

Ponencia 129 – C1

Planeamiento estadístico de experimentos (DOE) aplicado a la formulación de fritas transparentes de monococción

Fábio G. Melchiades^{1,2}, Carlos Lepri Neto^{1,2}, Rodrigo T. Zauberas¹ e
Anselmo O. Boschi^{1,2}

(1) Laboratorio de Revestimientos Cerámicos - LaRC
Departamento de Ingeniería de Materiales - DEMa
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar - Brazil
Rod. Washington Luiz, km 235, 13565-905 São Carlos – SP - Brazil
*e-mail: daob@power.ufscar.br

(2) Programa de Post Graduação em Ciencia e Ingeniería de Materiales - PPGCEM
UFSCar – Brasil

Palabras Claves: fritas cerámicas, esmaltes transparentes, planeamiento estadístico de experimentos, formulación de materiales cerámicos

RESUMEN

Dada la importancia del sector de colorificios dentro de la cadena productiva de revestimientos cerámicos, este trabajo busca identificar la influencia de la composición química de fritas cerámicas de monococción porosa sobre el comportamiento de los esmaltes formulados a partir de las mismas, y a partir de entonces, proveer información para la formulación de fritas capaces de atender el desempeño esperado dentro del contexto moderno de fabricación de revestimientos esmaltados

Las fritas de monococción porosa son utilizadas en la actualidad como principales constituyentes de los esmaltes empleados en la fabricación de revestimientos cerámicos en Brasil. Presentan como características fundamentales, elevada temperatura de ablandamiento y baja viscosidad en temperaturas elevadas. Este comportamiento favorece la eliminación de los gases provenientes del soporte en procesos de monococción y conduce a la formación de capas de esmalte de elevado brillo, mínima rugosidad y buen acoplamiento con el soporte cerámico.

Para la realización del estudio, fueron formuladas distintas composiciones de fritas transparentes para monoporosa, con variaciones planeadas en los contenidos de los principales óxidos constituyentes, sobretudo en los modificadores de red (CaO, ZnO e K₂O). A través de la utilización de técnicas estadísticas de planeamiento de experimentos para mezclas (DOE), fueron determinados los efectos de los óxidos citados sobre el costo, la densidad real, la transparencia, el escurrimiento, la dilatación térmica y la viscosidad de las suspensiones formadas a partir de cada una de las fritas.

Los resultados obtenidos destacan la importancia de la utilización de la técnica de planeamiento estadístico de experimentos para el desarrollo de formulaciones con propiedades técnicas adecuadas. Además de eso, la metodología de análisis empleada indicó la importancia de cada óxido sobre el comportamiento de esta tipología de fritas y permitió la identificación de intervalos de composiciones capaces de optimizar el comportamiento de las mismas, bajo la óptica de la fabricación de revestimientos cerámicos de calidad.

INTRODUCCIÓN

El crecimiento vertiginoso de la producción brasilera de baldosas cerámicas, ocurrido fundamentalmente a partir de la mitad de la segunda década pasada, trajo una serie de desafíos para el sector de colorificios cerámicos, responsable por el abastecimiento de fritas y pigmentos a los productores de pisos y azulejos cerámicos. Considerando que la producción brasilera de baldosas cerámicas presentó incremento superior al 100% en un período de 10 años [1,2], los colorificios tuvieron que acompañar la demanda de los fabricantes de revestimientos y ampliaron el parque industrial instalado en Brasil. Además de las empresas mas tradicionales presentes en el país, que efectuaron ampliaciones considerables en su capacidad productiva, diversos nuevos colorificios de capital nacional y extranjero se instalaron en territorio brasilero.

La competitividad generada dentro de este sector, donde las diversas empresas pasaron a disputar porciones de un mercado cada vez más exigente, trajo a los colorificios la necesidad del desarrollo de nuevos productos – capaces de generar diferenciación – bien con la búsqueda continua por la eficiencia de sus servicios, sea a través de la calidad, de los costos practicados, de la naturaleza de los servicios ofrecidos o por las políticas comerciales establecidas.

