

Efeito da Granulometria do Pó Atomizado Sobre a Microestrutura Porosa de Porcelanato Polido

Helton José Alves, Fábio Gomes Melchhiades, Anselmo Ortega Boschi*

*Laboratório de Revestimentos Cerâmicos – LaRC, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMA,
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar,
Rodovia Washington Luís, km 235, CP 2068, 13574-970 São Carlos - SP, Brasil
e-mail: daob@ufscar.br

Resumo: A baixa porosidade do porcelanato é resultado do elevado controle das condições de processamento do material (moagem das matérias-primas, compactação e sinterização) e das características das matérias-primas utilizadas em sua formulação (formação de fases líquidas). Os poros fechados, remanescentes do processo produtivo, são revelados à superfície após a etapa de polimento, sendo os principais responsáveis pelo manchamento do produto. A microestrutura porosa do material sinterizado, por sua vez, depende das características apresentadas pela microestrutura porosa do compacto verde e de como o processo de densificação evolui com a sinterização. Neste trabalho, foi avaliado como a distribuição do tamanho de grânulos atomizados atua sobre a microestrutura porosa do compacto verde e sobre a microestrutura porosa final do porcelanato polido. Os resultados obtidos revelaram que pequenos ajustes na curva de distribuição granulométrica podem reduzir a capacidade de visualização das manchas na superfície polida, representando assim um incremento desta propriedade.

Palavras-chave: *resistência ao manchamento, porcelanato, porosidade, microestrutura verde, microestrutura final.*

1. Introdução

O porcelanato se destaca por ser um revestimento cerâmico de baixa absorção de água e elevada resistência mecânica, dentre outros. Em geral, as propriedades oferecidas pelo produto resultam da baixa porosidade alcançada, devido às condições de processamento do material (alto grau de moagem das matérias-primas, elevada força de compactação e temperatura de sinterização), e ao potencial das matérias-primas na formação de fases líquidas durante a sinterização (elevada densificação). Entretanto, no caso do porcelanato polido, os poros fechados remanescentes do processo produtivo podem comprometer algumas propriedades técnicas, como por exemplo, a resistência ao manchamento¹⁻⁴.

Os poros fechados são resultantes do incompleto processo de densificação do material durante a sinterização, e dependem fundamentalmente, da microestrutura do compacto verde e do ciclo térmico adotado. No que diz respeito ao compacto verde as principais variáveis que podem interferir sobre as características da microestrutura porosa são: distribuição do tamanho de partículas e dos grânulos, morfologia, umidade e pressão de prensagem^{5,10}.

Existem basicamente dois tipos de poros que constituem a microestrutura do compacto verde: poros intragranulares (espaços entre as partículas que compõem os grânulos) e poros intergranulares (conjunto de vazios que se formam durante o empacotamento dos grânulos). Frequentemente também pode ser encontrado outro tipo de poro que resulta do processo de atomização, localizado no interior dos grânulos de tamanho maior, sendo denominado por alguns autores como “oco”^{6,7}. Este tipo de “oco” pode ser classificado como uma espécie de poro intergranular, por apresentar tamanho e características semelhantes. De acordo com experimentos realizados por Beltrán⁶, parte dos poros fechados de tamanho médio ou elevado, presentes na microestrutura final do produto, provavelmente estão associados ao emprego de massas atomizadas, mais especificamente ao “oco” característico dos aglomerados que constituem estas massas. Porém, tais resultados não foram conclusivos e demandam de cautela em sua interpretação. As condições estudadas pelo autor foram

extremas, sendo avaliada a influência do emprego de distintas faixas granulométricas específicas sobre a porosidade final do produto (grânulos muito finos obtidos após cominuição em almofariz, ou, grânulos com diâmetros dentro de uma faixa muito estreita), fugindo totalmente das condições industriais viáveis de uso de um pó para prensagem.

Este trabalho por sua vez trata de relacionar a microestrutura porosa do compacto verde com a porosidade fechada do produto final e a resistência ao manchamento. Para isso, foram provocadas alterações na microestrutura do compacto verde através da pré-seleção dos grânulos de uma massa atomizada padrão, originando distintas massas com tamanhos de grânulos variados. Tais alterações foram realizadas fixando-se as demais variáveis do processo de forma que somente fosse avaliado o efeito causado pela distribuição do tamanho dos grânulos sobre a microestrutura porosa final.

2. Materiais e Métodos

Para o estudo foi selecionada uma massa atomizada industrial, denominada STD, utilizada atualmente na fabricação de porcelanato polido.

