

GRANULOMETRÍA DEL POLVO ATOMIZADO: INFLUENCIA SOBRE LA MICROESTRUCTURA POROSA DE BALDOSAS DE GRES PORCELÁNICO PULIDAS

Helton J. Alves, Fábio G. Melchades y Anselmo O. Boschi*

Laboratório de Revestimentos Cerâmicos (LaRC)
Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa)
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
Rod. Washington Luiz, Km. 235, 13574-970
São Carlos, SP, Brasil
daob@ufscar.br

RESUMEN

La baja porosidad de la baldosa es el resultado de un control estricto de las condiciones de proceso del material (molienda de materias primas, compactación y sinterización) y de las características de las materias primas usadas en su formulación (formación de fases líquidas). Los poros cerrados que permanecen tras el proceso de fabricación aparecen en la superficie tras el pulido y son el factor principal responsable de las manchas en el producto. La microestructura porosa del material sinterizado depende de las características de la microestructura porosa de la pieza prensada cruda y de cómo evoluciona el proceso de densificación durante la sinterización. El presente trabajo ha realizado una evaluación sobre cómo la distribución del tamaño de los gránulos del polvo atomizado actúa sobre la microestructura porosa de las piezas crudas y de la baldosa de gres porcelánico pulida. Los resultados han demostrado que un ligero ajuste en la curva de la distribución granulométrica puede reducir la visibilidad de las manchas en la superficie pulida, mejorando, de esta forma, esta propiedad.

1. INTRODUCCIÓN

El gres porcelánico es un producto cerámico que destaca por su baja absorción de agua y una alta resistencia mecánica. En líneas generales, las propiedades del producto son el resultado de su baja porosidad debido a las condiciones del proceso (un alto grado de molienda de las materias primas, compactación con un alto nivel de fuerza, y una alta temperatura de sinterización), y el potencial de las materias primas para formar fases líquidas durante la sinterización (alta densificación). De todas formas, en el caso del porcelánico pulido, los poros cerrados que permanecen tras el proceso de fabricación pueden afectar a algunas de sus propiedades técnicas, como su resistencia a las manchas. [1,2,3,4]

Los poros cerrados son el resultado de una densificación incompleta del material durante la sinterización, y dependen, básicamente, de la microestructura de la pieza prensada cruda y del ciclo térmico que se ha utilizado. Con respecto a la pieza cruda, las variables principales que pueden interferir con las características de la microestructura porosa son la distribución del tamaño de grano y de la partícula, la morfología, la humedad y la presión de prensado. [5,6]

Hay, básicamente, dos tipos de poros que constituyen la microestructura de la pieza cruda: los poros intragranulares (espacios entre las partículas que componen los granos) y los poros intergranulares (conjunto de espacios que se forman durante la compactación granular). Otro tipo de poro que se puede encontrar con frecuencia dentro de los granos de mayor tamaño es el que procede del proceso de atomización y algunos autores se refieren a él con la denominación "huevo". [7,8] Se puede clasificar este tipo de "huevo" como una clase de poro intragranular teniendo en cuenta sus características y tamaño similares. Los experimentos llevados a cabo por BELTRÁN [7] han indicado que parte de los poros de tamaño medio o grande en la microestructura del producto final se asocian, probablemente, con el uso de pastas atomizadas, y de forma más específica con los gránulos "huecos" característicos de los materiales sinterizados que constituyen estas pastas. De todas formas, los resultados del autor no fueron concluyentes, por lo que es necesario realizar una interpretación cautelosa. El autor estudió las condiciones extremas, evaluando la influencia del uso de distintos rangos de granulometría específica sobre la porosidad del producto final (granos muy finos obtenidos tras moler en un mortero, o gránulos con un rango muy estrecho de diámetros), que son completamente distintos a las condiciones industriales viables para el uso de polvo de prensado.

Este trabajo, por lo contrario, busca correlacionar la microestructura porosa de la pieza cruda con la porosidad cerrada y la resistencia a las manchas del producto final. Con este fin, se han realizado en la microestructura de la pieza cruda a través de la preselección de gránulos con una pasta atomizada tipo, dando origen a distintas pastas con tamaños granulares diferentes. Se realizaron estas modificaciones manteniendo constantes las variables restantes del proceso, permitiendo de esta forma una evaluación basada únicamente en el efecto de la distribución del tamaño del gránulo sobre la microestructura porosa final.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para este estudio se seleccionó una pasta industrial atomizada, referenciada STD, que se usa actualmente en la fabricación de baldosas de gres porcelánico pulidas.

