

Microestrutura Porosa do Porcelanato Polido – Parte 1: Efeito do Tamanho de Partículas da Massa sobre o Manchamento

H. J. Alves^a, F. G. Melchades^a, A. O. Boschi^{a*}

^aLaboratório de Revestimentos Cerâmicos – LaRC, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Rod. Washington Luiz, Km 235, CEP 13574-970, São Carlos, SP, Brasil

*e-mail: daob@ufscar.br

Resumo: É conhecido que a porosidade do porcelanato resulta da incompleta densificação do material ao longo das etapas de processamento. As características do compacto verde e o tratamento térmico utilizado durante a sinterização determinam a microestrutura porosa do produto final, e consequentemente, suas propriedades. Neste trabalho são apresentados os resultados de um estudo envolvendo o efeito da distribuição de tamanhos de partículas (DTP) sobre a formação de poros do compacto verde e do produto final, relacionando-os com a resistência ao manchamento apresentada. Para isso, foram provocadas alterações na DTP de uma massa padrão de porcelanato polido utilizando distintas condições de moagem.

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

1. Introdução

A porosidade do porcelanato resulta principalmente da incompleta eliminação dos poros do compacto verde durante a sinterização¹⁻⁴. No caso do porcelanato polido, os poros fechados remanescentes do processo produtivo podem comprometer algumas propriedades técnicas, como por exemplo, a resistência ao manchamento⁵.

Assim, para controlar o manchamento em peças polidas de porcelanato é necessário dar atenção especial para a porosidade do compacto verde e as condições de sinterização. Em relação ao compacto verde, o volume e as características morfológicas dos poros intragranulares e intergranulares dependem, dentre outras variáveis, da distribuição de tamanhos de partículas (DTP) das matérias-primas, da distribuição granulométrica do pó atomizado e da pressão de prensagem^{6,7}. Um estudo recente apontou que a distribuição granulométrica do pó atomizado não interfere significativamente sobre a distribuição do tamanho de poros do material após a sinterização, pois distintas composições granulométricas levaram à mesma porosidade no produto sinterizado⁸.

A eliminação dos poros durante a sinterização ocorre através da formação de fase líquida. Por sua vez, as matérias-primas que compõem a massa determinam a quantidade, a natureza e as características da fase líquida formada durante a sinterização, e consequentemente, a capacidade de eliminação dos poros do compacto verde⁹⁻¹¹. Neste sentido, as DTP das matérias-primas individuais e da massa podem afetar o desenvolvimento da microestrutura verde durante a compactação (volume e características dos poros), e também a reatividade durante a sinterização. Portanto, é uma variável muito importante em relação ao manchamento do porcelanato¹².

O objetivo deste trabalho foi estudar as correlações entre a DTP de uma massa padrão de porcelanato polido e: i) as características dos poros no compacto verde; ii) a eliminação dos poros durante a sinterização; e iii) a susceptibilidade ao manchamento de superfícies sinterizadas polidas. Como o tema é amplo, a Parte 1 deste artigo limita-se a apresentar os resultados encontrados quando a massa padrão foi submetida a distintos tempos de moagem. Os resultados que indicam a influência da DTP das principais matérias-primas que compõem a massa avaliada (feldspato e argila) sobre a formação de poros e a tendência ao manchamento, serão apresentados na Parte II do trabalho a ser publicada no próximo número da revista Cerâmica Industrial.

2. Materiais e Métodos

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram utilizadas matérias-primas que compõem a massa padrão (STD) de um tipo porcelanato polido comercial, cuja formulação e análise química são apresentadas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente. A massa STD foi avaliada previamente por fluorescência de raios X (Philips MagiX Spectrometer). Vários parâmetros utilizados foram determinados com base nas informações disponibilizadas pela indústria fabricante do produto e na literatura relacionada ao tema. A metodologia adotada foi elaborada buscando evidenciar o efeito causado às propriedades da massa padrão STD, quando se utiliza distintos perfis de DTP. Dessa forma, como o objetivo principal foi analisar isoladamente a variável DTP, a composição química e mineralógica da massa foi fixada.

2.1. Moagem da massa padrão

A distribuição de tamanhos de partículas (DTP) de uma massa cerâmica depende diretamente do grau de moagem do conjunto de matérias-primas, e pode ser controlada, dentre outros, pelas condições empregadas: tempo, massa do material, carga de bolas, etc. Geralmente utiliza-se o resíduo de moagem da massa como parâmetro de avaliação do grau de cominuição alcançado, ou ainda, como indicativo do tamanho médio de partículas da composição processada. Dessa forma, a variação do tempo de moagem provoca mudanças no grau de cominuição atingido, e consequentemente, na DTP.

