

Nova Frita Pertencente ao Sistema CaO-ZnO-SiO₂ para Aplicações Cerâmicas

C. Siligardi^a, C. Mugoni^a, D. Corradini^b, D. Venturelli^b, M. Montorsi^b, A. P. Novaes de Oliveira^{c,d*}

^aDipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente, Università di Modena e Reggio Emilia – UNIMORE, Via Vignolese 905, 41100 Modena, (MO), Itália ^bColorobbia Italia S.p.a., Via Bucciardi 35, Fiorano Modenese, (MO), Itália ^cPrograma de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGMAT ^dDepartamento de Engenharia Mecânica – EMC, Núcleo de Materiais Cerâmicos e Vidro – CERMAT, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC, Brasil ^{*}pedronovaes@emc.ufsc.br

Resumo: O desenvolvimento deste trabalho se originou do conhecimento adquirido e compartilhado, com empresas produtoras e, em geral, com a opinião pública, sobre a importância da sustentabilidade ambiental das atividades industriais. Neste contexto e visando reduzir o impacto ambiental, foi utilizada uma nova frita, pertencente ao sistema CaO-ZnO-SiO₂ (CZnS), como matéria-prima integrante de massa de grés porcelanato e em substituição a matérias-primas comumente utilizadas na preparação de esmaltes para suportes cerâmicos. A inclusão de ZnO na composição da frita resulta em redução dos custos logísticos a serem sustentados quando são comercializados esmaltes contendo ZnO livre, como previsto na norma ADR que enquadra este óxido como perigoso para o ambiente. As massas de grés porcelanato, contendo a nova frita considerada neste trabalho, apresentam menor retração linear e maior índice de alvura com relação à massa original. Por outro lado, o esmalte apresenta características estéticas muito interessantes tais como superfície lisa e extremamente branca.

Palavras-chave: frita, esmalte, cerâmica, grés porcelanato, impacto ambiental.

1. Introdução

A consolidação do grés porcelanato no setor cerâmico pode ser atribuída à capacidade do produto em atender a uma demanda sempre mais exigente em nível técnico e estético¹. A evolução do grés porcelanato encontra fundamento em uma pesquisa constante de melhorias tecnológicas e composicionais que resultou em seleção de matérias-primas de boa qualidade, algumas vezes acompanhadas de novos materiais como as fritas de vidro e as fritas vitrocerâmicas^{2,3}.

Este estudo se originou do conhecimento adquirido e compartilhado, com empresas produtoras e, em geral, com a opinião pública, sobre a importância da sustentabilidade ambiental das atividades industriais. A crescente sensibilidade com relação ao respeito ambiental influi de maneira substancial nas orientações estratégicas das empresas. A responsabilidade social da empresa não está relacionada somente ao que acontece no interior do seu próprio negócio, mas envolve também aqueles que estão fora e dentro da cadeia de fornecimento, exigindo destes, portanto o mesmo empenho com relação ao respeito ao meio ambiente e na pesquisa de soluções inovadoras para uma maior sustentabilidade de todo o ciclo produtivo.

Neste contexto, uma empresa fornecedora de matérias-primas e produtos semi-acabados para indústria cerâmica deve propor, no mercado, materiais que sejam altamente eco compatíveis, e, em particular, que não requeiram prescrições especiais com relação à manipulação e a sua disposição. Do ponto de vista legal, existem acordos internacionais especificados pela ADR (*Accord Dangerous par Route*), que prevêem obrigações precisas para todas as partes envolvidas da cadeia produtiva (busca da embalagem, transporte e documentação anexa aos materiais transportados). Para atender as regulamentações da ADR, as empresas que expedem materiais devem etiquetá-los (selá-los) com a simbologia correta caso estes tenham requisitos de pericolosidade⁴. Esta etiquetação constitui-se em um poderoso instrumento de controle das empresas clientes com relação aos interesses dos próprios fornecedores, que se vêem obrigados a limitar e, em alguns casos, evitar a expedição de produtos considerados nocivos para o ambiente.

Partindo-se destes pressupostos, este trabalho foi estruturado considerando os seguintes objetivos específicos:

- Caracterização da nova frita pertencente ao sistema CaO-ZnO-SiO₂^{5,6} do ponto de vista de suas propriedades térmicas, microestruturais e mineralógicas.
- Estudo da influência da frita:
 - · Na composição de uma massa de grés porcelanato industrial;
 - · Na formulação de um esmalte para revestimentos cerâmicos.
- Eliminação das composições de óxido de zinco não ligado (livre) que implica na designação "perigosa" na documentação anexa ao produto.

