

Utilização da Rocha Agalmatolito na Formulação de Aditivos para o Tratamento Superficial de Grês Porcelanato

Helton José Alves^{a*}, Humberto Gracher Riella^a, Ramom Silveira^b

^a*Departamento de Engenharia de Materiais,
Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC*

^b*Departamento de Engenharia de Materiais,
Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma - SC*

**e-mail: helquimica@yahoo.com.br*

Resumo: A grande parte dos poros presentes na superfície do revestimento cerâmico grês porcelanato são defeitos introduzidos pelas etapas de retificação e polimento. Estes poros são os principais responsáveis pela intrusão de agentes manchantes, o que pode comprometer as qualidades estéticas do produto. O presente trabalho propõe a utilização da rocha agalmatolito na formulação de aditivos aplicados sobre as peças do revestimento grês porcelanato não esmaltado, através de um sistema de pulverização, em uma etapa anterior a queima. A função destes aditivos consiste em selar os poros abertos do revestimento, o que torna mais fácil a limpeza da superfície das peças. As técnicas de caracterização empregadas no trabalho foram: fluorescência de raios X, difratometria de raios X, análise térmica diferencial e microscopia eletrônica de varredura. Os ensaios realizados na superfície do revestimento, conforme a norma ISO 10545-14 (NBR 13818/1997), revelaram um aumento significativo na resistência ao manchamento das peças tratadas com os aditivos, em relação a uma peça comercializada atualmente por uma indústria cerâmica do estado de Santa Catarina.

Palavras-chave: *agalmatolito, resistência ao manchamento, porosidade, grês porcelanato*

1. Introdução

Nos últimos tempos o grês porcelanato tem conquistado uma crescente participação no mercado nacional e mundial de revestimentos cerâmicos, devido a certas propriedades como: baixa porosidade aberta, alta resistência mecânica à ruptura e brilho. No entanto, apesar de possuir características que o diferencia dos outros tipos de revestimentos cerâmicos, o grês porcelanato é vulnerável ao manchamento, o que causa a perda na qualidade estética do produto com o tempo de uso. Como a presença de poros na superfície dos revestimentos cerâmicos é a principal responsável pela intrusão de agentes manchantes, na busca de produzir peças com baixíssima porosidade, as indústrias de revestimento tentam constantemente inovar no processamento das peças cerâmicas através da utilização de equipamentos e matérias-primas que permitem a produção de produtos com o mínimo de defeitos possíveis. Dentro deste contexto, este trabalho propõe a utilização de aditivos capazes de reduzir a porosidade superficial dos revestimentos, com o intuito de aumentar a resistência ao manchamento das peças. Estes aditivos são formulados utilizando a rocha agalmatolito que se destaca por ser uma matéria-prima com potencial fundente e de baixo custo.

2. Porosidade dos Revestimentos Cerâmicos

A presença de poros no corpo de um revestimento cerâmico está relacionada com a tecnologia de fabricação empregada. Em revestimentos polidos, a porosidade superficial origina-se em grande parte durante a etapa de polimento, pois são introduzidos defeitos nas peças, revelando os poros fechados que anteriormente estavam localizados no interior do revestimento. Isso se deve pela remoção de uma fina camada superficial do produto, entre 0,5 e 1,0 mm, o que resulta numa “nova” superfície com maior volume de poros¹. Dessa forma, apesar de melhorar as características estéticas, o polimento pode comprometer algumas características técnicas do revestimento, como por exemplo: a resistência ao manchamento.

O fenômeno do manchamento está diretamente ligado à existência de irregularidades na superfície de um corpo, o que facilita a adesão de partículas à superfície, bem como torna mais difícil a respectiva remoção. Uma maior ou menor susceptibilidade ao problema vai ser definida pelas características destas irregularidades, que vão ser determinadas pelo tamanho, forma e textura dos poros responsáveis por elas, além da quantidade existente por unidade de área. Existe uma certa relação entre o tamanho dos poros e a ocorrência do manchamento, chegando a uma faixa de tamanho crítico onde o fenômeno pode ser verificado: de 15 a 60 $\mu\text{m}^{2,3}$. Dessa forma, busca-se produzir peças que apresentem um número mínimo de poros abertos pequenos e isolados. A resistência ao manchamento também pode ser relacionada à facilidade de limpeza (limpabilidade) de um revestimento cerâmico. Para cada tipo de mancha e cada teste de limpeza, associa-se uma classe de limpabilidade: de 1 a 5⁴. Conforme aumenta o número da classe, também aumenta a facilidade de limpeza do revestimento.