Inicialmente, a massa padrão STD foi obtida pela dosagem e mistura das matérias-primas previamente secas à 110 °C por 24 h, conforme as proporções observadas na Tabela 1. Tal composição foi moída em um moinho rápido (Certeck ST-242) de modo que fossem obtidas três suspensões com 60% (m/m) de água e resíduos de moagem distintos. Para isso, os tempos de moagem estabelecidos foram de 14 min, 10 min e 7,5 min e as demais condições do experimento foram padronizadas como segue: moinho (1000 mL), carga de bolas de alumina (600 g de bolas grandes e 585 g de bolas pequenas), massa de sólidos (300 g), massa de água (180 g) e silicato de sódio como defloculante (1,8 g). Após o cumprimento de cada tempo de moagem o moinho foi descarregado, e na sequência, determinou-se a densidade da suspensão (ρ_s) através de um picnômetro de aço inox (modelo 108 - tara 200). Por sua vez, a suspensão contida no picnômetro foi vertida sobre a peneira ASTM #325 para a determinação do resíduo de moagem, através da secagem e pesagem das partículas retidas

Tabela 1. Formulação da massa STD.

Matérias-primas	STD (% em massa)
Feldspato	51,5
Argila I	18,4
Caulim	14,5
Argila II	4,9
Alumina	3,9
Zirconita	3,9
Frita	2,9

Tabela 2. Análise química da massa STD.

Oxidos (%)	STD
P.F.	3,37
SiO ₂	56,91
Al ₂ O ₃	23,61
Fe ₂ O ₃	0,28
TiO ₂	0,10
CaO	1,07
MgO	0,43
K ₂ O	0,96
Na ₂ O	2,42
Li ₂ O	0,54
ZrO ₂	10,16
P ₂ O ₅	0,15

na malha (> 45 µm). Uma parte da suspensão original (passante em peneira ASTM #250) foi submetida ao ensaio de sedimentometria de raios X (Sedigraph modelo 5000 D - Micromeritics) para a determinação da DTP. O restante da suspensão foi seco em estufa elétrica a 110 °C durante 24 h. Após a secagem determinou-se a densidade absoluta dos sólidos (ρ_R) por picnometria de gás hélio (Quantachrome Ultrapycnometer 1000).

2.2. Preparo e caracterização dos corpos de provas verdes

Os materiais sólidos secos foram desagregados cuidadosamente em um almofariz de porcelana até passagem completa em peneira ASTM #42, sendo posteriormente umidificadas com 0,060 kg de água/kg de material seco e granuladas através da passagem do pó em peneira com abertura de 650 µm. O procedimento de passagem na peneira foi repetido três vezes, garantindo a homogeneidade e a qualidade da granulação. As massas granuladas foram isoladas dentro de sacos plásticos, permanecendo em “descanso” por 24 h. Para cada condição avaliada foram preparados corpos de prova de dimensões 6,0 x 2,0 cm, através da prensagem do pó granulado sob pressão uniaxial de 44 MPa. Os corpos de prova foram secos à 110 °C até peso constante, sendo em seguida avaliados quanto à densidade aparente (ρ_C) obtida pelo método geométrico, e caracterizados em relação à porosidade através da técnica de porosimetria de mercúrio (Micromeritics AutoPore III).

2.3. Sinterização, caracterização da porosidade final e avaliação do manchamento

Os corpos de prova verdes foram sinterizados em forno elétrico de laboratório utilizando um ciclo térmico de aproximadamente 55 min, com taxa de aquecimento de 45 °C/min, patamar de 8 min na temperatura máxima, e taxa de resfriamento até a temperatura ambiente de 60 °C/min.

A escolha da temperatura de sinterização (T_{max}) dos corpos de prova para cada condição avaliada foi feita de acordo com a máxima

densificação atingida pelos mesmos, com base na maior retração linear de queima (RL_q) e menor absorção de água (A) apresentadas em quatro temperaturas distintas previamente selecionadas.

