

Investigação Analítica sobre o Ataque Ácido e Alcalino em Superfícies Cerâmicas Esmaltadas

Paolo Zannini*

Departamento de Química, Universidade de Módena e Reggio Emilia, Itália

*e-mail: zannini.paolo@unimo.it

Resumo: O trabalho teve por objetivo obter uma melhor compreensão da ação do ataque de soluções normalizadas estabelecidas na norma ISO 10545.13 (HCl a 18% em peso/peso e KOH a 100 gL⁻¹) nas superfícies esmaltadas de revestimentos cerâmicos. As peças utilizadas foram de Grês Porcelânico preparadas no laboratório ou em amostras de produtos industriais. As superfícies esmaltadas e queimadas, com teores de esmalte e pigmentos conhecidos foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA). A seguir, foram realizados os ensaios de ataque químico. As soluções de lixiviação obtidas foram analisadas por espectroscopia de ICP-AES, e também por comparação das soluções de lixiviação obtidas à partir dos pigmentos puros. Na seqüência foram observadas novamente as superfícies atacadas através do MEV e MFA, comprovando-se sua estrutura por DRX. Através dessa metodologia pode-se comprovar o ataque alcalino muito escasso nos componentes do vidro, ao passo que a reação com o HCl levou a uma solubilidade seletiva dos componentes da base de Al e alcalinos, as vezes junto com a solubilização do pigmento. Por outro lado, foram obtidos resultados interessantes ao se queimar as mesmas amostras com o mesmo ciclo em diferentes temperaturas máximas, verificando-se as variações da resistência ao ataque químico e ensaiando da mesma maneira revestimentos cerâmicos industriais com os diferentes esmaltes.

Palavras-chave: revestimentos cerâmicos, esmaltes, ataque químico

1. Introdução

Algumas das vantagens dos revestimentos cerâmicos sobre outros tipos de revestimentos para o chão e parede são o aspecto superficial agradável, a facilidade de limpeza, a higiene e sua resistência mecânica, à abrasão, às manchas, etc. Dentre estas últimas, a resistência ao ataque químico é considerada uma das mais relevantes. Assim sendo, um conjunto de testes padronizados foram estabelecidos para permitir simular o comportamento das superfícies cerâmicas, esmaltadas ou não, sob condições bastante severas de ataque, tais como com ácidos ou bases puros ou sob condições menos severas, tais como as produzidas por simulações de produtos comuns de limpeza. A norma que estabelece o descrito acima é a ISO 10545.13 que substitui a EN 106 e EN 122.

Em todos esses métodos esses ataques são avaliados por uma observação “padronizada” que pode fazer usos de marcas de lápis, mas é sempre qualitativa.

Considerou-se, entretanto, que seria muito interessante estudar como esses ataques ocorrem e como eles realmente modificam a superfície cerâmica induzindo a solubilização de algumas substâncias menos resistentes, presentes na superfície, através do controle analítico das soluções lixiviadas para que se pudesse compreender o fenômeno e projetar novos esmaltes e superfícies capazes de apresentar melhor desempenho no que se refere ao ataque químico.

2. Procedimento Experimental

O procedimento experimental foi organizado da seguinte forma:

- Seleção de revestimentos industriais esmaltados com baixa (< 0,3%) absorção de água, sensíveis a variação da máxima temperatura de queima, para permitir a realização de diferentes testes de queima;
- Seleção dos principais pigmentos, a serem utilizados na produção dos esmaltes a serem testados;
- Testes de ataque químico em superfícies esmaltadas e pigmentos na forma de pó, seguindo o procedimento da ISO 10545.13,

testando diferentes soluções químicas, recipientes e materiais, para permitir a recuperação das soluções de lixiviação;

- Caracterização analítica das superfícies, antes e após o ataque, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS acoplado, microscopia de força atômica (MFA), difração de raios X (DRX) e por espectroscopia visível (colorimetria);
- Análise química quantitativa das soluções lixiviadas através de espectroscopia de emissão atômica (ICP); e
- Os mesmos procedimentos, porém em amostras submetidas a diferentes ciclos térmicos para verificar a influência sobre a resistência ao ataque químico.

2.1. Revestimentos e pigmentos selecionados

Foram selecionados revestimentos industriais (30 x 30 cm) esmaltados com esmaltes ricos em modificadores de rede [A]. Também foram testados outros três esmaltes sendo um fundente, contendo chumbo e boro [B], que continha Zr para estabilidade; um mate com elevados teores de Zn, Zr e Sn [C], e finalmente um esmalte de acabamento metalizado, com alto conteúdo de óxidos de fósforo e ferro, conhecido por ter baixa resistência ao ataque ácido [D].