2. Procedimento Experimental

2.1. Preparação de amostras vitrocerâmicas

O precursor vitrocerâmico (frita) pertencente ao sistema CaO-ZnO-SiO₂ fornecido pela empresa Colorobbia Itália S.p.a., foi moído (100 g) a úmido (100 g de água) em moinho (rápido de laboratório) de porcelana, contendo bolas de alumina com diferentes dimensões ($\Phi = 8$ -19 mm), por 30 minutos. Subsequentemente, a suspensão (barbotina) obtida foi peneirada (53 µm) de maneira a reter partículas grosseiras e então secada a 110 °C.

Após secagem, o pó da frita (100 g) foi umidificado (4% de água), peneirado (125 μ m) e prensado uniaxialmente a uma pressão específica de 40 MPa tal que 14 amostras em forma de discos com dimensões nominais de 40 mm de diâmetro e de 5 mm de espessura foram obtidas. Todas as amostras obtidas, após prensagem, foram secadas em estufa de laboratório a 110 °C e então queimadas (atmosfera oxidante) em diferentes temperaturas (700, 750, 800, 900, 1000, 1100, 1150 °C) com isoterma de 30 minutos e com velocidade de aquecimento, até a temperatura máxima, de 10 °C/min. Após processo de queima as amostras foram resfriadas lentamente até a temperatura ambiente.

2.2. Preparação de massas de grés porcelanato

Para a formulação das massas cerâmicas assumiu-se como referência uma massa industrial de grés porcelanato constituída de areia feldespática, argila ilítica-caulinítica e feldspato sódico, caracterizada pela ausência de frita (amostra MN 35/35). As amostras contendo a frita CaO-ZnO-SiO,, foram preparadas com adições, a massa base, de 5, 10 e 15% de frita o que resultou nas amostras denominadas MN5, MN10 e MN15. Cada formulação (500 g) foi misturada (em moinho de porcelana contendo bolas de alumina) e homogeneizada a úmido (250 g de água) por 40 minutos e então peneirada (53 µm). A barbotina obtida foi completamente secada a 110 °C. Após secagem, o pó (100 g), de cada formulação, foi umidificado (6% de água) e separado em peneira (peneiras com malhas de 1 mm²) e prensado uniaxialmente a uma pressão específica de 40 MPa tal que 4 amostras em forma de discos com dimensões nominais de 40 mm de diâmetro e de 5 mm de espessura foram obtidas. Todas as amostras obtidas, após prensagem, foram secadas em estufa de laboratório a 110 °C e então queimadas (em forno a rolos de laboratório - KEMAC-FI 10 LabC), em atmosfera oxidante, em diferentes temperaturas (1170, 1180, 1190, 1200 °C) de acordo com um ciclo padrão, pré-definido, de 60 minutos.

2.3. Preparação dos esmaltes

As matérias-primas (batelada de 500 g) selecionadas para a obtenção do esmalte (nefelina, 50% de frita CaO-ZnO-SiO₂, caulim e bentonita) foram moídas (30 minutos) e homogeneizadas a úmido (40% de água) em moinho de bolas de porcelana com bolas de alumina e então peneiradas (125 μ m) tal que a barbotina obtida foi aplicada por meio de um binil sobre placas de grés porcelanato as quais foram queimadas a 1200 °C em 60 minutos.

2.4. Técnicas de caracterização utilizadas

O comportamento térmico durante queima (retração diametral), coeficiente de expansão térmica linear, temperaturas de sinterização e de amolecimento das amostras estudadas, foram avaliados e obtidos por meio de um microscópio/dilatômetro ótico (*Expert system solution*, Misura HSM, Mod. M3MD100/80/2)⁷. O coeficiente de expansão térmica linear das amostras (5 × 5 mm de seção por 15 mm de comprimento) foi determinado a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, ao ar, no intervalo de temperatura compreendido entre 50 e 400 °C.

Por meio de análise térmica diferencial, ATD (Netzsch, DSC 404) foi possível determinar as temperaturas de transição vítrea (Tg), de cristalização (Tc) e de fusão da frita em estudo a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, ao ar, utilizando como material de referência um cadinho de alumina vazio.