Após a sinterização foram determinados os valores de:

- A , pelo método de fervura em água durante duas horas, de acordo com a norma ISO 10545-3¹³;
- Porosidade aparente (ϵ_a) pelo princípio de Arquimedes;
- Porosidade total (ϵ) e porosidade fechada (ϵ_F), através das equações:

$$\epsilon = 1 - \left(\frac{\rho_{CS}}{\rho_{RS}} \right) \quad (1)$$

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

onde ρ_{CS} é a densidade aparente e ρ_{RS} a densidade absoluta do sólido obtidas após a sinterização;

Grau de densificação (ϕ), definido como:

$$\phi = \left(\frac{\rho_{CS}}{\rho_{RS}} \right) \quad (3)$$

Dez corpos de prova de cada massa avaliada foram utilizados para os ensaios de porosidade.

Na sequência, pequenas amostras dos corpos de provas sinterizados foram removidas com precisão, utilizando um disco de corte diamantado. Tais amostras foram submetidas à limpeza em ultrassom por 20 min e secas à 110 °C por 24 h, sendo posteriormente lixadas e polidas usando um sistema automático com água, composto por um disco rotativo e uma série de cinco lixas, com o objetivo de simular o polimento industrial. O tempo de permanência dos corpos de prova em cada lixa foi de 15 min, o que permitiu a obtenção de superfícies preparadas sob as mesmas condições¹⁴⁻¹⁶.

As características da microestrutura superficial das amostras após o polimento foram determinadas por imagens digitais (micrografias) obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV, Leo Stereoscan 440). A análise das imagens digitais usando o *software* Image-Pro 4.5 plus possibilitou a determinação do percentual correspondente à área coberta pelos poros em relação à área total das imagens analisadas, a distribuição de seus diâmetros, e os aspectos relacionados à morfologia (razão de aspecto).

Paralelamente, alguns corpos de prova polidos foram submetidos ao ensaio de resistência ao manchamento, de acordo com os procedimentos da norma ISO 10545-14¹⁷. Os agentes manchantes utilizados foram: verde cromo (solução oleosa contendo 40% em massa de Cr₂O₃, como recomendado pela norma) e terra (solução aquosa contendo 50% em massa de terra vermelha – simulando as 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 manchante¹⁸. Os valores de ΔE^* foram determinados por um espectrofotômetro de reflectância difusa (Konica Minolta CM – 2600d), utilizando um padrão observador de 10° e luz padrão D65 (equivalente à luz do dia). Quanto maior o valor de ΔE^* , mais intensa é a mancha observada na superfície. A determinação da intensidade das manchas por espectrofotometria tem se mostrado muito eficiente para a avaliação da tendência ao manchamento de revestimentos cerâmicos, como citado em trabalhos recentes^{3,16,19}.

Vale destacar que os corpos de provas selecionados para análise no MEV foram aqueles sinterizados na temperatura em que a máxima densificação do material foi atingida (item 3.4).

3. Resultados e discussões

3.1. Parâmetros de moagem e características das suspensões

A Tabela 3 apresenta os parâmetros de moagem utilizados para o preparo de suspensões com resíduos distintos e os valores de ρ_s e ρ_R obtidos. Nota-se que conforme aumenta o tempo de moagem os resíduos de partículas retidas na malha ASTM #325 diminuem, indicando o aumento do grau de cominuição atingido. Em relação à densidade das suspensões ρ_s , observa-se que não existem grandes variações, pois o volume de água e a massa de sólidos utilizados no preparo das mesmas foram constantes. Para facilitar a identificação das amostras, foram estabelecidas as seguintes codificações, de acordo com o resíduo de moagem obtido: STD 0,5%, STD 2,0% e STD 4,3%.

3.2. Efeito da moagem sobre a DTP

Com o aumento do tempo de moagem, o tamanho médio das partículas que compõem uma massa cerâmica deve ser reduzido, sendo observado um menor resíduo na peneira ASTM 325#. A Figura 1a mostra os gráficos de DTP obtidos para as suspensões de STD com distintos resíduos moagem. Nota-se que o aumento do grau de moagem (menor resíduo na peneira ASTM #325) provoca a redução do tamanho médio das partículas.

Na Tabela 4, são encontrados os principais parâmetros de avaliação das curvas de DTP, dentre os quais D_{50} se destaca por ser um parâmetro estatístico que representa o diâmetro médio das partículas quando o percentual de massa acumulada é igual a 50%. Os maiores valores de D_{50} estão associados a uma menor eficiência atingida no processo de moagem.

3.3. Efeito da DTP sobre a microestrutura verde

A Figura 1b apresenta os gráficos obtidos por porosimetria de mercúrio. A Tabela 5 mostra os valores de densidade aparente (ρ_c) dos corpos de prova verdes e o volume de Hg intrudido, em cada condição avaliada.

