

Caracterização das Principais Argilas Utilizadas em Engobes para Revestimentos Cerâmicos

**Douglas F. Gales^a, Carlos Lepri Neto^a,
Fábio G. Melchiadès^b, Anselmo Ortega Bosch^{a*}**

^a*Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa,
Laboratório de Revestimentos Cerâmicos - LaRC,
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar,
Rod. Washington Luiz, Km 235, 13565-905 São Carlos - SP*

^b*Delta Ind. Cerâmica Ltda.
Rod. Rio Claro-Piracicaba, Km 7, 13500-000 Rio Claro - SP*

**e-mail: daob@power.ufscar.br*

Resumo: O presente trabalho visa identificar as características físico-químicas e comportamentais das principais argilas presentes nos engobes utilizados pela indústria brasileira de revestimentos cerâmicos e dessa forma fornecer informações capazes de orientar a formulação de engobes. Dentre as diversas matérias-primas que fazem parte da formulação dos engobes, as argilas se destacam em virtude de sua influência sobre as propriedades reológicas da suspensão, aderência do engobe ao corpo cerâmico antes da queima, cor de queima do produto final, dentre outras importantes propriedades. Para a realização do trabalho foram selecionadas oito argilas de consumo expressivo nos coloríficos que fornecem engobes às indústrias de revestimentos cerâmicos no Brasil. As argilas foram caracterizadas quanto à composição química e mineralógica, distribuição de tamanhos de partículas, comportamento reológico e cor de queima. Com base nos resultados obtidos, foi possível agrupar as argilas em classes distintas e sugerir condições adequadas para sua utilização nas formulações de engobes.

Palavras-chave: *argilas, engobes, caracterização físico-química, reologia*

1. Engobes para Revestimentos Cerâmicos

Atualmente a imensa maioria dos revestimentos cerâmicos fabricados no Brasil é constituída por produtos esmaltados produzidos por monoqueima. Nesta tipologia de produtos é fundamental a utilização de uma camada de engobe¹⁻³ intermediária entre o suporte cerâmico e a camada de esmalte. A utilização dos engobes nesta tipologia de produtos visa:

- ocultar a cor do suporte cerâmico: como em muitos casos os esmaltes utilizados são transparentes, a presença de uma camada branca e opaca de engobe permite que a decoração aplicada sobre a superfície não seja influenciada pela cor do suporte cerâmico;
- impedir reações indesejáveis entre o suporte e o esmalte cerâmico: a camada de engobe atua como uma barreira entre o suporte e o esmalte, impedindo a deteriorização da superfície esmaltada provocada por eliminações gasosas provenientes do suporte durante a queima;
- eliminar defeitos superficiais do suporte: a aplicação do engobe na forma de uma camada fina e contínua contribui para amenizar as prováveis imperfeições da superfície da peça prensada e aumenta a regularidade da superfície a ser esmaltada;
- contribuir para o ajuste do acordo esmalte-suporte⁴: deficiências no acordo dilatométrico entre a massa e o esmalte podem gerar curvaturas e defeitos como o gretamento⁵ e o lascamento. O engobe, intermediário entre o suporte e o esmalte, pode corrigir problemas de curvaturas⁶ e contribuir para a criação de uma interface isenta de tensões; e
- suavizar o fenômeno mancha d'água: esse fenômeno já foi discutido em uma série de trabalhos⁷⁻⁹ e muito embora não deva ser classificado como uma patologia do produto, ainda é alvo de discussões e em alguns casos de reclamações de consumidores.

Neste sentido, a formulação do engobe pode ser ajustada para que o escurecimento da face esmaltada do produto – ocorrido em função do contato do suporte com água – seja atenuado e sua visualização dificultada.

Para que os engobes possam desempenhar as funções listadas acima com sucesso, é fundamental que as matérias-primas sejam selecionadas com critério e que as mesmas sejam introduzidas em proporções adequadas para o produto e o processo de fabricação em questão. Neste sentido, geralmente busca-se uma formulação¹⁰ que apresente plasticidade, fusibilidade e opacidade corretamente ajustadas para o produto a ser fabricado em suas condições de fabricação.

As matérias-primas geralmente utilizadas nos engobes incluem:

- os materiais plásticos: representados pelas argilas, caulins e bentonitas;
- os materiais fundentes: sendo as fritas cerâmicas os fundentes primários e os feldspatos juntamente com o talco ou carbonatos e silicatos de cálcio e magnésio que atuam como fundentes secundários; e
- os opacificantes: representados primordialmente pelo silicato de zircônio¹¹ e pelas fritas brancas.