Las fritas cerámicas [3, 4] producidas por los colorificios son utilizadas actualmente como principales materias primas de los esmaltes aplicados en los revestimientos cerámicos. En el ámbito industrial, una considerable parte de las formulaciones de fritas utilizadas en el país corresponde a las importaciones de las recetas desarrolladas en el exterior – sobretodo en España e Italia. La literatura científica especializada, a su vez, es bastante escasa en lo que dice al respecto del tema, presentado reducido número de trabajos directamente relacionados con la formulación de fritas. De ese modo, los trabajos de desarrollo de fritas actualmente existentes en los colorificios del país se restringen a la utilización de recetas importadas (no necesariamente adecuadas para las materias primas y las particularidades de la industria brasilera de revestimientos cerámicos) y a los ajustes empíricos efectuados por los técnicos actuantes en el sector sobre las formulaciones existentes.

Las fritas transparentes y brillantes de monoporosa – objeto de este trabajo – constituyen en la actualidad la tipología de fritas de utilización más difundida dentro del sector de revestimientos cerámicos en Brasil. El proceso de monococción rápida se difundió rápidamente en los últimos años y exigió el desarrollo de fritas adecuadas para las necesidades del proceso. Las fritas de monoporosa se caracterizan por presentar alta permeabilidad hasta temperaturas elevadas para permitir la eliminación de los gases provenientes de las reacciones ocurridas en el soporte durante la quema. Además de eso, después del ablandamiento y la consecuente impermeabilización de la superficie, deben presentar elevada tasa de reducción de la viscosidad, con el fin de producir superficies brillantes y lisas, en estrechos intervalos de tiempo y temperatura, dada la velocidad de los ciclos de cocción utilizados actualmente en la industria brasilera de revestimientos cerámicos. Para garantizar este comportamiento, las fritas de monoporosa generalmente son pobres en elementos alcalinos, que actúan como modificadores de red energéticos, y poseen elevados contenidos de elementos alcalinos terrosos. Los óxidos de Calcio y Zinc son los principales modificadores de red de esta tipología de fritas [3].

Las fritas cerámicas deben ser formuladas de modo que sean capaces de atender simultáneamente un determinado conjunto de características que garanticen su fabricación en el colorificio cerámico y su desempeño durante el uso, o sea, durante la obtención del esmalte en la fabricación de revestimientos cerámicos, conforme lo indica la Figura 1. Así, el éxito de la producción de la fritas en el colorificio debe ser garantizado a través de su formulación, que debe contemplar simultáneamente facilidad de transporte de las materias primas, baja toxicidad de la composición, baja liberación de vapores corrosivos, alta productividad, estabilidad durante la fabricación y costos accesibles. A su vez, durante el uso en la industria cerámica, la fritas debe garantizar rendimiento en la molienda, no causar problemas de adherencia en la baldosa antes de la quema, formar suspensiones estables, con propiedades reológicas adecuadas a la aplicación de los esmalte [5] y tiempo de secado compatible con las exigencias de la línea de producción.

Durante la quema, debe presentar intervalo de maduración adecuado a las temperaturas de trabajo, proporcionar brillo y estiramiento [6], presentar expansión térmica compatible con el soporte para evitar curvaturas [7], además de atender los requisitos establecidos por las normas técnicas para el producto terminado, como limpiabilidad de la superficie, resistencia al rayado, al desgaste abrasivo y al ataque químico.

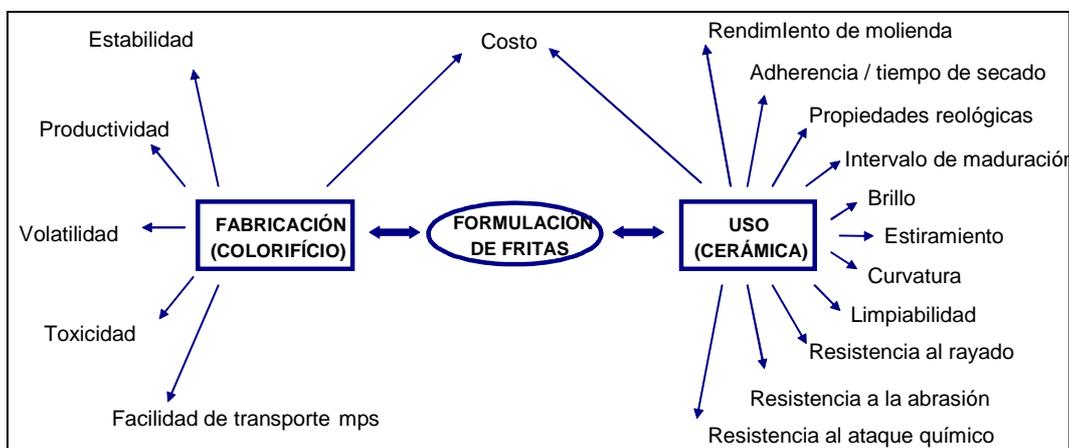


Figura 1. Requisitos comportamentales que deben ser contemplados en la formulación de fritas.