3. Agalmatolito

O agalmatolito é uma rocha metamórfica, de ocorrência rara, que pode apresentar forma maciça ou lamelar e cor que varia do branco ao verde claro. É constituído essencialmente por dois filossilicatos de alumínio – pirofilita e muscovita, em associação a minerais como sericita, turmalina, quartzo e feldspato⁵. Atualmente, a maior parte do agalmatolito extraído no Brasil é comercializado para a indústria de tintas. O baixo valor de comercialização para a indústria cerâmica, cerca de 10% do total produzido, não reflete as excelentes qualidades técnicas e promissoras aplicações do agalmatolito na área de revestimentos cerâmicos.

Na indústria cerâmica o agalmatolito pode ser utilizado como matéria-prima fundente na formulação de porcelanas e porcelanatos, pois além de apresentar temperatura de vitrificação (1240 °C) na mes-

ma faixa de temperatura de queima desses produtos (1200-1250 °C), possui considerável teor de álcalis (óxidos alcalinos como K₂O e Na₂O) presente em sua composição, que varia entre 4 e 11%⁶. O agalmatolito também se destaca por possuir cor de queima branca e ser uma matéria-prima barata, apresentando um preço muito inferior, se comparado a nefelina (mineral que vem sendo utilizado ultimamente pela indústria cerâmica na formulação de aditivos): cerca de um terço do valor por tonelada de nefelina.

4. Procedimento Experimental

4.1. Técnicas de caracterização

A análise química da rocha agalmatolito foi realizada através da técnica de fluorescência de raios X (FRX), num equipamento Netzsch, modelo 409c. O conhecimento da análise química da rocha foi fundamental para que, de posse da porcentagem de seus constituintes, se pudesse calcular com precisão a formulação do aditivo preparado. A técnica de difratometria de raios X foi empregada neste trabalho com o objetivo de identificar as fases mineralógicas da rocha agalmatolito e também verificar possíveis mudanças de fases quando a rocha é submetida a elevadas temperaturas. Para a realização desta técnica foi utilizado um difratômetro de raios X Philips, modelo Xpert, com radiação cobre K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), potência de 40 kV e 30 mA. Um dos aditivos preparados foi caracterizado através da análise térmica diferencial (ATD), num equipamento Setsys modelo 1750, com o objetivo de verificar sua temperatura de fusão e a temperatura de decomposição dos seus constituintes.

4.2. Aditivos

Através do conhecimento da composição química da rocha agalmatolito (Tabela 4), pôde-se observar que os três óxidos presentes em maior quantidade são respectivamente SiO₂, Al₂O₃ e K₂O. Dessa forma, utilizou-se sistema

SiO₂-Al₂O₃-K₂O para formular aditivos específicos, buscando-se obter composições de pontos distintos, localizados sobre uma região de maior interesse do diagrama de fases ternário. A região de escolha dos pontos foi selecionada de modo que estes estivessem entre as isotermas de 1000 e 1200 °C, o que permite a fusão dos aditivos em temperaturas inferiores à temperatura máxima de queima do grês porcelanato que é próxima de 1220 °C. A Tabela 1 apresenta as porcentagens composicionais dos pontos escolhidos, representados por "P".

Para a obtenção dos pontos indicados na Tabela 1, foram utilizadas três matérias-primas responsáveis por fornecer as quantidades necessárias de SiO₂-Al₂O₃-K₂O exigidas pelo sistema: quartzo, agalmatolito e nitrato de potássio. O nitrato de potássio (KNO₃) foi acrescentado na mistura das matérias-primas, por contribuir efetivamente no teor de óxido de potássio (K₂O), uma vez que ocorre a reação de decomposição do KNO₃ em temperaturas próximas a 400 °C, o que promove a produção de K₂O durante a etapa de sinterização. As formulações dos aditivos preparados e representados por "H", foram determinadas pelos percentuais em massa de cada matéria-prima utilizada, como é observado na Tabela 2.

