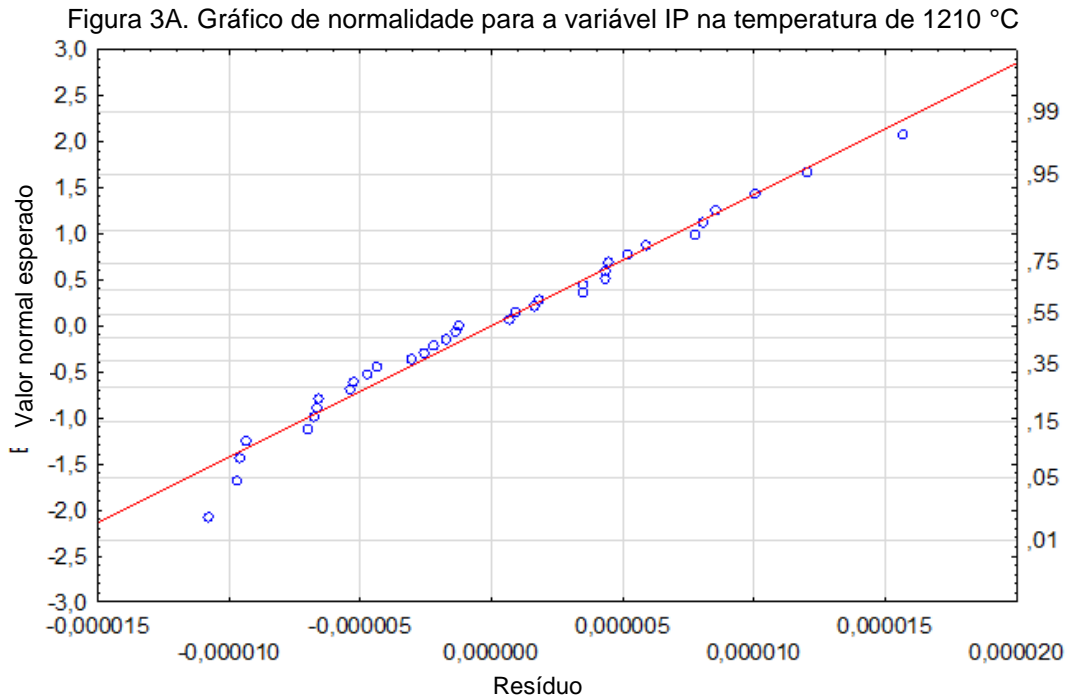
A Figura 2A apresenta o gráfico de aleatoriedade da ANOVA para o modelo linear, variável IP e temperatura de 1140 °C.

Figura 2A. Gráfico de aleatoriedade para a variável IP na temperatura de 1140 °C



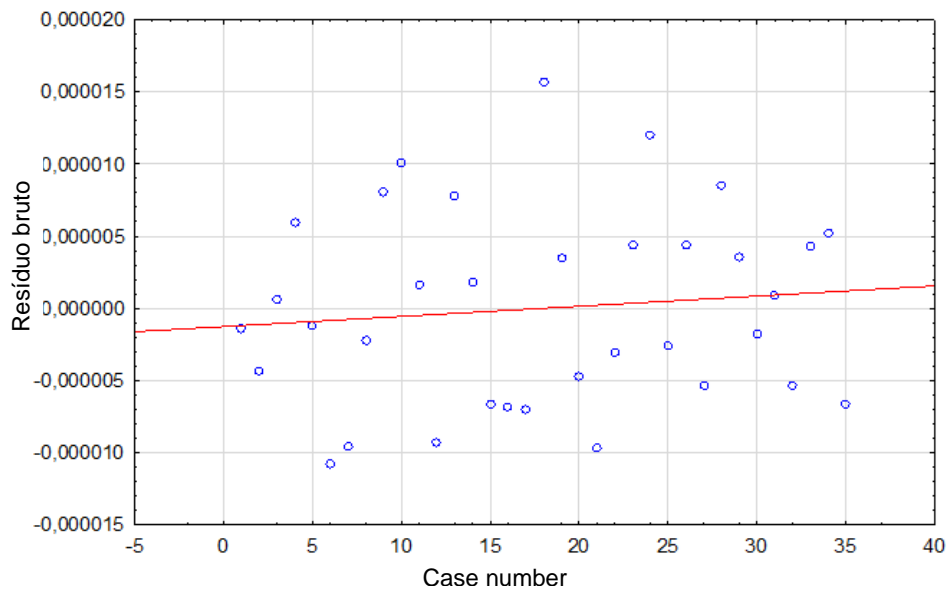
Fonte: A autora, 2024

A Figura 3A apresenta o gráfico de normalidade da ANOVA para o modelo quadrático, variável IP e temperatura de 1210 °C.