Teniendo en cuenta el considerable número de requisitos que deben ser tenidos en cuenta para la formulación de fritas transparentes, bien como la diversidad de composiciones que pueden ser obtenidas a través de la variación entre las proporciones de los elementos disponibles para la formulación, la técnica de planeamiento estadístico de experimentos se torna potencialmente interesante para el desarrollo de las composiciones optimizadas. Esta herramienta, ya bastante explorada en otros sectores industriales, pasó a ser utilizada en los últimos años con éxito en trabajos de desarrollo de formulaciones para el sector cerámico [8,9]. De este modo, los principales objetivos de este trabajo son:

- Evaluar el potencial de la técnica de planeamiento estadístico de experimentos para el desarrollo de formulaciones de fritas transparentes de monococción;
- Determinar la influencia de los principales óxidos modificadores de red sobre las propiedades de fritas transparentes.
- Identificar intervalos de composiciones químicas donde las propiedades de interés de fritas transparentes de monococción son optimizadas.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las tablas I y II presentan las composiciones de fritas obtenidas a través del software Minitab 14.0 evaluadas experimentalmente. Fueron formuladas composiciones de fritas transparentes de monococción, manteniéndose fijas las proporciones molares de SiO_2 , Al_2O_3 y B_2O_3 , con variaciones planeadas en los contenidos de CaO , ZnO y K_2O . Los valores presentados en la tabla I se encuentran representados en proporciones molares de acuerdo con la fórmula de Seger [10], al tiempo que en la tabla II las mismas composiciones son expresadas en porcentaje en peso de óxidos. Para el planeamiento efectuado, se optó por variar el contenido de CaO entre 0,55 y 0,85, de ZnO entre 0,00 y 0,35 y el de K_2O entre 0,05 y 0,25. La Figura 2 presenta gráficamente el intervalo de composiciones evaluado en el estudio. Es importante observar que las composiciones E y G son réplicas de la composición B, necesarias en el planeamiento del experimentos para determinar las desviaciones experimentales asociadas con cada una de las propiedades evaluadas en el estudio. Las materias primas utilizadas para la obtención de las composiciones descritas fueron cuarzo, feldespato potásico, caolín, ácido bórico, caliza, óxido de zinc y nitrato de potasio.

Tabla I. Composiciones utilizadas en el estudio expresadas de acuerdo con la representación de Seger.

Óxidos	A	B	C	D	E*	F	G*	H	I
SiO_2	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
B_2O_3	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Al_2O_3	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
CaO	0,85	0,69	0,75	0,60	0,69	0,85	0,69	0,55	0,55
ZnO	0,10	0,17	-	0,35	0,17	-	0,17	0,20	0,35
K_2O	0,05	0,14	0,25	0,05	0,14	0,15	0,14	0,25	0,10

Tabla II. Composiciones utilizadas en el estudio expresadas en porcentaje en peso

Óxidos	A	B	C	D	E*	F	G*	H	I
SiO_2	62,3	61,1	61,4	60,7	61,1	62,1	61,1	60,1	60,3
B_2O_3	4,3	4,2	4,3	4,2	4,2	4,3	4,2	4,2	4,2
Al_2O_3	8,5	8,3	8,3	8,2	8,3	8,4	8,3	8,2	8,2
CaO	19,8	15,8	17,2	13,6	15,8	19,7	15,8	12,3	12,4
ZnO	3,4	5,5	-	11,5	5,5	-	5,5	6,5	11,4
K_2O	1,8	5,0	8,9	1,8	5,0	5,4	5,0	8,7	3,5

Las fritas fueron entonces fundidas en crisoles de zirconio-alumina-sílica a 1500°C , con permanencia de 30 minutos en esta temperatura y posteriormente enfriadas en agua. A continuación fueron preparados esmaltes a partir de las mismas en composiciones conteniendo 94% de frita y 6% de caolín. Se adicionó 0,2% de CMC, 0,2% de TPF e 40% de agua para efectuar la molienda en molino de laboratorio, durante el tiempo necesario para obtenerse el residuo en malla de abertura de $44\ \mu\text{m}$ entre 2 y 4%. Los esmaltes obtenidos con cada una de las fritas fueron caracterizados de las siguientes maneras:

- En cuanto a la densidad real por picnometría de gas Helio, utilizando el esmalte seco en estufa eléctrica y desagregado hasta pasarlo por la malla de $177\ \mu\text{m}$;

