

Otimização das Características do Silicato de Zircônio para Utilização como Opacificante em Esmaltes Cerâmicos

José Roberto Sopran^a, Fábio Gomes Melchiades^b, Anselmo Ortega Boschi^{p*}

^aTrebol Brasil Ltda.

^bLaboratório de Revestimentos Cerâmicos, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz, Km 235, 13565-905 São Carlos - SP, Brasil

*e-mail: daob@ufscar.br

Resumo: O silicato de zircônio, também denominado zirconita, é a principal matéria-prima utilizada para a opacificação dos esmaltes cerâmicos. Muito embora diversos estudos tenham sido realizados na busca por opacificantes de naturezas distintas, atualmente os esmaltes brancos de zircônio são os mais difundidos na indústria cerâmica, em virtude da combinação de custo e desempenho apresentada pelos mesmos. Neste estudo, inicialmente são apresentados os mecanismos responsáveis pela atuação do silicato de zircônio como opacificante nos esmaltes cerâmicos. A seguir, discute-se a influência de algumas das principais características do silicato de zircônio – composição química, tamanho de partículas e concentração no esmalte – sobre sua capacidade de opacificação dos esmaltes cerâmicos. Os resultados obtidos através da caracterização e avaliação da capacidade opacificante de amostras de silicatos de zircônio de características distintas, permitem identificar as variáveis que afetam o poder de opacificação destas matérias-primas e auxiliar a seleção do opacificante de melhor desempenho e menor custo para utilização na indústria cerâmica.

Palavras-chave: *silicato de zircônio, zirconita, opacificante, esmaltes cerâmicos, distribuição de tamanhos de partículas.*

1. Introdução

Os esmaltes cerâmicos podem ser classificados de acordo com diversos critérios. Tendo em vista que uma das principais funções desempenhadas pelos esmaltes é o efeito estético que proporcionam ao produto, suas propriedades óticas¹ assumem considerável importância. Assim, com relação às propriedades óticas, os esmaltes podem ser classificados de acordo com dois critérios principais:

- Quanto à transmissão de luz: podem ser transparentes ou opacos. Os primeiros são aqueles que permitem a transmissão da luz através de seu interior e, conseqüentemente a visualização da cor do engobe ou do suporte cerâmico. Os esmaltes opacos são aqueles que oferecem barreiras à passagem de luz; e
- Quanto à natureza da luz refletida: podem ser brilhantes ou mates. Os esmaltes brilhantes são caracterizados por apresentarem elevada reflexão especular, ou seja, uma elevada fração de luz é refletida no mesmo ângulo de incidência. Os esmaltes mates, por sua vez, são aqueles cuja reflexão de luz predominante é difusa, de modo que a luz é refletida em muitos ângulos diferentes, gerando superfícies de brilho¹ reduzido.

Desse modo, os esmaltes opacos podem ser brilhantes ou mates e encontram diversas aplicações na indústria cerâmica. Frequentemente são utilizados para a fabricação de produtos de elevada brancura, obtendo resultados que não podem ser atingidos com o emprego de esmaltes transparentes. Os produtos de brancura elevada por muitas vezes são valorizados pelo mercado consumidor, pois as cores brancas estão frequentemente associadas à imagem de produtos nobres e de aspecto “clean”. Em outras ocasiões, os esmaltes opacos são utilizados como efeitos decorativos na forma de serigrafias protetivas, as quais além das funções técnicas, geram contraste de cor com os esmaltes transparentes ou coloridos.

Dentre os principais esmaltes opacos que podem ser utilizados na indústria cerâmica, os brancos de zircônio são os mais utilizados, em virtude da combinação de custo e desempenho que apresentam. Nestes esmaltes, a opacidade^{2,3} é dada pela presença de cristais de silicato

de zircônio em meio à matriz vítrea desenvolvida durante a queima. A presença dos cristais de silicato de zircônio, além da opacidade e brancura discutidas acima, favorece as propriedades mecânicas e a durabilidade química da superfície.

A utilização de esmaltes brancos de zircônio é uma opção bastante empregada para o desenvolvimento de produtos de alta resistência ao desgaste por abrasão superficial. O aumento da resistência ao desgaste⁴ é proporcionado pela presença dos cristais de silicato de zircônio, que possuem módulo elástico elevado e atuam como barreiras para evitar o desgaste progressivo da matriz vítrea.

A resistência ao ataque químico⁵ dos esmaltes brancos de zircônio é outra característica que favorece sua utilização. O zircônio dissolvido na matriz vítrea torna o esmalte menos susceptível ao ataque ácido, ao passo que os cristais de silicato de zircônio presentes aumentam ainda mais a durabilidade química do esmalte.