As composições dos esmaltes são apresentadas na Tabela 1.

Para entender melhor o papel dos pigmentos na resistência ao ataque químico (é a solubilização dos esmaltes nas soluções ácidas ou básicas que conduz a dissolução do pigmento ou será que o pigmento é dissolvido diretamente pela solução atacante?) dois pigmentos importantes e bem conhecidos foram utilizados nos experimentos: um azul, tratando-se de um espinélio composto de aluminato de cobalto, que possui um reticulado bastante forte, e um rosa de zircônio, composto de Zr – Si – Fe, tido como uma solução sólida de ferro no silicato de zircônio ou a inclusão, através da sinterização, de uma molécula de hematita no reticulado cristalino do zircão.

Tabela 1. Composição dos esmaltes.

	Esmalte A	Esmalte B	Esmalte C	Esmalte D
CaO	8,96	4,25	6,12	7,11
MgO	3,42	0,06	0,15	1,02
K ₂ O	3,07	0,76	1,95	2,43
Na ₂ O	5,63	0,53	0,94	2,10
Al ₂ O ₃	25,28	4,88	7,56	12,12
Fe ₂ O ₃	0,08	0,09	0,11	19,18
TiO ₂	0,03	0,03	0,03	-
SiO ₂	53,52	34,05	44,81	32,24
PbO	-	31,44	1,06	-
ZnO	-	4,92	6,12	-
B ₂ O ₃	-	9,06	3,48	-
SnO ₂	-	-	10,04	-
WO ₃	-	-	4,01	-
ZrO ₂	-	5,88	12,86	-
P ₂ O ₅	-	-	-	24,04
BaO	-	0,01	1,39	-
Li ₂ O	-	0,21	-	-

O teor dos dois pigmentos adicionados aos esmaltes foi de 3% em peso/peso.

O esmalte [A] foi testado com relação à sua sensibilidade variação da temperatura de queima, para isso peças foram queimadas em ciclos de 45 minutos, de frio a frio, até 1190, 1200, 1210 e 1230 °C, ao passo que esmaltes contendo pigmentos foram queimados a 1140, 1170, 1200 e 1210 °C. Pode-se facilmente observar, através da observação visual da superfície das peças, que os esmaltes contendo o pigmento rosa de zircônio assumiam cores mais claras e os que continham o espinélio azul se tornavam mais escuros com o aumento de queima.

A absorção de água dos revestimentos queimados, medida segundo a ISO 10545.3, deram valores que decresciam à partir de 0,36% a 1190 °C a 0,04% a 1210 °C e aumentavam para 0,33% nas queimas a 1230 °C.

2.2. Ensaios de ataque químico

Os ensaios de ataque ácido e básicos foram realizados de acordo com o método normalizado ISO 10545.13, utilizando HCl a 18% em peso/peso (Erba Analytics RP 37% em peso/peso) e KOH de 100 gL⁻¹ (Erba Analytics RP > 85% com menos de 0,0001% de impurezas) com água bidestilada em recipientes de TeflonTM, para evitar qualquer contaminação procedente dos recipientes. O tempo de lixiviação foi, de acordo com o estabelecido, de 4 dias em condições laboratoriais (21-24 °C).

Tomou-se cuidado especial na seleção dos recipientes de reação e dos materiais de selamento. Para a análise das soluções reagidas era necessário evita a lixiviação desses materiais, para poder avaliar a liberações provenientes das superfícies dos revestimentos. De fato, por exemplo, não se pode utilizar o vidro comum de silicato de boro uma vez que o ataque alcalino se produzirá a solubilização do boro. Após várias tentativas com diferentes materiais, os melhores resultados foram obtidos, nas medidas da lixiviação e posterior análise por ICP, utilizando-se vidro PyrexTM, com diâmetro de 23 mm, cortadas na altura de 10 cm.

O primeiro cuidado na aplicação do selante foi evitar que o mesmo aderisse à superfície da amostra situada no interior dos tubos de vidro, para assegurar que as soluções de ataque atuassem sempre sobre a mesma área da superfície do esmalte. O material selante, por sua vez, tinha de ser ensaiado para avaliar possíveis liberações em meios ácidos e básicos. Nenhum polímero de silicone, estireno, butilo, acrilatos, ceras de parafina, etc. apresentaram bons resultados

nos dois meios. A escolha final foi utilizar silicone transparente para o ataque ácido (aderência muito boa e nenhuma lixiviação, mas com aderência pobre em meios alcalinos) e a plasticina (mistura de ceras alifáticas) para o ataque alcalino (estas ceras liberam muitos íons de Ca em meios ácidos).