- En cuanto a la viscosidad aparente de la suspensión determinada en viscosímetro rotacional Brookfield, bajo tasa de cizallamiento fija;
- En cuanto a la viscosidad en altas temperaturas, a partir del escurrimiento de botones prensados bajo las mismas condiciones y quemados en base inclinada en horno tipo mufla de laboratorio a 1130 °C durante 40 minutos.
- En cuanto a la transparencia, después de la aplicación de los esmaltes por trineo de abertura de 0,4 mm en soporte cerámico, a través de la coordenada cromática L* determinada en espectrofotómetro Minolta CM-2600d.
- En cuanto al coeficiente de expansión térmica lineal calculado de 25 a 325 °C, a través del análisis dilatométrico de probetas previamente prensados y quemados en horno tipo mufla de laboratorio a 1000 °C.

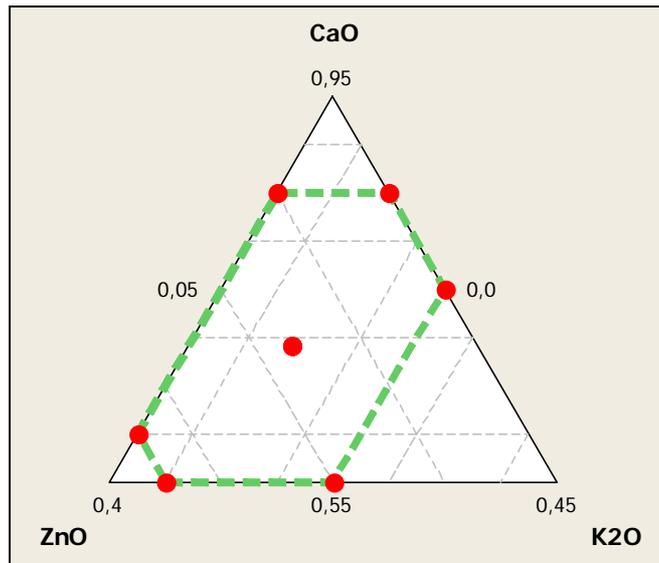


Figura 2. Representación gráfica del intervalo de composiciones evaluado en el estudio

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

La figura 3 presenta el modelamiento realizado para presentar gráficamente el costo de las fritas de monococción dentro del intervalo de composiciones fijado previamente para el estudio. Se observa que el costo de las fritas relacionado con la proporción de materias primas utilizadas puede variar significativamente, habiendo composiciones de costo cerca de 300% superior a las composiciones de menor costo.

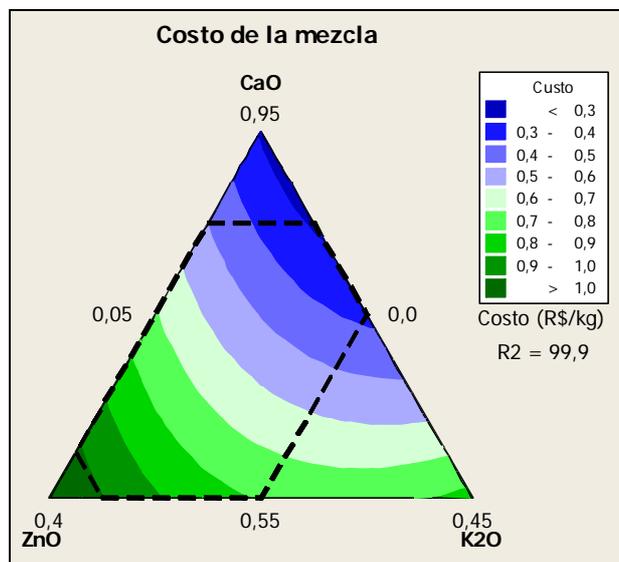


Figura 3. Modelamiento de los costos de las composiciones de las fritas dentro del espacio muestral estudiado.

Las fritas de mayores concentraciones de ZnO son fritas de costo más elevado en virtud del elevado precio del óxido de zinc. Las composiciones que presentan elevada concentración de K₂O también presentan costos más altos en virtud de la necesidad de incorporación de nitrato de potasio en las formulaciones que viabiliza la obtención de las proporciones de K₂O exigidas. Las fritas más ricas en CaO son las fritas de costo más bajo dentro del intervalo de composiciones utilizado en el estudio.

