ISSN 1413-4608 Versão online ARTIGO ORIGINAL

# CERÂMICA INDUSTRIAL REVISTA DO TÉCNICO CERÂMICO BRASILEIRO

## Desempenho tecnológico de esmaltes cerâmicos com nanossílica: estratégia para redução da porosidade em porcelanatos polidos

José Eduardo Tavares Cordioli <sup>1\*</sup>, Vicente de Lorenzi <sup>2</sup>, Alexandre Zaccaron <sup>2</sup>, Oscar Rubem Klegues Montedo <sup>2</sup>, Sabrina Arcaro <sup>2</sup>, João Batista Rodrigues Neto <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil

<sup>2</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, Santa Catarina, Brasil

\*e-mail: jose.cordioli@gmail.com

### Resumo:

O porcelanato polido é amplamente reconhecido por sua sofisticação estética e durabilidade, mas a formação de manchas devido à micro porosidade da superfície polida permanece um desafio técnico significativo. Embora estudos prévios tenham investigado o uso de nanomateriais em cerâmicas, há uma carência de pesquisas que explorem sistematicamente o impacto da adição de nanopartículas de sílica na redução da porosidade superficial e na resistência a manchas em esmaltes cerâmicos, especialmente em escala industrial. Neste trabalho, avaliou-se o efeito da adição de nanopartículas de sílica em um esmalte padrão (STD) de porcelanato esmaltado polido, com o objetivo de proporcionar uma melhor resistência às manchas, por meio da redução da porosidade superficial. Foram desenvolvidas formulações com 5 e 10% dessa nanopartícula incorporada em STD, as quais foram submetidas à seleção pós-polimento, tendo como critério principal a avaliação da melhoria na resistência às manchas. Os resultados se mostraram promissores, onde a análise da porosidade superficial do esmalte (~80%), melhorando consequentemente a resistência às manchas do produto final. A amostra com 5% de nanosilica apresentou melhor coeficiente de expansão térmica (CET), e com isso foi reproduzida em escala industrial, que comprovou a diminuição da porosidade e o aumento da resistência a manchas nas placas de porcelanato esmaltado polido.

Palavras-chave: Porcelanato, esmalte, nanomateriais, porosidade, resistência a manchas.

### 1. INTRODUÇÃO:

O porcelanato polido é amplamente utilizado em revestimentos de alto padrão devido à sua estética sofisticada e alta durabilidade. A baixa resistência a manchas é um desafio conhecido na comercialização de porcelanatos polidos. Essa característica ocorre porque a superfície polida tem micro porosidades que facilitam a absorção de líquidos e sujeiras, tornando o material mais suscetível a manchas, especialmente em áreas com tráfego intenso ou sujeitas a derramamento de substâncias como óleos e vinhos [1][2][3]. A quantidade e o tamanho dos poros são determinados por diferentes fatores, como o empacotamento de partículas na camada de esmalte, a reatividade do esmalte com o

suporte, possível desvitrificação durante a queima, retenção de gás, entre outros [4]. Portanto, qualquer esforço para minimizar a porosidade pode representar uma vantagem competitiva considerável e deve ser incentivado [5][6]. Neste sentido, o esmalte cerâmico para grés porcelanato polido passou a ter papel importante na qualidade do produto final, pois suas características, como resistência a manchas, resistência à abrasão e resistência química definem a porosidade e a qualidade da superfície final após polimento [7].

Trabalhos relacionados com nanomateriais adicionados à cerâmica mostram que é possível melhorar as características físico-químicas dos materiais onde são incorporados [8][9][10]. Ainda assim, há uma carência de investigações que correlacionem diretamente a adição de nanopartículas de sílica à redução da porosidade superficial, à resistência a manchas e ao desempenho geral de porcelanatos polidos em escala industrial.

Tendo em vista os grandes benefícios que as nanopartículas podem trazer às características do produto cerâmico, este trabalho tem como objetivo avaliar sistematicamente o efeito da adição de nanopartículas de sílica na resistência a manchas em uma formulação de esmalte para porcelanato polido, combinando análise laboratorial detalhada com ensaios em escala industrial.

### 2. MATERIAIS E MÉTODOS:

#### 2.1. Matérias-primas:

Para realização do estudo um esmalte padrão (STD) foi utilizado e a nanossílica foi fornecida pela empresa Quimicer®. A composição química de ambos os materiais foi determinada pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) em um espectrômetro Oxford Instruments (Supreme 8000). A análise mineralógica foi realizada por difração de raios X (DRX) em um difratômetro Bruker (D8 Advance), 20 entre 10 a 80°, com passo de 0,02° e 16 segundos por passo.