2.1. Pré-seleção e características dos grânulos atomizados

Inicialmente, uma parte do pó atomizado da massa STD foi separada por peneiramento em três frações granulométricas: <150 µm (finos), 150-300 µm (médios) e >300 µm (grossos). Os grânulos que compunham estas frações foram avaliados em relação à morfologia, por microscopia ótica digital (Olimpus MIC-D). Em seguida, foram preparadas quatro composições granulométricas com o pó atomizado (MM, M, G e F) contendo em cada uma delas, diferentes percentuais de grânulos pré-selecionados, conforme mostra a Tabela 1. Para efeito de comparação a amostra padrão STD também foi avaliada. Adicionalmente, foi verificada a possibilidade de haverem heterogeneidades na composição química dos grânulos

Tabela 1. Composições granulométricas avaliadas.

Composições	Pó atomizado (% em massa)		
	<150 µm (finos)	150-300 µm (médios)	>300 µm (grossos)
MM	15,0	70,0	15,0
M	30,0	40,0	30,0
G	15,0	30,0	55,0
F	55,0	30,0	15,0
STD	10,0	41,0	49,0

atomizados de tamanhos distintos, o que poderia afetar os resultados do trabalho, uma vez que a presença de micro-regiões de composições distintas pode provocar gradientes de fusibilidade e densificação durante a sinterização do material, alterando assim as características dos poros gerados. Dessa forma, as frações granulométricas finos e grossos foram submetidas à análise química por fluorescência de raios X (Philips MagiX Spectrometer).

2.2. Caracterização da microestrutura verde

Para cada composição granulométrica avaliada foram preparados vários corpos de prova de dimensões 6,0 × 2,0 cm, utilizando as seguintes condições: prensagem do pó atomizado contendo 0,060 kg água.kg⁻¹ massa seca e pressão de 400 kgf.cm⁻². Os corpos de prova foram secos em estufa elétrica à 110 °C até peso constante, sendo em seguida, avaliados quanto à densidade aparente pelo método geométrico e à porosidade através da técnica de porosimetria de mercúrio (Micromeritics AutoPore III).

2.3. Caracterização da microestrutura após a sinterização

A escolha da temperatura de queima dos corpos de prova das composições MM, M, G e F, foi feita com base na curva de gresificação da massa STD (Figura 1), determinada previamente, nas mesmas condições detalhadas no item 2.2. Nota-se que a máxima densificação de STD ocorre na temperatura de 1210 °C, sendo esta a temperatura selecionada para a queima das demais composições.

Os corpos de prova secos foram queimados em forno elétrico de laboratório utilizando um ciclo térmico de aproximadamente 55 minutos e patamar de 8 minutos na temperatura de 1210 °C. Após a sinterização foram determinados os valores de:

- absorção de água (AA) pelo método de fervura em água durante o tempo de duas horas, de acordo com a norma NBR 13818 – Anexo B⁸;
- porosidade aparente (ϵ_A) pelo princípio de Arquimedes;
- porosidade total (ϵ) e porosidade fechada (ϵ_F), através das Equações 1 e 2:

$$\epsilon = 1 - \left(\frac{\rho_C}{\rho_R} \right) \quad (1)$$

$$\epsilon_F = \epsilon - \epsilon_A \quad (2)$$

onde ρ_C é a densidade aparente e ρ_R corresponde à densidade absoluta (determinada por picnometria de gás hélio - Quantachrome Ultracycrometer 1000).

Na sequência, os corpos de prova sinterizados foram lixados e polidos com pasta de alumina em disco rotativo, com o objetivo de simular o polimento industrial. As características da microestrutura superficial das amostras após o polimento foram conhecidas através das imagens digitais (micrografias) obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Leo Stereoscan 440). Com base na análise das imagens, realizada pelo software Image-Pro 4.5 plus, foi

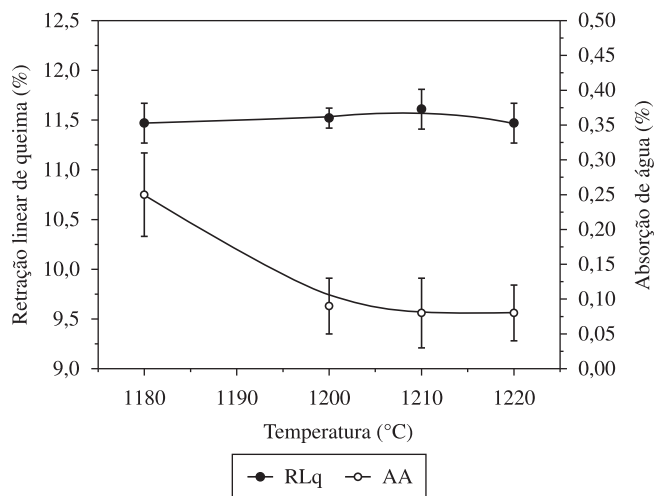


Figura 1. Curva de gresificação da massa atomizada STD.