2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS

As imagens da microscopia eletrônica foram obtidas com um instrumento Philips XSEM, 25 KeV, spot 5, WD médio de 10,5, depois que as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro (8 nm), aplicada por pulverização catódica, e as microanálises foram realizadas com o sistema INCA de Oxford.

2.4. Microscopia de força atômica (MFA)

A microscopia de força atômica foi realizada em algumas amostras selecionadas com um instrumento de Park Scientific, tanto por altura constante como resistência constante, em áreas de 50 x 50 µm.

2.5. Difração de raios X

As análises mineralógicas e cristalográficas foram realizadas nas superfícies das amostras através do equipamento PANalytical X'PERT PRO, utilizando como radiação incidente Cu K_α com filtro de Ni a 40 kV e 40 mA, com um detector X'Celerator. Estima-se a superfície analisada por um colimador de 0,8 x 1,5 cm em um intervalo de 2θ de 5 a 65.

2.6. Colorimetria

As superfícies das amostras, antes e após os ataques, foram analisadas por um Espectroscópio UV-Vis Minolta C-2600d com um diafragma de 8 mm e iluminação D65 com ângulo de incidência de 2° utilizando-se o sistema HUNTERLab, para se avaliar alterações de cor.

2.7. Análises químicas

Análises químicas quantitativas das amostras de lixiviação foram realizadas utilizando-se um espectroscópio de emissão atômica da Perking Elmer Optima 4200DV, que fornecia simultaneamente o espectro de todas as emissões de todos os elementos presentes. As soluções de lixiviação ácidas foram analisadas como estavam, ao passo que, as produzidas pelas soluções alcalinas, para se evitar precipitação e corrosão dos componentes de quartzo, tiveram de ser diluídas e tamponadas. Obviamente deparou-se com significativos problemas de interpretação dos resultados para Na, K e Ca, uma vez que estes são facilmente ionizados, resultando freqüentemente na saturação do sinal do detector. Como mencionado anteriormente, análises de “brancos” sempre foram realizadas para assegurar que o sistema não estava influenciando o resultado da lixiviação.

3. Resultados e Discussões

Os resultados apresentados a seguir se referem principalmente ao esmalte [A], uma vez que ele é o mais utilizado na produção industrial do tipo de revestimento analisado, além disso, os resultados de MFA e colorimetria, e outras análises dos esmaltes, serão objeto de outra publicação.

A comparação das análises de DRX de superfícies que não sofreram tratamento e lixiviadas não foi útil para se entender o comportamento do ataque. Na Figura 1, como um exemplo do tipo mais comum de resultado, pode-se observar como os difratogramas das superfícies do esmalte [A], antes e após qualquer tratamento, são muito semelhantes.

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X de esmaltes contendo os pigmentos azul e rosa, sem nenhum ataque. Pode-se notar que o difratograma da amostra azul é quase idêntico ao da superfície sem o pigmento, o que significa que o pigmento foi completamente

absorvido pela fase vítrea do esmalte. Por outro lado, o espectro do esmalte com o pigmento rosa apresenta sinais do pigmento, similares aos apresentados pelo zircão para 2θ igual a 20,046, 27,022, 33,781 e 35,680°.

A comparação dos difratogramas obtidos a partir da mesma área da superfície dos esmaltes contendo pigmento, antes e após o ataque químico, não apresentam diferenças significativas, sugerindo que o ataque ocorre na fase vítrea e não diretamente na estrutura do pigmento (Figura 3).

Muito interessantes foram os resultados da análise da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As principais obser-

vações foram feitas com ampliações de 100 e 200x, chegando a até 2000x quando algum interesse particular era observado. Apresentam-se aqui os resultados obtidos para o esmalte [A] que são representativas do comportamento geral. Em amostras sem pigmentos, por exemplo queimadas a 1190 °C, próxima à temperatura de maturação, fica bem claro que o ataque alcalino não ocorre em nenhuma fase vítrea, ao passo que o ataque ácido é bastante efetivo na destruição as fases não vítreas. A Figura 4 apresenta uma comparação de imagens de elétrons secundários com 100x.

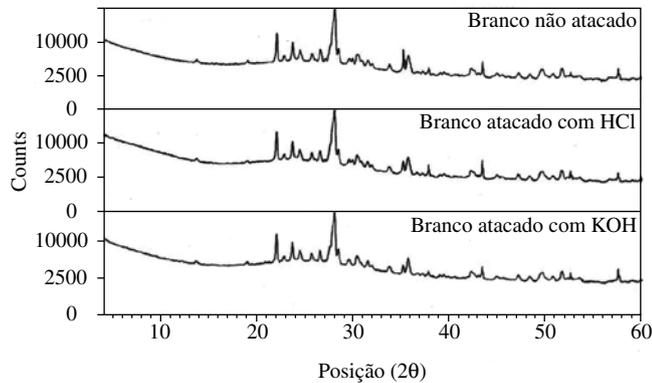


Figura 1. Espectros de difração de raios X de superfícies não atacadas (topo), após ataque ácido (centro) e após ataque alcalino (inferior).