#### 2.2. Desenvolvimento e caracterização das formulações:

Três formulações foram desenvolvidas variando-se de 5 a 10% a adição de nanossílica em um esmalte padrão, conforme observado na Tab.1.

Materiais	Formulações (% em massa)						
	STD	F1	F2				
Esmalte padrão	100	90	95				
Nanossílica	0	10	5				

Tabela 1. Formulações de esmaltes cerâmicos com adição de nanopartículas de sílica em um esmalte padrão (STD)

Uma vez preparadas as formulações na forma de suspensões cerâmicas, estas foram aplicadas sobre uma base cerâmica compactada. As peças verdes saíram da linha de produção já cobertas com uma camada de engobe. O esmalte foi aplicado utilizando um recipiente metálico de dois compartimentos, um para a amostra padrão (sem nanomateriais, STD) e outro para as formulações F1 e F2, que continham adição de nanomateriais. As peças foram levadas para a etapa de queima em forno industrial a rolos, seguindo os padrões de tratamento térmico para porcelanato. O ciclo de queima utilizado foi de 41 min, onde o tempo de residência foi de 5 min a uma temperatura máxima de 1225 °C. Após a queima, as peças foram polidas industrialmente, seguindo o padrão de composição abrasiva, velocidade e demais configurações do processo de polimento do grés porcelanato esmaltado.

As formulações foram testadas quanto à porosidade, impregnação e brilho para obtenção de uma mistura mais adequada, que passou para um ensaio em escala industrial. A área relativa com porosidade foi obtida pela análise superficial da peça por microscopia óptica (estéreo microscópio BEL Photonics STM Pro) com aumento de 50x, e o tratamento visual por meio do aplicativo Image J (NIH, Bethesda), cuja função é transformar a imagem em coloração binária, o que possibilita a obtenção das medidas das áreas dos poros do vidrado. O ensaio de impregnação indica a porosidade aberta que a superfície de um material cerâmico apresenta. Sendo realizado sobre a superfície do produto

com a adição de uma composição de vaselina acrescida de corante preto. Esse ensaio foi realizado utilizando um espectrofotômetro (Konica Minolta CM26d), onde obtém-se o  $\Delta E^*$ , que é a diferença entre duas tonalidades, neste caso a diferença entre a área impregnada e a não impregnada, quanto menor o valor de  $\Delta E^*$ , menor a impregnação. O brilho é uma propriedade industrial que está relacionada com a qualidade ou características da superfície e depende basicamente da rugosidade superficial. A comparação de brilho entre as formulações e de STD foi realizada com um medidor de brilho (Horiba IG320). Por fim, para melhor compreensão do comportamento térmico das formulações foi realizada a análise dilatométrica dos vidrados, utilizando um dilatômetro de contato (Netzsch DIL 402 EP) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até atingir 900 °C, sob uma atmosfera de ar sintético, sem fluxo de gás, com corpos-de-prova de 52 mm.

#### 2.3. Escala piloto:

Por fim, foi realizada uma prova industrial com a melhor formulação, principalmente em relação à redução de porosidade, e também com a STD para comparação.

As amostras foram processadas em apenas um moinho com capacidade de 5.000 L com a formulação padrão (STD) e a formulação com melhor desempenho (F2, 5% de nanossílica), sendo a primeira moagem da STD e na sequência a F2. Todas as matérias-primas utilizadas foram as mesmas utilizadas na fase laboratorial. A massa seca das matérias-primas foi de 1.500 kg e representou 100% de toda a composição, sendo que a nanossílica (40% de sólidos e densidade de 1,30 g/cm<sup>3</sup>) presente na fórmula escolhida foi adicionada como carga líquida, assim como na etapa laboratorial. Para que a densidade da barbotina não fosse alterada devido à fração base de água do nanomaterial, este teor de água foi descontado na moagem da F2. Desta forma a água adicionada nas duas formulações foi idêntica. As matérias-primas básicas (frita e caulim) foram pesadas em célula de carga com precisão  $\pm$  0,5%. As moagens duraram 4 h, atingindo um resíduo (malha # 325 MESH) entre 4  $\pm$  0,3% para STD e 4  $\pm$  0,2% para a F2. A densidade da barbotina para STD foi de 1,860 g/cm<sup>3</sup> e de 1,850 g/cm<sup>3</sup> para F2. O padrão industrial é de 1,820 a 1,880 g/cm<sup>3</sup>. Após descarga, as barbotinas passaram por peneira # 150 MESH. As formulações ficaram armazenadas em vascas industriais que comportam até 2.000 L.