possível determinar: o percentual correspondente a área coberta pelos poros em relação à área total das imagens analisadas, a distribuição de seus diâmetros, e ainda, os aspectos relacionados à morfologia (razão de aspecto).

Paralelamente, os corpos de prova polidos foram submetidos ao ensaio de resistência ao manchamento, de acordo com os procedimentos da norma NBR 13818 – Anexo G⁹. Os agentes manchantes utilizados foram: verde cromo (recomendado pela norma) e terra (simulação de condições encontradas no dia-a-dia). A intensidade das manchas foi avaliada pela diferença de coloração ΔE^* existente entre a superfície antes do manchamento e após os processos de limpeza, na região correspondente à aplicação do agente manchante⁹. Os valores de ΔE^* foram determinados por um espectrofotômetro de reflectância difusa (Konica Minolta CM – 600d), utilizando um padrão observador de 10° e luz padrão D65 (equivalente à luz do dia), através da Equação 3:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_0^* - L^*)^2 + (a_0^* - a^*)^2 + (b_0^* - b^*)^2} \quad (3)$$

onde L_0^* , a_0^* e b_0^* e L^* , a^* e b^* são as coordenadas cromáticas das amostras antes do manchamento e após os processos de limpeza, respectivamente. Quanto maior o valor de ΔE^* , mais intensa é a mancha observada na superfície.

Com base nos resultados dos experimentos foi possível avaliar a real influência da distribuição granulométrica do pó atomizado sobre a microestrutura porosa após a sinterização, e conseqüentemente, sobre a resistência ao manchamento.

3. Resultados e Discussão

3.1. Características do pó atomizado

Na Tabela 2 são encontrados os resultados de análise química dos grânulos finos e grossos, previamente selecionados. Nota-se que as composições químicas são muito parecidas, não havendo diferenças apreciáveis, o que descarta a interferência desta variável sobre os resultados do trabalho.

A Figura 2 revela que a morfologia dos grânulos varia de acordo com o seu tamanho. Quanto menor o grânulo, maiores são a tendência ao formato esférico e a área superficial. Dessa forma, os grânulos finos (Figura 2a) possuem morfologia regular, com maior tendência ao formato esférico, enquanto que os grânulos grossos (Figura 2c) apresentam morfologia irregular e menor área superficial específica.

3.2. Microestrutura verde

Após a prensagem, os valores de densidade aparente ρ_c obtidos para os corpos de prova revelaram graus de compactação muito parecidos entre as composições granulométricas avaliadas (Tabela 3), indicando que o volume total de poros gerados no compacto verde é o mesmo, independentemente da distribuição do tamanho de grânulos inicial. Isso pode ser confirmado pelos resultados da análise porosimétrica (Figura 3), onde, é possível notar que o volume de Hg intrudido nos corpos de prova de todas as composições granulométricas testadas foi praticamente o mesmo.

Embora o volume de poros seja constante e a distribuição de diâmetros de intrusão de Hg parecida (Figura 3), é importante destacar que existem algumas diferenças entre os compactos verdes analisados. Observa-se que somente M, G e STD possuem poros com diâmetro de intrusão entre 1,0 e 4,0 μm , o que pode estar associado ao maior percentual de grânulos grossos utilizado nestas composições (Tabela 1).

Tabela 2. Análise química do pó atomizado STD.

Óxidos (%)	STD	
	Finos	Grossos
P.F.	3,37	3,43
SiO ₂	56,91	57,16
Al ₂ O ₃	24,42	24,65
Fe ₂ O ₃	0,28	0,28
TiO ₂	0,10	0,09
CaO	1,07	1,08
MgO	0,43	0,42
K ₂ O	0,96	0,96
Na ₂ O	2,42	2,49
Li ₂ O	0,54	0,54
ZrO ₂	10,16	9,75
P ₂ O ₅	0,15	0,15

Tabela 3. Densidade aparente dos corpos de prova verdes.

