

ESTUDIO DE LA ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ALÚMINA Y SÍLICE EN UNA FORMULACIÓN DE ESMALTE PARA GRES PORCELÁNICO BRASILEÑO PULIDO

José Eduardo Tavares Cordioli ^{(1),} Sabrina Arcaro ⁽²⁾, Vicente de Lorenzi ⁽²⁾, João Batista Rodrigues Neto ⁽¹⁾

(1) Programa de Posgrado en Ciencia e Ingeniaría de Materiales, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil
(2) Programa de Posgrado en Ciencia e Ingeniaría Engeñaría de Materiales, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, Santa Catarina, Brasil

RESUMEN

En este trabajo se evaluó el efecto de la adición de nanopartículas de alúmina y sílice en una formulación de esmalte para porcelanato brasileño esmaltado y pulido, con el objetivo de proporcionar una mejora en la resistencia a las manchas, por medio de la reducción de su porosidad superficial. En la primera fase del trabajo se prepararon diez formulaciones, una estándar y nueve pruebas, las cuales fueron sometidas a selecciones post-pulido, siendo el criterio principal de elección la evaluación de la mejora en la resistencia a las manchas de la superficie. En el análisis de la porosidad superficial, obtenido por microscopía óptica, se observó que la adición de nanopartículas de sílice redujo la porosidad superficial del esmalte, mejorando, por consiguiente, la resistencia a las manchas del producto final. Los resultados de la adición de nanopartículas de alúmina demostraron un aumento de la porosidad, empeorando la resistencia a las manchas del producto final. Se seleccionaron las tres formulaciones con la menor porosidad superficial y la formulación estándar para pruebas complementarias, concretamente: difractometría de rayos X, calorimetría diferencial de barrido, termogravimetría, análisis dilatométrico y microscopía electrónica de barrido. A través de los ensayos de expansión térmica y temperatura de media esfera, fue posible obtener valores para la medición de la viscosidad teórica mediante la fórmula Vogel-Fulcher-Tammann, demostrando reblandecimiento dilatométrico, reblandecimiento Littleton y punto de flujo con temperaturas más bajas en materiales con adición de nanopartículas de sílice. Se seleccionó la formulación que obtuvo la mejor relación costo/beneficio, principalmente en relación con la reducción de la porosidad del esmalte y otras características físico-químicas (fórmula con 5% de nanopartículas de sílice), para realizar una producción a escala de fábrica, confirmando los resultados obtenidos en laboratorio, es decir, la reducción de la porosidad superficial de las baldosas de gres porcelánico esmaltado pulido.



1. INTRODUCCIÓN

Una de las barreras para la penetración comercial de las baldosas de gres porcelánico pulido siempre ha sido su baja resistencia a las manchas, conocida popularmente en la industria como "resistencia a las manchas". Este problema ocurre principalmente debido al pulido realizado en la etapa final del proceso industrial. Este pulimento abrasivo elimina una capa delgada de esmalte, exponiendo los poros cerrados que quedaron del proceso de su sinterización. Cuando están en contacto con el medio ambiente, estos poros retienen suciedades de difícil eliminación [1,2,3]. La cantidad y el tamaño de los poros están determinados por diferentes factores como el empaquetamiento de partículas de la capa de esmalte, la reactividad del esmalte con el soporte, la posible desvitrificación durante la cocción, la retención de gases, entre otros. Por lo tanto, todos los esfuerzos para minimizar la porosidad pueden representar una ventaja competitiva considerable y deben fomentarse [4,5]. En este sentido, el esmalte cerámico para el gres porcelánico pulido pasó a jugar un papel importante en la calidad del producto final, va que sus características, tales como resistencia a las manchas, resistencia a la abrasión y resistencia química, definen la porosidad y calidad de la superficie final después del pulido [6].

Trabajos relacionados con los nanomateriales añadidos a la cerámica demuestran que es posible mejorar las características fisicoquímicas de los materiales donde se incorporan [7,8,9]. Dados los grandes beneficios que las nanopartículas pueden aportar a las características del producto cerámico, este trabajo tiene como objetivo evaluar el efecto de la adición de nanopartículas de alúmina y sílice sobre la resistencia a las manchas en una formulación de esmalte para porcelanato brasileño pulido.