O comparativo entre as curvas de porosimetria de Hg (Figura 1b) e as curvas de DTP (Figura 1a), indica que o uso de diferentes DTP para uma mesma massa cerâmica altera significativamente o volume de poros dos corpos de provas verdes, obtidos por prensagem. Neste sentido, os dados da Tabela 5 comprovam que o aumento do valor de D_{50} (Tabela 4) é acompanhado pelo aumento discreto da ρ_c e diminuição do volume de Hg intrudido nos corpos de prova, ou seja, o uso de suspensões contendo partículas mais grosseiras contribui para o aumento do grau de densificação do compacto verde, uma vez que o volume de poros gerados é menor e ρ_c é maior.

Estes resultados estão de acordo com o observado na literatura e confirmam que o uso de partículas de tamanho maior causa o aumento da densidade aparente do compacto verde. Isso acontece porque o empacotamento destes tipos de partículas no interior dos grânulos, durante a etapa de granulação (item 2.2), ocorre de maneira eficiente, favorecendo a obtenção de grânulos com menor volume de poros intragranulares.

Em relação à distribuição de diâmetros de intrusão de Hg, nota-se que os corpos de prova de STD 0,5%, STD 2,0% e STD 4,3% apresentaram perfis parecidos e volume de Hg intrudido diferentes

(Figura 1b). Isso indica que as distintas condições de moagem utilizadas neste trabalho, provocam maiores alterações sobre o volume de poros do compacto verde do que sobre a distribuição dos seus diâmetros.

3.4. Sinterização dos corpos de prova

Os corpos de prova foram sinterizados em quatro temperaturas diferentes e avaliados quanto ao grau de densificação atingido em cada uma delas. Foram construídas curvas de gresificação (Figura 2) com base nos valores de A e RL_g obtidos, sendo selecionadas as seguintes $T_{máx}$: STD 0,5% = 1200 °C, STD 2,0% = 1220 °C e STD 4,3% = 1240 °C.

O processo de densificação durante a sinterização do porcelanato envolve a formação de fase líquida. Quanto menor o tamanho das partículas, maior é a superfície específica livre que participa do processo de sinterização, e menor é a temperatura de formação da

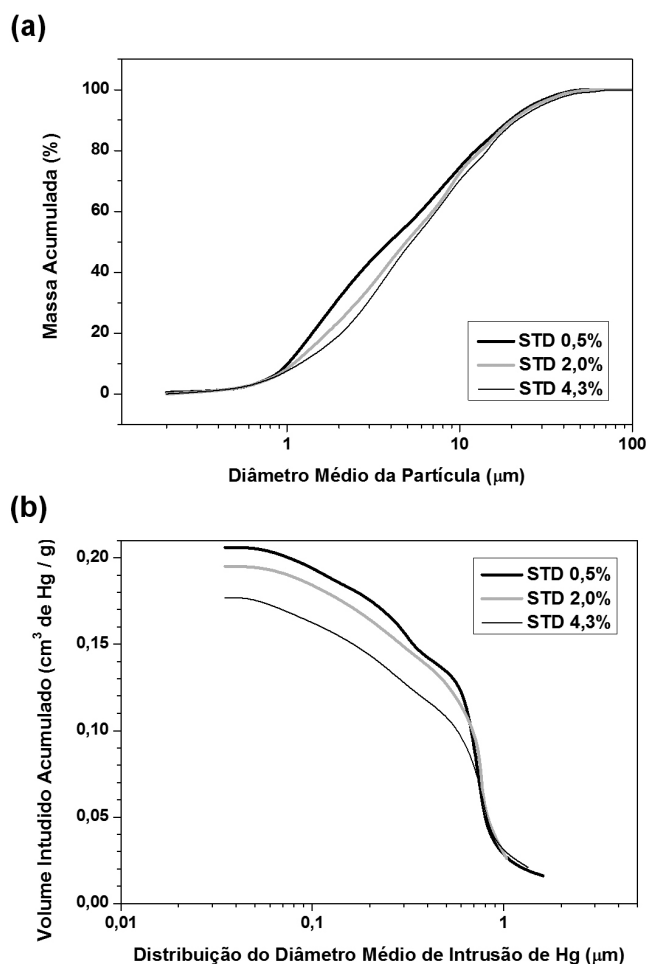


Figura 1. (a) DTPs da massa padrão STD moída para obtenção de diferentes resíduos na peneira ASTM #325; (b) Distribuição do diâmetro médio de intrusão de mercúrio dos corpos de prova verdes de STD.