Amostras queimadas foram transversalmente seccionadas, lixadas e polidas com pasta de alumina de 1 μ m e então lavadas e secas. Subsequentemente, após lavagem e secagem, todas as amostras foram recobertas com um fino filme de ouro (Au) para análise ao microscópio eletrônico de varredura, MEV (Model Philips XL-30) com microsonda acoplada.

Para identificar e determinar as fases cristalinas e/ou amorfas formadas durante processo de queima, amostras, sob a forma de pó, foram analisadas em um difratômetro (Cu K α) de raio X (Philips PW 3710).

Para a determinação do índice de alvura foi utilizado um espectrofotometro tipo "Cretag Machet" Coloreyxth Spectrofotometer.

A absorção de água e a resistência química de amostras queimadas foram determinadas conforme procedimentos das normas UNI EN 99 e ISO 10545, respectivamente.

Para avaliar a uniformidade das superfícies dos esmaltes obtidos, foi utilizado um rugosímetro de contato (DIAVITE DH-5).

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização da frita e vitrocerâmicos

Os resultados das análises térmicas são reportados na Tabela 1. A partir da análise dos resultados mostrados na Tabela 1, pode-se verificar que a reação endotérmica referente à transição vítrea (Tg) ocorre a uma temperatura correspondente a 690 °C. À temperaturas mais elevadas ocorrem duas reações exotérmicas as quais estão relacionadas as fases cristalinas formadas a T_{C1} = 846 °C e T_{C2} = 882 °C, respectivamente. Além disso, são evidenciadas, a temperaturas ainda maiores, duas reações endotérmicas a T_{f1} = 1180 °C e T_{12} = 1300 °C, as quais correspondem à fusão das fases cristalinas formadas.

Com relação às análises realizadas no microscópio/dilatômetro ótico, é possível observar que a frita estudada tem um comportamento térmico muito similar a outras formulações de fritas utilizadas na indústria cerâmica⁸.

Para estudar a evolução das fases cristalinas formadas nos vitrocerâmicos obtidos após tratamentos térmicos a diferentes temperaturas, análises difratométricas, realizadas em amostras sob a forma de pós, foram realizadas e os resultados são mostrados na Tabela 2. Os resultados mostram que até 800 °C as amostras tratadas termicamente permanecem praticamente amorfas embora tenha sido observado, por microscopia eletrônica de varredura, fases cristalinas que foram identificadas, por difração de raio X (Figura 1), a temperaturas de tratamento térmico maiores ou iguais a 850 °C as quais foram relacionadas ao silicato de cálcio (wollastonita), CaSiO₃ (cartão ICCP 31-300), que diminui em intensidade, e a hardystonita,

Tabela 1. Resultados das análises térmicas referentes à frita CZnS.

Tg	Te ₁	Tc ₂			
690 °C	846 °C	882 °C			
($\alpha_{(50-400^{\circ}\text{C})} = 80,7 \times 10^{-7}^{\circ}$	C-1			
T _{sinterização}	Tamolecimento	T _{fusão}			
760 °C	806 °C	1180 °C; 1300 °C			

Tabela 2. Fases cristalinas formadas após tratamento térmico da frita vitrocerâmica em diferentes temperaturas por 30 minutos. V = Fase vítrea (vidro/frita), S = Silicato de Cálcio, H = Hardystonita.



Figura 1. Difratogramas (DRX) referentes à frita CZnS tratada a diferentes temperaturas por 30 minutos.

 $Ca_2ZnSi_2O_7$ (cartão ICCP 35-0745), que aumenta em intensidade. A não detecção das fases cristalinas a 800 °C por DRX está relacionada à pequena quantidade de cristais formados, abaixo do limite mínimo de detecção do instrumento.

Aumentando ainda mais a temperatura de tratamento térmico, observa-se que a intensidade dos picos referentes à wollastonita diminui gradualmente enquanto aumenta a intensidade dos picos referentes da nova fase cristalina (hardystonita).

A análise microestrutural das amostras foi realizada por meio de observações em microscópio eletrônico de varredura como mostrado na Figura 2. A baixas temperaturas (850 °C) é possível visualizar grande quantidade de fase vítrea e cristais de hardystonita (Ca₂ZnSi₂O₇), de coloração clara e de wollastonita (CaSiO₃) de coloração mais escura. A 700°C a amostra mantém ainda sua identidade, isto é, apresenta-se sob a forma de pequenas partículas de vidro. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico a cristalinidade aumentou tal que a principal fase cristalina, a 1200 °C, é a hardystonita.