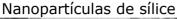
2. MATERIALES Y MÉTODOS

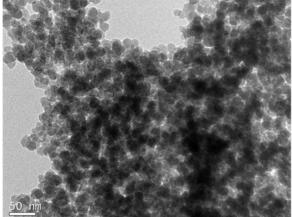
Inicialmente, se preparó un esmalte para baldosas de pavimento por molturación en húmedo a partir de materias primas de calidad comercial. La composición en óxidos del esmalte preparado se muestra en la Tabla 1.

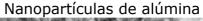
SiO ₂	Al_2O_3	CaO	ZnO	Na₂O	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O
58,19	17,28	10,1	6,53	3,8	1,51	1,26	0,92

Tabla 1. Composición química en óxidos del esmalte preparado (% en peso).

Los materiales nanométricos (nano sílice y nano alúmina) se obtuvieron ya dispersos en medio acuoso y con un porcentaje total de sólidos del 40% para nano sílice y del 20% para nano alúmina. En la Figura 1, se puede observar las dimensiones de las nanopartículas de sílice y alúmina obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión (TEM), con tamaño de partícula predominante por debajo de 50 nm, encuadrándose así en la condición de tamaño nanométrico.







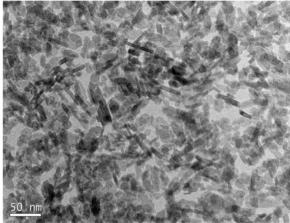


Figura 1. Microscopía electrónica de transmisión de las nanopartículas de sílice y alúmina.

A continuación, se prepararon diez formulaciones, presentadas en la Tabla 2, siguiendo un modelo de diagrama ternario (esmalte-sílice-alúmina), correspondiéndose el vértice del esmalte cerámico a un valor mínimo de 90% y un valor máximo de 100% y los vértices de las nanopartículas de sílice y alúmina corresponden al valor mínimo de 0% y el valor máximo de 10%.

Formulaciones	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Esmalte	100	90	90	95	95	90	93,3	91,6	91,6	96,7
Nanopartículas de sílice	0	10	0	5	0	5	3,3	6,7	1,65	1,6
Nanopartículas de alúmina	0	0	10	0	5	5	3,3	1,6	6,7	1,6

Tabla 2. Composiciones de esmalte cerámico con adición de nanopartículas de sílice y alúmina.

Una vez preparadas las formulaciones en forma de suspensiones cerámicas, se aplicaron sobre una base cerámica compactada. Las piezas en verde fueron retiradas de la línea de producción ya cubiertas con una capa de engobe. La aplicación del esmalte se realizó mediante un contenedor metálico de dos compartimentos, uno para la muestra estándar (sin nanomateriales, formulación 1) y otro para las demás formulaciones que contenían la adición de nanomateriales. Las piezas fueron llevadas a la etapa de cocción en un horno industrial de rodillos, siguiendo los patrones de cocción del tipo de producto. El ciclo de cocción empleado fue de 41 min donde el tiempo de permanencia fue de 5 min a una temperatura máxima de 1225 °C. Después de la cocción, las piezas fueron pulidas industrialmente, siguiendo el patrón de composición de abrasivos, velocidad y otras configuraciones del proceso de pulido del gres porcelánico esmaltado.



Posteriormente, se realizaron los siguientes pasos y análisis:

- a) Caracterización de las probetas después del proceso de pulido;
- **b)** Selección de las 3 mejores formulaciones, principalmente en relación con la porosidad y desempeño en las propiedades medidas: prueba de resistencia a las manchas, prueba de impregnación, conteo de porosidad mediante el software Image J y determinación de brillo;
- c) Con las 3 mejores formulaciones y la propia formulación estándar se realizaron las siguientes pruebas: expansión térmica, dilatometría óptica, difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- **d)** Selección de la mejor formulación, principalmente en relación con la resistencia a las manchas y otras características fisicoquímicas del esmalte.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fase 1:

En un primer análisis, todas las formulaciones preparadas fueron sometidas a la prueba de impregnación para que se resaltara su porosidad superficial. Las piezas cuya porosidad superficial se impregnó con colorante negro se analizaron mediante un microscopio óptico. En el software *Image J* se trabajaron las imágenes para el sistema binario, lo que permitió realizar un contaje de poros y calcular el porcentaje de área con porosidad (Figura 2 y Tabla 3). Con esta cantidad fue posible definir las formulaciones con los mejores resultados.