Além dos aspectos acima discutidos, a utilização de esmaltes opacos pode ser uma alternativa interessante para ocultar o fenômeno mancha d'água que se desenvolve nos revestimentos cerâmicos. Os estudos⁶ realizados indicam que os esmaltes opacificados através de fritas de zircônio ou pela adição de zirconita dificultam a visualização da mancha d'água, comparativamente em relação aos esmaltes transparentes.

A principal matéria-prima utilizada para a obtenção dos esmaltes opacos de zircônio é o silicato de zircônio, também denominado zirconita. As ocorrências naturais desse mineral podem apresentar teores distintos de contaminantes, sobretudo os óxidos de alumínio, titânio e ferro, que exercem influência negativa sobre a opacidade e especialmente a cor nos esmaltes onde são aplicados. Ainda que relativamente inerte, a zirconita é contaminada pela presença de outros minerais com densidades próximas, encontrados em um conjunto de minerais chamados de minerais pesados (ilmenita, rutilo, zirconita e monazita) que geram contaminação física, alterações na estrutura cristalina pelo processo de metamictização ao longo do tempo e a

presença de incrustações de outros minérios nos cristais de zircônia. A segregação física destes minérios através de processos de magnetização e carregamento eletrostático é a única alternativa para a redução do grau de contaminação das zircônias.

Tendo em vista que os depósitos de zircônia ocorrem com distintos graus de contaminação e composições mineralógicas, o processamento necessário para otimizar o comportamento destes minerais como opacificante para os esmaltes cerâmicos não é o mesmo. Por esta razão, a seleção dos minerais mais adequados e a definição das condições de processamento e utilização dos mesmos tornam-se fundamentais para a obtenção de produtos comerciais de propriedades técnicas adequadas com o menor custo praticável possível.

2. Mecanismos de Opacificação dos Esmaltes

A opacidade nos esmaltes decorre da dispersão da luz em seu interior. Para que isso ocorra é necessário que a luz incidente sofra alterações na velocidade e na direção de propagação. Se o esmalte é homogêneo, a direção e a velocidade de propagação da luz são sempre as mesmas e como resultado tem-se um esmalte transparente.

Para alterar a velocidade e a direção de propagação da luz e obter esmaltes opacos, é necessário obter fases distintas em meio à matriz do esmalte, gerando sistemas heterogêneos. A opacidade será tão mais elevada quanto maior for a diferença entre o índice de refração da matriz vítrea e o índice de refração das fases produzidas em meio ao esmalte. O índice de refração² é um indicativo da velocidade com que a luz se propaga em um material. Quanto mais alto o índice de refração de um material, mais lentamente a luz se propaga em seu interior. Assim, quando um esmalte é constituído por fases em seu interior que apresentam índices de refração consideravelmente diferentes, significa que a luz sofre alterações significativas de velocidade e, conseqüentemente de direção, à medida que se propaga através das mesmas. O resultado desse fenômeno é opacificação do esmalte. A Figura 1 apresenta esquematicamente, o fenômeno de dispersão da luz responsável pela opacificação dos esmaltes.

Tendo em vista a necessidade da formação de fases de índices de refração distintos em meio às matrizes vítreas dos esmaltes para produzir a opacidade, pode-se considerar a existência de três possibilidades para se obter esmaltes opacos:

- Através da presença de bolhas de ar;
- Através da separação de fases vítreas imiscíveis; e
- Através da formação de fases cristalinas.

De uma forma geral, as matrizes vítreas dos esmaltes apresentam índices de refração compreendidos entre 1,45 e 1,55. O ar, por sua vez, possui índice de refração próximo de 1,00. Por esta razão, a presença de bolhas de ar no esmalte é capaz de gerar a perda de transparência do mesmo. Todavia, do ponto de vista técnico, esta alternativa deve ser descartada, em função do comprometimento das características técnicas do esmalte resultante.

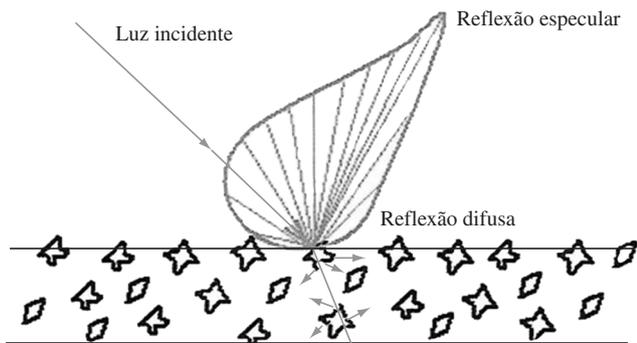


Figura 1. Representação esquemática do fenômeno de dispersão da luz observado nos esmaltes opacos.