Tabela 3. Parâmetros de moagem e densidades das suspensões.

Suspensões	Tempo de moagem (min)	Resíduo na peneira ASTM #325 (% em massa)	ρ_s (g/cm³)	ρ_R (g/cm³)
Massa STD	14,0	0,5	1,66	2,835 ± 0,001
	10,0	2,0	1,66	
	7,5	4,3	1,66	

fase líquida. Em ambos os casos avaliados (Figura 2) o aumento do grau de moagem provocou a redução T_{max} , tornando STD mais reativa.

3.5. Caracterização física dos corpos de prova sinterizados

Os corpos de prova submetidos à caracterização física foram aqueles sinterizados na T_{max} determinada com base nas curvas de gresificação (Figura 2).

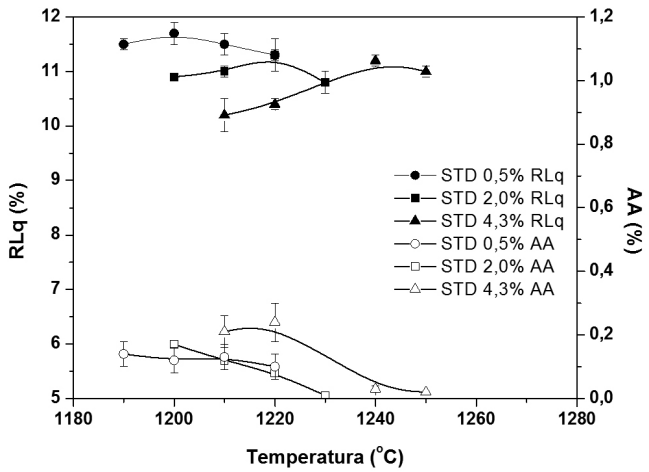


Figura 2. Variação da retração linear de queima (RLq) e da absorção de água (AA) com a temperatura de sinterização dos corpos de prova de STD.

A Tabela 6 apresenta os valores de A , RL_q , ϵ_A , ϵ_F , ϵ e ϕ dos corpos de prova analisados. Os resultados indicam que o aumento do resíduo de moagem de STD não provocou alterações expressivas sobre as propriedades avaliadas. Entretanto, vale destacar que o uso de partículas mais grosseiras causa a redução da RL_q e o aumento da ϵ_F . Isso indica que a discreta diminuição do grau de densificação ϕ dos corpos de prova é resultado da menor reatividade obtida na sinterização.

Confrontando as características dos compactos verdes (Tabela 5) com os resultados obtidos para os corpos de prova sinterizados (Tabela 6), observa-se que os corpos de prova que apresentavam

Tabela 4. Avaliação dos parâmetros das curvas de DTP (dados extraídos da Figura 1).

Suspensões (%)	D ₅₀ (µm)	<10 µm (%)	<1 µm (%)
STD 0,5	3,9	74,5	8,5
STD 2,0	5,0	73,2	7,6
STD 4,3	5,3	70,5	7,2

Tabela 5. Valores de densidade aparente (ρ_c) e volume de Hg intrudido.

Corpos de prova verdes (%)	ρ_c (g/cm³)	Volume acumulado de Hg intrudido (cm³ de Hg/g)
STD 0,5	1,67 ± 0,01	0,206
STD 2,0	1,68 ± 0,01	0,195
STD 4,3	1,70 ± 0,01	0,177