Para se compreender melhor a natureza química de tais fases cristalinas formadas foram realizadas análises química qualitativas (EDS), em particular na amostra CZnS tratada a 900 °C. Os espectros da Figura 3 contrastam, na micrografia analisada, a presença de zonas claras e escuras as quais podem ser associadas aos cristais formados. As zonas claras são ricas de Zn, enquanto aquelas mais escuras são caracterizadas por apresentarem Si e Ca. Os cristais ricos em silício e cálcio podem ser de wollastonita enquanto que os cristais ricos em zinco podem ser associados à hardystonita.

3.2. Caracterização das massas cerâmicas

Com o aumento da adição de frita a massa base, de grés porcelanato, se observa um aumento do índice de alvura como mostrado na Figura 4. A Tabela 3 reporta os valores associados ao índice de alvura para as massas formuladas e obtidas. A intensificação da coloração branca (aumento do índice de alvura) está associada à presença de ZnO na frita cerâmica⁹.

As curvas de absorção de água das massas analisadas (Figura 5) indicam que a baixas temperaturas as amostras das massas com maiores adições de frita apresentaram maior porosidade enquanto que a partir de 1170 °C, para a frita, e a partir de 1190 °C, para todas as massas estudadas, a absorção de água é reduzida a valores inferiores a 0,5% atendendo, desta maneira, os requisitos da norma ISO 10545.3. Além disso, o aumento da adição de frita, a massa base, provoca uma notável redução da retração linear das massas estudadas como mostrado na Figura 6. Se observa que entre as formulações MN 35/35 e MN 5 não há grandes diferenças indicando que a adição de 5% de frita não modifica de maneira relevante a massa base. No entanto, para maiores adições de frita, a massa base, como no caso das massas MN 10 e MN 15, a evolução da retração linear com a temperatura, como no caso das massas base e com 5% de frita, é similar, mas os valores absolutos são significativamente menores e, de maneira geral,



1100 °C

1200 °C

9,8 mm SSD

25,0 kV

Figura 2. Micrografias (MEV) referentes à frita CZnS tratada a diferentes temperaturas por 30 minutos.

25,0 kV







Figura 4. Fotografias de amostras das composições formuladas e estudadas queimadas a 1190 °C em 60 minutos. Da esquerda para a direita: MN 35/35, MN5, MN10 e MN15.

Tabela 3. Valores dos índices de alvura (branco) das composições queimadas a diferentes temperaturas em 60 minutos.

Composição	1170 (°C)	1180 (°C)	1190 (°C)	1200 (°C)
MN 35/35	13,1	9,5	13,1	9,4
MN 5	13,9	11,6	14,2	10,2
MN 10	13,1	17,9	17,7	16,4
MN 15	16,9	18,01	21,1	18,1

muito uniformes o que é interessante no processamento e obtenção de placas cerâmicas de grandes formatos.

A Tabela 4 mostra os coeficientes de expansão térmica linear da massa base e daquelas com adição da frita vitrocerâmica. Como pode ser observado, a partir dos resultados apresentados na Tabela, o coeficiente de expansão térmica linear diminui à medida que aumentou a adição de frita e tal comportamento, esta relacionado, provavelmente, às propriedades intrínsecas dos cristais formados.



Figura 5. Curvas referentes à absorção de água em função da temperatura para as composições estudadas.



Figura 6. Curvas referentes à retração linear em função da temperatura para as composições estudadas.

 Tabela 4. Coeficientes de expansão térmica linear (CETL) das composições estudadas.

Composições	CETL, α (°C ⁻¹) =
MN 35/35	$(75,8\pm0,1)\times10^{-7}$
MN 5	$(73,5\pm0,1)\times10^{-7}$
MN 10	$(61,8\pm0,1)\times10^{-7}$
MN 15	$(62,8\pm0,1)\times10^{-7}$

Por meio de análises de difração de raio X foi possível identificar as fases cristalinas formadas nas massas cerâmicas estudadas. De fato, as principais fases cristalinas formadas foram identificadas como sendo quartzo (cartão ICCP 33-1161), indicado com a letra Q e plagioclásios, NaAlSi₃O₈ (cartão ICCP 19-1184) e CaAlSi₂O₈ (cartão ICCP 03-0505) indicados com a letra P. A quantidade de quartzo diminuiu a medida que mais frita foi adicionada enquanto que a quantidade de plagioclásio, provavelmente aumentou, indicado por um aumento da intensidade relativa dos picos de difração, como mostrado na Figura 7. O aumento da quantidade de plagioclásio é devido a elevada quantidade de CaO contido na frita e que pode reagir com as matérias-primas da massa cerâmica resultando na formação de anortita (CaAlSi₂O₈).