Foram preparadas suspensões dos aditivos em jarros de porcelana, pesando-se os sólidos (matérias-primas) em balança analítica nas proporções estipuladas conforme a Tabela 2, de modo que se totalizasse uma massa de 500 g para cada formulação e em seguida adicionando-se 300 mL de água. Os jarros contendo as suspensões dos aditivos foram carregados com 350 g de bolas grandes e 150 g de bolas pequenas de alumina. A moagem foi realizada posteriormente utilizando-se o Gira Moinho Piriquito Servitech, durante o tempo estipulado de 40 minutos, obtendo-se um resíduo em malha de 44 μm inferior à 1%, para todas as suspensões. Determinou-se a densidade e a escoabilidade de cada suspensão dos aditivos, utilizando-se um

picnômetro (tara 200 – V = 100 cm³) e um copo ford (601 – F8) respectivamente.

4.3. Tratamento superficial

As peças de grês porcelanato que receberam tratamento superficial foram fornecidas por uma indústria de revestimentos cerâmicos do estado de Santa Catarina. As peças deste revestimento apresentavam formato de 40 x 40 cm e encontravam-se recentemente conformadas (à verde). Os procedimentos experimentais a seguir foram realizados na indústria, utilizando-se para isso, os materiais e equipamentos disponibilizados pela mesma. As suspensões dos aditivos foram aplicadas sobre as peças de grês porcelanato, conforme ilustrado na Figura 1, utilizando-se um sistema de pulverização conhecido como cabine de aplicação, ou aerógrafo de aplicação, que é composto por um compressor de ar, uma mangueira e uma pistola.

Este sistema de pulverização permite que a suspensão saia da pistola e atinja a superfície do revestimento na forma de pequenas gotículas de água, contendo as partículas do aditivo. As gotículas de água da suspensão penetram na peça do revestimento por capilaridade,

Tabela 1. Composições, em óxidos, dos pontos escolhidos sobre uma determinada região do diagrama de fases do sistema SiO₂ - Al₂O₃ - K₂O.

Componente Óxido	Percentual em Massa				
	P1	P2	P3	P4	P5
SiO ₂	55,0	55,0	52,0	60,0	64,0
Al ₂ O ₃	10,0	12,0	8,0	8,0	7,0
K ₂ O	35,0	33,0	40,0	32,0	29,0

Tabela 2. Formulações dos aditivos, pontos escolhidos no diagrama de fases e percentual em massa de matérias-primas.

Ponto Escolhido no Diagrama	Aditivo Formulado	Percentual em Massa		
		Agalmatolito	Quartzo	Nitrato de Potássio
P1	H1	22,8	25,8	51,4
P2	H2	28,9	23,1	48,0
P3	H3	18,2	25,0	56,8
P4	H4	19,4	32,6	48,0
P5	H5	17,4	37,9	44,7



Figura 1. Aplicação da suspensão do aditivo sobre as peças de grês porcelanato.

agindo como um veículo para o transporte das partículas, de modo a levá-las ao interior dos poros abertos. A massa de suspensão do aditivo depositada sobre cada peça do revestimento foi pré-estipulada em 40 g e determinada pela pesagem da peça em uma balança, antes e depois da aplicação. A pressão de saída da suspensão, na pistola acoplada ao compressor, foi de 2 Kgf/m².

Após a aplicação da suspensão, as peças do revestimento foram secas em estufa, numa temperatura de 110 °C, durante 30 minutos e posteriormente queimadas em um forno a rolo industrial de 102 m de comprimento. O tempo do ciclo de queima adotado foi de 50 minutos, atingindo-se uma temperatura máxima de 1220 °C por 5 minutos. Durante a queima do revestimento, a camada do aditivo se funde, dando origem a uma fase líquida que, por capilaridade, percorre o volume dos poros abertos da superfície. Estes poros são então preenchidos pelo aditivo fundido, promovendo assim, a diminuição dos pontos de interconexão existentes. Dessa forma, conforme resfria-se a peça, a fase líquida do aditivo se solidifica e promove uma maior densificação da superfície do revestimento cerâmico.