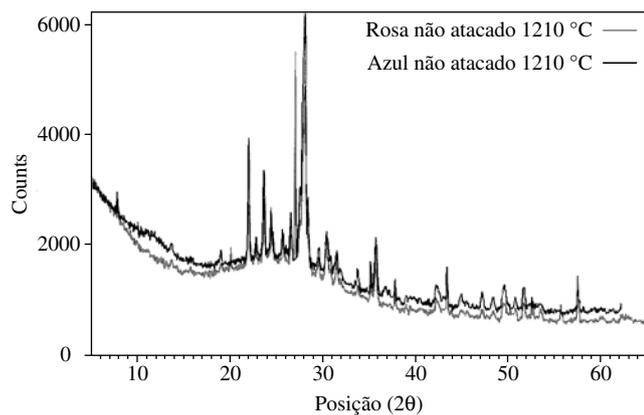


Figura 2. Espectros de difração de raios X de superfícies de esmaltes contendo os pigmentos azul (topo) e rosa (inferior).

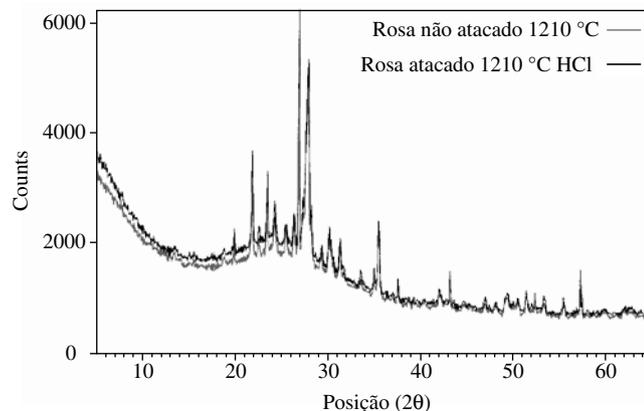
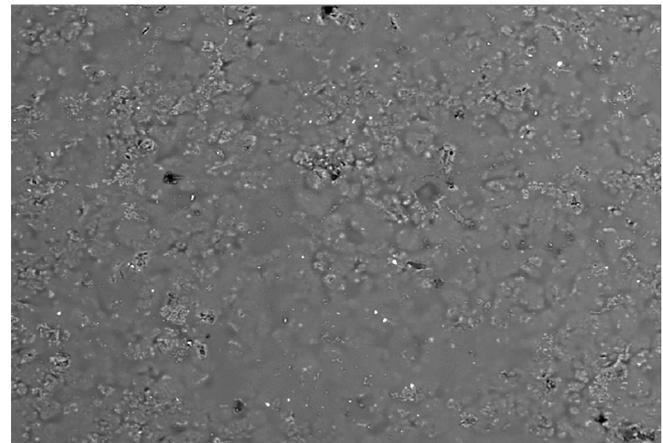


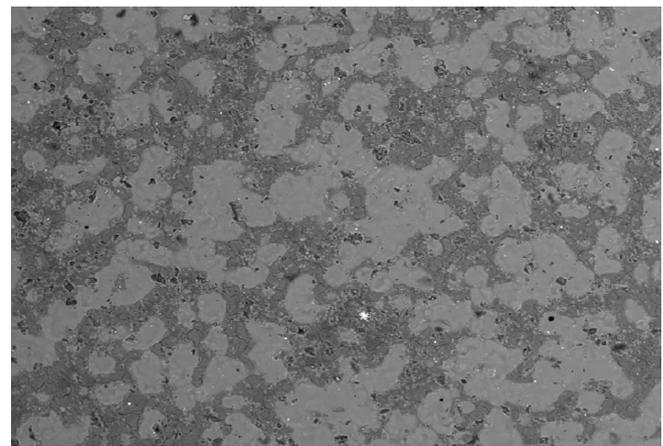
Figura 3. Espectros de difração de raios X de superfície de esmalte contendo o pigmento rosa antes (topo) e após (inferior) ser atacada.



(1) Não atacada



(2) Atacada com KOH



(3) Atacada com HCl

Figura 4. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com ampliação de 100x, da superfície do esmalte [A], sem pigmento, queimada a 1190 °C.