2.1. Preselección y características de los gránulos atomizados.

Inicialmente, parte del polvo atomizado de la pasta STD se separó, tamizándola en tres fracciones granulométricas: $< 150 \mu\text{m}$ (FINO), $150\text{-}300 \mu\text{m}$ (MEDIO) y $> 300 \mu\text{m}$ (GRUESO). La morfología de los granos que comprenden estas fracciones ha sido evaluada en un microscopio digital óptico (Olympus MIC-D). Se prepararon luego, cuatro composiciones granulométricas con el polvo atomizado (MM, M, G y F), cada uno con porcentajes diferentes de los gránulos preseleccionados, tal y como se muestra en la tabla 1. En la comparativa, se evaluó también la muestra tipo STD. Además, se comprobó también la posibilidad de la existencia de heterogeneidades en la composición química de los gránulos atomizados, debido a que podría afectar a los resultados de este trabajo, ya que la presencia de micro regiones con distinta composición puede causar gradientes de fundencia y de densificación durante la sinterización, alterando por consiguiente las características de los poros resultantes. Por tanto, las fracciones FINA y GRUESA de granulometría se analizaron desde el punto de vista químico y por medio de fluorescencia de rayos X (Espectrómetro de Philips MagiX).

| Composiciones | Polvo atomizado (masa %) | | |
|---------------|-------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| | $< 150 \mu\text{m}$ (FINO) | $150 - 300 \mu\text{m}$ (MEDIO) | $> 300 \mu\text{m}$ (GRUESO) |
| 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 |

Tabla 1. Composiciones granulométricas evaluadas.

2.2. Caracterización de la microestructura en crudo.

Se prepararon varias probetas de 6.0×2.0 cm de cada una de las composiciones granulométricas en las siguientes condiciones: polvo atomizado con un contenido de 0.060 de kg agua/kg de pasta seca conformadas a una presión de 400 kgf/cm^2 . Se secaron con un horno las probetas crudas a una temperatura de 110°C hasta un peso constante, tras lo cual su densidad aparente fue evaluada usando el método geométrico y su porosidad se evaluó por porosimetría de mercurio (Micromeritics AutoPore III).

2.3. Caracterización de la microestructura tras la sinterización.

La elección de la temperatura de sinterización de las probetas crudas de MM, M, G, y F se basó en la variación previamente determinada de la contracción lineal y la absorción del agua con una temperatura de sinterización de pasta atomizada STD (figura 1), bajo las condiciones descritas en el punto 2.2. Debido a que a 1210°C se da una densificación máxima de STD, se seleccionó esta temperatura de sinterización para las otras composiciones.

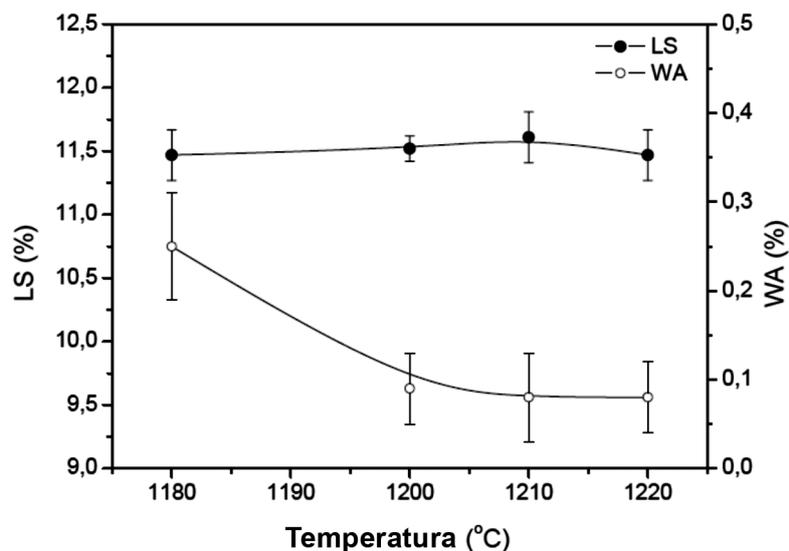


Figura 1. Variación de la contracción lineal (LS) y Absorción de Agua (WA) con la temperatura de sinterización de la pasta atomizada STD.

Las probetas secadas con horno fueron cocidas en un horno eléctrico de laboratorio usando un ciclo de calentamiento de aproximadamente 55 minutos y una permanencia de 8 minutos a 1210°C. Tras la sinterización, se determinaron los siguientes valores:

- Absorción de agua (WA) por el método de ebullición de agua de dos horas, según la norma ISO 10545-3; [9]
- Porosidad aparente (ε_A) mediante el método de Arquímedes;
- Porosidad total (ε) y porosidad cerrada (ε_F), basada en ecuaciones:

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

Ecuación 1.

$$\varepsilon_F = \varepsilon - \varepsilon_A$$

Ecuación 2.

donde ρ_c es la densidad aparente y ρ_s corresponde a la densidad absoluta (determinada por la picnometría del gas de helio - x Quantachrome Ultrapycnometer 1000).