Além destas matérias-primas citadas, o quartzo também é utilizado em proporções e granulometrias diversas, geralmente para ajuste de fusibilidade e dilatação térmica do engobe.

2. As Argilas e os Engobes

Conforme mencionado anteriormente, as argilas¹² são utilizadas nos engobes para ajustar sua plasticidade. Dentre outros aspectos relevantes, o ajuste da plasticidade tem por objetivos:

- conferir estabilidade à suspensão de engobe e dificultar a sedimentação das partículas: a sedimentação excessiva gera dificuldades na aplicação. No caso específico da aplicação por campana, a sedimentação ocorre sobre o prato do equipamento e tende a gerar defeitos denominados “riscos de campana” no produto acabado;
- contribuir para a obtenção de propriedades reológicas¹³ adequadas à suspensão: a viscosidade e suas variações produzidas pela taxa de cisalhamento ao longo da aplicação garantem a obtenção de uma camada uniforme e isenta de defeitos na superfície da peça. Suspensões que apresentam baixa viscosidade são mais susceptíveis a produzir oscilações do véu na campana e aquelas extremamente viscosas ou pseudoplásticas favorecem o surgimento de “bolhas de campana” e interrupções no véu durante a aplicação; e
- conferir resistência mecânica à camada de engobe e adesão¹⁴ à superfície da peça antes da queima: tais características garantem a integridade da camada de engobe recém aplicada sobre o suporte cerâmico, impedindo o destacamento da camada nas bordas das peças provocado por choques entre as mesmas ou com os guias das linhas de esmaltação, além de dificultar o aparecimento de trincas nesta camada causadas por solicitações mecânicas diversas.

Além de seus efeitos decisivos sobre a plasticidade dos engobes, as argilas ainda exercem influência sobre a cor de queima do engobe, sobre sua fusibilidade e opacidade.

Em virtude da cor de queima branca necessária aos engobes, geralmente são utilizadas nas formulações argilas brancas plásticas do tipo “ball clay”¹². Tais argilas são tipicamente cauliniticas e diferem entre si em função da natureza e da proporção dos minerais acessórios que ocorrem juntamente com a caulinita. Além disso, a plasticidade é influenciada de maneira marcante pelas características físicas das partículas: tamanho, distribuição de tamanhos e formato.

3. Caracterização de Argilas Industriais

Para a realização do estudo foram selecionadas oito argilas comumente empregadas em engobes utilizados na fabricação de

revestimentos cerâmicos. As amostras das argilas foram obtidas a partir dos coloríficos fornecedores de engobe às indústrias de revestimentos cerâmicos.

Inicialmente, as argilas foram caracterizadas quanto à composição químico-mineralógica. A Tabela 1 indica os resultados da análise química realizada por fluorescência de raios X. Na Figura 1 encontram-se os difratogramas das argilas, onde estão identificados qualitativamente os minerais presentes em cada uma das argilas estudadas. Os difratogramas foram realizados de 3 a 75° (escala 2 θ) com velocidade de 2°/min, utilizando-se o método do pó.

Visando combinar os resultados das duas análises e potencializar sua interpretação, estimou-se quantitativamente a proporção entre os minerais presentes em cada uma das argilas através do uso da análise racional (Tabela 2).

De um modo geral, é possível observar que todas as argilas são predominantemente cauliniticas, diferindo entre si em função da natureza e da proporção dos minerais acessórios que ocorrem juntamente com a caulinita. Um outro aspecto importante a ser observado diz respeito ao grau de ordenação do argilomineral, pois algumas argilas são constituídas por caulinita bem cristalizada e outras por caulinita mal cristalizada. Tais diferenças são capazes de refletir sobre o comportamento das argilas, como será demonstrado adiante.

A argila Primavera é constituída por caulinita bem cristalizada em proporção relativamente elevada – cerca de 70% - e apresenta baixos teores de óxidos cromóforos ($Fe_2O_3 + TiO_2$). Além da caulinita, é possível destacar a presença de quartzo e mica muscovita.

Do ponto de vista químico-mineralógico, a argila ASMP-200 é bastante parecida com a argila Primavera. Trata-se também de uma argila caulinitica com baixos teores de Fe_2O_3 e TiO_2 que possui quartzo e mica muscovita como minerais acessórios. A principal diferença está no conteúdo de quartzo, que se apresenta em uma proporção significativamente mais baixa que na argila Primavera.