Enquanto na superfície [1] a superfície da fase vítrea (lisa) e da cristalina (áspera) apresentam a mesma composição, baseada em silico-aluminatos de Ca, Na, K, Mg e Na, uma ampliação de 1600x da superfície que sofreu ataque ácido [3] mostra que trinças inter-granulares estão presentes após o ataque e que as áreas lisas remanescentes são compostas praticamente de sílica amorfa.

O esmalte [A] contendo o pigmento azul produziu exatamente o mesmo resultado que o não atacado e não apresentou nenhuma ação pelo KOH, ao passo que para o HCl lixiviou a superfície do revestimento queimado, deixando áreas de sílica amorfa, com as mostradas nas Figuras 4 e 5. Algumas pequenas evidências da presença de Co, detectadas por EDS, desapareceram após o ataque ácido e ainda estavam presentes após o ataque alcalino. Em todo caso, cabe mencionar que as análises por MEV-EDS não são suficientemente sensíveis para nenhuma análise química significativa.

O esmalte [A] contendo o pigmento rosa, tanto em amostras não atacadas como nas atacadas com soluções ácida e alcalina, evidenciaram a presença de aluminossilicatos de elementos alcalinos e alcalino terrosos, além da presença de áreas ricas em zircão que permaneceram mesmo após o ataque (Figura 6).

As análises químicas, por ICP, nas soluções lixiviadas produziu os resultados apresentados nas Tabelas 2 e 3, confirmando a maior intensidade do ataque ácido, quando comparado ao alcalino.

Para compreender melhor o comportamento das superfícies com pigmentos, o teste de ataque químico também foi realizado nos

pigmentos puros, na forma de pó, como eles são introduzidos nos esmaltes. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 4 e 5.

4. Conclusões

Como previsto, os elevados teores de óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, que não apresentam natureza ácida, presentes nas superfícies esmaltadas queimadas, apesar da presença da sílica, tornam essas camadas mas susceptíveis ao ataque ácido e menos sensíveis ao ataque alcalino. O efeito da temperatura de queima tem pouca importância até que o esmalte esteja completamente maduro e nas condições de sinterização-fusão (neste experimento, até 1210 °C), enquanto que se a temperatura for aumentada ainda mais, como uma consequência do repentino surgimento da porosidade, devido às micro-bolhas e o enfraquecimento do reticulado do vidro, faz com que a susceptibilidade a produtos químicos seja cada vez maior.

De um modo geral, o teor de cátions lixiviados deve ser proporcional à quantidade de elementos contidos na superfície, seguindo a seguinte ordem $Al > Ca > Na >$ outros elementos. Os elementos cromóforos sempre apresentam baixas perdas.

O ataque ácido com HCl a 18% peso/peso extrai da matriz vítrea todos os cátions, deixando somente sílica amorfa. Isto pode ser uma consequência da significativa razão carga/raio para o íon Cl^{-1} , o que permite uma ligação muito estável com cátions alcalinos e alcalino-terrosos e com alumínio, enfraquecendo as ligações com o oxigênio

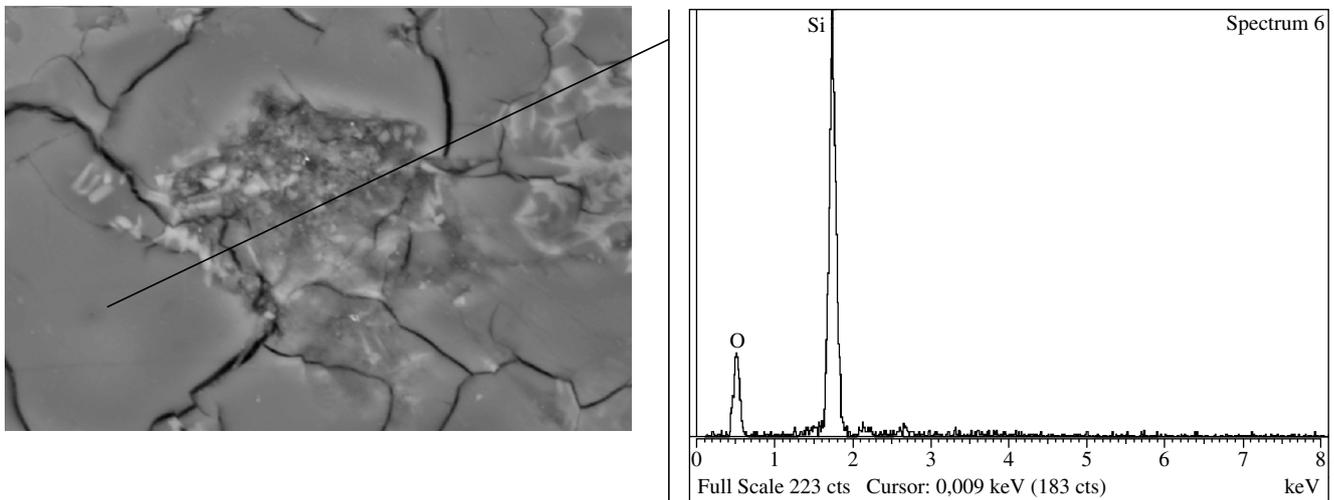


Figura 5. MEV da superfície após ataque ácido, com 1600x, com micro-análise por EDS da área lisa que são constituídas por sílica amorfa.