Las probetas sinterizadas fueron lijadas a continuación, y pulidas con pasta de alúmina en un disco rotatorio para simular un pulido industrial. Las características de la microestructura de la superficie de las probetas tras el pulido se determinaron a partir de imágenes digitales (micrografías) obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB, Leo Stereoscan 440). Para el análisis de las imágenes digitales se usó el programa Image-Pro 4.5 Plus que permite determinar el porcentaje que corresponde al área ocupada por los poros en relación con el área total de las imágenes analizadas, la distribución de sus diámetros, y los aspectos morfológicos (relación de aspecto).

De forma simultánea, las probetas pulidas fueron sujetas a ensayo de manchas, de acuerdo con los procedimientos de la norma ISO 10545-14 [10]. Los agentes colorantes o manchantes usados fueron el cromo verde (recomendado por la norma) y la tierra (simulando las condiciones del uso diario). La intensidad de las manchas se evaluó por la diferencia en la coloración, ΔE^* , existente entre la superficie antes de ser manchada y después de limpiarse el área en la que se aplicó el agente [10]. Los valores ΔE^* fueron determinados por espectrofotometría de reflectancia difusa (Konica Minolta CM - 2600d) para un valor de reflectancia difusa de 10° y luz estándar D65 (que equivale a la luz diurna), basándose en la siguiente ecuación:

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

Ecuación 3.

donde L_0^* , a_0^* , b_0^* y L^* , a^* , b^* son las coordenadas cromáticas de las muestras antes de ser sometidas a manchas y tras los procesos de limpieza, respectivamente. Cuanto mayor es el valor de ΔE^* más fuerte es la mancha observada en la superficie.

Se realizó una evaluación de la influencia real de la distribución granulométrica del polvo atomizado sobre la microestructura porosa tras la sinterización y por tanto sobre la resistencia a las manchas basadas en los resultados de los experimentos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Características del polvo atomizado.

La tabla 2 presenta los resultados del análisis químico de los gránulos FINOS y GRUESOS preseleccionados. Cabe señalar que las composiciones químicas son muy similares, sin diferencias apreciables, por tanto se elimina la posibilidad de la interferencia de esta variable en los resultados de este trabajo.

| Óxidos (%) | STD | |
|--------------------------------|-------|--------|
| | FINO | GRUESO |
| ppc | 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 |

Tabla 2. Análisis químico del polvo atomizado STD.

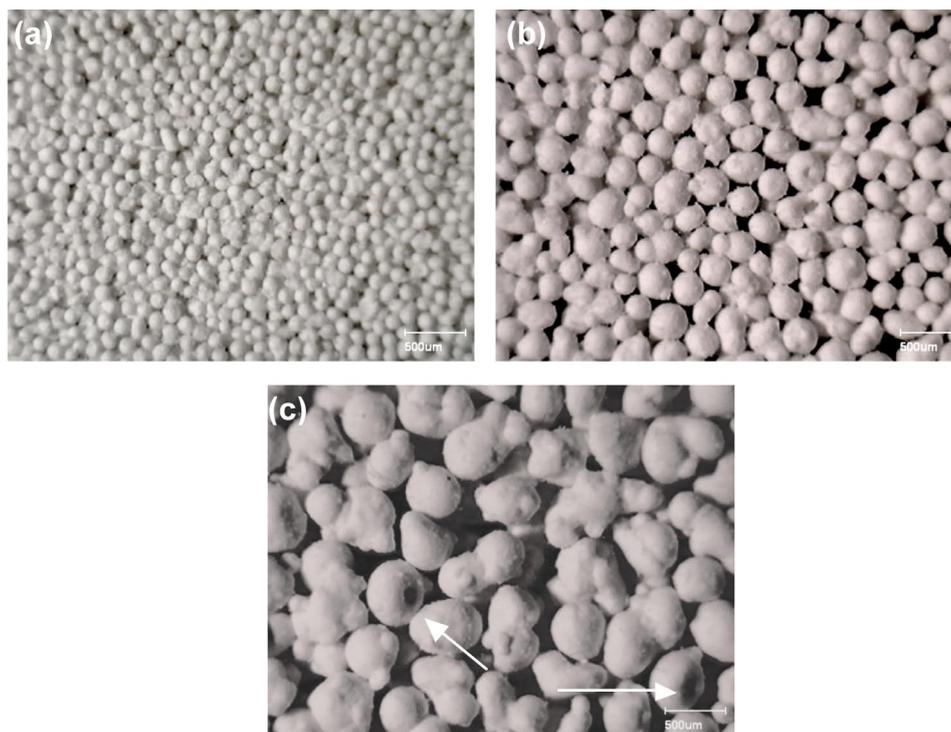


Figura 2. Micrografías MOD de distintas fracciones granulométricas de polvo atomizado STD: (a) < 150 μm, (b) 150 - 300 μm, y (c) > 300 μm.