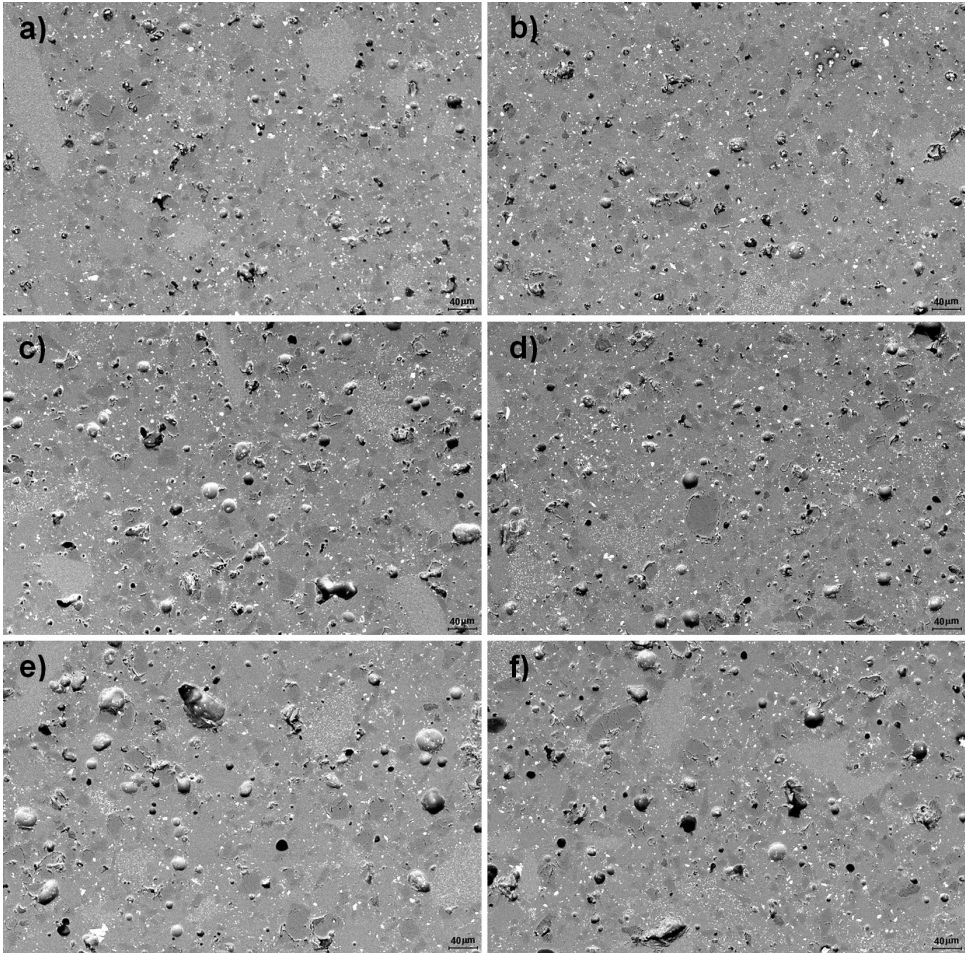


Figura 3. Micrografias obtidas no MEV das superfícies dos corpos de prova polidos: (a) e (b) STD 0,5%, (c) e (d) STD 2,0%, (e) e (f) STD 4,3%.

inicialmente os maiores volumes de poros, foram aqueles que atingiram maior grau de densificação durante a sinterização. Isso acontece porque embora o uso de partículas finas seja a principal causa de um empacotamento reduzido do compacto verde, durante a sinterização estes tipos de partículas propiciam o aumento da reatividade do material e do conteúdo de fase líquida, contribuindo para o processo de densificação.

3.6. Análise de imagens e manchamento

A Figura 3 apresenta as micrografias obtidas no MEV das superfícies dos corpos de prova polidos.

Os resultados da análise de imagens foram organizados em gráficos de distribuição de diâmetros de poros (Figura 4a) e razão de aspecto (Figura 4b) em função do percentual de poros acumulados. A Tabela 7 relaciona os percentuais de poros por unidade de área da superfície polida com os valores de ΔE^* após o ensaio de resistência ao manchamento.