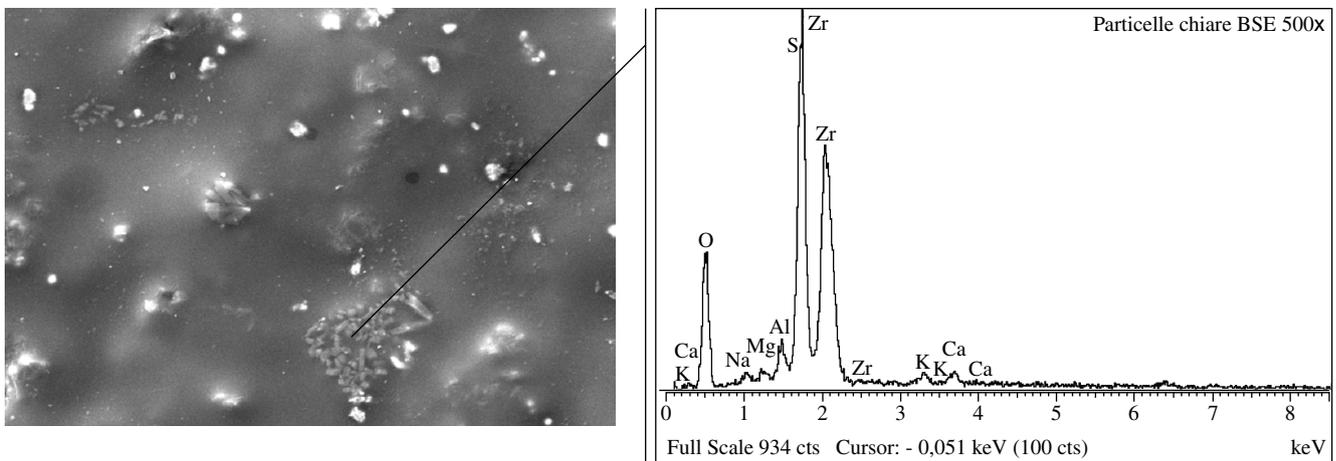


Figura 6. MEV da superfície do esmalte [A] contendo o pigmento rosa, não atacada, com cristais de zircão (1000x).

Tabela 2. Liberação de elementos, avaliada por ICP, no esmalte [A], sem pigmento.

HCl ataque	At 1190 °C	At 1200 °C	At 1210 °C	At 1230 °C
Ca	38,5 ± 0,3	22,1 ± 0,2	20,1 ± 0,2	94,0 ± 1
K	17,8 ± 0,3	8,4 ± 0,2	8,0 ± 0,3	47,0 ± 3
Mg	12,8 ± 0,3	6,6 ± 0,1	6,3 ± 0,1	34,7 ± 0,4
Na	30,1 ± 0,4	14,4 ± 0,4	13,2 ± 0,5	74,4 ± 0,6
Al	80,0 ± 1	44,6 ± 0,3	39,3 ± 0,3	180,0 ± 2
Fe	541,0 ± 2	314,0 ± 4	293,0 ± 3	1,4 ± 0,1
Ti	50,0 ± 2 ppb	34,0 ± 1 ppb	30,0 ± 1 ppb	95,0 ± 1 ppb
KOH ataque				
Ca	8,2 ± 0,7	6,4 ± 0,6	6,8 ± 0,4	7,6 ± 0,3
Mg	1,6 ± 0,3	780,0 ± 12,0 ppb	1,4 ± 0,2	1,2 ± 0,1
Na	9,6 ± 0,5	10,3 ± 0,8	8,7 ± 0,2	12,0 ± 0,6
Al	10,7 ± 0,8	5,8 ± 0,3	3,6 ± 0,4	16,3 ± 0,6
Fe	486,0 ± 9 ppb	170,0 ± 6,0 ppb	340,0 ± 5 ppb	274,0 ± 8 ppb
Ti	Tr. = < 0,01 ppm	Tr.	Tr.	12,0 ± 2 ppb

Tabela 3. Liberação de elementos, avaliada por ICP, no esmalte [A], com pigmento azul de espínélio.