Dessa forma, há outras duas possibilidades tecnicamente viáveis para a obtenção dos esmaltes opacos. A primeira delas é a separação de fases vítreas imiscíveis no esmalte. Pode ser obtida através da utilização de esmaltes de composições químicas apropriadas e das condições de resfriamento durante a queima, gerando um esmalte heterogêneo constituído por ao menos duas fases vítreas de índices de refração distintos. A Figura 2 apresenta uma imagem obtida por microscopia eletrônica de um esmalte com separação de fases. Muito embora seja uma alternativa interessante, o desenvolvimento de esmaltes opacos por meio desta técnica tem sido pouco utilizado, dada a dificuldade de se controlar o fenômeno de separação de fases e obter esmaltes opacos estáveis. A separação de fases ocorre mais freqüentemente como um fenômeno indesejado nos esmaltes transparentes, observado nas composições que apresentam leitosidade e/ou aspecto ligeiramente azulado⁷ após a queima.

Assim, a técnica mais utilizada para se obter esmaltes opacos é aquela em que se desenvolvem fases cristalinas de índice de refração elevado em meio à matriz vítrea dos esmaltes. As fases cristalinas podem ser adicionadas na composição dos esmaltes, na forma de matérias-primas que apresentam baixa reatividade durante a queima e permanecem insolúveis em meio à matriz vítrea. Outra opção é a formação de fases cristalinas durante a queima, através de devitrificações⁸ a partir das fritas utilizadas. A Figura 3 apresenta a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de um esmalte opacificado por cristais de silicato de zircônio, através da adição de zircônia na carga de moagem.

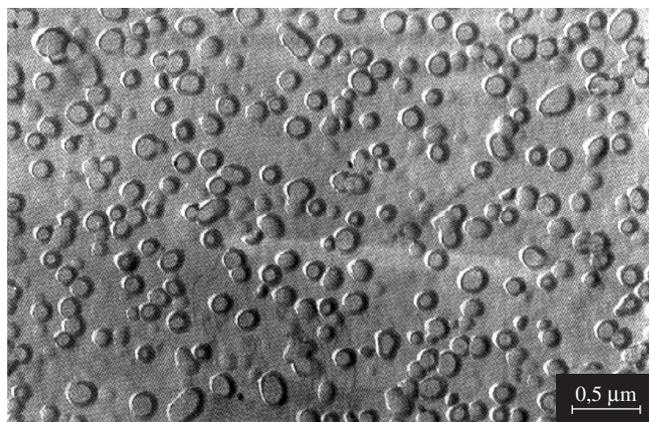


Figura 2. Imagem obtida por microscopia eletrônica de um vidro que apresenta o fenômeno de separação de fases vítreas⁹.

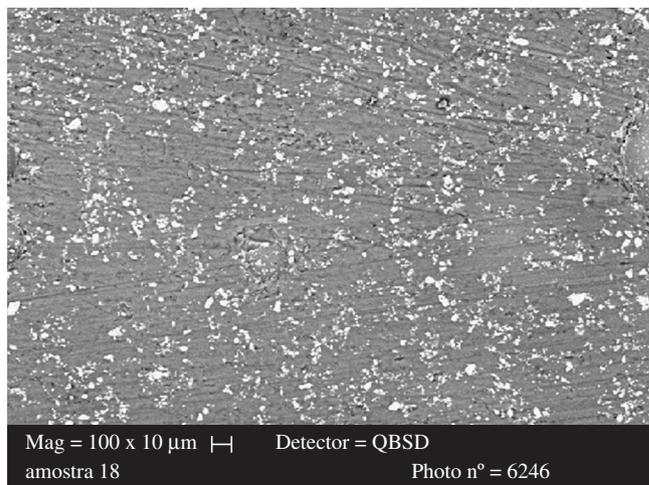


Figura 3. Imagem obtida por microscopia eletrônica de um esmalte opacificado por cristais de silicato de zircônio.

Se considerarmos que as matrizes vítreas dos esmaltes possuem índices de refração compreendidos entre 1,45 e 1,55, o poder de opacificação dos esmaltes contendo fases cristalinas em seu interior dependerá:

- Do índice de refração dos cristais formados; e
- Da fração volumétrica ocupada pela superfície dos cristais.