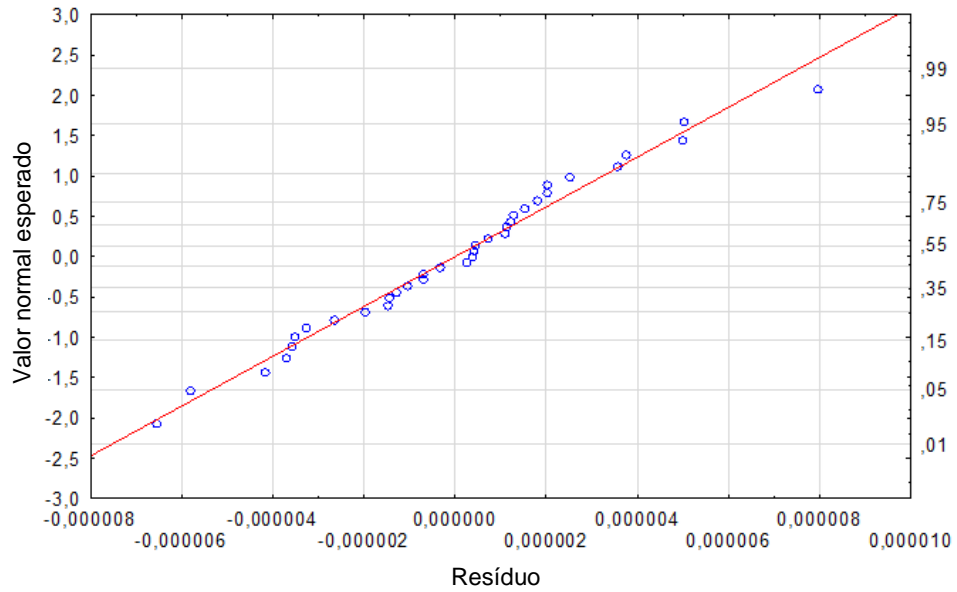
A Figura 4A apresenta o gráfico de aleatoriedade da ANOVA para o modelo quadrático, variável IP e temperatura de 1210 °C.

Figura 4A. Gráfico de aleatoriedade para a variável IP na temperatura de 1210 °C



A Figura 5A apresenta o gráfico de normalidade da ANOVA para o modelo quadrático, variável IP na absorção de água de 0,5%.

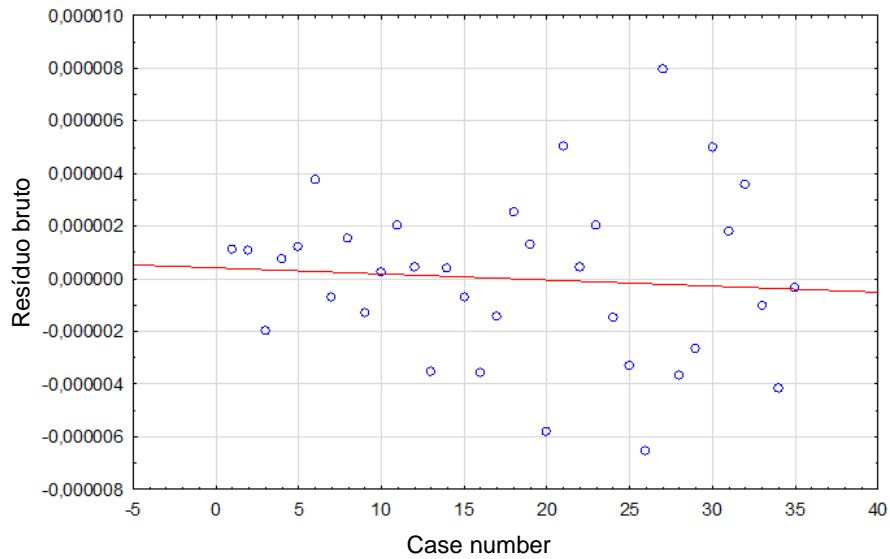
Figura 5A. Gráfico de normalidade para a variável IP na AA=0,5%



Fonte: A autora, 2024

A Figura 6A apresenta o gráfico de aleatoriedade da ANOVA para o modelo quadrático, variável IP na absorção de água de 0,5%.