La figura 2 indica que la morfología de los gránulos varía dependiendo de su tamaño. Cuanto más pequeño es el gránulo, mayor es la tendencia a que haya una forma esférica y un área de superficie mayor. Por tanto, los gránulos FINOS, figura 2(a) tienen una morfología regular con una tendencia mayor a la esfericidad, mientras que los granos GRUESOS, figura 2(c) muestran una morfología irregular y un área específica más pequeñas.

3.2. Microestructura en crudo.

Tras el prensado, los valores de la densidad aparente, ρ_c , obtenidos para las probetas crudas revelaron que la composición granulométrica evaluada mostraba grados de compactación muy similares (tabla 3), indicando que el volumen total de poros generados sobre la probeta cruda es el mismo, independientemente de la distribución granular inicial. Los resultados del análisis porosimétrico confirmaron esto, (figura 3) lo que demuestra que el volumen de Hg que penetró en las probetas de todas las composiciones granulométricas sometidas a ensayo es prácticamente el mismo.

Aunque el volumen de poros es constante y el diámetro de la distribución de la penetración de Hg es similar (figura 3), es importante resaltar que hay algunas diferencias entre las probetas crudas analizadas. Como se puede comprobar, sólo M, G y STD tienen poros con diámetros de penetración de 1,0 a 4,0 μm , que pueden asociarse con un nivel más alto de porcentaje de gránulos GRUESOS usados en estas composiciones (tabla 1).

| Probetas crudas | P_c (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 |

Tabla 3. Densidad aparente de las probetas crudas.

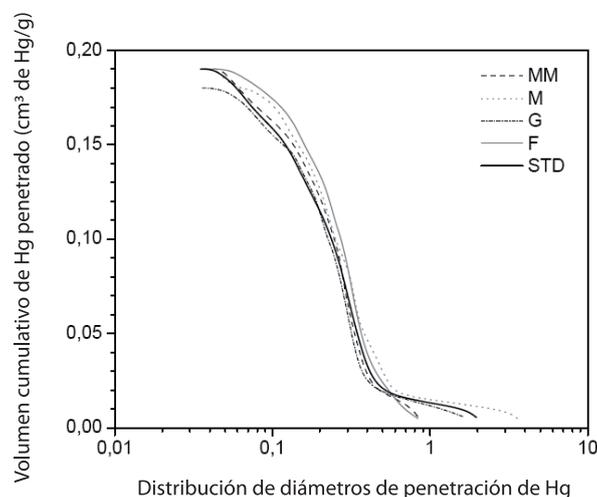


Figura 3. Distribución de los diámetros de penetración de mercurio (probeta cruda).

3.3. Microestructura final.

La tabla 4 presenta los resultados de la caracterización de la porosidad de las probetas tras la sinterización. Hay que tener en cuenta que los valores de WA , ε_A , ε_F y ε obtenidos para todas las composiciones evaluadas son muy similares, sugiriendo que los poros tienen la misma fracción volumétrica. De todas formas, hay que destacar que MM, M, G y F tienen un volumen de poros total más elevado que el del STD tipo.

| Composiciones granulométricas | WA (%) | ε_A (%) | ε_F (%) | 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 |

* El valor de ρ_p obtenido para el cálculo de ε fue de 2,740 g/cm³.

Tabla 4. Caracterización de la porosidad de las probetas sinterizadas.

Bajo las condiciones halladas aquí, en las que las microestructuras de las probetas crudas son similares (volumen de poros) y la porosidad tras la sinterización es constante (volumen total de poros, porosidad aparente y poros cerrados), el único efecto posible causado por el uso de distribuciones granulométricas distintas, de acuerdo con la metodología adoptada aquí, estaría relacionado con el tamaño y la morfología de los poros en la microestructura final. En lo referente a este punto, cabe destacar que las dos probetas pueden presentar el mismo volumen de poros pero distintas distribuciones de tamaño, que pueden ser suficientes para modificar sus propiedades superficiales, como la resistencia a las manchas. Para verificar la validez de esta hipótesis, las probetas cocidas se pulieron y luego se analizaron mediante MEB y se evaluaron con respecto a su resistencia a las manchas.