HCl ataque	Co 1140 °C	Co 1170 °C	Co 1200 °C	Co 1210 °C
Ca	52,4 ± 0,2	28,2 ± 0,3	15,3 ± 0,2	8,4 ± 0,3
K	42,0 ± 2	19,3 ± 0,4	10,4 ± 0,4	8,9 ± 0,5
Mg	27,3 ± 0,5	12,8 ± 0,2	10,4 ± 0,3	7,8 ± 0,2
Na	55,0 ± 2	30,6 ± 0,6	14,8 ± 0,2	12,1 ± 0,3
Al	104,0 ± 3	62,0 ± 2	40,0 ± 1	28,2 ± 0,4
Fe	850,0 ± 8 ppb	485,0 ± 6 ppb	386,0 ± 5 ppb	304,0 ± 6 ppb
Ti	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.
Co	8,3 ± 0,2	4,1 ± 0,2	3,4 ± 0,3	2,8 ± 0,1
KOH ataque				
Ca	10,3 ± 0,4	8,9 ± 0,2	9,6 ± 0,3	6,8 ± 0,2
Mg	2,8 ± 0,1	5,4 ± 0,2	4,6 ± 0,1	3,6 ± 0,1
Na	10,6 ± 0,4	12,8 ± 0,4	10,1 ± 0,3	6,6 ± 0,2
Al	15,4 ± 0,3	10,6 ± 0,2	8,5 ± 0,1	6,3 ± 0,1
Fe	Tr.	28,0 ± 1 ppb	Tr.	36,0 ± 2 ppb
Ti	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.
Co	240,0 ± 13 ppb	210,0 ± 7 ppb	264,0 ± 9 ppb	197,0 ± 11 ppb

Tabela 4. Liberação de elementos nos pigmentos pelo ataque com HCl.

Pigmento	Co	Zr	Al	Fe	Ca	K	Na	Mg
Azul	8,7 ± 0,2	-	42,5 ± 0,4	430 ppb	29,5 ± 0,4	2,2 ± 0,3	10,0 ± 0,4	6,6 ± 0,2
Rosa	-	2,2 ± 0,1	1,3 ± 0,1	22,6 ± 0,3	8,1 ± 0,4	2,6 ± 0,3	2,0 ± 0,3	38,5 ± 0,4

presente no reticulado do esmalte. Além disso, o alumínio, mesmo sendo, como um elemento anfotérico, um estabilizador do reticulado, é o único íon que apresenta elevada reatividade com KOH.

Se os pigmentos estão presentes, o comportamento na lixiviação não se altera significativamente.

O íon Co sendo lixiviado do espínélio azul é realmente relevante, em relação à sua concentração relativamente baixa no pigmento, uma vez que este pigmento é completamente removido pelo HCl, juntamente com a fase vítrea na qual ele está fundido.

Zr sendo lixiviado do rosa de zircônio, ao contrário, é muito escasso, devido à resistência das “ilhas” cristalinas de zircão, como observadas no MEV.

Algumas dessas conclusões podem ser expressas através das Figuras 7 e 8.

Através da observação geral dos dados obtidos pela análise química indicam que esmaltes contendo pigmentos, nas mesmas condições de temperatura, liberam menos cátions na solução. Isso ocorre, não somente para o esmalte rosa, no qual a presença do Zr

Tabela 5. Liberação de elementos, avaliada por ICP, no esmalte [A], com o pigmento rosa de zircônio.

HCl ataque	Zr 1140 °C	Zr 1170 °C	Zr 1200 °C	Zr 1210 °C
Ca	16,0 ± 0,2	16,5 ± 0,3	12,5 ± 0,3	6,4 ± 0,2
K	7,6 ± 0,3	8,4 ± 0,6	6,4 ± 0,5	4,6 ± 0,3
Mg	5,9 ± 0,4	5,4 ± 0,3	4,1 ± 0,2	3,5 ± 0,3
Na	12,3 ± 0,7	15,5 ± 0,6	10,1 ± 0,3	6,6 ± 0,3
Al	29,6 ± 0,4	35,6 ± 0,6	28,4 ± 0,8	18,3 ± 0,4
Fe	1,5 ± 0,1	1,1 ± 0,1	706,0 ± 12	518,0 ± 12
Ti	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.
Zr	130,0 ± 4 ppb	156,0 ± 6 ppb	114,0 ± 7 ppb	64,0 ± 5 ppb
KOH ataque	Zr 1140 °C	Zr 1170 °C	Zr 1200 °C	Zr 1210 °C
Ca	8,0 ± 0,3	9,5 ± 0,5	6,7 ± 0,4	4,8 ± 0,5
Mg	3,7 ± 0,3	2,3 ± 0,2	1,4 ± 0,2	1,1 ± 0,1
Na	4,2 ± 0,3	5,0 ± 0,2	6,3 ± 0,5	7,2 ± 0,3
Al	8,6 ± 0,2	12,4 ± 0,3	7,5 ± 0,4	6,1 ± 0,2
Fe	286,0 ± 12 ppb	356,0 ± 8 ppb	312,0 ± 12 ppb	258,0 ± 7 ppb
Ti	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.
Zr	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.