Uma vez preparadas as formulações em forma de suspensões cerâmicas, a aplicação no setor de esmaltação foi pelo método de campana, que é um dos processos de esmaltação de revestimentos cerâmicos mais usados atualmente. O esmalte foi aplicado em cima de uma base cerâmica prensada a verde já com a aplicação de um engobe padrão de produção. A queima foi feita em forno industrial (SACMI KMS 2230) de 102 m de comprimento na temperatura máxima de 1238 °C com patamar de 3,5 min e ciclo total de 41 min. Após a queima as peças foram polidas em um mesmo ciclo industrial (polidora BMR Leviga, com 48 cabeças polidoras), utilizando a composição de abrasivos, velocidade e demais configurações do padrão de processo de polimento do porcelanato esmaltado.

As amostras polidas foram testadas quanto as suas propriedades tecnológicas. Inicialmente, o teste de impregnação foi novamente realizado para comparação. Para análise da seção transversal dos vidrados após queima foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV Tescan Vega 3). O ensaio de resistência ao manchamento foi baseado na ABNT NBR ISO 10545-14 [11]. Para o ensaio, foram utilizados três tipos de agentes manchantes de ação penetrante (óxido de cromo verde, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, solução com 40% em massa), de ação oxidante (iodo em solução alcoólica) e agente manchante com formação de película (óleo de oliva). O ensaio de resistência ao ataque químico foi baseado na ABNT NBR ISO 10545-13 [12]. Por fim, o ensaio de resistência ao gretado foi baseado na ABNT NBR ISO 10545-13 [12].

### **3. RESULTADOS:**

### 3.1. Caracterização das matérias-primas:

O esmalte padrão (STD) utilizado neste estudo é comumente usado para fabricação de porcelanatos esmaltados polidos e possui na sua formulação fritas, caulim e aditivos (Tab. 2). O principal óxido é a sílica, seguida dos óxidos de alumínio, cálcio, zinco, sódio e demais óxidos em menores quantidades, de acordo com a literatura [14].

Cordioli, J.E.T. et al.

A nanossílica estudada, por sua vez, apresenta óxido de silício  $(SiO_2)$  predominante, representando 98% em relação ao total, e óxidos de sódio  $(Na_2O)$  e alumínio  $(Al_2O_3)$  de forma complementar, ~1% para ambos.

Materiais	Óxidos (% em massa)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO	ZnO	<b>P</b> <sub>2</sub> <b>O</b> <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Outros
Esmalte padrão	58,2	17,3	1,3	3,8	10,1	6,5	1,5	0,9	0,4
Nanossílica	98,0	1,1	-	0,9	-	-	-	-	-

Tabela	2: Com	posicão	química	do esmalte	padrão	(STD) e da	nanop	artícula o	de sílica	(% massa)
		p 0 0	90	0.0 00	0.0.0	(0.2) 0.0				() 00000.)

A nanossílica (Fig.1) se apresenta como um material amorfo, de acordo com o ensaio de difração de raios X.



Figura 1. Análise de difração de raios X da nanossílica

#### 3.2. Caracterização das formulações:

Os resultados da porosidade relativa à área, impregnação (ΔE\*) e brilho (Fig.2) mostram que a adição de nanossílica diminuiu a porosidade, intensificando o brilho e resultando em menor impregnação.



Figura 2. Gráfico correlacionando área relativa com porosidade, impregnação (ΔE\*) e brilho

Cordioli, J.E.T. et al.

Ambas as formulações, F2 (5% de nanossílica) e F1 (10% de nanossílica), resultaram em diminuição da porosidade superficial, com consequente possibilidade de melhor resistência ao manchamento. De modo geral as duas formulações resultaram muito próximas entre si. Em relação ao coeficiente de expansão térmica (CET, Tab.3) constatou-se que a adição de nanossílica resultou em aumento do coeficiente de dilatação. Para F2 resultou em 62,5.10<sup>-7</sup> °C<sup>-1</sup>, dentro do intervalo de trabalho, onde se busca um coeficiente de dilatação do esmalte menor que o do substrato (nesse caso 66.10<sup>-7</sup> °C<sup>-1</sup>), com efeito de compressão, o que aumenta a resistência à gretagem [15]. Nesse sentido o esmalte F1 (66,7.10<sup>-7</sup> °C<sup>-1</sup>) tenderia a apresentar curvatura côncava e gretagem no produto final.