Corpos de prova verdes	Dap (g.cm ⁻³)
MM	1,85 ± 0,01
M	1,85 ± 0,02
G	1,86 ± 0,01
F	1,84 ± 0,01
STD	1,83 ± 0,01

3.3. Microestrutura final

Na Tabela 4 são apresentados os resultados da caracterização da porosidade dos corpos de prova após a queima. Nota-se que os valores de AA , ϵ_A , ϵ_F e ϵ obtidos para todas as composições avaliadas são muito parecidos, o que sugere que a fração volumétrica dos poros é igual. Entretanto, vale mencionar que MM, M, G e F possuem um volume total de poros ligeiramente superior ao padrão STD.

Nas condições encontradas, em que as microestruturas dos compactos verdes são parecidas (volume de poros), e a porosidade após a queima é constante (volume total de poros, porosidade aparente e poros fechados), o único efeito possível causado pelo emprego de diferentes distribuições granulométricas, de acordo com a metodologia adotada, estaria relacionado ao tamanho e à morfologia dos poros presentes na microestrutura final. Sobre este aspecto vale destacar que duas amostras podem apresentar o mesmo volume de poros, porém, com distribuições distintas de tamanhos, o que pode ser suficiente para modificar suas propriedades superficiais como a resistência ao manchamento. Para verificar esta hipótese, os corpos de prova queimados foram polidos, sendo em seguida analisados no MEV e avaliados quanto à resistência ao manchamento.

3.3.1. Resistência ao manchamento

Os resultados do ensaio de resistência ao manchamento são encontrados na Tabela 5, e revelam comportamentos semelhantes entre as composições avaliadas (MM, M, G e F) e STD. As manchas continuam sendo observadas mesmo após o processo de limpeza mais agressivo, com ácido clorídrico (3% v.v⁻¹), sendo classificadas como irremovíveis e pertencendo a classe de limpabilidade igual a 1. A única diferença observada é em relação ao agente manchante verde cromo, aplicado nos corpos de prova da composição MM, uma vez que o mesmo foi removido pelo processo de limpeza com pasta abrasiva alcalina, sendo classificado como 3 (quanto maior a classe de limpabilidade, mais fácil é a remoção da mancha e menos agressivo é o processo de limpeza no qual a mancha pode ser removida).

Apesar de grande parte dos corpos de prova apresentar manchas irremovíveis após os processos de limpeza adotados, foram observadas diferenças visíveis com relação à intensidade das manchas, onde, as composições MM e F possuem manchas com menor e maior intensidade, respectivamente. O uso do espectrofotômetro de reflectância difusa para a avaliação da intensidade das manchas ou grau de limpabilidade do produto, avaliação quantitativa, foi considerado bastante promissor, pois além de padronizar a avaliação da superfície após os ensaios de manchamento, elimina os possíveis desvios causados pela análise visual qualitativa indicada pela norma NBR 13818 – Anexo G^o.

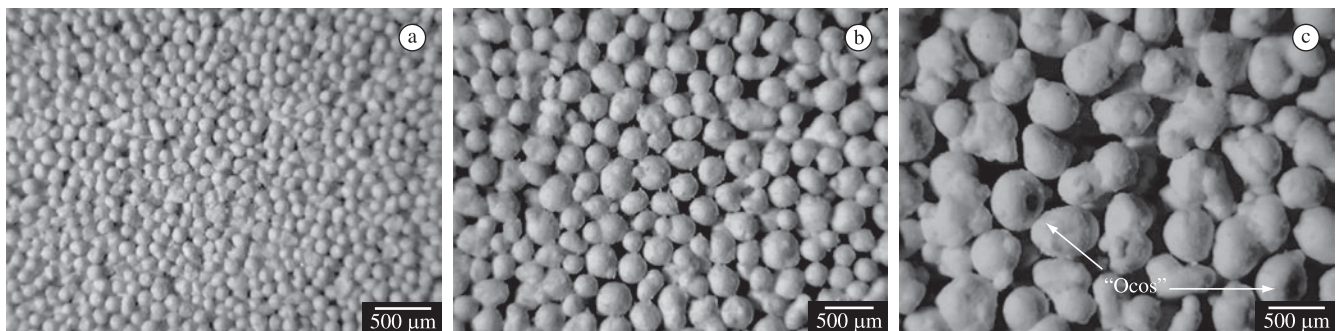


Figura 2. Micrografias obtidas no MOD de distintas frações granulométricas do pó atomizado STD: (a) <150 μm , (b) 150-300 μm e (c) >300 μm .