Em seguida, foi realizado o polimento da superfície dos revestimentos, utilizando-se uma máquina polidora industrial do tipo Âncora, contendo 32 cabeças de polimento. Apesar do polimento remover uma fina camada superficial das peças revelando os poros que estavam anteriormente fechados, quando se faz o tratamento descrito anteriormente, grande parte dos poros que estavam abertos são preenchidos e selados pelo aditivo solidificado, o que reduz o número de poros abertos na “nova” superfície do revestimento, conforme ilustra a Figura 2.

4.4. Ensaio de resistência ao manchamento

Após serem polidas as peças de grês porcelanato tratadas foram submetidas ao ensaio de resistência ao manchamento, segundo os procedimentos determinados pela norma ISO 10545-14 (NBR 13818/1997). Este ensaio também foi feito numa peça de grês porcelanato comercial polido (Bianco) que não recebeu tratamento superficial, de forma que se pudesse confrontar os resultados obtidos nos dois casos. Os reagentes aplicados sobre a superfície das placas de grês porcelanato, denominados “agentes manchantes”, são classificados por apresentarem: ação penetrante (azul de metileno, vermelho de metila e verde-cromo), ação oxidante (iodo) e capacidade de formação de película (óleo de oliva). Outros produtos como o café e a terra vermelha, foram incluídos na relação dos agentes manchantes usados neste trabalho. Os agentes causadores de manchas foram aplicados na forma de gotas, de maneira que se espalhassem em uma área circular plana, permanecendo em contato com a superfície do revestimento durante 24 horas. As placas do revestimento foram

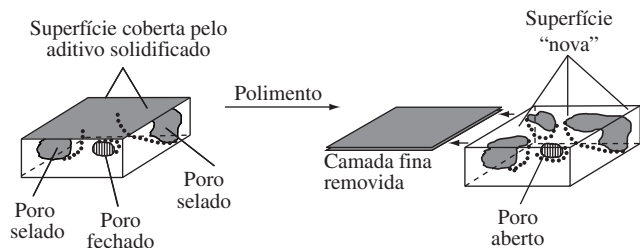


Figura 2. Aspectos superficiais da peça do revestimento cerâmico, antes e depois do polimento.

Tabela 4. Composição em óxidos da rocha agalmatolito.

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MnO	Perda ao Fogo
Percentual em Massa (%)	58,84	30,24	5,72	0,32	0,30	0,02	0,01	4,70

submetidas sucessivamente aos processos sistemáticos de limpeza seguintes: lavagem da superfície com água morna, limpeza manual com detergente de cozinha, pasta cristal vermelha (abrasiva) e detergente alcalino. Após o primeiro processo de limpeza (água morna), as placas foram submetidas a um exame visual e caso as manchas não tivessem sido removidas, passava-se para os processos de limpeza seguintes, se necessário. De acordo com a facilidade de remoção das manchas e o teste de limpeza realizado, as placas foram organizadas em classes de limpabilidade, conforme mostra a Tabela 3.

4.5. Caracterização do produto acabado

Para que se pudesse associar os resultados de resistência ao manchamento obtidos à eficiência do tratamento superficial realizado nas placas cerâmicas polidas, foi feita a caracterização das peças dos revestimentos tratados e também de uma peça de um revestimento não tratado (produto comercial), através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um microscópio Philips, modelo XL 30 com filamento de tungstênio. As peças do revestimento analisadas foram escolhidas de acordo com os resultados obtidos no ensaio de resistência ao manchamento.

5. Resultados e Discussão

A análise química da rocha agalmatolito, obtida por FRX, é apresentada na Tabela 4.

Observa-se através da análise química da rocha em estudo, que sua composição apresenta características favoráveis para a formação de materiais cerâmicos. O agalmatolito analisado é constituído por cerca de 89% em massa de SiO₂ e Al₂O₃, em que o primeiro apresenta cerca de 59% da massa total da rocha. Outra característica importante é o teor de álcalis presente, cerca de 6% de K₂O, o que confere à rocha propriedades de material fundente.

Obteve-se os difratogramas da rocha agalmatolito natural (denominada assim por não ter sido submetida a nenhum tratamento térmico) e da rocha sinterizada na temperatura de 1200 °C. Estes difratogramas foram comparados, conforme mostra a Figura 3. Em relação às características mineralógicas da rocha natural, observou-se que a mesma é constituída por três fases cristalinas: quartzo (SiO₂ – JCPDS 5 - 490), pirofilita (Al₂Si₄O₁₀(OH)₂ – JCPDS 25 - 22) e ilita ((K,H₃O) Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ – JCPDS 26-0911).