Ainda é possível observar que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) diminui nas formulações com adição de nanossílica. Sabe-se que a  $T_g$  depende principalmente da estrutura da rede vítrea, da sua composição química, assim como da velocidade de resfriamento. Considerando as composições estudadas, percebe-se que a adição da nanossílica diminui a  $T_g$ , o que está de acordo com o comportamento dos vidros com teores maiores de sílica em suas formulações, pois ocorre um aumento de óxidos modificadores na rede vítrea, que quebra as ligações silício-oxigênio. Os íons alcalinos e alcalinoterrosos entram na estrutura vítrea e tendem a ocupar os vazios intersticiais no interior da mesma, que junto com a incorporação de íons oxigênio produzem o rompimento da rede vítrea pela ruptura das ligações Si-O, o que diminui as temperaturas de transição e de amolecimento [16].

Em relação ao ponto de amolecimento (T,), também houve sua redução nas composições com adição de nanossílica em relação ao padrão STD (T<sub>a</sub>=782 °C). As maiores diferenças de temperatura são observadas para a T<sub>a</sub> da amostra F2 (5% de nanossílica), o que mostra que essa composição torna-se plástica-viscosa em temperatura menor, pois apresenta menor energia para esta transição (ver Tab.3).

Formulações	α (10 <sup>-7</sup> )	Tr (°C)	Tg (°C)	Ta (°C)
STD	58,5	830	734	782
F1	66,7	815	730	772
F2	62,5	810	728	769

Tabela 3. Dilatação térmica para as formulações STD e F2

#### 3.3. Teste piloto:

No ensaio de impregnação com vaselina mais corante foi possível verificar de forma visual (Fig.3) a diminuição na impregnação de F2 em relação ao STD. A diminuição do  $\Delta$ E\* entre a área impregnada e não impregnada (Tab.4) foi de 53,1% em relação à STD.





# DESEMPENHO TECNOLÓGICO DE ESMALTES CERÂMICOS COM NANOSSÍLICA: ESTRATÉGIA PARA REDUÇÃO DA POROSIDADE EM PORCELANATOS POLIDOS

Cordioli, J.E.T. et al.

<b>Tabela 4.</b> Colorimetria do teste de impregnação (ΔΕ*) das formulações STD e F2 obtidas na etapa industrial
--

Formulações	ΔΕ*
STD	3,73
F2	1,98

Com as imagens das amostras industriais obtidas por MEV (Fig.4) com aumento 500× e tratadas pelo aplicativo ImageJ foi possível calcular o percentual de porosidade superficial (Tab.5), mostrando que houve uma diminuição de 80,6% da área, confirmando a redução de porosidade obtida nos ensaios em laboratório.



**Figura 4.** Imagens das superfícies das amostras industriais das formulações STD e F2 obtidas por MEV (a) e tratadas por ImageJ (b)

Tabela 5.	Área total	de porosidade su	perficial das	amostras indus	triais das	formulações	STD e F2
Tubciu 5.	a cu totui	ac porosidude se	iperneiar aus	uniostius maas	thans dus	Torritalações	

Formulações	Área total (%)
STD	1,65 ± 0,20
F2	0,32 ± 0,01

Para analisar o interior do vidrado, foi realizada a análise por MEV da seção transversal das amostras cerâmicas (Fig.5). É possível comprovar na imagem que a diminuição da porosidade ocorre também no interior do vidrado (acima da linha amarela na imagem) mostrando que com a adição de nanossílica há uma melhor desgaseificação do vidrado cerâmico. As bolhas aprisionadas na camada de esmalte indicam que estas podem ser provenientes da decomposição de compostos existentes na formulação

do vidrado ou engobe e possivelmente teriam sido eliminados com um ciclo de queima maior ou com uma temperatura mais elevada [17]. Nesse sentido, a adição de nanossílica contribuiu para a eliminação das bolhas com as condições padrões de processo, não havendo a necessidade de ciclos ou temperaturas mais elevadas, que acabariam gerando mais custo energético ao processo industrial.