Tabela 4. Caracterização da porosidade dos corpos de prova sinterizados.

Composições granulométricas	AA (%)	ϵ_A (%)	ϵ_p (%)	ϵ^* (%)
MM	0,10 ± 0,05	0,26 ± 0,11	8,06 ± 0,20	8,32 ± 0,16
M	0,12 ± 0,03	0,31 ± 0,08	8,13 ± 0,11	8,44 ± 0,17
G	0,10 ± 0,05	0,25 ± 0,12	8,18 ± 0,17	8,42 ± 0,18
F	0,08 ± 0,02	0,20 ± 0,04	8,32 ± 0,18	8,52 ± 0,16
STD	0,06 ± 0,01	0,15 ± 0,01	7,59 ± 0,01	7,74 ± 0,01

*o valor de ρ_R obtido para o cálculo de ϵ foi de 2,740 g.cm⁻³.

Tabela 5. Resultados do ensaio de resistência ao manchamento dos corpos de prova polidos.

Agente ou produto manchante	MM	M	G	F	STD
Verde Cromo	3	1	1	1	1
Terra	1	1	1	1	1

3.3.2. Análise de imagens

Foram obtidas 8 micrografias de cada corpo de prova polido, em pontos aleatórios da superfície (Figura 5), sendo posteriormente tratadas e analisadas pelo software Image-Pro 4.5 plus. Os resultados da análise das imagens (área de poros, diâmetro médio e razão de aspecto) são apresentados na Tabela 6 e nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

A análise das imagens revelou que a distribuição de tamanhos de poros (Figura 6) e a razão de aspecto (Figura 7) dos corpos de prova de MM, M, G, F e STD, são bastante parecidas, o que confirma os comportamentos semelhantes dos mesmos no ensaio de manchamento. Entretanto, merecem destaque as seguintes observações:

- Todas as composições possuem percentuais de poros com diâmetro entre 5 e 20 μm (crítico ao manchamento) muito próximos, o que justifica o comportamento parecido em relação à resistência ao manchamento¹¹;
- Os poros de F, em geral, possuem formato mais irregular do que os apresentados pelas demais composições, o que pode estar associado ao tipo de poro formado quando se utiliza um percentual elevado de grânulos finos.

Neste caso, onde a distribuição de tamanhos dos poros é semelhante, a área de cobertura dos poros parece contribuir para a intensidade da mancha visualizada. De acordo com a Tabela 6, as áreas correspondentes aos poros de MM (mancha menos intensa) e F (mancha mais intensa) são, respectivamente, a menor e a maior, dentre as amostras analisadas. Na Figura 4 este comportamento é confirmado. Nota-se que os valores de ΔE^* aumentam de acordo com o incremento da área de poros, ou seja, a mancha é mais intensa onde a área de poros é maior.

É válido destacar que a análise das imagens digitais revela a área de cobertura dos poros em relação à área da imagem, e não o volume ocupado pelos mesmos. Em alguns casos onde os poros apresentam morfologia esférica regular e estão distribuídos homogêaneamente no material, a área de poros pode ter certa relação com o volume. Para o caso em estudo, esta relação não é possível, uma vez que a morfologia dos poros é irregular, e ainda, a profundidade dos mesmos não pode ser determinada por este tipo de análise bidimensional. Dessa forma, comparando as composições avaliadas pode-se atribuir as diferenças das áreas de poros a uma possível orientação dos mesmos, uma vez que o volume observado é muito parecido (Tabela 4). Para as composições onde a área de poros é maior (F), a profundidade dos poros deve ser menor. Já as composições que apresentam menor área de poros (MM), devem ser constituídas por poros mais profundos. As demais composições (M, G e STD) possuem características intermediárias entre as duas situações expostas.

Tabela 6. Área correspondente aos poros.

Área média de cobertura dos poros / área total da imagem (%)				
MM	M	G	F	STD
5,03 ± 0,58	6,60 ± 0,83	7,28 ± 0,72	8,57 ± 0,66	6,71 ± 0,56