O agalmatolito sinterizado a 1200 °C apresenta as fases cristalinas: quartzo e mulita. Como o grês porcelanato também apresenta

Tabela 3. Classes de limpabilidade, tipos de manchas e testes de limpeza.

Classes de Limpabilidade	Tipos de Manchas/ Testes de Limpeza	Facilidade de Limpeza
1	Mancha não removida	Menor limpabilidade
2	Mancha removida com detergente alcalino	
3	Mancha removida com pasta cristal vermelha (abrasiva)	
4	Mancha removida com detergente de cozinha	
5	Mancha removida com água morna	

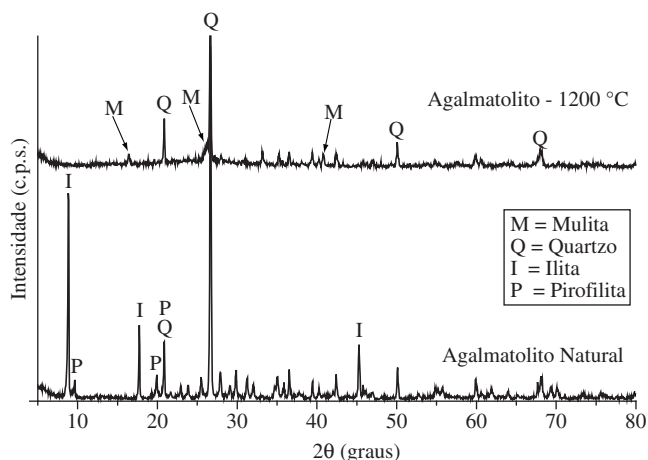


Figura 3. Difratomogramas das amostras de agalmatolito natural e sinterizado na temperatura de 1200 °C.

quartzo e mulita como únicas fases cristalinas em sua microestrutura⁷, pode-se dizer que a superfície do revestimento é muito parecida mineralogicamente com a camada do aditivo que foi formulado utilizando-se a rocha agalmatolito. As curvas de ATD obtidas pela análise do aditivo H5 estão presentes na Figura 4.

Foram observados dois picos endotérmicos acentuados, em faixas de temperaturas diferentes. O primeiro pico ocorre na temperatura de 336 °C, sendo atribuído à decomposição do KNO_3 presente no aditivo. Entre 650 °C e 800 °C pôde-se observar o segundo pico, que por sua intensidade, foi relacionado à fusão do aditivo. Assim, a análise térmica indicou que as partículas do aditivo H5 fundem-se na temperatura de 772 °C, o que permite a formação de uma fase líquida capaz de penetrar nos poros abertos da superfície do revestimento por capilaridade. Os valores obtidos na determinação da densidade e da escoabilidade das suspensões dos aditivos estão presentes na Tabela 5.

Dessa forma, de acordo com a média dos valores de densidade obtidos, aproximadamente 1,60 g/cm³, pode-se dizer que as suspensões preparadas apresentaram a relação (em massa) de 60% de água e 40% de sólidos (referentes às matérias-primas utilizadas). Foram submetidas ao ensaio de resistência ao manchamento as peças polidas de grês porcelanato tratadas superficialmente com os aditivos formulados (Tabela 2) e uma peça denominada neste trabalho como STD, que é comercializada atualmente por uma empresa de revestimentos cerâmicos brasileira e que não sofreu tratamento superficial. Para facilitar na discussão dos resultados as peças tratadas receberam os mesmos códigos dos respectivos aditivos aplicados sobre as mesmas, ou seja, H1, H2, H3, H4 e H5. Os resultados obtidos estão organizados na Tabela 6.

Observou-se que a peça STD (que é comercializada atualmente como sendo uma referência na questão de resistência aos agentes causadores de manchas) foi a que apresentou menor resistência ao manchamento, já que cinco dos sete agentes manchantes aplicados não foram removidos após todos os testes de limpeza realizados, permanecendo assim na superfície do revestimento (classe 1). Dentre as peças tratadas superficialmente nota-se que a peça H5 (tratada com o aditivo H5) foi a que apresentou uma maior resistência ao manchamento, obtendo assim a maior numeração nas classes de limpabilidade, o que indica que as manchas produzidas no ensaio foram removidas mais facilmente do que nos outros casos. De modo geral, foi possível organizar as peças tratadas em ordem crescente de facilidade de limpeza: H2 < H1 < H3 < H4 < H5.