Por sua vez, a argila LF-3 também apresenta bastante similaridade com a argila ASMP-200. Também se trata de uma argila de elevado conteúdo de caulinita bem cristalizada. Como diferenças, cabe destacar a presença de gibsita – $Al(OH)_3$ – ainda que em pequena

Tabela 1. Análise química das argilas caracterizadas.

Óxidos Argilas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	PF
Primavera	56,43	30,70	0,55	0,14	< 0,01	0,19	0,18	0,15	0,87	0,07	10,69
ASMP-200	48,51	36,55	0,44	0,15	< 0,01	0,22	0,21	0,14	0,51	0,11	13,12
LF-3	47,15	36,53	0,72	0,75	< 0,01	0,06	0,17	0,06	0,89	0,07	13,55
Tinkar	66,79	21,83	0,94	0,52	< 0,01	0,28	0,25	< 0,01	0,63	< 0,01	8,73
TA	60,40	25,48	0,93	1,37	< 0,01	0,11	0,41	0,44	2,49	0,08	8,21
L2	51,77	31,59	1,15	1,59	< 0,01	0,05	0,19	0,05	0,77	0,07	12,72
Argimag	43,02	38,10	1,22	1,60	< 0,01	0,04	0,20	0,05	0,86	0,05	14,82
JP-2	42,20	37,98	1,19	1,55	< 0,01	0,11	0,20	0,04	0,81	0,04	15,83

Tabela 2. Análise racional das argilas caracterizadas.

Minerais Argilas	Caulinita (%)	Quartzo (%)	Mica Muscovita (%)	Gibsita (%)	Montmorilonita (%)	Outros (%)
Primavera	70,7	20,3	7,3	-	-	1,7
ASMP-200	88,3	5,5	4,3	-	-	1,9
LF-3	81,0	6,1	7,5	2,5	-	2,9
Tinkar	55,3	41,1	-	-	-	3,6
TA	44,0	30,4	21,1	-	-	4,5
L2	57,5	22,1	6,5	9,8	X	4,1
Argimag	75,2	4,8	7,3	8,6	X	4,1
JP-2	60,9	10,8	6,8	17,3	X	4,2