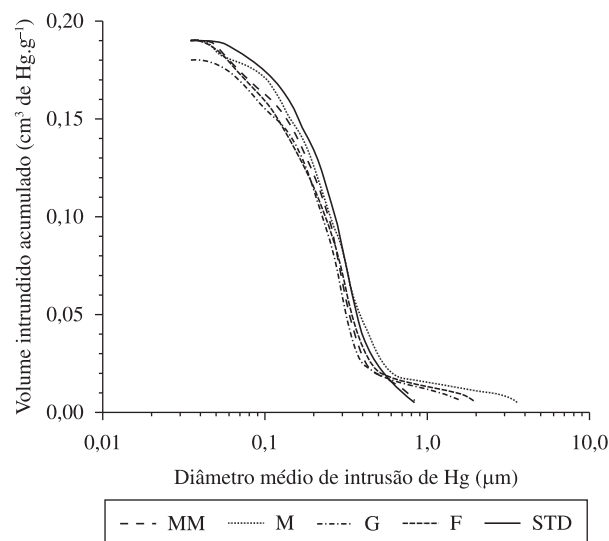


Figura 3. Distribuição dos diâmetros de intrusão de mercúrio (compacto verde).

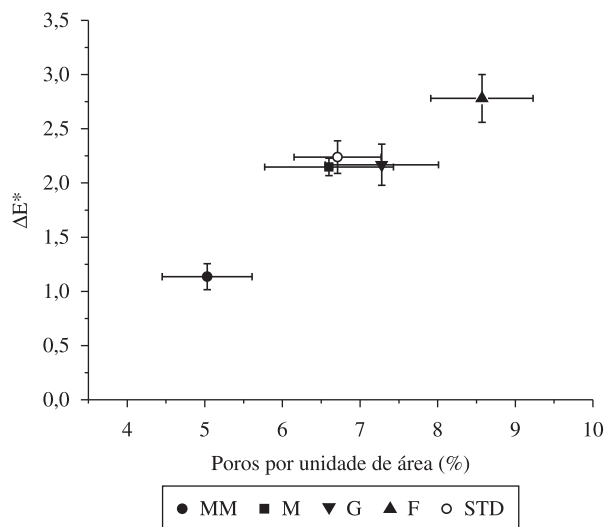


Figura 4. Variação da limpabilidade de acordo com a área de poros superficiais dos corpos de prova polidos.