3.3.1. Resistencia a las manchas.

La tabla 5 detalla los resultados del ensayo de resistencia a las manchas, indicando comportamientos similares para las composiciones evaluadas (MM, M, G y F) y STD. Las manchas continúan siendo visibles incluso tras el proceso de limpieza más agresivo con ácido clorhídrico (3% v/v), y se clasificaron como no eliminables, y pertenecientes a la Clase I de limpiabilidad. La única diferencia encontrada fue con respecto al agente manchante de cromo verde aplicado a las probetas de la composición MM, que se eliminó al limpiarlo con pasta alcalina abrasiva, y se clasificó como 3 (cuanto más alta es la clase de limpiabilidad más fácil es la eliminación de las manchas y menos agresivo el proceso de limpieza a través del cual se pueden eliminar las manchas).

Aunque gran parte de las probetas presentaban manchas no eliminables tras los procedimientos de limpieza, la intensidad de las manchas mostró diferencias visibles, con las composiciones MM y F mostrando manchas de menor y mayor intensidad, respectivamente (figura 4). El uso de un espectrómetro de reflectancia difusa para evaluar la intensidad de las manchas o el grado de limpiabilidad del producto, en una evaluación cuantitativa, se consideró muy prometedor porque, además de estandarizar la evaluación de la superficie tras los ensayos de manchas, elimina posibles desviaciones causadas por el análisis visual cuantitativo recomendado por la norma ISO 10545-14 [10].

| Agente manchante | MM | M | G | F | STD |
|--------------------|----|---|---|---|-----|
| Cromo verde | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Tierra | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Tabla 5. Resultados del ensayo de resistencia a las manchas de muestras pulidas.

3.3.2. Análisis de imágenes.

Se grabaron ocho microfotografías en puntos aleatorios de la superficie de cada muestra pulida (figura 5), que luego se trataron y analizaron usando el software Image-Pro 4.5 Plus. Los resultados del análisis de imagen (áreas del poro, diámetro medio y relación de aspecto) se presentan en la tabla 6 en las figuras 6 y 7, respectivamente.

| Área media ocupada por los poros / área total de la imagen (%) | | | | |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 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 |

Tabla 6. Área que corresponde a los poros.

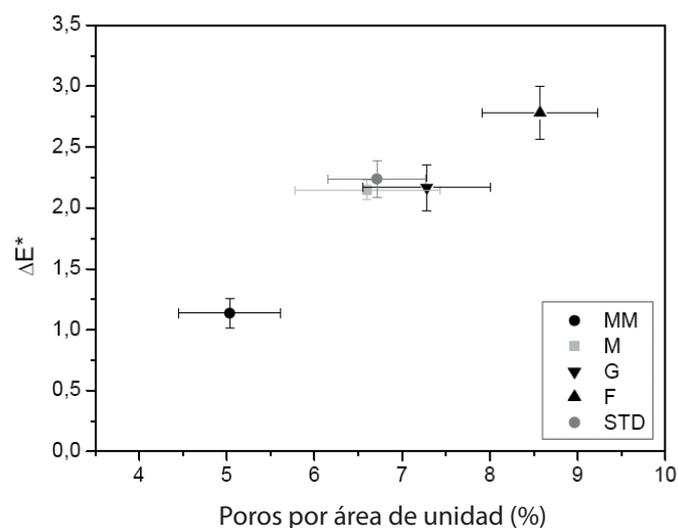


Figura 4. Variación de limpiabilidad de acuerdo con el área de superficie de los poros de las probetas pulidas.