Como pode ser visto pela Tabela 1, há diferenças consideráveis entre os índices de refração das fases cristalinas que podem ser encontradas nos esmaltes cerâmicos. Assim, a presença de cristais de quartzo e mulita em meio à matriz vítrea dos esmaltes pouco contribuem para a opacificação, tendo em vista que seus índices de refração são muito semelhantes aos índices de refração das fases vítreas. A alumina por sua vez, apresenta índice de refração ligeiramente mais elevado, o que a credencia como um opacificante ligeiramente mais efetivo. Todavia, os principais opacificantes de interesse para os esmaltes cerâmicos são as fases cristalinas cujo índice de refração são superiores a 1,90, tais como o silicato de zircônio, o óxido de estanho, o óxido de zircônio e os óxidos de titânio.

É importante ressaltar, no entanto, que além do índice de refração elevado, as fases cristalinas de interesse para a opacificação de esmaltes cerâmicos devem apresentar baixa solubilidade frente à matriz vítrea e conferir brancura aos esmaltes. O dióxido de titânio, por exemplo, que foi largamente utilizado no passado como opacificante de esmaltes cerâmicos apresenta tendência a amarelar os esmaltes, dependendo de sua estrutura cristalina e dos contaminantes que o acompanham. Estudos recentes¹⁰ também apontam para a possibilidade de obtenção de esmaltes opacos a partir de cristalizações de ghanita (aluminato de zinco), porém os custos envolvidos com a composição destas fritas são elevados. Nesse sentido, o silicato de zircônio é o principal opacificante utilizado atualmente nos esmaltes, em função do custo e do desempenho apresentado. Pode ser utilizado como matéria-prima adicionada na carga de moagem dos esmaltes, ou introduzido na composição das fritas¹¹.

A capacidade de opacificação de um esmalte pode ainda ser otimizada através da maximização da fração volumétrica ocupada pela superfície dos cristais. Assim, quanto maior a quantidade de cristais opacificantes presentes na microestrutura dos esmaltes e quanto maior a área superficial dos mesmos, maior é a opacidade do esmalte.

A área superficial dos cristais pode ser controlada através do tamanho de partículas dos mesmos. Quanto menores os cristais,

maior é a fração volumétrica ocupada pela superfície dos mesmos, contribuindo para o aumento da opacidade. A teoria de Mie, simplificada por Van de Hulst, indica, todavia, que o efeito máximo de opacificação é encontrado naquelas partículas cujas dimensões estão no mesmo range do comprimento de onda da luz. A posição exata deste pico pode ser calculada e é dependente dos índices de refração do opacificante e do meio vítreo, além do comprimento de onda da luz incidente. A Figura 4 apresenta a influência do tamanho médio de partículas dos cristais opacificantes sobre a reflectância difusa. Considerando a opacificação do esmalte por cristais de silicato de zircônio, o efeito máximo de opacificação é obtido por partículas de tamanho de 0,7 µm.

3. Características dos Silicatos de Zircônio e a Opacificação

O estudo foi realizado com seis amostras comerciais de zirconitas, provenientes de países distintos. Foram utilizadas:

- Três amostras de zirconitas brasileiras (BR 01, BR 2 e BR 03);
- Uma amostra de zirconita sul-africana (AF 01);
- Uma amostra de zirconita americana (USA 01); e
- Uma amostra de zirconita ucraniana (AS 01).

As amostras foram inicialmente caracterizadas com relação à composição química por meio da técnica de fluorescência de raios X. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.

A seguir, estas amostras foram moídas por tempos diferentes, de forma a gerar tamanhos de partículas distintos. Posteriormente as mesmas foram adicionadas a um esmalte transparente padrão e aplicadas por meio de um binil de abertura de 0,8 mm em suportes de revestimentos porosos previamente queimados. A queima foi realizada em forno elétrico de laboratório em condições padronizadas.

Para a avaliação da influência do tamanho de partículas das amostras sobre a opacidade dos esmaltes, fixou-se a concentração de silicato de zircônio adicionando-se ao esmalte 13% em peso, por sua vez, para avaliar a influência da concentração de silicato de zircônio sobre a opacidade do esmalte, fixou-se então uma faixa de diâmetro médio para todas as amostras, uma vez que se torna difícil

Tabela 1. Índices de refração de fases cristalinas que podem ser encontradas nos esmaltes.

Fases cristalinas	Índice de refração
Quartzo	1,55-1,65
Mulita	1,60-1,65
Alumina	1,70-1,80
Silicato de zircônio	1,90-2,05
Óxido de estanho	1,99-2,09
Óxido de zircônio	2,19-2,20
Óxido de titânio (anatásio)	2,50-2,90
Óxido de titânio (rutilo)	2,60-2,70

Tabela 2. Composição química das amostras de silicatos de zircônio utilizadas no estudo.