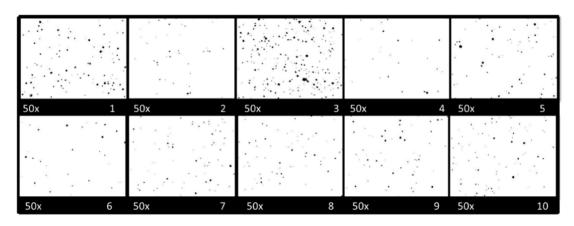


Figura 2. Análisis de porosidad superficial mediante el software Image J.

Formulaciones	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Área con porosidad (%)	1,44	0,26	2,27	0,19	0,57	0,32	0,44	0,44	0,59	0,57
Desviación estándar:	± 0,22	± 0,04	± 0,29	± 0,03	± 0,11	± 0,01	± 0,06	± 0,05	± 0,05	± 0,05

Tabla 3. Área relativa con porosidad de cada formulación estudiada.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se verificó que las tres formulaciones que presentaron mayores reducciones en la porosidad del esmalte, disminución de la impregnación y aumento del brillo fueron las formulaciones: 2, 4 y 7.



En todas estas formulaciones se destaca como aditivo a la composición las nanopartículas de sílice. Las formulaciones que sólo tienen añadidas nanopartículas de alúmina en sus composiciones, fórmulas 3 y 5, con respectivamente un 10% y un 5% de nanopartículas de alúmina añadida, respectivamente, son las peores en prácticamente todos los ensayos presentados hasta el momento.

Con vistas a entender la razón por la cual las nanopartículas de alúmina indujeron peores resultados en relación con la porosidad interna del esmalte, se realizó una prueba de densidad relativa al esmalte sinterizado. Las fórmulas utilizadas para la prueba fueron la fórmula 1 (estándar), fórmula 4 (5% nano sílice) y fórmula 5 (5% nano alúmina). En el análisis de la densidad relativa después de la cocción, Tabla 4, se observó un aumento de la densidad en la fórmula con la adición de nanopartículas de sílice, demostrando una disminución de la porosidad interna (mayor densidad relativa). Por otro lado, hubo una disminución en la densificación del material con nanopartículas de alúmina. La menor porosidad consequida por los esmaltes con la adición de nanopartículas de sílice (4,8% de porosidad superficial) demuestra que, de hecho, estas nanopartículas disminuyen la porosidad, permitiendo reducir la tendencia al manchado del producto final. Se sabe que las nanopartículas de sílice tienen un tamaño pequeño, elevada área y energía superficial, por lo que se genera más fácilmente una fase líquida o vitrificación durante el proceso de sinterización, factor que contribuye a la densificación del esmalte cerámico. Por lo tanto, la adición de nanopartículas de sílice promueve el flujo viscoso durante la sinterización, lo que contribuye a la densificación [9]. Esto explica por qué la contracción y la densidad aparente del esmalte después de la sinterización aumentan con la adición de nanopartículas de sílice.

Fórmulas	Descripción	Densidad relativa después de la cocción a 1210 °C				
1	STD	93,97%				
4	5% nanopartículas de sílice	95,19%				
5	5% nanopartículas de alúmina	93,06%				

Tabla 4. Resultados de la densidad relativa después de la cocción de lo esmaltes 1, 4 y 5.

Fase 2:

Para optimizar el trabajo en una segunda fase se seleccionaron las 3 mejores formulaciones en relación con la disminución de la porosidad del esmalte, disminución de la impregnación de suciedades y aumento del brillo. Las formulaciones elegidas que pasaron a la siguiente etapa de análisis comparativos con relación a la formulación estándar fueron las formulaciones: 2 (10% nano sílice), 4 (5% nano sílice) y 7 (3,33% nano sílice / 3,33% nano alúmina).