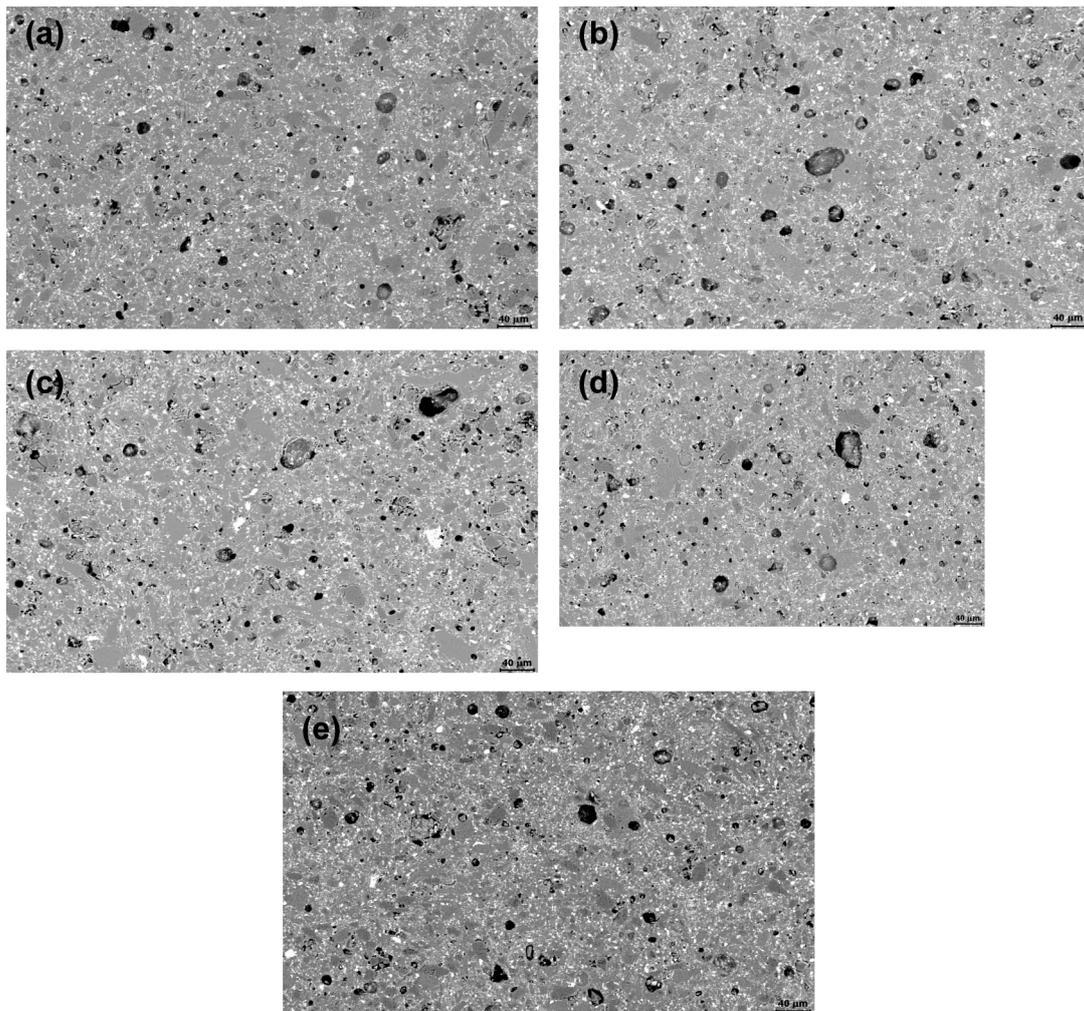


Figura 5. Micrografías MEB de la superficie de muestras pulidas:
(a) MM, (b) M, (c) G, (d) F, y (e) STD.

El análisis de imagen muestra que la distribución de tamaño del poro figura 6) y la relación del aspecto (figura 7) de las probetas de MM, M, G, F y STD fueron muy similares, confirmando su comportamiento similar en el ensayo de manchas. De todas formas, cabe destacar los siguientes puntos:

- Todas las composiciones tienen porcentajes muy similares de poros con diámetros que van de los 5 a los 20 μm (críticos para manchas), lo cual justifica su comportamiento similar en cuanto a la resistencia a las manchas; [11]
- En general, los poros de F tienen una forma más irregular que los de otras composiciones, y esto puede deberse al tipo de poro formado cuando se usa un alto porcentaje de gránulos FINOS.

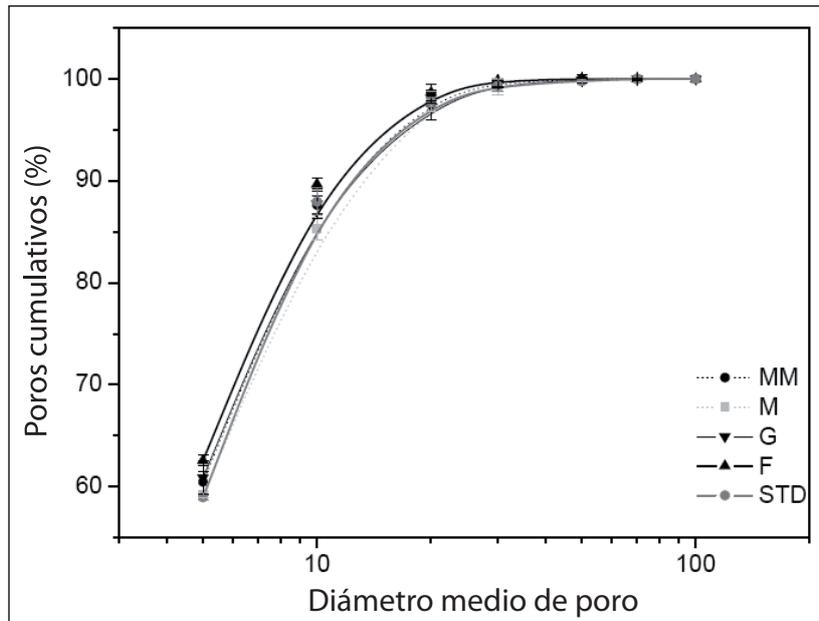


Figura 6. Distribución de los diámetros de poros superficiales.