En la Figura 4 se presenta la variación de la densidad real de las fritas obtenidas dentro del intervalo de composiciones estudiado a través de la técnica de planeamiento estadístico de experimentos. La densidad real debe ser levada en consideración para definirse la densidad de trabajo de las suspensiones para el esmaltado de los revestimientos cerámicos, teniendo en cuenta que la variación de la proporción entre los óxidos presentes puede producir grandes variaciones de peso específico entre las fritas obtenidas. La densidad real de las fritas cerámicas es determinada fundamentalmente por la concentración de modificadores de red en los vidrios de silicato y por la naturaleza de los mismos [11]. Cuanto mayor es la concentración de modificadores de red en los vidrios de silicato, mayor es la densidad. En este caso, como la concentración molar de los óxidos de silicio y boro fue mantenida constante en todas las fritas estudiadas, la única variable responsable por la alteración de la densidad de las fritas fue la naturaleza de los modificadores de red utilizados.

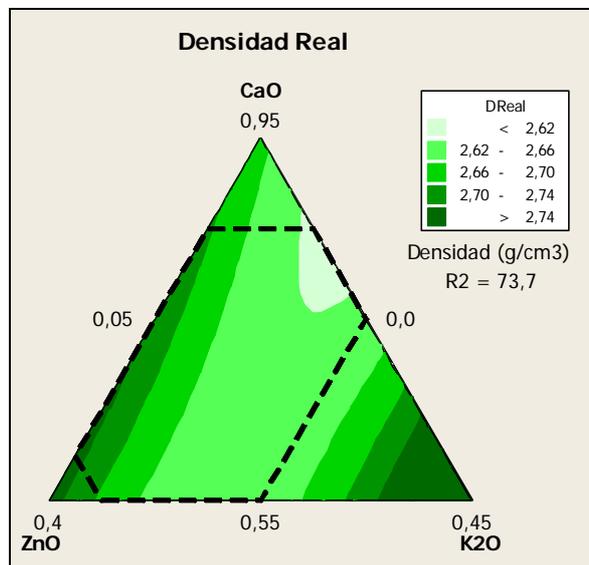


Figura 4. Modelamiento de la densidad real de las composiciones de las fritas dentro del espacio muestral estudiado.

Se observa a través de la Figura 4 que las fritas de densidad más elevada fueron obtenidas a través de las composiciones de mayores tenores de ZnO y menores contenidos de K₂O. El peso atómico y el radio de los cationes modificadores de red determinan la capacidad de los mismos para penetrar en los vacíos intersticiales de la estructura vítrea. La Figura 5 presenta una comparación de los resultados experimentales obtenidos con las fritas presentadas en las Tablas I y II con los valores de densidad teóricos calculados a partir de factores de Schoot [12]. Se observa que aunque exista una cierta correlación entre los datos teóricos y experimentales, hay una buena dispersión en el análisis realizado.

La evaluación de las viscosidades de las suspensiones obtenidas con cada una de las fritas y el modelamiento de esta variable a través de la técnica de planeamiento estadístico de experimentos son presentadas en la figura 6. Se observa una vez más que la presencia de ZnO en detrimento de K₂O afecta de manera significativa el comportamiento de las fritas en quema. En general, las suspensiones formadas a partir de las fritas localizadas en la región del diagrama donde se encuentran las composiciones más ricas en ZnO presentan las viscosidades más bajas dentro del sistema estudiado. A su vez, todas las composiciones ricas en K₂O dieron origen a esmaltes de viscosidades más elevadas. Estos resultados pueden ser explicados por dos factores principales: por la concentración volumétrica de sólidos de las suspensiones, que se torna más elevada en las fritas de densidad real más baja cuando la cantidad de agua utilizada para la molienda de los esmaltes es fijada en % en peso, y por la mayor tendencia a la solubilización de las fritas más ricas en K₂O, lo que permite una mayor liberación de cationes en la suspensión, afectando sus propiedades reológicas.