La Figura 3 presenta las curvas dilatométricas de los esmaltes, en las formulaciones elegidas y analizadas comparativamente en relación con la formulación estándar (1), indicando el coeficiente de expansión térmica (alfa) y las temperaturas de trabajo para el punto de reblandecimiento (T_r) , de transición vítrea (T_g) y de acoplamiento (T_a) en cada formulación.

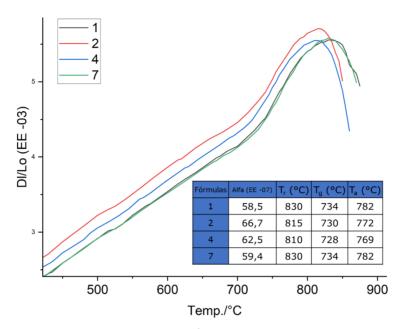


Figura 3. Resultados de las curvas dilatométricas de las formulaciones seleccionadas en la fase 2.

Al examinar la Figura 3 se puede comprobar que la temperatura de transición vítrea (Tg) disminuye en las formulaciones con la adición de nanopartículas de sílice. Esto está en línea con lo esperado para el comportamiento de los vidrios con mayor contenido de sílice en sus formulaciones. En cuanto al punto de reblandecimiento (Tr), también hubo una reducción en las formulaciones con la adición de nanopartículas de sílice. Las mayores diferencias de temperatura se observan en el punto de acoplamiento (Ta), en la fórmula 2 (10% nano sílice) y fórmula 4 (5% nano sílice). Este hecho demuestra que estos materiales adquieren la forma "sólida" a temperaturas más bajas, y este fenómeno origina más facilidad para el empaquetamiento de las partículas del esmalte que en consecuencia genera una mayor densificación.

Analizando los resultados del coeficiente de expansión térmica (CTE) se comprueba que, con la adición de nanopartículas de sílice, se produce un aumento del coeficiente de dilatación. Los resultados de las formulaciones 4 (62,5. 10^{-7} °C⁻¹) y 7 (59,4. 10^{-7} °C⁻¹) están dentro del rango de trabajo donde se busca un coeficiente de expansión del esmalte más pequeño que aquel del sustrato (66. 10^{-7} °C⁻¹), porque esta característica traerá un efecto de compresión que aumente la resistencia al agrietamiento del producto final [10]. En este sentido, la formulación 2 (66,7. 10^{-7} °C⁻¹) tiene un indicio de presentar una curvatura cóncava y agrietamiento en el producto final, mostrando que existe un límite para la adición de nanopartículas de sílice para que no se produzcan cambios en las demás características del producto final.

Otros datos importantes pueden observarse en la dilatometría óptica por medio de la prueba de temperatura de media esfera (Figura 4). Desde el punto de vista de la tensión superficial y su correlación con las características del esmalte, se puede decir que la formulación 4 presenta una mejor mojabilidad, lo que permite trabajar a temperaturas de cocción más bajas. Cabe destacar que la baja retracción obtenida principalmente a temperaturas más altas, empeora la densificación del esmalte, lo que puede explicar el aumento de porosidad obtenido en fórmulas con nanopartículas de alúmina. Considerando la temperatura de trabajo a 1220 °C, se puede decir que el esmalte que mejor densifica por sinterización es el esmalte 4, como se evidencia en los resultados presentados en la Figura 4.



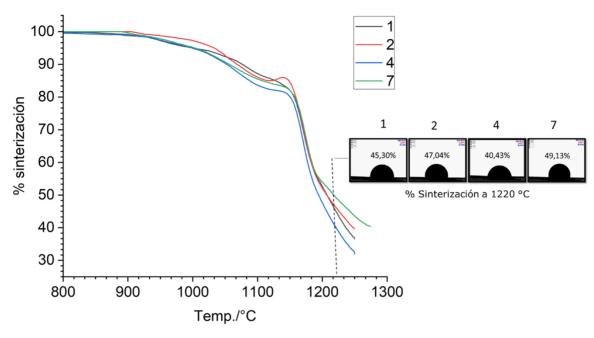


Figura 4. Curva de sinterización en función de la temperatura de las formulaciones seleccionadas en la fase 2.

De acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos de microscopía óptica y el ensayo de dilatometría, fue posible calcular la viscosidad de los esmaltes en cocción, haciendo uso de las ecuaciones VFT. Estos resultados se presentan en la Figura 5.