Como todas as peças que receberam o tratamento superficial passaram exatamente pelos mesmos procedimentos aplicação do aditivo,

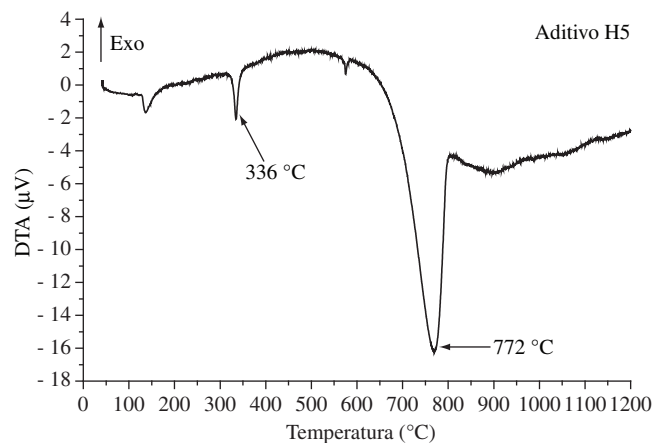


Figura 4. Análise térmica diferencial do aditivo H5.

Tabela 5. Valores de densidade e escoabilidade das suspensões dos aditivos.

Suspensão do Aditivo	H1	H2	H3	H4	H5
Densidade (g/cm ³)	1,59	1,61	1,59	1,60	1,60
Escoabilidade (segundos)	3,2	3,3	3,2	3,3	3,3

Tabela 6. Classes de limpabilidade (de 1 a 5) atribuídas às peças de grês porcelanato analisadas, de acordo com os tipos de agentes manchantes.

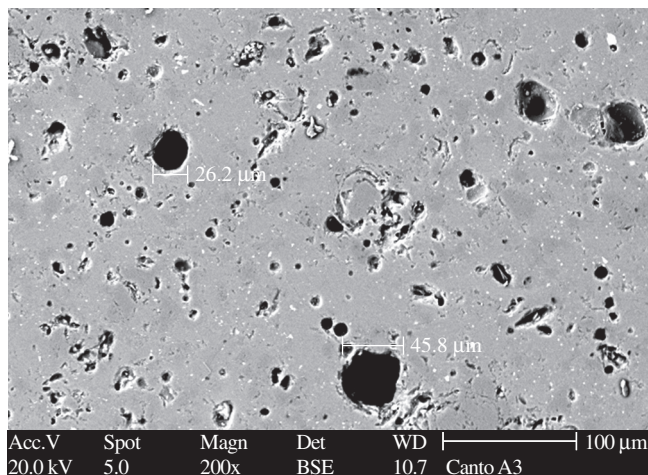
Agentes Manchantes	STD	H1	H2	H3	H4	H5
Terra vermelha	1	1	1	1	1	1
Azul de metileno	1	1	1	1	1	1
Vermelho de metila	1	1	1	2	2	2
Café	1	1	1	1	2	2
Óleo de oliva	2	3	2	5	2	5
Iodo	1	5	2	3	5	3
Verde-cromo	5	5	5	5	5	5

sinterização, polimento e ensaio de manchamento; pode-se dizer que a variável responsável pelos diferentes resultados obtidos no ensaio de resistência ao manchamento é a composição das formulações dos aditivos. De acordo com as porcentagens composicionais referentes aos pontos escolhidos sobre o diagrama ternário (Tabela 1) e com base nos resultados de facilidade de limpeza (Tabela 6), observou-se que conforme diminui o teor de Al_2O_3 , ocorre o aumento da resistência ao manchamento das peças. Uma das funções do Al_2O_3 é aumentar a viscosidade das fases líquidas presentes durante a etapa de queima⁸. Dessa forma, a redução do teor de Al_2O_3 na composição do aditivo pode diminuir a viscosidade da fase líquida obtida pela fusão do mesmo durante a queima do grês porcelanato, o que permite uma maior facilidade de penetração nos poros superficiais da peça, preenchendo-os assim, com maior eficiência.