Figura 7. Difratogramas (DRX) referentes às composições MN 35/35 (1), MN 5 (2), MN 10 (3), MN 15 (4) tratadas a 1190 °C em 60 minutos. Q: Quartzo, P: Plagioclásio.

A Figura 8 mostra micrografías (MEV) referentes à seção transversal de amostras polidas de cada formulação estudada. A partir da análise das micrografías, se evidencia de maneira direta que a porosidade aumenta, à medida que a quantidade de frita adicionada aumentou, sendo caracterizada por um aumento da quantidade e tamanho dos poros. Por está razão, a adição de frita provoca uma diminuição drástica da retração linear como observado podendo desta maneira ser utilizada para controlar a estabilidade dimensional dos produtos, principalmente aqueles de grandes dimensões.

A avaliação da resistência química, conforme resultados apresentados na Tabela 5, foi realizada em todas as formulações estudadas (MN35/35, MN 5, MN 10, MN 15) tal que após 12 dias imersas em HCl (3%) as amostras foram lavadas e fervidas em água para eliminar qualquer resíduo de ácido para confronto colorimétrico com amostras de mesma composição não atacadas. As medidas de variação de coloração (ΔE^*) foram realizadas por meio de espectrofotometria considerando como medida de referência as amostras não atacadas. A partir dos resultados apresentados na Tabela, pode-se perceber que ΔE^* cresce com o aumento da adição de frita na massa cerâmica devido a um amarelamento das amostras atacadas com ácido.

3.3. Caracterização do esmalte

O esmalte obtido (1200 °C/60 minutos) apresenta uma superfície particularmente lisa ao tato e de coloração branca. De fato, medidas de rugosidade realizadas na superfície de amostras do esmalte indicaram valores médios de $0,53 \pm 0,05 \mu$ m para Ra e $2,6 \pm 0,3 \mu$ m para Rz. Tais resultados indicam que de fato a superfície do esmalte obtido é muito lisa podendo ser comparada a de uma amostra polida metalografica ou ceramograficamente.

Do ponto de vista estrutural o esmalte é extremante vítreo como pode ser observado nos difratogramas da Figura 9. No esmalte, como observado na frita, a única fase cristalina remanente é a hardystonita. No entanto, como mostra a Figura 10, referente a uma micrografia (MEV) da superfície do esmalte, a microestrutura é predominantemente vítrea com pequena quantidade de cristais (áreas claras). A resistência química do esmalte estudado foi avaliada da mesma maneira utilizada para avaliar as massas cerâmicas. Neste caso, pode-se observar como mostrado na Figura 11, que o esmalte foi levemente atacado pelo ácido clorídrico sendo classificado como pertencente à Classe B.



MN35/35

MN5



MN10

 ΔE^*

MN15

Figura 8. Micrografias (MEV) referentes à seção transversal de amostras das composições estudadas, queimadas a 1190 °C em 60 minutos, após polimento.

	MN 35/35	0,213
	MN 5	2,032
	MN 10	0,795
	MN 15	2,485
Contagem/s 64 96 16 4	manners bandon derivers and based in	hereased and have a superior and a superior dates

 $\frac{\textbf{Tabela 5. Valores de } \Delta E^* \text{ após ataque químico.}}{\textbf{Composições}}$

20

30



40

2θ

50

60

70

80



Figura 10. Micrografia (MEV) referente à superfície do esmalte de amostra queimada a 1200 °C em 60 minutos evidenciando fases cristalinas (coloração branca) em uma matriz vítrea (cinza).

0

10



Figura 11. Fotografia referente à superfície do esmalte após ataque químico. (1) e (3): Não atacado; (2): Atacado quimicamente.