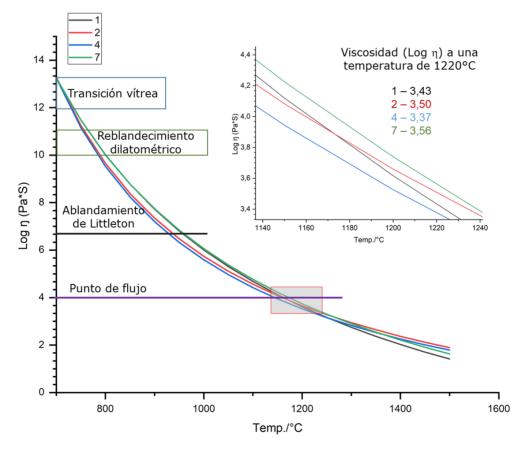


Figura 5. Viscosidad de los esmaltes estudiados en la fase 2 utilizando la fórmula de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT).



En la Figura 5 se observa el comportamiento de la temperatura de flujo y del ablandamiento de Littleton con la adición de nanomateriales. Ambas temperaturas disminuyen con la adición de nanopartículas de sílice. En el caso de la temperatura de flujo hay una diferencia entre la fórmula estándar (1) y las de nanopartículas de sílice (2 y 4). Esta medida es importante porque se puede considerar la temperatura de flujo como la temperatura óptima de tratamiento térmico de cocción en el horno, es decir, la temperatura en que el esmalte alcanza la viscosidad más baja y así comienza a sellar toda la superficie del soporte cerámico. Antes de este punto, todos los gases producidos por las reacciones en el soporte cerámico y en el esmalte deben haber sido eliminados por la porosidad, durante el calentamiento del horno [11]. El ablandamiento de Littleton ocurre a una viscosidad intermedia entre el punto de flujo y el ablandamiento dilatométrico. Este punto coincide con la temperatura de maduración del esmalte, ya que, al aumentar la temperatura, el esmalte inicia su deformación viscosa producida por efecto de la gravedad, es decir, el vidriado se deforma por acción de su propio peso [12,13]. En este caso hubo una disminución en la temperatura de reblandecimiento de Littleton al añadir nanopartículas de sílice a la formulación. La variación de temperatura entre la formulación estándar y la de nanopartículas de sílice al 5 % y al 10 % es de 29 °C y 20 °C, respectivamente. Por otro lado, en la temperatura de trabajo de 1220 °C se pude notar una menor viscosidad en la formulación 4 (Log $\eta = 3.37$). La literatura cita como intervalo ideal de trabajo para un esmalte, que el log η se sitúe entre 2,5 y 4,3, y como valor medio óptimo log n=3,38 [14]. Valores superiores a 4,3 no favorecen la salida de burbujas de gases de la capa de esmalte, ya que se dificulta su movilidad y valores inferiores a 2,5 permiten la formación de nuevas burbujas, debido al exceso de fluidez del esmalte [15].

Los resultados de los difractogramas de rayos X de las formulaciones, presentados en la Figura 6, demuestran un aumento cuantitativo de sílice en forma de cristobalita y cuarzo en las formulaciones, comparadas con la formulación estándar. Este aumento pude ser fácilmente entendido y correlacionado con la adición de las nanopartículas de SiO_2 en las formulaciones. Para realizar la identificación de los picos se utilizaron las tarjetas 01-070-2517 (Cuarzo) y 00-027-0605 (Cristobalita).

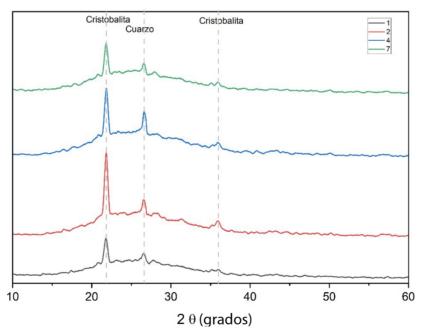


Figura 6. Resultados de difracción de rayos X de las formulaciones estudiadas en la fase 2.