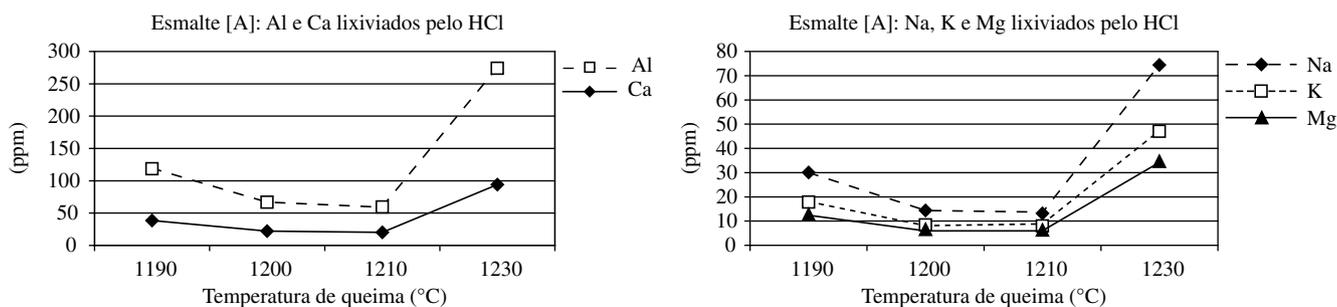


Figura 7. Variação dos cátions lixiviados pelo HCl com a variação da temperatura de queima do esmalte [A].

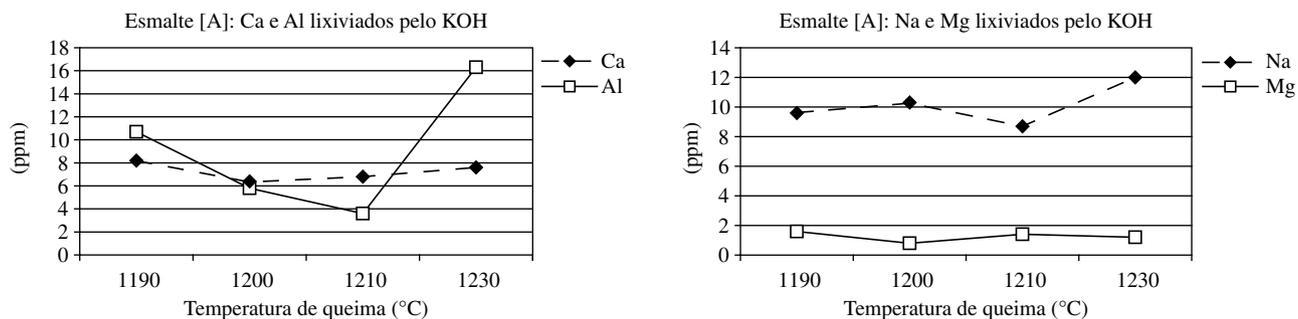


Figura 8. Variação dos cátions lixiviados pelo KOH com a variação da temperatura de queima do esmalte [A].

diminui, como se viu, a possibilidade de atacar a superfície, mas também quando se ensaia o esmalte azul, mesmo que seja mais sensível aos produtos químicos.

Referências

- Tozzi, N. **Smalti Ceramici**. Gruppo Editoriale Faenza Editrice, Faenza (RA), Italy, 1992.
- Buxbaum, G. Ed. **Industrial Inorganic Pigments**. VCH Weinheim, Germany, 1993.
- ITALIAN CERAMIC SOCIETY. **Colour, Pigments and Colouring in Ceramics**. SALA ed., Modena, Italy, 2003.
- Emiliani, G. P.; Corbara, F. **Tecnologia Ceramica**. Gruppo Editoriale Faenza Editrice, Faenza (RA), Italy, 1999.
- Escoda, L. et al. Study on the chemical resistance of ceramic tiles not enamelled for industrial pavement. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio**, v. 42, n. 2, p. 85-88, 2003.
- Valle, M. et al. Effectiveness of various zirconium compounds in the body to improve the alkaline attack resistance of ceramic rollers. **International Ceramics Journal**, v. 14, n. 3, p. 11-14, junho 1996.