Amostras	ZrO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)
BR 01	64-65	0,10-0,12	1,3-1,5	0,10-0,12	32-33
BR 02	64-65	0,50-0,60	1,5-1,8	0,20-0,25	32-33
BR 03	64-65	0,50-0,60	0,8-1,2	0,12-0,15	32-33
USA 01	64-66	0,10-0,12	0,4-0,5	0,04-0,05	32-33
AF 01	64-66	0,12-0,15	0,4-0,5	0,06-0,10	32-33
AS 01	64-66	0,15-0,20	1,5-2,0	0,08-0,10	32-33

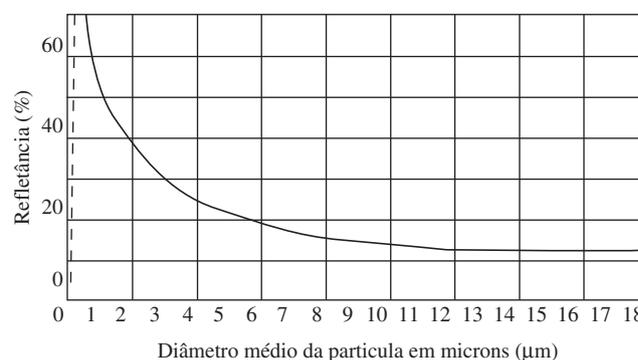


Figura 4. Efeitos do tamanho de partícula dos opacificantes sobre o poder de opacificação dos esmaltes.

a adoção de um valor singular par tal característica foi adotada a faixa de 0,8 a 0,9 μm .

Os resultados obtidos foram avaliados através das coordenadas cromáticas dos esmaltes após a queima, determinadas com um espectrofotômetro Hunter Lab Colorquest.

A Figura 5 apresenta os resultados da variação da coordenada cromática L^* , em função da variação do tamanho médio de partículas de cada uma das amostras. Os resultados obtidos são comparados com uma amostra comercial de referência (Ultrox 500 W), para a qual não foi efetuada variação do tamanho de partículas. Desta forma, no “eixo Y” apresenta-se o parâmetro ΔL^* , ou seja, a diferença entre a coordenada cromática L^* da amostra e a coordenada cromática L^* do padrão comercial de referência.

Observa-se através do formato das curvas representadas na Figura 5 que todas as amostras apresentam comportamento similar. A redução do tamanho médio de partículas gera o aumento progressivo da opacidade dos esmaltes, o que pode ser verificado pelo aumento da coordenada cromática L^* . Para tamanhos de partículas maiores, todas as amostras são menos brancas que o padrão comercial ($\Delta L^* < 0$) e à medida que o tamanho de partícula vai sendo reduzido, o grau de brancura segue aumentando, até em alguns casos superar a brancura da amostra comercial padrão ($\Delta L^* > 0$).

Todas as amostras atingem a mesma opacidade do padrão comercial ($\Delta L^* = 0$) com diâmetros médios de partículas similares: entre 1,3 e 0,9 μm , com exceção da amostra BR 01, a qual, mesmo para diâmetros inferiores não atinge esse grau de opacidade. Entretanto, existem diferenças significativas entre os tempos de moagens das mesmas necessários para se atingir a mesma opacidade. A amostra USA 01 obtém os resultados mais interessantes para todas as faixas de diâmetros de partículas avaliadas no estudo. Os resultados não podem ser explicados somente com base nas concentrações de contaminantes das amostras (Tabela 2), indicando que outras variáveis, tais como a estrutura cristalina das amostras, podem influenciar a opacidade.

As mesmas análises são realizadas para as coordenadas cromáticas a^* (vermelho – verde) e b^* (amarelo – azul) nas Figuras 6 e 7, respectivamente. As diferenças encontradas em relação ao parâmetro a^* são menos significativas, tendo em vista que todas as amostras comportam-se de maneira muito similar e que o Δa^* máximo obtido

em relação à amostra padrão comercial é inferior a 0,70, mesmo com as amostras com partículas grosseiras.

Com relação ao parâmetro cromático b^* , cabe destacar que todas as amostras geram esmaltes mais amarelados quando utilizadas com partículas grosseiras e, à medida que o tamanho de partículas das zirconitas é reduzido, as tonalidades tendem para brancos azulados. Neste caso, são observadas variações consideráveis entre os resultados obtidos com as diferentes amostras de zirconitas utilizadas no estudo e, mais uma vez, observa-se que a reprodução da cor da amostra padrão comercial ($\Delta b^* = 0$) é obtido com partículas de diâmetros médios distintos nas diferentes amostras.