Figura 6A. Gráfico de aleatoriedade para a variável IP na AA=0,5%



Fonte: A autora, 2024

REFERÊNCIAS

ALVES, H. J.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Microestrutura Porosa do Porcelanato Polido Parte 2: Efeito do Tamanho de Partículas de Feldspato e Argila sobre o Manchamento. **Cerâmica Industrial**, v. 18, n. 3, p. 35–41, 2013.

ANDREOLA, F. *et al.* Rheological behaviour and mechanical properties of porcelain stoneware bodies containing Italian clay added with bentonites. **Ceramics International**, v. 35, n. 3, p. 1159–1164, 2009.

ANFACER. Panorâma 2023. 2024.

BACCARIN, L. I. P.; BIELEFELDT, W. V.; BRAGANÇA, S. R. Prediction of glass phase viscosity in firing traditional ceramics and porcelain tiles with waste glass powder. **Open Ceramics**, v. 15, n. July, p. 100417, 2023.

BERNARDIN, A. M.; CASAGRANDE, MARIANA, C.; RIELLA, H. G. Rheological behaviour of porcelain tiles slurries. **Qualicer**, n. 1, p. 175–180, 2006.

BERNARDIN, A. M.; MEDEIROS, D. S. DE; RIELLA, H. G. Pyroplasticity in porcelain tiles. **Materials Science and Engineering: A**, v. 427, n. 1–2, p. 316–319, 2006.

BOCH, P.; NIEPCE, J. C. Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications. **Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications**, 2010.

BOMBAZARO, J. L.; BERNARDIN, A. M. Improving plasticity of kaolins by high-energy milling for use in porcelain tile compositions. **Open Ceramics**, v. 10, n. April, p. 100256, 2022.

BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Microestrutura e propriedades de porcelanas (Porcelain microstructure and technical properties). v. 50, p. 291–299, 2004.

BRUNATTO, M. L. **EFICIÊNCIA DA MOAGEM DE PÓ CERÂMICO EM MOINHO AGITADOR DE ESFERAS**. [s.l.] Universidade de caxias do sul, 2017.

CABRAL JUNIOR, M. *et al.* Panorama e Perspectivas da Indústria de Revestimentos Cerâmicos no Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 3, p. 7–18, 2010.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 7 ed ed. Rio de Janeiro: LTC: [s.n.].

CAMARGO, I. L. DE *et al.* A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization. **Ceramics**

International, v. 47, n. 9, p. 11906–11921, 2021.

CAMPIONE, I. *et al.* Geometrical parameters optimization of suction cups-based devices for large-sized ceramic slabs handling. **Journal of the Serbian Society for Computational Mechanics**, v. 11, n. 2, p. 80–97, 2017.

CASTRO, A. L. .; PANDOLFELLI, V. C. Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Cerâmica**, v. 55, p. 18–31, 2009.

CASTRO, M. **ESTUDO COMPARATIVO DA ATIVAÇÃO MECÂNICA POR MOINHOS DE ALTA ENERGIA E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS DURANTE A REAÇÃO DE REDUÇÃO DO ÓXIDO DE CROMO POR ALUMÍNIO.** [s.l.] Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2015.

CERÂMICAS, D. D. E. M. 1º Simpósio de Integração Científica e Tecnológica do Sul Catarinense – SICT-Sul ISSN 2175-5302. v. 1, p. 126–134, 2012.

CHINELATTO, A. L.; SOUZA, D. P. F. DE. Porcelanas elétricas aluminosas : Parte I - Revisão da literatura (Aluminous electrical porcelain : Part I - Literature review). v. 50, p. 62–68, 2004.

COMIN, A. B. *et al.* Measurement of apparent sintering activation energy for densification of clays. **Clay Minerals**, v. 56, n. 4, p. 299–305, 2021.

CONSERVA, L. R. DOS S. **Deformação piropiástica em porcelanatos.** [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2016.

DAROLT, R. D. Influência da Distribuição de Tamanho de Partículas sobre a Piropiasticidade em Porcelanato Técnico em Função do Procedimento de Moagem. **Cerâmica Industrial**, v. 16, n. 3, p. 29–34, 2011.

DAROLT, R. D. **Estudo do efeito da moagem de alta energia no comportamento mecânico de porcelanato.** [s.l.] Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2018.

DAROLT, R. D. *et al.* Additional high-energy milling to enhance the performance of porcelain stoneware manufacturing. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 17, n. 4, p. 1742–1751, 2020.