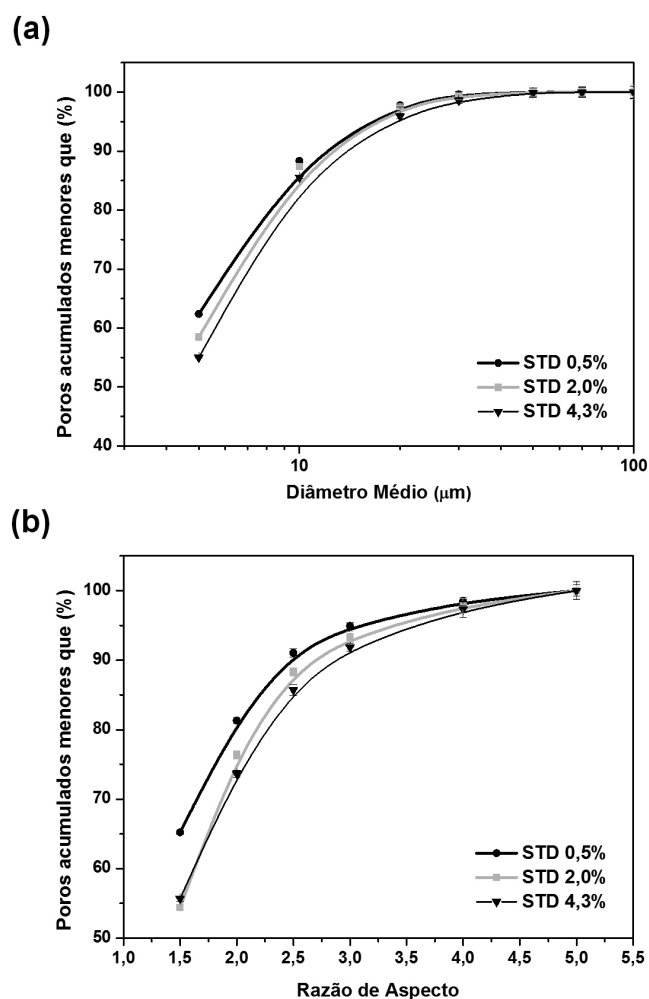


Figura 4. (a) Distribuição de diâmetros de poros; e (b) Distribuição dos valores de razão de aspecto dos poros – Superfície dos corpos de prova polidos.

Tabela 6. Caracterização física dos corpos de prova sinterizados.

Corpos de prova (%)	A (%)	RL _q (%)	ϵ_A (%)	ϵ_F (%)	ϵ^a (%)	ϕ
STD 0,5	0,12 $\pm$ 0,04	11,7 $\pm$ 0,2	0,21 $\pm$ 0,09	9,42 $\pm$ 0,12	9,63 $\pm$ 0,10	0,92
STD 2,0	0,08 $\pm$ 0,02	11,3 $\pm$ 0,1	0,23 $\pm$ 0,11	10,03 $\pm$ 0,15	10,26 $\pm$ 0,12	0,91
STD 4,3	0,03 $\pm$ 0,01	11,2 $\pm$ 0,1	0,08 $\pm$ 0,06	10,71 $\pm$ 0,09	10,79 $\pm$ 0,07	0,91

^aO valor de ρ_R obtido para o cálculo de ϵ foi de 2,690 g/cm³.

Com base nos resultados de análise de imagens e manchamento, merecem destaque os seguintes comentários:

- O aumento do resíduo de moagem da massa STD contribuiu para o aumento do diâmetro médio dos poros observados no material sinterizado. Esta tendência foi confirmada pelo incremento da área ocupada pelos poros em relação à área das imagens conforme o resíduo de moagem aumentou;
- Em relação às demais STD 0,5% apresentou porosidade com maior tendência ao formato esférico;
- Nota-se que os valores de ΔE^* aumentaram de acordo com o aumento do resíduo de moagem, ou seja, a limpabilidade da superfície é prejudicada conforme o grau de moagem diminui.

3.7. Relação entre a DTP e as propriedades após a sinterização

Para facilitar a interpretação dos resultados, foi construído um gráfico (Figura 5) que permite avaliar o efeito do resíduo da massa STD (através do parâmetro de avaliação do tamanho de partículas D_{50}) sobre a formação de poros fechados e o manchamento.

De acordo com a Figura 5 a diminuição do grau de moagem da massa STD provoca o aumento do tamanho médio das partículas que irão compor os grânulos do material. Embora nestas condições o grau de densificação do compacto verde seja maior, o aumento D_{50} é acompanhado pelo incremento do percentual de poros fechados, devido à menor reatividade conferida à massa durante a sinterização. Por meio do polimento dos corpos de prova sinterizados, os poros fechados são revelados à superfície e agem de negativamente sobre o manchamento, de maneira a aumentar a intensidade com que as manchas são observadas, conforme ocorre o aumento de sua ocorrência (maior percentual). Nota-se que uma pequena variação do resíduo de moagem da massa STD pode alterar significativamente o volume de poros e a limpabilidade da superfície polida.

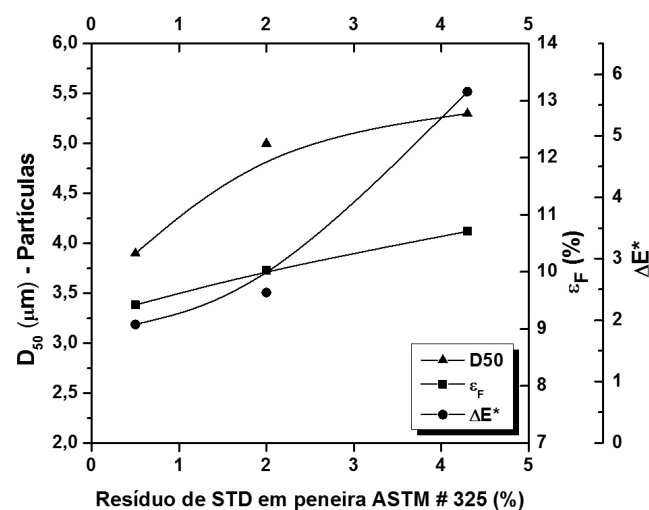


Figura 5. Variação de D_{50} , ϵ_F e ΔE^* de acordo com os resíduos de moagem da massa STD.