4. Conclusões e Considerações Finais

Por meio deste trabalho foi possível estudar uma nova frita pertencente ao sistema CaO-ZnO-SiO₂. Resultados decisivos estão relacionados à adição da nova frita, em quantidades consideráveis, em massa de grés porcelanato industrial. Por meio da adição da nova frita a uma massa de grés porcelanato industrial denominada MN35/35, as propriedades estéticas e, em alguns casos, técnicas foram melhoradas. Tais massas, com o aumento da adição de frita, apresentaram uma diminuição da retração linear, um aumento da absorção de água, um aumento do índice de alvura e da opacidade e uma pequena diminuição da resistência química.

Resultados importantes foram obtidos também utilizando a frita como matéria-prima para a produção de esmaltes para cerâmica de revestimento. O esmalte considerado apresentou uma superfície lisa e uniforme caracterizada por uma relativamente baixa rugosidade, discreta resistência ao ataque ácido e com apelo estético e técnico.

De grande interesse são as características associada às massas cerâmicas e ao esmalte obtido. De fato, ambos os materiais são constituídos de ZnO ligado e é próprio esta característica que permite de classificar os produtos obtidos como não perigosos e portanto não sujeitos aos limites impostos pelo selo ADR. A tal propósito, é possível analisar os benefícios econômicos derivados da utilização da frita em compostos que para serem transportados requerem o selo ADR. Os benefícios podem ser divididos em duas categorias: de custo, diretamente quantificáveis em termos de diminuição dos custos industriais e de faturamento. As vantagens de custo podem ser obtidas com a embalagem e o transporte do material. De fato, para materiais que requerem o selo ADR é imposto um limite com relação à carga máxima transportável e isto se reflete em um aumento do ônus de transporte sobre o material. Além disso, é necessário considerar uma

majoração dos custos referentes à embalagem necessária ao transporte de produtos perigosos. As vantagens de faturamento, ao invés, se referem à solicitação, que muitas empresas cerâmicas manifestaram, com relação ao recebimento de materiais não perigosos, na onda de uma crescente consciência das implicações ambientais relacionadas à atividade industrial. Certos selos, portanto, não agradam e o risco que corre um fornecedor é o de perder o fornecimento em vantagem de produtos que têm as mesmas características físicas e químicas, mas não nocivos.

Analisando, portanto o trabalho desenvolvido pode-se afirmar que o emprego da nova frita CaO-ZnO-SiO₂ na composição de massas e esmaltes cerâmicos possibilita a obtenção de potenciais benefícios econômicos mantendo inalterados requisitos técnicos e estéticos dos produtos.

- Tais benefícios econômicos são obtidos de duas maneiras:
- Redução de 30% dos custos de embalagem do material; e
- Manutenção/incremento do faturamento em detrimento de produtos análogos, mas classificados (selados) como tóxicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Dra. Matilde Neri que auxiliou no desenvolvimento experimental de parte do trabalho reportado neste artigo.

Referências

- BIFFI, G. Fine porcelain stoneware tiles. Technology, production, marketing. [S.I.]: Gruppo Editoriale Faenza Editrice, 1994.
- SILIGARDI, C. et al. Studio di sinterizzazione di fritte vetro-ceramiche. Ceramica linformazione, n. 39, p. 929-932, 1999.
- 3. ZANELLI, C. et al. Glass-ceramic frits for porcelain stoneware bodies: effects on sintering, phase composition and technological properties. **Ceramamics International**, v. 34, n. 3, p. 455-465, 2008.
- TRASPORTO SICURO. Disponível em:
 http://www.trasportosicuro.it/ ricerca/index.asp?cmd=leggint>. Acesso em: nov. 2009.
- NERI, M. Influenza di una fritta innovativa appartenente al sistema CaO-ZnO-SiO2. 2007. Tesi (Laurea in Ingegneria dei Materiali) dell'Università di Modena e Reggio Emilia, Modena, Italia.
- MUGONI, C. Ingegnerizzazione di vetri idonei alla risoluzione dei problemi di etichettatura di composti ceramici. 2008. Tesi (Laurea Specialistica in Progettazione e Sviluppo di Nuovi Materiali) dell'Università di Modena e Reggio Emilia, Modena, Italia.
- PAGANELLI, M. Optical non contact dilatometry. Ceramic World Review, n. 38, 2000.
- PAGANELLI, M. Understanding the behaviour of glazes. New test possibilities using the automatic hot stage microscope "Misura". Industrial Ceramics, v. 17, n. 2, p. 69-73, 1997.
- 9. VOLF, M. B. Chemical Approach to glass. In: Glass Science and Technology. Elsevier, Amsterdam: Elsevier, 1984. p. 418-425.