Comportamento das zirconitas - aplicações contra padrão 500 w
Coordenadas a vs. redução do tamanho e distribuição
de tamanhos e partículas

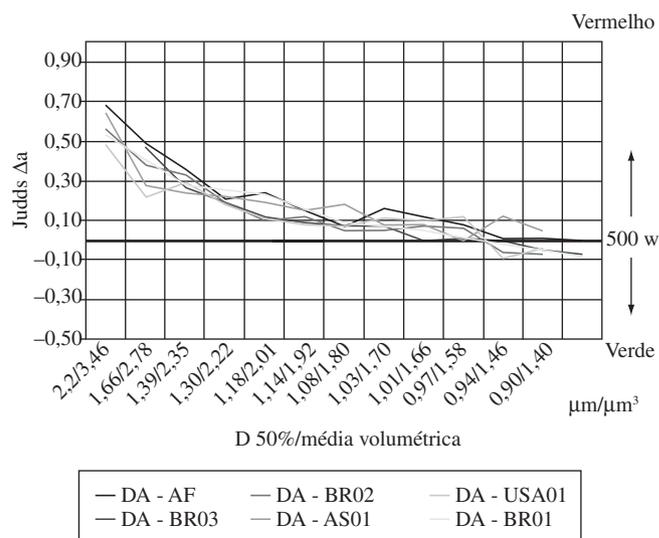


Figura 6. Efeitos do tamanho médio de partículas das amostras sobre a coordenada cromática a^* (vermelho - verde).

Comportamento das zirconitas - aplicação contra padrão 500 w
Coordenada L (luminosidade) vs. redução do tamanho
e distribuição de tamanhos de partículas

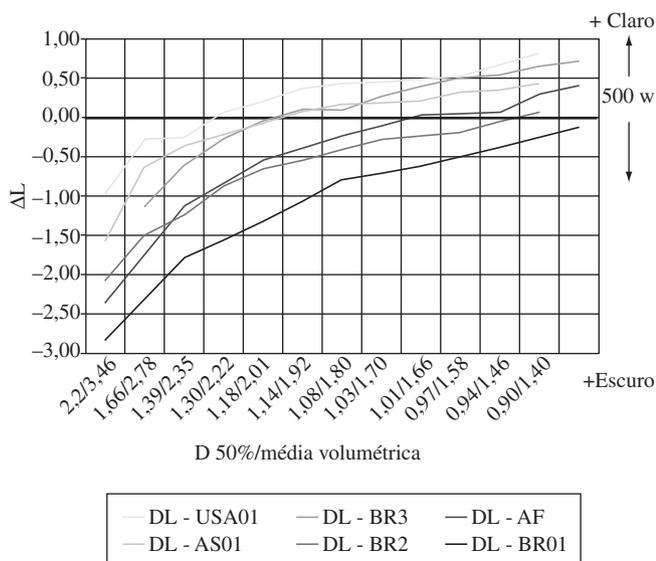


Figura 5. Efeitos do tamanho médio de partículas das amostras sobre a coordenada cromática L^* (luminosidade).

Comportamento das zirconitas - aplicação contra padrão 500 w
Coordenadas b vs. redução do tamanho e distribuição
de tamanhos de partículas

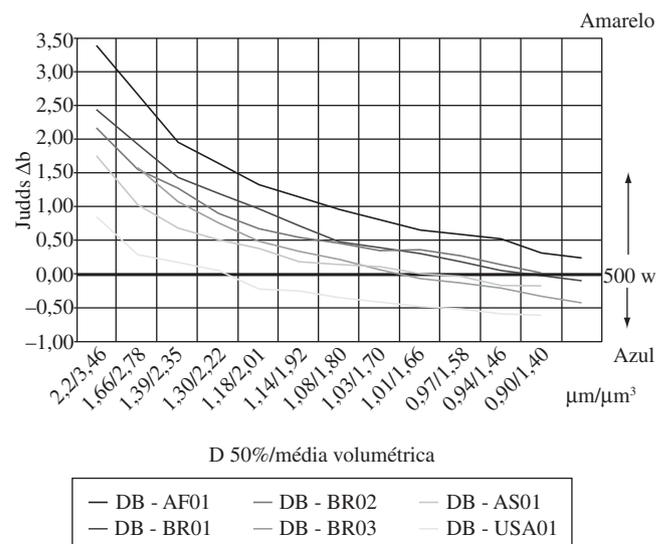


Figura 7. Efeitos do tamanho médio de partículas das amostras sobre a coordenada cromática b^* (amarelo - azul).