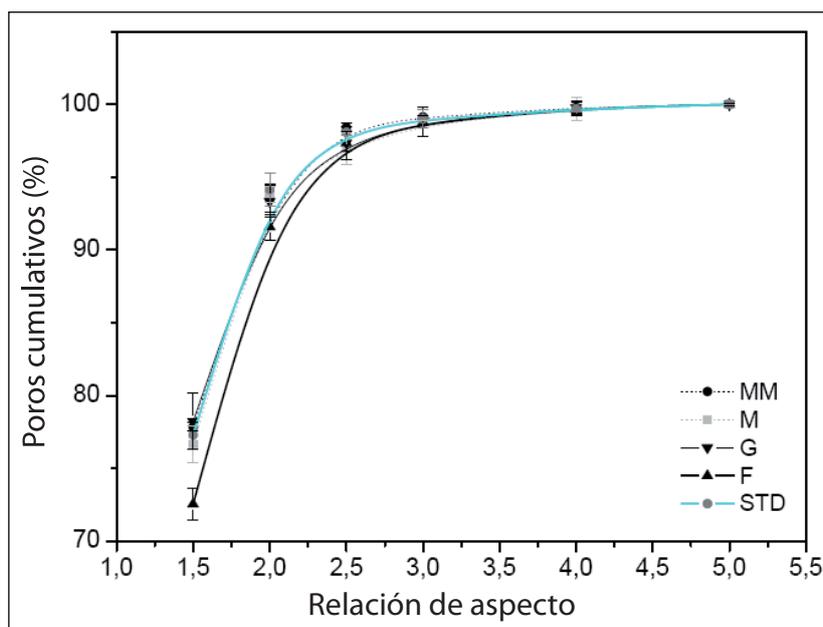


Figura 7. Distribución de la relación de aspecto de los poros superficiales.

En este caso, en el que el tamaño de la distribución del poro es similar, el área ocupada por los poros parece contribuir a la intensidad de la mancha visible. Como indica la tabla 6, las áreas que corresponden a los poros de MM (mancha más débil) y F (mancha más fuerte) son las más pequeñas y las más grandes, respectivamente, en todas las muestras analizadas. La figura 4 confirma este comportamiento. Hay que tener en cuenta que los valores de ΔE^* se incrementan a medida que el área de los poros también lo hace, es decir, la mancha es más fuerte allí donde el área de poros es mayor.

Ha de tenerse en cuenta que el análisis de imágenes digitales indica el área ocupada por los poros con relación al área de la imagen, y no el volumen ocupado por los poros. En algunos casos en los que los poros presentan una morfología esférica regular distribuida uniformemente a lo largo del material, el área del poro puede tener, hasta cierto punto, relación con el volumen. En el caso objeto de estudio, esta relación no es posible ya que la morfología de los poros es irregular, y las profundidades de los poros no se pueden determinar por esta clase de análisis bidimensional. Por tanto, comparando las composiciones evaluadas, se pueden atribuir las diferencias en las áreas de los poros a una posible orientación del poro, ya que el volumen era muy similar (tabla 4). En el caso de las composiciones con áreas de poro mayores (F), la profundidad del poro debería de ser menor. Por otro lado, las composiciones con áreas de poro menores (MM) deberían de estar constituidas por poros más profundos. Las composiciones restantes (M, G y STD) tienen características intermedias entre las dos situaciones ya mencionadas.