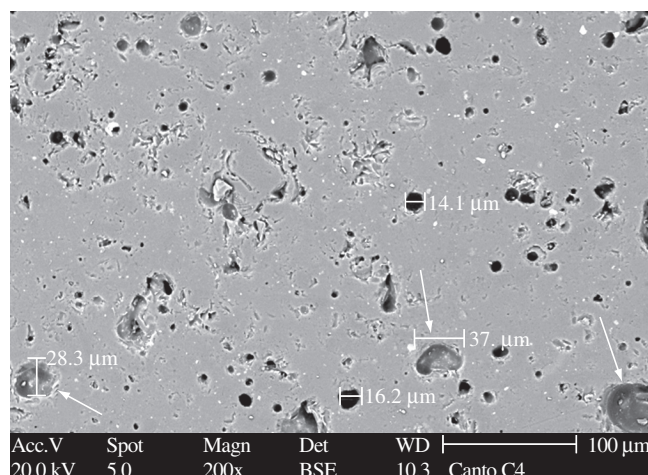
De acordo com os resultados obtidos, foram escolhidas as peças STD e H5, que apresentaram respectivamente, pior e melhor desempenho no ensaio de resistência ao manchamento, para serem analisadas por MEV.

Nas imagens dos corpos de prova referentes aos revestimentos polidos (Figura 5), pôde-se observar que no corpo de prova STD: a), existem vários poros abertos com diâmetros superiores a 20 µm, enquanto que no corpo de prova H5; e b) foi observado uma menor quantidade de poros abertos quando comparado a a).

Na Figura 5b nota-se ainda, que os poros abertos possuem diâmetros inferiores a 17 µm. Aliado a este fato, a existência de algumas



(a)



(b)

Figura 5. a) Micrografia obtida em MEV dos corpos de prova polidos da peça STD; e b) H5, utilizando um aumento de 200x.

“cavidades” preenchidas pelo aditivo, que possivelmente são os poros fechados presentes no interior da peça antes do polimento, justifica a maior resistência ao manchamento da peça H5.

6. Conclusões

O percentual em massa de Al_2O_3 nos aditivos desenvolvidos está diretamente relacionado com a resistência ao manchamento das peças analisadas, sendo que os melhores resultados do ensaio são referentes às peças que continham os aditivos com menor percentual de Al_2O_3 em suas formulações. Todas as peças tratadas apresentaram maior resistência ao manchamento do que a peça comercial não tratada (STD). Dessa forma, pode-se dizer que a metodologia desenvolvida neste trabalho mostrou-se eficiente, além de ser relativamente simples e de baixo custo, o que permite a sua reprodutibilidade em escala industrial.

Referências

- Oliveira, A. P. N. Grês porcelanato: Aspectos mercadológicos e tecnológicos. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 3, n. 3, p. 34-41, 1998.
- Beltran, V., et al. Influencia de las características del polvo de prensas y de la temperatura de cocción sobre la microestructura porosa y resistencia

a las manchas de baldosas de gres porcelánico. In: QUALICER 1996, 10 à 13 de março de 1996, Castellón. *Proceedings...*, 1996. p. 137-152.

- Heck, C. Grês porcelanato. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 1, n. 4-5, p. 21-24, 1996.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaio: **NBR 13818**, Rio de Janeiro, 1997.
- Reis, E. **Levantamento da situação e das carências tecnológicas dos minerais industriais brasileiros**. Relatório preparado para o Ministério de Ciência e Tecnologia, São Paulo, p. 48-51, 2001.
- Perez, F., et al. Agalmatolito como um novo fundente para a indústria cerâmica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 43., 1999, Florianópolis. *Anais...* Florianópolis, Associação Brasileira de Cerâmica, p. 701-711, 1999.
- Fabbri, B.; Fiori C.; Ravaglioli, A. **Materie prime ceramiche**. Tecniche analitiche e indagini di laboratorio. Faenza: Faenza Editrice S.p.A., v. 3, p. 532, 1989.
- Shabbach, L. M. **Formulação de fritas cerâmicas utilizando delineamento de misturas**. 1999. 145 f.. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais – Materiais Particulados), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.