Levando-se em conta o impacto produzido pela introdução de silicato de zircônio sobre os custos dos esmaltes, foram avaliados os resultados que podem ser obtidos com adições de diferentes teores de cada uma das amostras sobre o esmalte padrão empregado no estudo. Os resultados obtidos são comparados com a amostra comercial padrão Ultrox 500 W, que foi aplicada em uma concentração de 13% no esmalte padrão mencionado. A Figura 8 apresenta os resultados obtidos, apresentando comparativamente as variações dos parâmetros ΔL^* e Δb^* de cada uma das amostras, sempre em relação à amostra comercial padrão aplicada no esmalte em concentração de 13% em peso.

Observa-se através da análise da Figura 8 que as amostras de silicatos de zircônio utilizadas no estudo produzem os mesmos resultados obtidos pelo padrão comercial com diferentes concentrações no esmalte. Há amostras que reproduzem a cor/opacidade do padrão comercial com cerca de 10% de adição no esmalte. Em outras amostras este mesmo resultado só é obtido para concentrações de 15%. Tais resultados devem ser levados em conta na seleção dos opacificantes capazes de conferir a melhor relação custo/benefício.

4. Comentários Finais

Apesar dos esforços recentes no sentido de desenvolver esmaltes brancos opacos isentos de silicato de zircônio, ainda não foram encontradas alternativas técnicas e comerciais adequadas para a realidade do mercado brasileiro que justifiquem a utilização de esmaltes opacos de outros sistemas. Nesse sentido, pela diversidade de efeitos técnicos e estéticos proporcionados, os esmaltes brancos de zircônio seguem com utilização difundida dentro do setor cerâmico.

Através da caracterização das amostras de zirconitas de diferentes origens utilizadas neste estudo foi possível verificar que, além dos contaminantes provenientes de outros minerais encontrados junto à zirconita, existem outros fatores capazes de alterar seu comportamento colorimétrico e opacificante. Dessa forma, pode-se dizer que a avaliação de zirconitas através da análise química não pode, isoladamente, prever ou identificar o comportamento das mesmas durante o processamento e aplicação, gerando-se a necessidade de um rígido controle durante o processamento de diferentes minerais.

Conforme indicado pela literatura, a opacidade máxima conferida pelos cristais de silicato de zircônio é obtida através de partículas de