3.4. Relación entre la granulometría del polvo atomizado y la microestructura porosa tras la sinterización.

Hay varios aspectos que habría que tener en cuenta para tener una comprensión mejor de los resultados de este trabajo: [12]

- Composición con contenido muy FINO (F): en este caso, la disposición inicial de los gránulos FINOS favorece la formación de una gran cantidad de poros intergranulares tras el prensado. Los gránulos FINOS son generalmente más densos y tienen una baja capacidad de deformación plástica que limita la reducción del volumen de poros en la probeta prensada cruda, independientemente de lo eficiente que pueda ser la fase de prensado. Tras la sinterización, la microestructura está compuesta de un número elevado de poros, cuya suma justifica el área mayor ocupada por los poros en relación con el área de la imagen (mancha más fuerte).
- Composición con un alto contenido MEDIO (MM): la buena deformabilidad de los gránulos MEDIOS le da al polvo unas condiciones iniciales de prensado mejoradas. Aunque el volumen de poros de la probeta prensada cruda no fue inferior al de otras composiciones, la capacidad de deformación de los gránulos contribuyó a reducir el número de poros, posiblemente orientados (con una profundidad mayor) para que el área que correspondía a los poros superficiales tras la aglomeración fuera menos visible (mancha más débil).
- Composiciones con contenidos muy GRUESO (G y STD): Los gránulos GRUESOS generan grandes volúmenes de poro en el polvo preparado para el prensado. Aunque los gránulos GRUESOS se deforman fácilmente (menor densidad), su morfología irregular impide la reducción del volumen del poro. Por tanto, la pieza cruda muestra poros intergranulares con grandes diámetros, compuestos básicamente de poros residuales y gránulos "huecos". La microestructura porosa final tiene una característica intermedia entre (b) y (c).

La composición M presenta propiedades entre (a) y (b).

4. CONCLUSIONES

Los resultados de este estudio han llevado a las siguientes conclusiones:

- La distribución granulométrica de pasta atomizada STD en las condiciones evaluadas en este trabajo no interfiere significativamente en la distribución del tamaño de poro del material tras la sinterización. Distintas composiciones granulométricas han llevado al mismo perfil de porosidad en el producto sinterizado.
- El único efecto causado por el uso de granulados con distintas características fue el área de los poros superficiales, que se cuantificó por medio de análisis de imagen. En este caso, el área ocupada por los poros superficiales está directamente relacionada con la intensidad de las manchas, es decir, cuanto mayor es el área más visible la mancha.
- El uso del espectrómetro de reflectancia difusa se ha demostrado eficiente en la evaluación de las manchas, además de cuantificar la intensidad de las manchas, redujo los errores resultantes del análisis visual recomendado por la norma ISO 10545-14.[10] Los valores de ΔE^* obtenidos mostraron una buena correlación con la porosidad.
- Aunque algunos autores sugieren que los gránulos “huecos” son responsables de la formación de microestructuras porosas que son más susceptibles al manchado, no se ha hallado evidencia alguna en este estudio que pueda confirmar tal hipótesis.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Rastelli, E., Tucci, A., Esposito, L. and Selli, S., Stain resistance of porcelain stoneware tile: mechanisms of penetration of staining agents and quantitative evaluation. *Ceram. Acta*, 2002, 14(1), 30–37.
- [2] Sánchez, E., Technical considerations on porcelain tile products and their manufacturing process. Part II. *Interceramic*, 2003, 52(3), 132–139.
- [3] Sánchez, E., Porcelain tile microstructure: implications for polished tile properties. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, 26, 2533-2540.
- [4] Dondi, M., Raimondo, M. and Zanelli, C., Stain resistance of ceramic tiles. *Ceramic World Review*, 2008, 77, 82-91.
- [5] Amorós, J. L., Fuentes, A. B., Navarro, J. E. E., Medall, F. N., Características de polvos ceramicos para prensado. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 1987, 26, 31-37.

- [6] Amorós, J. L., Orts, M. J., García-Ten, J., Gozalbo, A. and Sánchez, E., Effect of the green porous texture on porcelain tile properties. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, 27, 2295-2301.
- [7] Beltrán, V., Ferrer, C., Bagán, V., Sánchez, E., Garcia, J. and Mestre, S., Influence of pressing powder characteristics and sintering temperature on the porous microstructure and stain resistance of porcelain tile. En: *Proceedings of the IV World Congress on Ceramic Tile Quality*. Cámara Oficial de Comercio y Navegación, 1996, 133-148.
- [8] Amorós, J. L., Cantavella, V., Jarque, J. C., Felú, C., Fracture properties of spray-dried powder compacts: effect of granule size. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, 28, 2823-2834.
- [9] International Standard ISO 10545-3, *Ceramic Tile – Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density*, 1997.
- [10] International Standard ISO 10545-14, *Ceramic Tiles – Part 14: Determination of resistance to stains*, 1997.
- [11] Alves, H. J., Minussi, F. B., Melchiades, F. G., Boschi, A. O., Porosidade susceptível ao manchamento em porcelanato polido. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, Brasil, 2009, 14 (1), 21-26.
- [12] Arantes, F. J. S., Galesi, D. F., Quinteiro, E., Boschi, A. O., O manchamento e a porosidade fechada de grês porcelanato. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, Brasil, 2001, 6(3), 18-25.