La Figura 6 muestra que, a medida que se aumentó el contenido de nanopartículas de sílice, la intensidad máxima de la fase cristobalita aumentó significativamente, lo que indica que las nanopartículas amorfas de sílice cristalizaron formando cristobalita durante la cocción [9]. La presencia de cuarzo es fundamental, ya que es uno de los componentes encargados de controlar la expansión térmica y de ajustar la viscosidad de la fase líquida formada durante la sinterización, además de facilitar el secado y la liberación de gases [16]. Por lo tanto, el aumento de la cuantidad de fases de cristobalita y cuarzo contribuyó a la disminución de la porosidad del esmalte tratado térmicamente.

Además de la proporción de área con porosidad, el manchado de las baldosas cerámicas depende en gran medida del diámetro promedio de los poros abiertos presentes en la superficie del producto. El tamaño crítico para el diámetro de poro está entre 5 y 20 µm. En el caso de poros con un diámetro inferior a 5 µm, el colorante tiene dificultades para ocuparlos; para diámetros superiores a 20 µm, las manchas se eliminan fácilmente [17]. Por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB) fue posible medir el diámetro de poro de las formulaciones. En la Figura 7, se analizan el porcentaje y el diámetro promedio de los poros superficiales. Con la adición de nanopartículas de sílice, la proporción de poros >20 µm y entre 5 µm y 20 µm disminuyó gradualmente. Por otro lado, la proporción de poros <5 µm aumentó gradualmente. Esto demuestra que los diámetros de poro considerados de tamaño crítico disminuyeron con los materiales con adición de nanopartículas de sílice, contribuyendo a la resistencia a las manchas del esmalte. En la formulación 7 se observa un incremento en el porcentaje de poros de diámetro crítico, relacionándose este factor con las nanopartículas de alúmina en su composición.

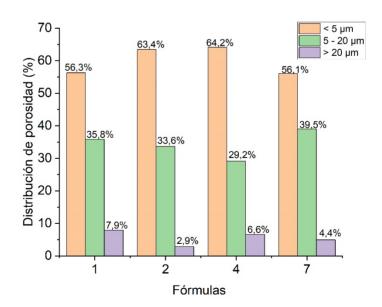


Figura 7. Porcentaje y diámetro medio de poros en la superficie de los esmaltes de la fase 2.



4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos del estudio realizado permiten concluir que:

- La adición de nanopartículas de sílice influye en la sinterización y densificación del esmalte cerámico. Al añadir nanopartículas de sílice al esmalte, la porosidad aparente y el tamaño de los poros disminuyeron gradualmente a medida que aumentaba el contenido de nanopartículas de sílice y la densidad aparente. Esto demuestra que la adición del nanomaterial, que tiene una alta energía superficial, promueve el flujo viscoso y la contracción del volumen durante la sinterización. Además, a medida que las nanopartículas se agrupan, rellenan los vacíos entre las partículas componentes del esmalte cerámico.
- Las nanopartículas amorfas de sílice cristalizaron y se convirtieron en cristales de cristobalita durante la cocción, aumentando en cantidad a medida que aumentaba el contenido de nanopartículas de sílice. Esta cristalización reduce la viscosidad del vidrio de cuarzo a altas temperaturas, mejorando así la estabilidad a estas temperaturas.
- Los valores experimentales de viscosidad para elevadas temperaturas para las formulaciones se ajustan bien con la ecuación VFT de viscosidad versus temperatura. Así, fue posible se determinar las temperaturas de importantes viscosidades características, difíciles de medirse en el laboratorio. En este estudio se verificó que el punto de flujo y las temperaturas de reblandecimiento Littleton disminuyeron con la adición de nanopartículas de sílice, lo que contribuye a un mejor flujo viscoso a temperaturas más bajas.
- Como complemento al trabajo se realizó una prueba a escala industrial. Los ensayos normalizados realizados en fase industrial sobre el gres porcelánico pulido con la adición de un 5% de nanopartículas de sílice en el esmalte muestran que el esmalte cumple y mejora los requisitos para estos revestimientos cerámicos, según ensayos de resistencia al agrietamiento, manchas y resistencia a los ácidos. Los resultados de estas pruebas demuestran que el esmalte con la adición de un 5% de nanopartículas de sílice presenta un rendimiento superior al esmalte comercial utilizado como referencia.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] CAVALCANTE, P. M. T., DONDI, M., ERCOLANI, G., GUARINI, G., MELANDRI, C., RAIMONDO, M., AMENDRA, E. The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware. Ceramics International, 2004, 30, 953-963
- [2] PASCHOAL, J. O. A.; MENEGAZZO, A. P. M.; LEMOS, F. L. N.; GOUVÊA, D.; NÓBREGA, R. S. N. Study of porcelain tile stain resistance. En: Proceedings of QUALICER 2000, Cámara de Castellón, p. 213-215, 2000
- [3] MENEGAZZO, A. P. M.; PASCHOAL, J. O. A.; ANDRADE, A. M.; GOUVÊA, D.; C. CARVALHO, J. Evaluation of the technical properties of porcelain tile and granite. En: Proceedings of QUALICER 2002, Cámara de Castellón, p. 211-230, 2002.
- [4] ARANTES, F. J. S. et al. O manchamento e a porosidade fechada de grês porcelanato. Cerâmica Industrial, São Paulo, v. 6, n. 3, p. 18-25, 2001.
- [5] ESCARDINO, A.; AMORÓS, J. L.; ORTS, M. J.; GOZALBO, A.; MESTRE, S.; APARISI, J.; FERRANDO, F.; SÁNCHEZ, L. Porosidad superficial de vidriados pulidos: Influencia de algunas variables. Qualicer 2002. Castellón, España, p. 313–328.
- [6] J. MONTERDE, J.V. CARCELLER, M.C. BORDES, J. GARCÍA-TEN, A. MUNOZ, E. ZUMAQUERO. Propiedades Técnicas y Microestructurales de Esmaltes Mate para Gres Porcelánico. Qualicer 2002. Castellón, España, p. 313–328.
- [7] ZHANG, Q. XU, L. S. GUO, X. Improvement of mechanical properties, microscopic structures, and antibacterial activity by Ag/ZnO nanocomposite powder for glaze-decorated ceramic. J Adv Ceram 6, 269–278, 2017.
- [8] SAFIUDDIN, M. GONZALEZ, M. CAO, J. TIGHE, S. L. State-of-the-art report on use of nano-materials in concrete. International Journal of Pavement Engineering, v. 15, n. 10, p. 940-949, 2014.
- [9] XINGANG, W. et al. Microstructure and properties evolution of silicon-based ceramic cores fabricated by 3D printing with stair-stepping effect Journal of the European Ceramic Society, Volume 41, Issue 8, 2021.
- [10] R. SILVEIRA, A. ZACARON, E. PEZENTE, A. OLIVEIRA, S. ARCARO, O. R. K. MONTEDO, A. DE NONI JR, E. ANGIOLETTO. Esmalte de baixa temperatura à base de óxido de estrôncio para cerâmica vermelha. Cerâmica Industrial, v. 26, n. 1, p. 1-11, 2021.
- [11] PRACIDELLI, S. Estudo dos esmaltes cerâmicos e engobes. Cerâmica Industrial, v. 13, n. 1/2, p. 8-20, 2008.
- [12] SCHOLZE, H. Glass: Nature, Structure and Properties. 1st Edition. New York: Springer-Verlag, 1991. p. 463
- [13] COUCEIRO, J. M. Conformação Automática De Formas Complexas Em Vidro De Mesa. 2010. 327 p. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Departamento em Engenharia de Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.
- [14] CORN I, C. Monocottura rapida per rivestimento. Tesi di licenza dal corso di perfezionamento in Tecnologia Ceramiche Speciale dell'Instituto Statale d'Arte per la Ceramica di Faenza, 1987/88.
- [15] DONEDA, C. Efeito de aditivos endurecedores em fritas cerâmicas de monoqueima rápida: Relação entre viscosidade, microestrutura e resistência à abrasão. Florianópolis, 1993. Dissertação (Mestrado em Eng. Mecânica) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [16] MORAES, M. L. V. N. Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico. Tese de Doutorado Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2007.
- [17] ALVES, H.J.; MINUSSI, F.B.; MELCHIADES, F.G; BOSCHI, A.O. Porosidade susceptível ao manchamento em porcelanato polido. Cerâmica Industrial, v. 14, n. 1, p. 21 26, 2009.