DELAVI, D. G. G.; NONI JR, A. DE; HOTZA, D. Área superficial específica e capacidade de troca catiônica como parâmetros para avaliar e prever o consumo de defloculante e viscosidade de barbotina. **Cerâmica industrial**, v. 24, n. 2, p. 22–29, 2019.

DÍAZ, E. *et al.* Using advanced mineral characterisation techniques to estimate grinding media consumption at laboratory scale. **Minerals Engineering**, v. 121, n. March, p. 180–188, 2018.

EVCIN, A. Investigation of the effects of different deflocculants on the viscosity of slips. **Scientific Research and Essays**, v. 6, n. 11, p. 2302–2305, 2011.

FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 1, p. 113–122, 2011.

FRIZZO, R. G. **PIROPLASTICIDADE EM CERÂMICA DE COMPOSIÇÃO ALBITA - FELDSPATO POTÁSSICO – CAULIM** Dissertação. [s.l.] Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2018.

____. Pyroplasticity on porcelain tiles of the albite-potassium feldspar-kaolin system: A mixture design analysis. **Journal of Building Engineering**, v. 31, p. 9, 2020.

GARDOLINSKI, J. E.; MARTINS FILHO, H. P.; WYPYCH, F. Thermal behavior of hydrated kaolinite. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 30–35, 2003.

GERMAN, R. M. **Particle packing characteristics**. New Jersey: Metal Powder Industry, 1989. v. 61

GOMES, C. M. **Avaliação do comportamento reológico de suspensões cerâmicas triaxiais utilizando abordagen do delineamento de misturas**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

GÓMEZ CABANILLAS, E. Análisis técnico y económico de corrección del factor de potencia del sistema eléctrico. p. 99, 2016.

GOUVÊA, D. Influência das energias de superfícies e interfaces na densificação durante a sinterização: um modelo geométrico. **Cerâmica**, v. 50, n. 314, p. 81–88, 2004.

GÜNGÖR, F. Investigation of pyroplastic deformation of whitewares: Effect of crystal phases in the CaO” based glassy matrix. **Ceramics International**, v. 44, n. 11, p. 13360–13366, 2018.

HE, M.; WANG, Y.; FORSSBERG, E. Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: A review. **Powder Technology**, v. 147, n. 1–3, p. 94–112, 2004.

IQBAL, Y.; LEE, W. E. Fired Porcelain Microstructures Revisited. v. 90, p. 3584–3590, 1999.

KREIDLER, M. A. DE M. **Caracterização da influência do tipo de sinterização na composição química, resistência à flexão e dureza de blocos cerâmicos para cad/cam.** [s.l.] UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA, 2008.

KUBASKI, E. T. **EFEITO DAS VARIÁVEIS DE MOAGEM E DOS MOINHOS DE ALTA ENERGIA SOBRE A SÍNTESE DO COMPOSTO INTERMETÁLICO NiA.** [s.l: s.n.].

LABANDA, J.; LLORENS, J. Improvement of the deflocculating power of polyacrylates in ceramic slips by small additions of quaternary ammonium salts. **Powder Technology**, v. 155, n. 3, p. 181–186, 2005.

LALAU, F. R. *et al.* Estudo da Influência da Dureza da Água Sobre a Defloculação e o Comportamento Reológico de uma Suspensão Cerâmica. **Cerâmica Industrial**, v. 21, n. 5–6, p. 25–34, 2016.

LANGE, F. F. Sinterability of Agglomerated Powders. **Materials Research Society Symposia Proceedings**, v. 24, p. 247–254, 1984.

LEWIS, J. A. Colloidal Processing of Ceramics. **Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites III**, v. 83, n. 10, p. 2341–2359, 2000.

LOCKS, M. *et al.* Effect of feldspar substitution by basalt on pyroplastic behaviour of porcelain tile composition. **Materials**, v. 14, n. 14, 2021.

MAGAGNIN, D. **Estudo do desempenho mecânico de formulações industriais de porcelanato submetido a resfriamento rápido.** [s.l.] Universidade do Extremo Sul Caratinense, 2014.

MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 7, p. 1599–1607, 2010.

MATHIAS, T. R. DOS S. *et al.* Avaliação do comportamento reológico de diferentes iogurtes comerciais. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 16, n. 1, p. 12–20, 2013.

MAZZINGHY, D. B. Modelagem e Simulação de Circuito de Moagem Através da Determinação dos Parâmetros de Quebra e da Energia Específica de fragmentação. **Dissertação de Mestrado**, p. 128, 2009.