**Figura 5.** Imagens da seção transversal das amostras industriais das formulações STD e F2 obtidas por MEV (aumento 500×)

No ensaio de resistência a manchas (Tab.6), todas as formulações têm resultado similar entre si, sendo consideradas como classe 5 para todos os agentes manchantes.

Tabela 6. Classificação quanto à resistência a manchas das amostras industriais das formulações STD e F2

Formulações		Padrão		
	Verde cromo 40%	Óleo de oliva	lodo alcoólico 10g/L	
STD	5	5	5	≥ Classe 3
F2	5	5	5	≥ Classe 3

Os resultados do ensaio de resistência ao ataque químico (Tab.7) mostram uma melhora com a adição de nanossílica. Essa característica ode estar relacionada à porosidade superficial do esmalte cerâmico [18].

Tabela	<b>7</b> . Cla	ssificação	quanto à	resistência	química das	amostras ir	ndustriais da	s formulad	ñes STD	e F2
labcia	• Ciu	issincaçae	quanto t	resistencia	quinnea aas	uniostius n	idustriuis du	3 ionnuiu,		C 1 Z

Formulação	Cloreto de amônio (100 g/L)	Hipoclorito de sódio (20 mg/L)	Hidróxido de potássio (30 g/L)	Hidróxido de potássio (100 g/L)	Ácido clorídrico (3%)	Ácido cítrico (100 g/L)	Ácido clorídrico (18%)	Ácido lático (5%)
STD	Classe A	Classe A	Classe C	Classe C	Classe A	Classe A	Classe B	Classe B
F2	Classe A	Classe A	Classe B	Classe B	Classe A	Classe A	Classe A	Classe A

Para o teste de gretado, as placas cerâmicas foram inspecionadas antes e depois de serem colocadas na autoclave. Nenhum dos corpos de prova, tanto para STD quanto para F2, apresentou gretagem antes ou depois do ensaio (Tab.8). Esses resultados mostram que a camada de esmalte com adição de nanossílica não apresentou nenhum tipo de gretas nem lascados ocasionados pela falta de acoplamento entre o suporte cerâmico e a camada de vidrado.

Tabola 8	Encaio	d۵	aretado	dac	amostras	industriais	dac	formula	ററ്റെ	STD	⊆ F2
Idueid o.	Elisaio	ue	gretauo	uas	amostras	industrials	uas	IOIIIIuia	<i>L</i> OG2	210	егг

Formulações	Antes do ensaio	Depois do ensaio
STD	Não gretou	Não gretou
F2	Não gretou	Não gretou

### 4. CONCLUSÕES:

Conclui-se que a adição de nanossílica exerce uma influência significativa nos processos de sinterização e densificação do vidrado cerâmico. A redução gradual da porosidade aparente e do tamanho dos poros, aliada ao aumento da densidade aparente com a adição de nanossílica, demonstra que este nanomaterial, devido à sua alta energia de superfície, promove o fluxo viscoso e a diminuição do volume durante a sinterização. A aglomeração e o crescimento de pequenas partículas em partículas maiores favorecem a difusão e preenchimento dos vazios, melhorando a compactação do vidrado.

Cordioli, J.E.T. et al.

Os resultados evidenciaram que a formulação com 5% de nanossílica (F2) apresentou um coeficiente de expansão térmica adequado, inferior ao do substrato cerâmico, minimizando problemas como gretado, assegurando a planaridade do revestimento. Ensaios realizados em porcelanatos polidos com essa formulação mostram que o vidrado atendeu e superou as exigências de resistência ao gretado, manchamento e resistência a ácidos, obtendo um desempenho superior ao do vidrado comercial de referência (STD).

Em escala industrial, a incorporação de 5% de nanossílica mostrou-se tecnicamente viável, proporcionando melhorias nas propriedades superficiais dos porcelanatos polidos e permitindo a redução no uso de impermeabilizantes, com potencial para diminuir custos operacionais. Apesar de um pequeno aumento no custo de produção (R\$ 0,47/m<sup>2</sup>), os benefícios, como maior durabilidade e menor necessidade de manutenção, justificam o investimento.

De forma mais ampla, este estudo confirma o potencial da nanossílica como um aditivo funcional em esmaltes cerâmicos, oferecendo avanços na qualidade dos porcelanatos polidos e tornando-os mais competitivos e sustentáveis no mercado global de revestimentos cerâmicos. A incorporação de nanomateriais em formulações industriais é uma estratégia promissora para atender às crescentes demandas por materiais de alto desempenho.