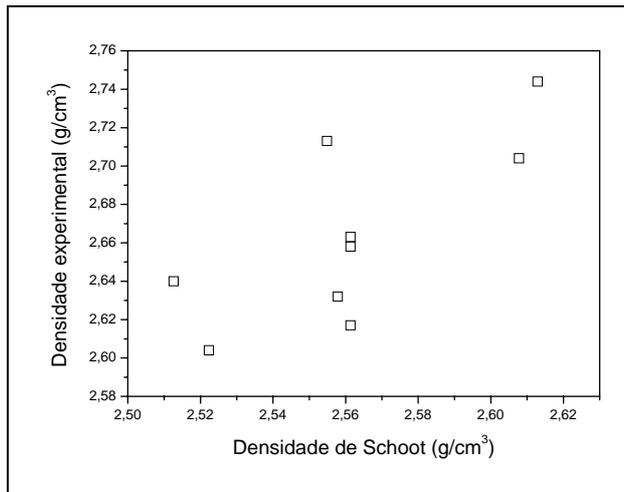


Figura 5. Comparaciones entre los resultados experimentales y los resultados teóricos obtenidos por los factores de Schott para el cálculo de la densidad de las fritas

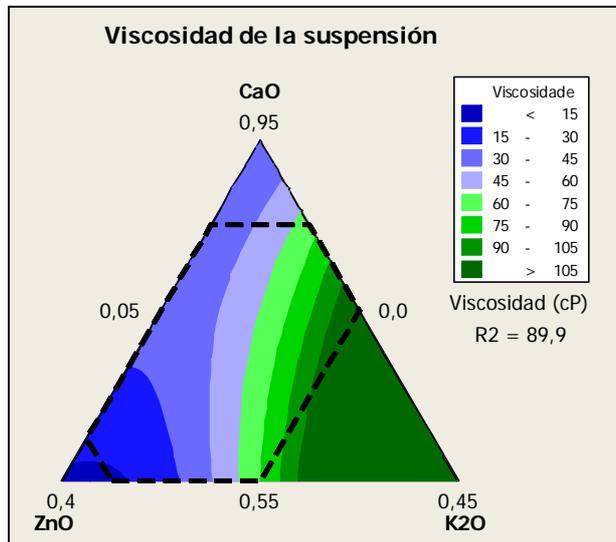


Figura 6. Modelamiento de la viscosidad aparente de las suspensiones de esmalte obtenidas a partir de las fritas dentro del espacio muestral estudiado.

Los modelamientos de las características evaluadas en el estudio relacionadas con las propiedades de las fritas durante la quema son presentadas en las figuras 7, 8 y 9, donde son presentados los diagramas que determinan la influencia de la composición química de las fritas sobre la transparencia, la viscosidad (evaluada a través de la capacidad de escurrimiento) y el coeficiente de expansión térmica de las mismas.

La transparencia de las fritas fue evaluada a través de la coordenada cromática L^* medida por espectrofotometría sobre los esmaltes aplicados por medio de trineo en soportes no esmaltados. Cuanto mayor es el parámetro L^* más blancas son las fritas, indicando menor transparencia y mayor lechosis de las mismas. A su vez, cuanto menor es el parámetro L^* más transparentes son las fritas, pues permiten que el color oscuro de los soportes utilizados sea observado a partir de la superficie esmaltada sin interferencias

Se observa a través de la Figura 7 que las fritas libres de ZnO fueron las que presentaron mayor lechosis. A partir de concentraciones molares expresadas en Seger de 0,15 de ZnO, las fritas ya se tornan considerablemente transparentes. Las fritas de elevado contenido de K_2O presentan mayor lechosis, todavía en las composiciones ricas en K_2O y ZnO, la transparencia ya se torna aceptable.

La pérdida de transparencia de algunas composiciones de fritas de monococción es causada por la presencia de fases de índices de refracción distintos en medio del vidriado formado. En ese sentido, las hipótesis posibles que pueden justificar la pérdida de la homogeneidad del vidrio son la presencia de

burbujas de aire, la formación de fases cristalinas y el fenómeno de separación de fases vítreas. Los vidrios ricos en elementos alcalinos terrosos (sobre todo MgO e CaO) presentan mayor tendencia a la separación de fases [11,13]. Una alternativa para evitar ese fenómeno, no explorada en este trabajo por apartarse de los objetivos propuestos, es el aumento del contenido de Al_2O_3 de las composiciones.