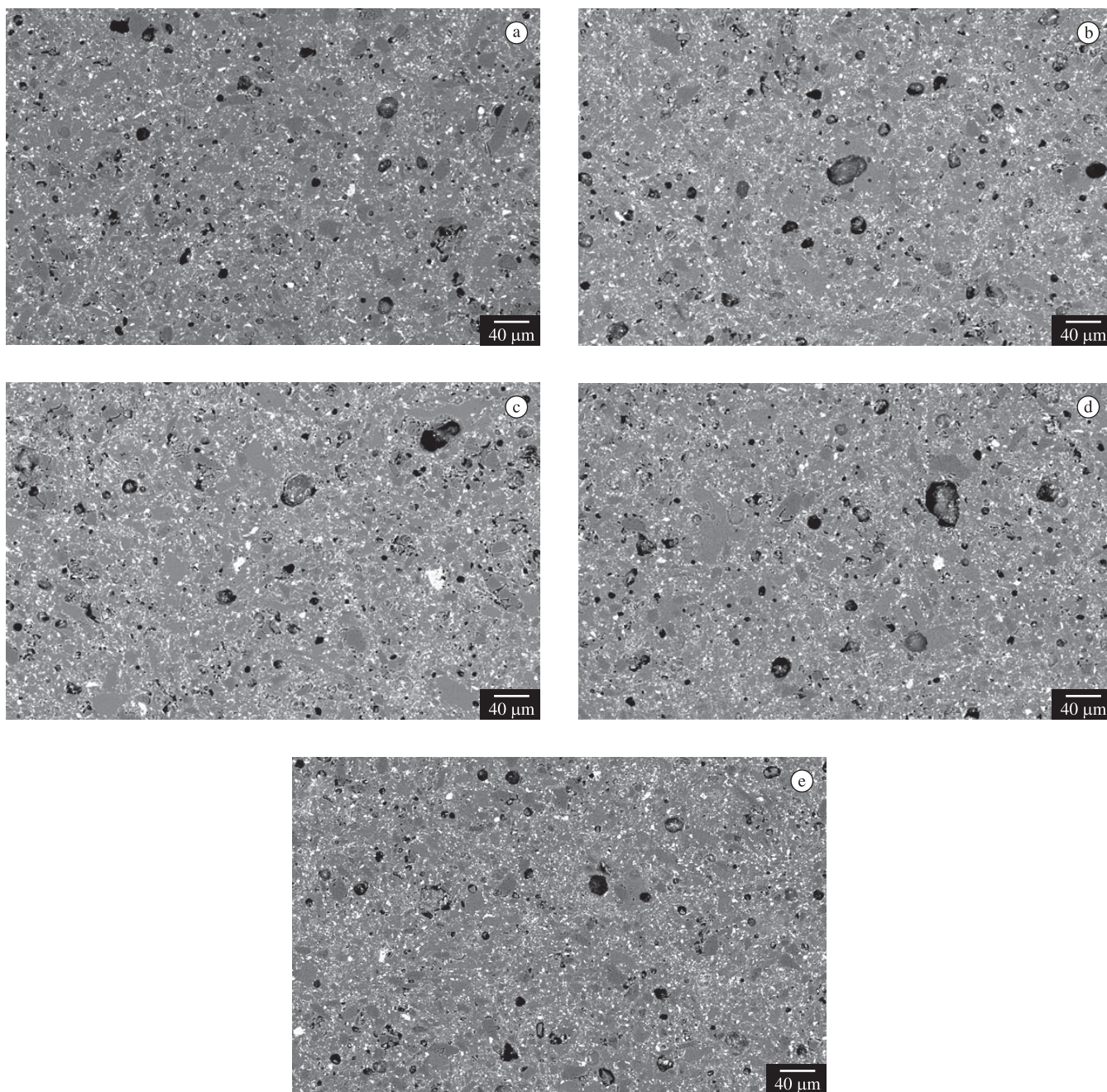


Figura 5. Micrografias obtidas no MEV da superfície dos corpos de prova polidos: (a) MM, (b) M, (c) G, (d) F e (e) STD.

3.4. Relação entre a granulometria do pó atomizado e a microestrutura porosa após a queima

Alguns aspectos devem ser considerados para o melhor entendimento dos resultados deste trabalho¹²:

- Composição com elevado teor de finos (F): neste caso, a disposição inicial dos grânulos finos favorece a formação de uma elevada quantidade de poros intergranulares após prensagem. Os grânulos finos são, em geral, mais densos e possuem menor capacidade de deformação plástica, o que limita a redução do volume de poros do compacto verde, por mais eficiente que seja a etapa de prensagem. Após a queima, a microestrutura observada é composta por um número elevado de poros, cujo somatório de suas áreas justifica a maior área

de cobertura em relação à área da imagem (mancha mais intensa);

- Composição com elevado teor de médios (MM): a boa deformabilidade dos grânulos médios conferem ao pó a melhor condição inicial de empacotamento. Embora o volume de poros do compacto verde não tenha sido inferior ao das demais composições, a capacidade de deformação dos grânulos contribuiu para a redução do número de poros, possivelmente orientados (maior profundidade), de modo que a área correspondente aos poros superficiais obtidos após a queima fosse a menor observada (mancha menos intensa);
- Composições com elevados teores de grossos (G e STD): os grânulos grossos geram um volume grande de poros no pó pronto para ser prensado. Por mais que os grânulos grossos

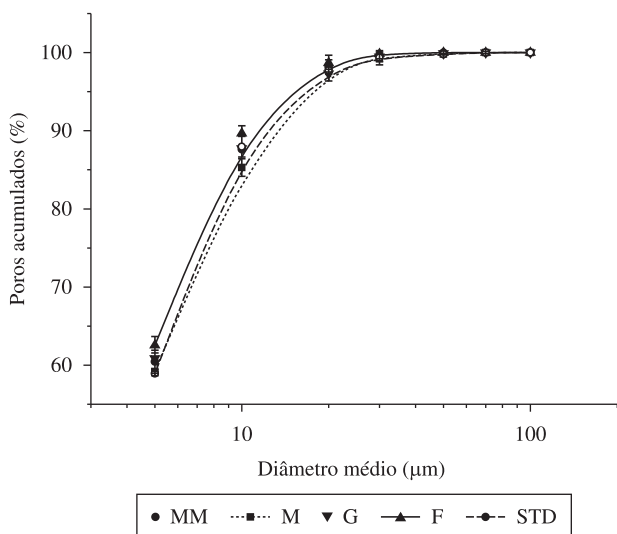


Figura 6. Distribuição de diâmetros dos poros superficiais.