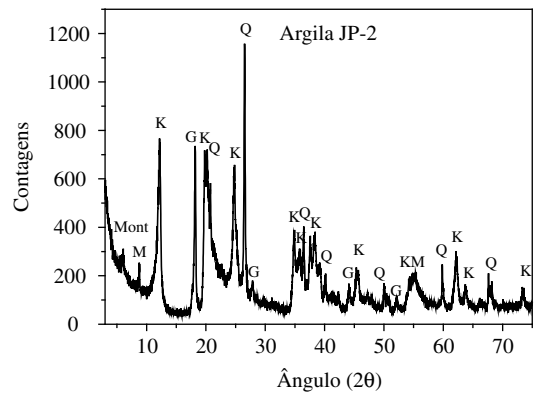
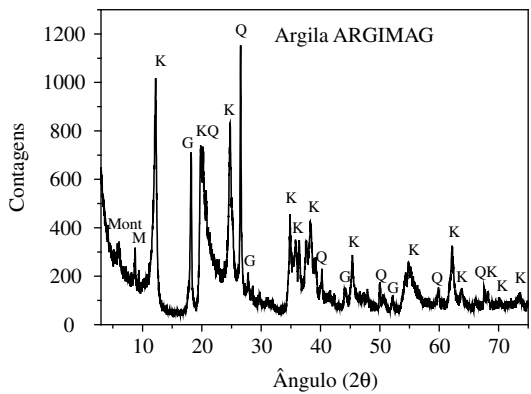
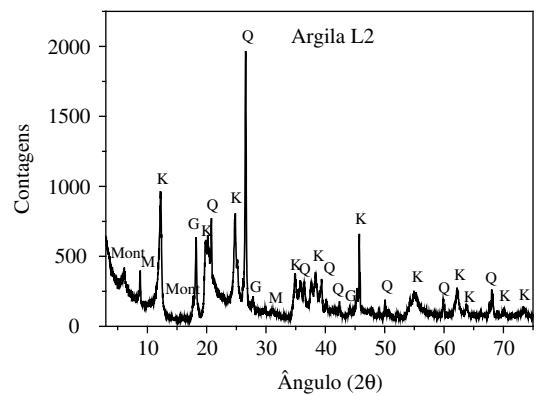
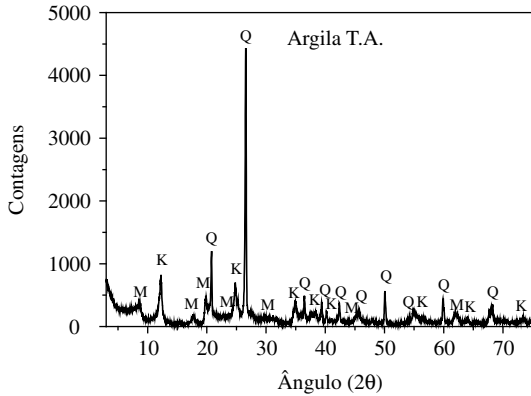
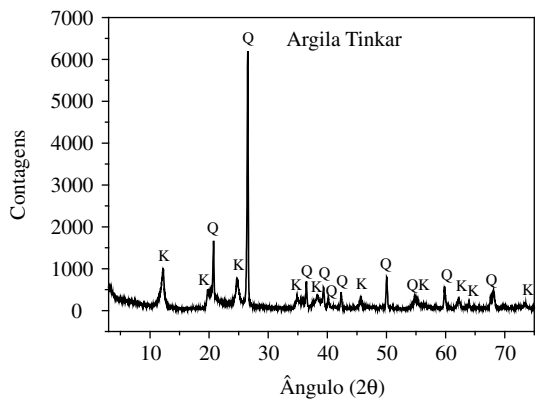
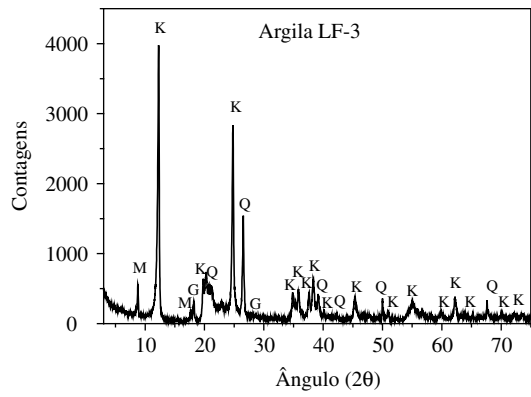
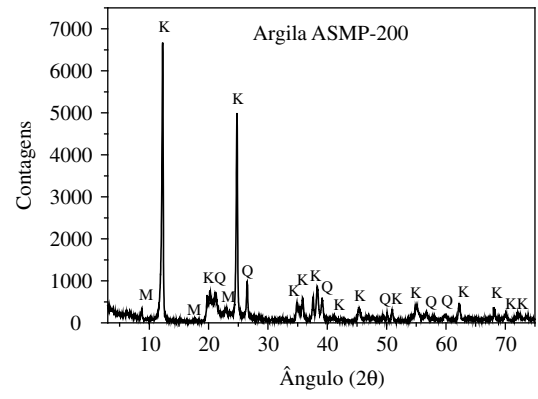
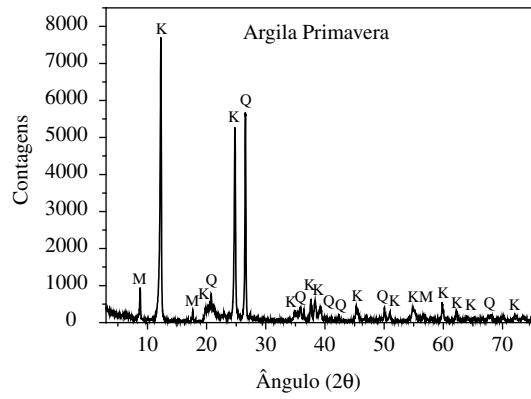


Figura 1. Difratoigramas de raios X das argilas empregadas no estudo.
 K: Caulinita; Q: Quartzo; M: Mica muscovita; G: Gibsita; Mont: montmorilonita.

proporção, bem como a presença de elementos cromóforos em participação ligeiramente mais elevada.

A argila Tinkar é uma argila Argentina de propriedades bastante referenciadas para utilização em engobes e esmaltes. Através da caracterização químico-mineralógica, nota-se que se trata de uma argila caulínica que apresenta elevada presença de quartzo em sua constituição – cerca de 40%. A mica muscovita não é identificada pela difração de raios X, embora exista um determinado teor de K_2O na análise química. O teor de $Fe_2O_3 + TiO_2$ se aproxima de 1,5%.