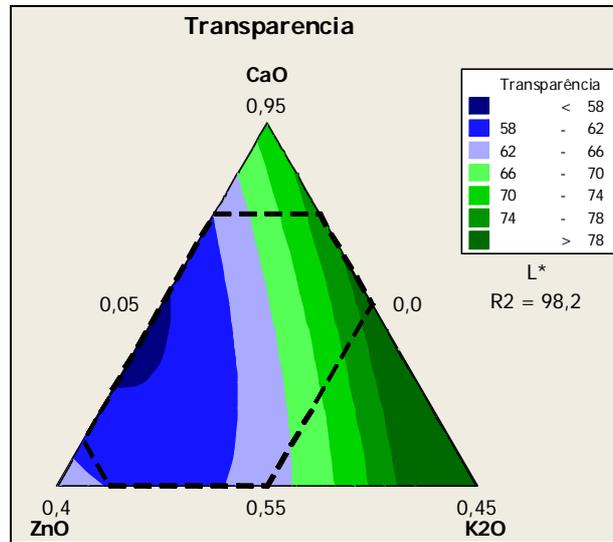


Figura 7. Modelamiento de la transparencia de las composiciones de las fritas dentro del espacio muestral estudiado

La viscosidad de las fritas en el intervalo de composiciones estudiado fue evaluada a través de la capacidad de escurrimiento en altas temperaturas de botones obtenidos a partir de las mismas. La Figura 8 indica que el contenido de CaO de las fritas es el parámetro que influye de manera más notable esta propiedad. Las fritas de elevado contenido de CaO fueron aquellas que presentaron menor escurrimiento en altas temperaturas. Interesante observar por el diagrama presentado en la Figura 8 que hay una región donde se concentran las composiciones que presentan viscosidad más baja y, consecuentemente, mayor escurrimiento. Esta región está relacionada con las composiciones de bajo contenido de CaO, elevado contenido de K_2O y tenores intermedios de ZnO. Se observa también que las fritas ricas en ZnO y pobres en K_2O también no presentan baja viscosidad aún cuando la concentración de CaO sea baja. En este sentido, cabe destacar la importancia de los modificadores de red alcalinos para viabilizar la obtención de fritas de monococción de baja viscosidad.

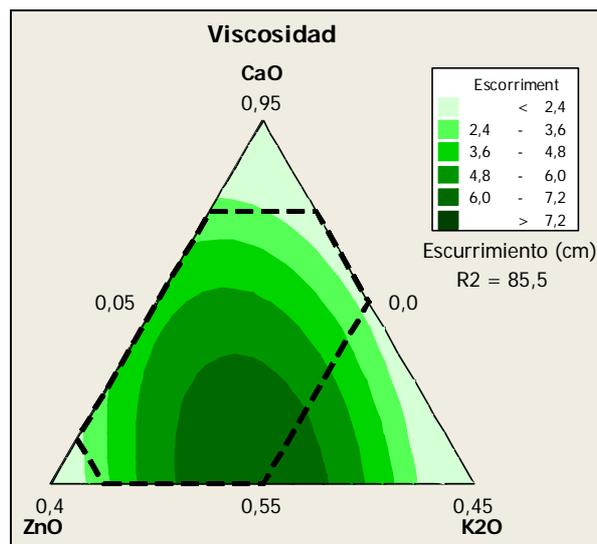


Figura 8. Modelamiento de la viscosidad en altas temperaturas de las composiciones de las fritas dentro del espacio muestral estudiado.

El análisis de los coeficientes de expansión térmica de las fritas de monococción porosa es presentado a través de la Figura 9. Se observa que, de una forma general, esta tipología de fritas presenta

baja expansión térmica. Todavía , las composiciones que presentan coeficientes de expansión térmica más bajos se encuentran en las regiones centrales del espacio muestral estudiado, así, las fritas de contenido de K_2O más elevado presentaron coeficientes de expansión térmica superiores a $68,0 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, así como las fritas conteniendo los tenores más bajos de este elemento.

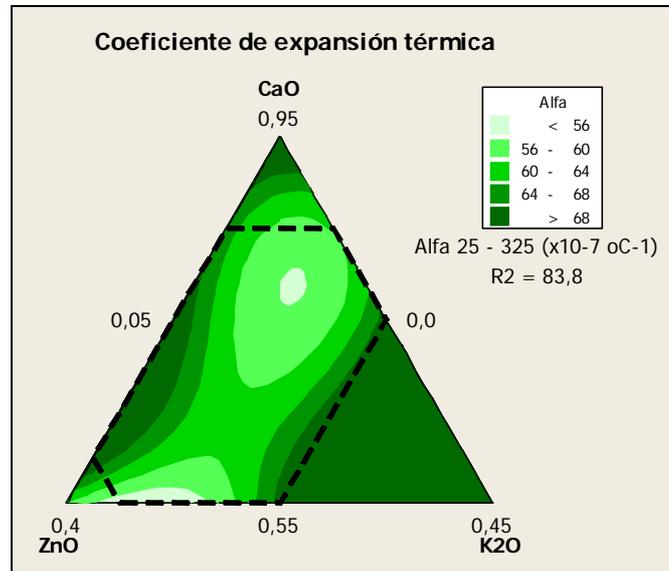


Figura 9. Modelamiento del coeficiente de expansión térmica de las composiciones de las fritas dentro del espacio muestral estudiado.