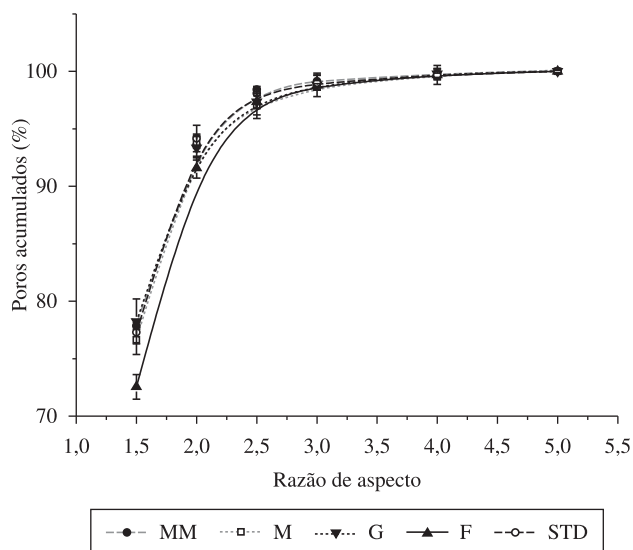


Figura 7. Distribuição dos valores de razão de aspecto dos poros superficiais.

se deformem com maior facilidade (menor densidade), a morfologia irregular dos mesmos prejudica a redução do volume de poros. Dessa forma, no compacto verde podem ser observados poros intergranulares com diâmetros elevados, compostos basicamente por poros residuais e “ocos”. A microestrutura porosa final possui características intermediárias entre (b) e (c); e

- A composição M apresenta propriedades intermediárias entre (a) e (b).

4. Conclusões

Os resultados do estudo realizado apontaram para as seguintes conclusões:

- A distribuição granulométrica da massa atomizada A2 nas condições avaliadas neste trabalho não interfere significativamente sobre a distribuição de tamanhos de poros apresentada pelo material após a sinterização. Distintas composições granulométricas levaram a um mesmo perfil de porosidade obtido no produto sinterizado;
- O único efeito causado pelo uso de grânulos com características distintas foi sobre a área de poros superficiais, quantificada por análise de imagens. Neste caso, a área ocupada pelos poros da superfície possui relação direta com a intensidade das manchas, ou seja, quanto maior a área maior será a percepção do manchamento;
- O uso do espectrofotômetro de reflectância difusa mostrou-se eficiente para a avaliação do manchamento, pois além de quantificar a intensidade das manchas, reduz os erros atribuídos à análise visual, recomendada pela norma NBR 13818 – Anexo G. Os valores de ΔE^* obtidos apresentaram boa correlação com a porosidade; e
- Muito embora alguns autores sugiram que os grânulos “ocos” são responsáveis pela formação de microestruturas porosas mais suscetíveis ao manchamento, neste trabalho não foram encontrados indícios que confirmem esta hipótese.

Referências

1. RASTELLI, E. et al. Stain resistance of porcelain stoneware tile: mechanisms of penetration of staining agents and quantitative evaluation. **Ceram. Acta**, v. 14, n. 1, p. 30-37, 2002.
2. SÁNCHEZ, E. Technical considerations on porcelain tile products and their manufacturing process. Part II. **InterCeramic**, v. 52, n. 3, p. 132-139, 2003.
3. SÁNCHEZ, E. Porcelain tile microstructure: implications for polished tile properties. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 26, p. 2533-2540, 2006.
4. DONDI, M.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. Stain resistance of ceramic tiles. **Ceramic World Review**, v. 77, p. 82-91, 2008.
5. AMORÓS, J. L. et al. Características de polvos cerâmicos para prensado. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.**, v. 26, p. 31-37, 1987.
6. BELTRÁN, V. et al. Influence of pressing powder characteristics and firing temperature on the porous microstructure and stain resistance of porcelain tile. In: **WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY**. CÁMARA OFICIAL DE COMERCIO Y NAVEGACIÓN, 4, 1996. **Proceedings...**
7. AMORÓS, J. L. et al. Fracture properties of spray-dried powder compacts: effect of granule size. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 28, p. 2823-2834, 2008.
8. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 13.818**. Anexo B: Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaio (“Determinação da Absorção de Água”). Rio de Janeiro, 1997. p. 11-13.
9. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 13.818**. Anexo G: Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaio (“Determinação da Resistência ao Manchamento”). Rio de Janeiro, 1997. p. 28.
10. AMORÓS, J. L. et al. Effect of the green porous texture on porcelain tile properties. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 27, p. 2295-2301, 2007.
11. ALVES, H. J. et al. Porosidade susceptível ao manchamento em porcelanato polido. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n.1, p. 21-26, 2009.
12. ARANTES, F. J. S. et al. O manchamento e a porosidade fechada de grês porcelanato. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n.3, p. 18-25, 2001.