A argila T.A. também apresenta baixo conteúdo de caulinita bem cristalizada. Esta argila inglesa apresentou em sua caracterização o mais elevado conteúdo de mica muscovita das argilas estudadas, além de quartzo em proporção apreciável. A exemplo da argila Tinkar, o conteúdo de óxidos de ferro não é baixo – maior que 2,0%.

As últimas três argilas caracterizadas – L2, Argimag e JP2 – apresentam consideráveis semelhanças entre si. Ao contrário das demais, observa-se que a caulinita está presente em uma forma de baixa cristalinidade, o que pode ser evidenciado pelos difratogramas de raios X. Além da caulinita, encontra-se a presença de outro argilomineral: a montmorilonita. A presença de caulinita de baixa cristalinidade juntamente com montmorilonita confere a essas argilas elevada plasticidade. Além desses argilominerais, nas três argilas citadas é possível notar a presença de quartzo, mica muscovita e gibsita em proporções distintas. As somas dos teores dos óxidos de ferro e titânio são as mais elevadas das argilas caracterizadas, chegando a se aproximar dos 3,0%, o que indica que apesar da elevada plasticidade, tais argilas não apresentam cor de queima muito clara.

Na Figura 2 são apresentadas as curvas de distribuição de tamanhos de partículas das oito argilas caracterizadas. Para facilitar a interpretação dos resultados, na Tabela 3 são destacados o diâmetro médio e a fração inferior a 1 μm de cada uma das argilas. A fração inferior a 1 μm corresponde à fração coloidal das matérias-primas e geralmente estabelece alta correlação com a plasticidade. As curvas de distribuição de tamanhos de partículas foram realizadas pelo método de sedimentação, via *Sedigraph*, no intervalo de 100 a 0,2 μm .

A análise dos resultados obtidos demonstra que as argilas Primavera, ASMP-200 e LF-3 possuem as distribuições de tamanhos de partículas mais grosseiras e conseqüentemente o menor conteúdo de fração inferior a 1 μm . Muito embora tais argilas apresentem os conteúdos mais elevados de caulinita das argilas estudadas, suas partículas constituintes são em média mais grosseiras que as demais. O baixo conteúdo de óxidos cromóforos dessas argilas indica que as mesmas sofreram pouco transporte em sua formação, o que geralmente está associado com a presença de partículas mais grosseiras e uma menor plasticidade.

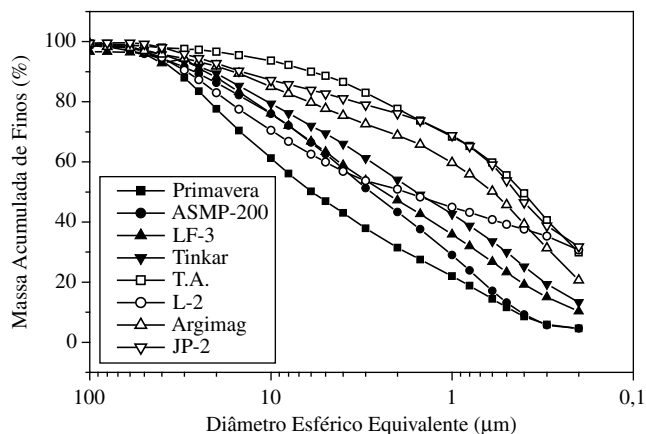


Figura 2. Curvas de distribuição de tamanhos de partículas das argilas caracterizadas.

As argilas importadas Tinkar e T.A. apresentam características bastante peculiares. Muito embora o conteúdo de caulinita seja baixo e a contaminação por quartzo e mica muscovita elevada, as distribuições de tamanhos de partículas demonstram a presença de elevada proporção de partículas finas em sua constituição. Este fator é responsável pela alta plasticidade destas argilas, pois além da fração argilosa ser constituída por caulinita bastante fina, os minerais acessórios – quartzo e mica muscovita – também ocorrem com granulometria fina.

Por fim, a análise da granulometria das argilas L-2, Argimag e JP-2 também indica semelhança entre as mesmas. Tais argilas são extremamente finas e apresentam elevada participação de partículas com tamanho inferior a 1 μm . Estes resultados são explicados pela presença da caulinita de baixa cristalinidade – geralmente mais imperfeita e fina – e pela presença de diversos minerais acessórios na composição juntamente com elevados teores de Fe_2O_3 e TiO_2 , o que indica que essas argilas sedimentares sofreram elevado transporte em seu processo de formação.