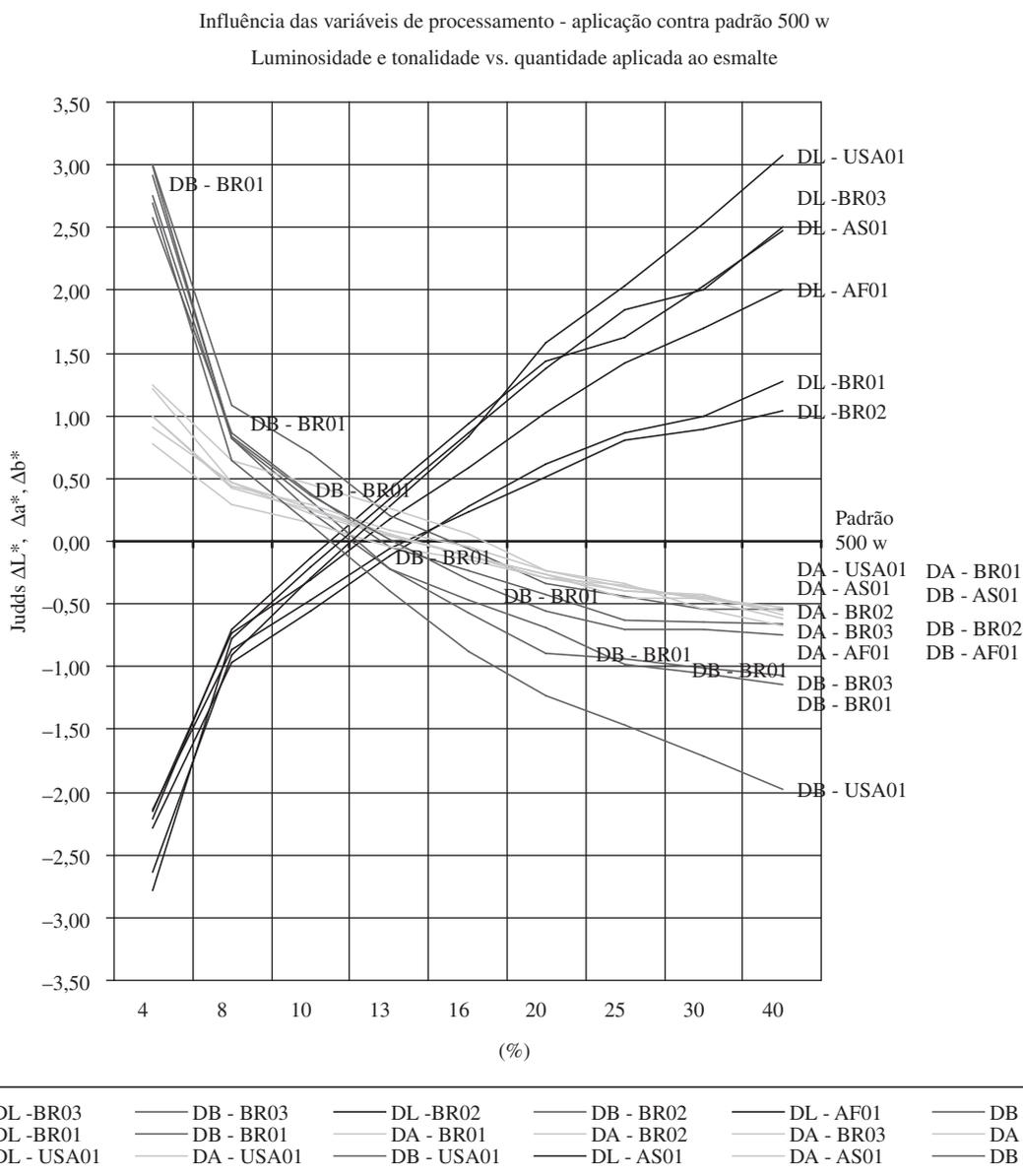


Figura 8. Influência da concentração de cada uma das amostras de zirconita no esmalte sobre as coordenadas cromáticas L^* e b^* .

diâmetro próximo a 1,0 µm. Verificou-se através dos resultados obtidos que a falta de controle da distribuição de tamanhos de partículas pode afetar de maneira significativa a opacidade e o comportamento colorimétrico de uma dada amostra. Além disso, foi possível verificar que a maximização da opacidade dos esmaltes a partir de diferentes zirconitas ocorre em distintas distribuições de tamanhos de partículas e teores de adição no esmalte.

Estes resultados devem ser levados em consideração tanto pelas empresas responsáveis pelo beneficiamento e fornecimento de silicato de zircônio para a indústria cerâmica como pelos usuários do silicato de zircônio (colorificios e fabricantes de cerâmica), de forma a orientar a seleção das matérias-primas de melhor desempenho e a definição das condições de processamento e aplicação mais adequadas.

Referências

1. Eppler, R. A.; Eppler D. R. **Glazes and glass coatings**. The American Ceramic Society, 1. ed., Ohio, USA, 2000. 332 p.
2. Parmelee, C. W. **Ceramic Glazes**. CBI Publishing Company Inc. 3. ed., Massachusetts, USA, 1973, 612 p.
3. Renau, R. G. **Pastas y Vidriados**. Faenza Editrice Ibérica, Castellón, España, 1994. 251 p.
4. Dias, L. **Efeito da adição de cristais em vidrados cerâmicos sobre o desgaste abrasivo em revestimentos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, São Carlos, 1999.
5. Rego, B. T. et al. Resistência ao ataque químico dos esmaltes mates acetinados. Parte 1: Características microestruturais de produtos comerciais. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n. 4, p. 13-16, 2006.
6. Melchiades, F. G. et al. Sobre engobes e a mancha d'água. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 4, p. 31-39, 2002.
7. Aparici, J. et al. Separacion de fases en vidriados de monococcion porosa. **II Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico – Qualicer**. p. 254-273, Castellón, España, 1992.
8. Moreno, A. et al. Mecanismo de opacificación del silicato de circonio en los engobes cerámicos. **V Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico – Qualicer**, pos. 29-31, Castellón, Espanha, 1998.
9. Navarro, J. M. F. **El vidrio**. Argraf, S.A. Tercera Edición, Madrid, España, 2003, 684 p.
10. Amorós, J. L. et al. Desarrollo de un vidriado cerámico con resistencia a la abrasión y dureza mejoradas. **Rev. R. Acad. Cien. Exact. Fis. Nat.** v. 92, n. 1, p. 101-106, 1998.
11. Escardino, A. et al. Estudio de la formación de fases cristalinas en vidriados blancos de circonio. **IV Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico – Qualicer**, p. 173-189, Castellón, Espanha, 1996.