CONCLUSIONES

La metodología de planeamiento estadístico de experimentos puede ser utilizada con éxito para la obtención de formulaciones de fritas de monococción, bien como para indicar la influencia ejercida por los principales óxidos constituyentes de las composiciones sobre las propiedades tecnológicas de interés. Un elevado número de características importantes para las fritas de monococción puede ser evaluado por medio de esta técnica, a través de la caracterización experimental de un pequeño número de formulaciones en un espacio muestral considerablemente amplio. El modelamiento estadístico permite que las características de composiciones no evaluadas sean previstas con confiabilidad, economizando tiempo y recursos para la actividad de desarrollo de fritas.

Los resultados indicaron que las propiedades tecnológicas de las fritas de monococción varían significativamente dentro del intervalo de las composiciones estudiado, donde se varió apenas la proporción relativa de los contenidos de los óxidos modificadores de red. Resumidamente, puede decirse que:

- El costo de las composiciones es altamente dependiente del contenido de ZnO;
- Las fritas de bajo contenido de K_2O y elevado tenor de ZnO presentan las densidades más elevadas;
- Las suspensiones de viscosidades más bajas son obtenidas a través de las composiciones más ricas en ZnO;
- Las fritas libres de ZnO y ricas en K_2O dentro del intervalo de composiciones estudiado presentaron pérdida de transparencia;
- El contenido de CaO de las fritas afecta considerablemente la viscosidad de las mismas en altas temperaturas; y
- Los coeficientes de expansión térmica de las fritas de monococción pueden ser considerablemente diferentes en función del contenido de K_2O de las mismas.

Dependiendo de las características de interés de las fritas a ser desarrolladas, la sobreposición de los diagramas levantados puede originar distintas composiciones capaces de atender las exigencias necesarias, dentro del contexto presentado para la formulación de fritas. La optimización de estos resultados puede ser todavía realizada introduciendo otros óxidos en este sistema (Na_2O , MgO , BaO , por ejemplo) o variando controladamente los contenidos de los óxidos que fueron fijados en este estudio (SiO_2 , Al_2O_3 e B_2O_3).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos – ANFACER. Disponível em: <http://www.anfacer.org.br>. Acesso em 02 jun. 2007.
- [2] Associação Paulista das Cerâmicas de Revestimento – ASPACER. Disponível em <http://www.aspacer.com.br>. Acesso em 02 jun. 2007.
- [3] AMORÓS, J.L. Vidrados para pavimentos e revestimentos cerâmicos. Evolução e perspectivas. Parte I. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n° 4, p. 41-50, 2001
- [4] AMORÓS, J.L. Vidrados para pavimentos e revestimentos cerâmicos. Evolução e perspectivas. Parte II. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n° 6, p. 19-27, 2001.
- [5] BERTO, A.M. Adequação das propriedades de tintas e esmaltes aos sistemas de aplicação e técnicas decorativas. Parte I: Esmaltação. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n° 5, p. 11-18, 2000.
- [6] PARRA, B.S. et al. Rugosidade superficial de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n° 2, p. 15-18, 2006.
- [7] AMORÓS, J.L. et al. Acordo esmalte-suporte (I): A falta de acordo como causa do empenamento. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n° 4/5, p. 06-13, 1996.
- [8] ZAUBERAS, R.T. **Desenvolvimento de uma metodologia para a formulação e o processamento de massas para grês porcelânico**. 189 f. Tese (doutorado em ciência e engenharia de materiais), UFSCar, São Carlos, Brasil, 2004.
- [9] ROMAGNOLI, M.; ANDREOLA, F. Mixture of deflocculants: a systematic approach. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 1871-1874, 2007.
- [10] SEGER, H. **Collected Writings**. Chemical Publishing Company, v. 2, New York, USA, 1902.
- [11] NAVARRO, J.M.F. **El vidrio**. Argraf, S.A. Tercera Edición, Madrid, España, 2003, 684 p.
- [12] PRIVEN, A.I.; MAZURIN, O.V. Comparison of methods used for the calculation of density, refractive index and thermal expansion of oxide glasses. **Glass Technol.** v. 44, n° 4, p. 156 – 166, 2003.
- [13] 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.