Para confirmar os resultados obtidos com a caracterização químico-mineralógica e com a distribuição de tamanhos de partículas, foi determinado o tempo de secagem de suspensões das argilas caracterizadas. Esta propriedade está intimamente correlacionada com a plasticidade das argilas e ainda se trata de um parâmetro importante durante o processo de aplicação dos engobes na fabricação de revestimentos cerâmicos. O ensaio foi realizado após a preparação das suspensões das argilas, que foram moidas em moinhos de bolas com cerca de 60% de água até a obtenção de resíduo inferior a 5,0% em peneira ABNT #325 (abertura de 44 μm). Após a obtenção das suspensões, as mesmas foram aplicadas em uma peça cerâmica queimada através da aplicação via binil, com abertura de 0,4 mm. O tempo de secagem foi determinado por observação, verificando-se o tempo decorrido entre a aplicação do binil e a perda do brilho superficial na camada aplicada.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos com a determinação do tempo de secagem das suspensões argilosas. É possível observar uma relação direta entre o tempo de secagem e a fração inferior a 1 μm das argilas. As argilas constituídas por partículas mais finas e

Tabela 3. Características da distribuição de tamanhos de partículas das argilas.

Argilas	Diâmetro médio (μm)	Fração < 1 μm (%)
Primavera	5,90	22,0
ASMP-200	2,80	29,7
LF-3	2,38	36,0
Tinkar	1,54	44,2
TA	0,40	68,7
L2	1,90	45,6
Argimag	0,60	59,4
JP-2	0,45	69,5

Tabela 4. Determinação do tempo de secagem das suspensões das argilas.

Argilas	Tempo de secagem (s)	Fração < 1 μm (%)
Primavera	28,4	22,0
ASMP-200	23,5	29,7
LF-3	30,5	36,0
Tinkar	34,4	44,2
TA	35,0	68,7
L2	40,3	45,6
Argimag	55,0	59,4
JP-2	49,5	69,5

com maiores participações de partículas na fração inferior a 1 µm apresentam tempo de secagem superior. Neste sentido, novamente as argilas L-2, Argimag e JP-2 apresentam o comportamento típico das argilas mais plásticas dentre aquelas caracterizadas neste estudo.

O comportamento reológico das suspensões argilosas também foi avaliado, dada a importância das propriedades reológicas para a etapa de aplicação dos engobes na fabricação de revestimentos cerâmicos. A Figura 3 apresenta as curvas de defloculação, bem como a determinação do conteúdo crítico de sólidos – máxima concentração de sólidos capaz de obter suspensão defloculada com viscosidade de 1000 cP. Na Tabela 5 encontram-se expressos os parâmetros reológicos avaliados para cada uma das argilas, com base nos dados levantados a partir da Figura 3.

Com relação ao consumo de defloculante é possível verificar que praticamente todas as argilas apresentam consumo similar, com

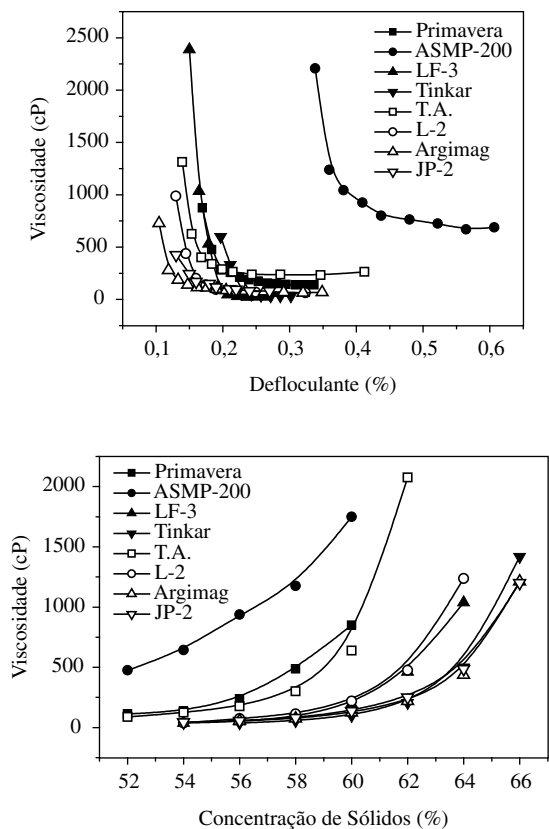


Figura 3. Comportamento reológico das suspensões das argilas. Determinação do consumo de defloculante e do conteúdo crítico de sólidos.