Tabela 7. Resultados de análise de imagens e ΔE^* .

Corpos de prova polidos (%)	Poros por unidade de área (%)	ΔE^*
STD 0,5	4,51 $\pm$ 0,40	1,93
STD 2,0	5,14 $\pm$ 0,75	2,45
STD 4,3	6,34 $\pm$ 0,89	5,72

4. Conclusões

Os resultados deste trabalho indicam que um insuficiente grau de moagem (maior resíduo em peneira ASTM #325) é responsável por produzir corpos de provas verdes com uma ampla distribuição de tamanhos de poros e com maior densidade aparente (maior empacotamento). Entretanto, a distribuição de tamanhos de poros mais larga implica na presença de poros com diâmetro elevado no compacto verde, o que prejudica o processo de sinterização, pois requer altas temperaturas para alcançar a máxima densificação, resultando em um produto com baixa densidade aparente e resistência ao manchamento reduzida.

Referências

- DONDI, M.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. Stain resistance of ceramic tiles. *Ceramic World Review*, v. 77, p. 82-89, 2008.
- CAVALCANTE, P. M. T. et al. The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware. *Ceramics International*, v. 30, p. 953-963, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.11.002>
- DONDI, M. et al. The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, p. 357-365, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2004.01.017>
- ALVES, H. J. et al. Characteristics of pores responsible for staining of polished porcelain tile. *Industrial Ceramics*, v. 31, p. 21-26, 2011.
- SÁNCHEZ, E. Technical considerations on porcelain tile products and their manufacturing process. Part II. *Interceramic*, v. 52, n. 3, p. 132-139, 2003.
- 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, 4., 1996. *Proceedings...* Cámara Oficial de Comercio y Navegación, 1996. p. 133-148.
- AMORÓS, J. L. et al. Fracture properties of spray-dried powder compacts: effect of granule size. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, p. 2823-2834, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2008.05.004>
- ALVES, H. J.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Effect of spray-dried powder granulometry on the porous microstructure of polished porcelain tile. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 30, p. 1259-1265, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2009.11.018>
- AMORÓS, J. L. et al. Effect of the green porous texture on porcelain tile properties. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, p. 2295-2301, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2006.07.005>
- MARTÍN-MÁRQUES, J.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International*, v. 34, n. 8, p. 1867-1873, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.06.006>
- SUVACI, E.; TAMSU, N. The role of viscosity on microstructure development and stain resistance in porcelain stoneware tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 30, p. 3071-3077, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2010.06.010>
- BERNARDIN, A. M.; MEDEIROS, D. S.; RIELLA, H. G. Pyroplasticity in porcelain tiles. *Materials Science and Engineering: A*, v. 427, p. 316-319, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.073>
- International Organization for Standardization – ISO. **10545-3**: Ceramic Tile – Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density. ISO, 1997.
- HUTCHINGS, I. M. et al. Porcelain tile microstructure: implications for polishability. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, p. 1035-1042, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2004.12.019>
- JAZAYERI, S. H. et al. A kinetic study on the development of porosity in porcelain stoneware tile sintering. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 46, n. 1, p. 1-6, 2007. <http://dx.doi.org/10.3989/cyv.2007.v46.i1.257>
- ALVES, H. J. et al. Dependence of surface porosity on the polishing depth of porcelain stoneware tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 31, p. 665-671, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2010.11.028>
- International Organization for Standardization – ISO. **10545-14**: Ceramic Tiles – Part 14: Determination of resistance to stains. ISO, 1997.
- RASTELLI, E. et al. Stain resistance of porcelain stoneware tile: mechanisms of penetration of staining agents and quantitative evaluation. *Ceramic Acta*, v. 14, n. 1, p. 30-37, 2002.
- SÁNCHEZ, E. et al. Porcelain tile microstructure: implications for polished tile properties. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, p. 2533-2540, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2005.06.002>