#### NOTA:

Esse estudo foi apresentado no Qualicer 2024

#### **REFERÊNCIAS:**

- [1] Cavalcante P M T, Dondi M, Ercolani G, Guarini G, Melandri C, Raimondo M, Rocha E, Almendra E, 2004. The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware. Ceram Int 30, 953–963. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.11.002
- [2] Paschoal J O A, Menegazzo A P M, Lemos F L N, Gouvêa D, Nóbrega R S N, 2002. Study of porcelain tile stain resistance. Castellón: VII Congr Mund la Calid del Azulejo y del Paviment Cerámico 213–215.
- [3] Menegazzo A P M, Paschoal J O A, Andrade A M, Gouvêa D, Carvalho J C, 2002. Evaluation of the technical properties of porcelain tile and granite Castellón: VII Congr Mund la Calid del Azulejo y del Paviment Cerámico 211–230.
- [4] Escardino A, Orts M J, Gozalbo A, Mestre S, Aparisi J, Ferrando F J, Ramos A J, Sánchez L F, 2004. Porosidade de vidrados polidos obtidos por aplicação via seca. Cerâmica Ind 9, 13–23.
- [5] Arantes F J S, Galesi D F, Quinteiro E, Boschi A O, 2001. O manchamento e a porosidade fechada de grês porcelanato. Cerâmica Ind 6, 18–25.
- [6] Escardino A, Amorós J L, Orts M J, Gozalbo A, Mestre S, Aparisi J, Ferrando F, Sanchéz L, 2002. Surface porosity of polished glazes: effect of certain variables. Castellón: VII Congr Mund la Calid del Azulejo y del Paviment Cerámico 313–328.
- [7] Monterde J, Carceller J V, Bordes M C, García-Ten J, Muñoz A, Zumaquero E, 2022. Technical and microstructural properties of matt glazes for porcelain tile. Castellón: XVII Congr Mund la Calid del Azulejo y del Paviment Cerámico 15.
- [8] Zhang Q, Xu L S, Guo X, 2017. Improvement of mechanical properties, microscopic structures, and antibacterial activity by Ag/ ZnO nanocomposite powder for glaze-decorated ceramic. J Adv Ceram 6, 269–278. https://doi.org/10.1007/s40145-017-0239-z
- [9] Wang X, Zhou Y, Zhou L, Xu X, Niu S, Li X, Chen X, 2021. Microstructure and properties evolution of silicon-based ceramic cores fabricated by 3D printing with stair-stepping effect control. J Eur Ceram Soc 41, 4650–4657. https://doi.org/10.1016/j. jeurceramsoc.2021.03.036
- [10] Safiuddin M, Gonzalez M, Cao J, Tighe S L, 2014. State-of-the-art report on use of nano-materials in concrete. Int J Pavement Eng 15, 940–949. https://doi.org/10.1080/10298436.2014.893327
- [11] Hupa L, Bergman R, Fröberg L, Vane-Tempest S, Hupa M, Kronberg T, Pesonen-Leinonen E, Sjöberg A-M, 2005. Chemical resistance and cleanability of glazed surfaces. Surf Sci 584, 113–118. https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.11.048
- [12]NBR ISO 10545-14, 2017. Placas Cerâmicas: determinação da resistência ao manchamento. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- [13]NBR ISO 10545-13, 2020. Placas cerâmicas: determinação da resistência química. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- [14]NBR ISO 10545-11, 2017. Placas Cerâmicas: determinação da resistência ao gretamento de placas esmaltadas. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- [15] Silveira R, Zacaron A, Pezente E, Oliveira A, Arcaro S, Montedo O R K, De Noni A, Angioletto E, 2021. Esmalte de baixa temperatura à base de óxido de estrôncio para cerâmica vermelha. Cerâmica Ind 26, e052601. https://doi.org/10.4322/cerind.2021.005
- [16] Revelo Tobar R J. Reformulação de esmaltes cerâmicos a partir de vidros de CRT. Universidade de São Paulo, 2014. https:// doi.org/10.11606/D.18.2014.tde-10122014-112933.
- [17] Ferrari K R, Figueiredo F<sup>o</sup> P M, Machado L A, Paschoal J O A, 2000. Transformações das matérias-primas do suporte durante a queima de revestimento cerâmico. Cerâmica Ind 5, 53–58.
- [18] Dondi M, Raimondo M, Zanelli C, 2008. Resistência ao manchamento de revestimentos cerâmicos. Cerâmica Ind 13, 39-45.