MEDEIROS, J. L. G. DE; MORAIS, C. R. DA S. Aplicação de técnicas termoanalíticas (TGA/DTA) para avaliação do comportamento térmico de amostras de argilas para obtenção de pozolanas. **Revista Principia - Divulgação Científica e**

Tecnológica do IFPB, v. 1, n. 50, p. 54, 2020.

MELCHIADES, F. G. *et al.* Viabilidade da Fabricação de Porcelanatos Via Seca a Partir de Massas de Cor de Queima Clara. Parte I: Condições de Moagem e Homogeneização da Massa. **Cerâmica Industrial**, v. 17, n. 4, p. 13–21, 2012.

MELCHIADES, F. G. *et al.* Deformação Piroplástica de Porcelanatos. **Cerâmica Industrial**, v. 19, n. 1, p. 13–17, 2014.

MELCHIADES, F. G.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. A Curva de Gressificação: Parte II. **Cerâmica Industrial**, v. 02, p. 23–27, 1997.

MILAK, A. V *et al.* Estudo da Deformação Piroplástica em Suportes Cerâmicos Obtidos com Diferentes Conteúdos de Caulim e Quartzo. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 6, p. 17–21, 2007.

MOLISANI, A. L.; YOSHIMURA, H. N.; GOLDENSTEIN, H. Sinterização de Cerâmicas Técnicas no Estado Sólido e Assistida por Fase Líquida Sinterização de Cerâmicas Técnicas no Estado Sólido e. **Researchgate**, v. 1, n. February, p. 21, 2006.

MONTEDO, O. R. K.; GUIDOLIN, T. DE O.; OLIVEIRA, A. P. N. DE. Efeito da substituição de feldspato por vidro precursor de vitrocerâmico a base de cordierita no comportamento térmico e nas propriedades tecnológicas de uma massa de porcelanato. **Cerâmica industrial**, v. 23, n. 3, p. 21–25, 2018.

MURSALAT, M.; SCHOENITZ, M.; DREIZIN, E. L. Composite Al-Ti powders prepared by high-energy milling with different process controls agents. **Advanced Powder Technology**, v. 30, n. 7, p. 1319–1328, 2019.

NASSETTI, G.; HESSLING, G. Aplicação do MaxxMill para a Moagem Final de Massas de Grês Porcelânico: Aspectos Tecnológicos e Energéticos. **Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 1, p. 27–34, 2003.

NAVARRO, G. R. B.; ZANARDO, A.; MONTIBELLER, C. C. **Livro de referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: TECTOSSILICATOS**. Museu de M ed. São Paulo: [s.n.].

NONI JR, A. DE. **Estudo das propriedades mecânicas de porcelanato através da avaliação de tensões residuais microscópicas e macroscópicas originadas durante a etapa de resfriamento do ciclo de queima**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

____. Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing. **Materials**

Science and Engineering: A, v. 527, n. 7–8, p. 1730–1735, 2010.

NONI JR, A.; GARCIA, D. E.; HOTZA, D. A modified model for the viscosity of ceramic suspensions. **Ceramics International**, v. 28, n. 7, p. 731–735, 2002.

OLHERO, S. M.; FERREIRA, J. M. F. Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica-based suspensions. **Powder Technology**, v. 139, n. 1, p. 69–75, 2004.

OLIVEIRA, A. P. N. DE. Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 3, p. 34–41, 1998.

OLIVEIRA, A. P. N. DE; HOTZA, D. **Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos**. 2. ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 2015. v. 21

OLIVEIRA, G. G. DE. Universidade Federal De Uberlândia Faculdade De Engenharia Química Reologia De Fluidos Não Newtonianos À Base De Carboximetilcelulose (Cmc). n. Cmc, 2018.

ORDOÑEZ, M. F. C. **Efeito do empacotamento de partículas nas propriedades mecânicas e tribológicas de misturas de argila-rocha**. [s.l.] Universidade de Caxias do Sul, 2015.

ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SOUZA, D. DE. **Review article: Aspects of rheology and stability of ceramic suspensions. Part I: fundamentals**, 1997.

ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SOUZA, D. P. F. DE. Review article: Aspects of rheology and stability of ceramic suspensions. Part II: Electrostatic and steric stability mechanisms. **Cerâmica**, v. 43, p. 77–83, 1997.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia**. Curitiba: Hemus: [s.n.].

PANDOLFELLI, V. C. *et al.* **Dispensão e empacotamento de partículas - princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000.