Tabela 5. Características destacadas do comportamento reológico das suspensões das argilas.

Argilas	Consumo de defloculante (%)	Conteúdo crítico de sólidos (%)	pH
Primavera	0,31	60	9,24
ASMP-200	0,56	58	9,65
LF-3	0,25	64	4,56
Tinkar	0,28	65	4,25
TA	0,24	61	4,87
L2	0,24	64	4,75
Argimag	0,18	66	4,48
JP-2	0,24	66	5,15

exceção da argila ASMP-200, cuja curva de defloculação encontra-se bastante deslocada em relação às demais, indicando um consumo de defloculante consideravelmente superior. Com relação ao conteúdo crítico de sólidos, as argilas ASMP-200, Primavera e T.A. apresentam os valores mais baixos. Esse resultado indica que tais argilas necessitam de uma quantidade maior de água para atingir uma determinada viscosidade especificada.

A compreensão dos resultados obtidos com a caracterização do comportamento reológico das argilas está relacionada com uma série de fatores associados com a natureza química, mineralógica e física das argilas. Além da composição químico-mineralógica e da distribuição de tamanhos de partículas, determinadas anteriormente, o comportamento reológico é afetado pela presença de sais solúveis e de matéria orgânica, pelo pH das suspensões, pela capacidade de troca de cátions, pelo formato e pela morfologia das partículas constituintes, dentre outros fatores igualmente relevantes.

No caso específico das argilas estudadas, onde não foram determinados todos os fatores capazes de influenciar o comportamento reológico, é possível observar através da Tabela 5 que o pH de duas das argilas estudadas é consideravelmente diferente das demais e pode ser uma característica relevante para influenciar o comportamento das mesmas. As argilas Primavera e ASMP-200 apresentam pH alcalino e são duas das argilas que apresentam consumo de defloculante mais elevados, assim como seus conteúdos críticos de sólidos encontram-se dentre os mais baixos das argilas estudadas.

Para concluir a caracterização das argilas, avaliou-se a influência da presença das mesmas sobre a cor de queima de uma composição típica de engobe para revestimentos cerâmicos. Utilizou-se uma composição industrial de elevado conteúdo de argila – 18% – com o objetivo de evidenciar os efeitos de cada uma das argilas sobre a cor do produto final. O restante da composição foi mantida constante, alterando-se apenas a argila utilizada na fórmula.

Os engobes foram moídos até a obtenção de resíduo de 5% em peneira ABNT #325 (abertura de 45 µm) e posteriormente aplicados por aerografia sobre peças industriais com controle de camada em 300 g de engobe seco/m². A seguir as peças receberam a aplicação de esmalte com camada controlada em 300 g esmalte seco/m², empregando-se um esmalte transparente de monoporosa. As peças foram então queimadas em forno industrial a uma temperatura máxima de 1140 °C e ciclo de 28 minutos.

As peças queimadas foram analisadas visualmente com relação à cor de queima. A Tabela 6 apresenta os resultados da análise visual, buscando estabelecer correlação com o conteúdo de óxidos de ferro e titânio das argilas. As argilas Primavera e ASMP-200 conferiram maior brancura à composição de engobe utilizada. Por sua vez, as argilas Argimag e JP-2 reduziram bastante o grau de brancura do engobe e contribuíram para a obtenção de tons amarelados nos mesmos. As demais argilas apresentaram cores intermediárias entre as acima citadas. Os resultados obtidos estão diretamente associados

Tabela 6. Correlação entre a cor de queima das argilas e o conteúdo de óxidos cromóforos.

Argilas	Cor de queima*	Fe ₂ O ₃ + TiO ₂ (%)
Primavera	↑	0,69
ASMP-200	↑	0,59
LF-3	↗	1,47
Tinkar	⇒	1,46
TA	⇒	2,30
L2	⇒	2,74
Argimag	↓	2,82
JP-2	↓	2,79

* Indicação do grau de brancura através de avaliação visual.

ao conteúdo de óxidos cromóforos identificados nas argilas por meio da análise química.