PAZNIAK, A. *et al.* Effect of granitic rock wastes and basalt on microstructure and properties of porcelain stoneware. **Materials Letters**, v. 225, p. 122–125, 2018.

PENTIMALLI, M.; BELLUSCI, M.; PADELLA, F. High-Energy Ball Milling as a General Tool for Nanomaterials Synthesis and Processing. **Handbook of Mechanical Nanostructuring**, v. 2, p. 663–679, 2015.

PEREZ, F. Inovações em Produtos Defloculantes para Barbotinas Cerâmicas de Via Úmida. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 4, p. 31–33, 2007.

PHENOMENA, B. High-Energy Milling. *In: Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*. [s.l: s.n.]. p. 103–104.

PINTER JUNIOR, J. *et al.* Novel approach to ensure the dimensional stability of large-format enameled porcelain stoneware tiles through water absorption control. **Open Ceramics**, v. 9, 2022.

RAIMONDO, M. *et al.* Processing and properties of large-sized ceramic slabs. **Bol. Soc. Esp. Ceram. e Vidro**, v. 49, p. 289–295, 2010.

RAMBALDI, E. *et al.* Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body. **Ceramics International**, v. 33, n. 5, p. 727–733, 2007.

RAMBALDI, E. *et al.* Elastic properties of porous porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, v. 43, n. 9, p. 6919–6924, 2017.

REJA, Y. Development of a standard methodology for energy efficiency measurement in comminution processes. 2016.

ROCHA, C. J. DA. **Mecanismos de ativação mecânica de misturas de Nióbio e Alumínio para a síntese por reação do NbAl3**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2008.

ROSSO, J.; CUNHA, E. D. S.; ROJAS-RAMÍREZ, R. A. Características Técnicas e Polimento de Porcellanatos. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 4, p. 11–14, 2005.

SANCHEZ-MUÑOZ, L. *et al.* Modelamento do processo de gresificação de massas cerâmicas de revestimento (Modelling of the vitrification process of ceramic bodies for whiteware). **Cerâmica**, v. 48, n. 308, p. 217–222, 2002.

SÁNCHEZ, E. *et al.* Deformação de queima em grés porcelanato de grande formato: Efeito das variáveis de composição e de processo. **Cerâmica industrial**, v. 23, n. 2, p. 7–16, 2018.

SANTANA, G. L. **Estudo comparativo através da análise de variância para determinação da distribuição granulométrica pelas técnicas de sedimentação e difração à laser**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2017.

SANTOS, L. R. DOS *et al.* A evolução da deformação piropiástica de porcelanatos durante a queima. **Cerâmica industrial**, v. 24, n. 3, p. 27–34, 2019.

SARTOR, B. A. *et al.* Otimização do processo de moagem em moinho planetário. **Cerâmica industrial**, v. 27, n. 1, p. 1–9, 2022.

SCHMITT, L. A. **PORCELANATO TÉCNICO COLORIDO EM MASSA - AVALIAÇÃO**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CAMPUS DE BLUMENAU, 2019.

SCHULLER, K. Reactions between mullite and the glassy phase in porcelain. **Trans. Brit. Ceram. Soc. (Great**, v. 21, n. 9, p. 103–117, 1964.

SILVA, A. G. P.; ALVES, C. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica**, v. 44, p. 1–12, 1998.

TALIMIAN, A. *et al.* Impact of high energy ball milling on densification behaviour of magnesium aluminate spinel evaluated by master sintering curve and constant rate of heating approach. **Ceramics International**, v. 45, n. 17, p. 23467–23474, 2019.

VIANA, L. A. **EFEITOS DA CIMENTAÇÃO E DA MORFOLOGIA NA CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA E NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DE EMPACOTAMENTOS BINÁRIOS** Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa , como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil , [s.l.] Universidade Federal de Viçosa, 2013.

VITALI, S.; GIORGINI, L. Overview of the rheological behaviour of ceramic slurries. **FME Transactions**, v. 47, n. 1, p. 42–47, 2019.

ZANATTA, T. **Estudo das características dos subprodutos da fabricação de Porcelanato visando o desenvolvimento de produto cerâmico ecológico**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.

ZANELLI, C. *et al.* Mineralogical composition and particle size distribution as a key to understand the technological properties of Ukrainian ball clays. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 102–110, 2015.

____. Sinterização de porcelanatos com fluxo viscoso: Uma revisão. **Cerâmica industrial**, v. 24, n. 2, p. 7–12, 2019.