4. Considerações Finais

A análise das oito argilas utilizadas industrialmente em composições de engobes indicou que existem características e comportamentos sensivelmente diferentes entre as argilas disponíveis no mercado. Deste modo, a utilização de uma determinada argila em detrimento de outras, traz conseqüências diretas para o comportamento reológico da suspensão de engobe, para a velocidade de secagem após a aplicação, para resistência mecânica da camada de engobe e ainda interfere na cor de queima do produto final. Os fenômenos de mancha d'água e lascamento de esmalte não avaliados neste estudo também podem ser afetados pelas características da argila utilizada no engobe como citado na literatura^{8,10}, visto que a composição química da argila afeta a fusibilidade e a opacidade da camada de engobe após a queima.

Dentre as argilas avaliadas no estudo observou-se um primeiro grupo de argilas – representados pelas argilas Primavera, ASMP-200 e LF-3 – que conferem maior brancura aos engobes, mas não se destacam pela elevada plasticidade. Ainda neste grupo cabe mencionar que duas destas argilas apresentaram comportamentos reológicos de menor interesse para as suspensões de engobe. Por sua vez, as argilas JP-2, Argimag e L-2 apresentaram características bastante similares entre si, porém bastante diferenciadas em relação ao primeiro grupo citado. Tais argilas apresentam como maior vantagem sua elevada plasticidade. No entanto, os teores elevados de óxidos cromóforos destas argilas tendem a comprometer a brancura do produto após a queima. As argilas Tinkar e T.A. constituem-se como alternativas interessantes em razão do comportamento intermediário que apresentam quando comparadas com as demais.

Os resultados obtidos ainda indicam que através da caracterização física, química e mineralógica das argilas é possível prever a maior parte de suas propriedades comportamentais. A utilização de argilas em formulações de engobes sem o conhecimento prévio de suas características dificulta a obtenção dos resultados desejados e torna o processo de formulação uma “loteria”, onde os ajustes são baseados no método de “tentativa e erro”, o que aumenta o número de testes necessários e nem sempre explora todas as possibilidades técnicas para se atingir as melhores condições de trabalho.

Referências

1. Parmelee, C. W. **Ceramic Glazes**. CBI Publishing Company Inc, Third Edition, p. 386-418, Boston, USA, 1973.
2. Pérez, E. A. **Apuntes de esmaltes y colores cerámicos**. Instituto de Formación Profesional nº 2 de Castellón, Cerámica Industrial, Castellón, 1991.
3. Tozi, N. **Smalti Ceramici**. Faenza Editrice Spain, Capitolo 8, Faenza, 1992.
4. Amorós, J. L.; Negre, F.; Belda, A.; Sanchez, E. Acordo esmalte suporte I: A falta de acordo como causa do empenamento. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 4-5, p. 6-13, 1996.
5. Eppler, R. A. Crazing on whitewares having both an engobe and a glaze. **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, v. 15, n. 1, p. 138-145, 1994.
6. Melchiades, F. G.; Barbosa, A. R. D.; Boschi, A. O. Relação entre a curvatura de revestimentos cerâmicos e as características da camada de engobe. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 2, p. 29-33, 2000.
7. Melchiades, F. G.; Silva, L. L.; Romachelli, J. C.; Boschi, A. O. A mancha d'água em revestimentos cerâmicos: contribuição para o desenvolvimento de um método de medida. **Cerâmica Industrial**, v. 4, n. 5, p. 26-30, 2000.
8. Melchiades, F. G.; Silva, L. L.; Silva, V. A.; Romachelli, J. C.; Vargas, D. D. T.; Boschi, A. O. Sobre engobes e a mancha d'água. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 4, p. 31-39, 2002.
9. Melchiades, F. G.; Romachelli, J. C.; Boschi, A. O. A mancha d'água de revestimentos cerâmicos: defeito ou característica? **Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 4, p. 7-10, 2003.
10. Boraschi, E.; Cunha, L. J. V.; Vivona, D. Engobes: características e aplicações. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 1, p. 31-33, 1996.
11. Moreno, A.; Bou, E.; Cabrera, M. J.; Quereda, P. Mecanismo de opacificación del silicato de circonio en los engobes cerámicos. **Anais...** do Qualicer 98, Castellón, Espanha, 1998.
12. Sanches, E. et al. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. 1º edición, ITC; Castellón. 1997.
13. Moreno, A. Adequação das Propriedades de Tintas e Esmaltes aos Sistemas de Aplicação e Técnicas Decorativas. Parte I: Esmaltação. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 5, p. 11-18, 2000.
14. Belda, A.; Marco J. et al. Influência da porcentagem de caulim contida na camada de esmalte sobre seu comportamento durante a queima. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 3, p. 14-22, 1998.