

Síntesis y caracterización de α -cristobalita, β -espodumeno, diópsido e indialita mediante una ruta mixta sol-gel

R.J. RINCÓN-ORTÍZ¹, J.S. VALENCIA-RÍOS¹, M.C. PEIRÓ², I. NUÑEZ² Y J.B. CARDA-CASTELLÓ²

¹ Laboratorio de Catálisis Heterogénea, Departamento de Química,
Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogotá, Bogotá, D.C., Colombia.

² Departamento de Química Inorgánica y Orgánica,
Universitat Jaume I de Castellón. España.

Se ha empleado el procesamiento sol-gel para obtener fases cristalinas de α -cristobalita, β -espodumeno, indialita y diópsido, con la finalidad de poder ser introducidas en un estudio posterior, en el desarrollo de esmaltes de naturaleza vitrocerámica. Así, los xerogeles producidos han sido tratados térmicamente a 400 °C, 900 °C y 1200 °C. La caracterización microestructural y analítica se ha seguido por microscopía electrónica de barrido y microanálisis por dispersión de energías de Rayos X (MEB/EDX). El análisis de las fases cristalinas presentes, después de cada tratamiento térmico se ha realizado a través de la difracción de Rayos-X, método de muestras en polvo distribuido al azar. Los resultados han probado la capacidad de obtener polvos amorfos homogéneos que luego del tratamiento térmico, han desarrollado las fases α -cristobalita, β -espodumeno, indialita y diópsido, de interés para su posterior empleo en esmaltes cerámicos.

Palabras clave: Síntesis, sol-gel, α -cristobalita, diópsido, β -espodumeno, indialita.

Synthesis and characterization of α -Cristobalite, β -espodumene, diopside and indialite through a mixed sol-gel route

Sol - gel processing has been used, to obtain crystalline phases of α -cristobalite, β -espodumene, indialite and diopside, with the purpose of being able to be inserted in a later studio, in the development of enamels of glassceramic nature. This way, xerogeles has been treated thermally to 400 °C, 900 °C and 1200 °C. The analytical and microstructural characterization has been followed by scanning electronic microscopy and microanalysis by dispersion of energies of X Rays (SEM / EDX). The analysis of the crystalline phases exhibited, after each thermal treatment has been carried out through X rays diffraction, method of powdered samples dispensed at random. The results have sampled the capacity to obtain amorphous homogeneous powders that after the thermal treatment developed the phases α -cristobalite, β -espodumene, indialite and diopside, of interest for their later employment in ceramic glaze.

Keywords: Synthesis, sol-gel process, glass ceramics glaze, α -cristobalite, β -espodumene, indialite, diopside.

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años la industria de baldosas cerámicas para pavimentos y revestimientos ha introducido nuevas tecnologías y nuevos productos, cada vez más tecnológicos. Por ello se hace necesario un mayor control de los procesos de fabricación así como de los materiales que se emplean, tanto a nivel analítico como microestructural, dando lugar a la producción de baldosas cerámicas con propiedades nuevas y/o mejoradas, en las que se controlen y mejoren sus prestaciones técnicas tales como, una mayor resistencia al desgaste por abrasión, alta dureza superficial, baja porosidad y buena resistencia al ataque químico y a las manchas (1).

Teniendo en cuenta los requerimientos técnicos en el sector productivo de baldosas cerámicas: compatibilidad del esmalte con el soporte, ciclos de cocción entre 1100 ° y 1200 °C, en un periodo de tiempo inferior a una hora (2), podemos emplear una gran cantidad de sistemas multicomponentes empleando sílice (SiO₂) y la alúmina (Al₂O₃) como formadores de la red vítrea a la hora de diseñar el esmalte vitrocerámico. Las prestaciones técnicas del producto (en su mayoría propias del esmalte) pueden mejorarse a través de la producción de fritas las que, afinando su composición, permiten desarrollar

aplicaciones con excelentes propiedades mecánicas, químicas y ópticas de este tipo de materiales (2,3). La tecnología de fabricación de los materiales vitrocerámicos se basa en el control de los procesos de nucleación y crecimiento cristalino en el seno del material amorfo (4,5). En tales sistemas es posible obtener diferentes fases cristalinas como lo son el diópsido, la β -espodumena, la α -cordierita y la α -cristobalita (6,9).

La desvitrificación de composiciones en el sistema cuaternario CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) permite sintetizar materiales vitrocerámicos basados en cordierita (6, 8, 9, 10-12). Aunque la temperatura requerida para lograr una fase líquida es menor que para el sistema ternario MgO-Al₂O₃-SiO₂, se deben emplear fundentes para desarrollar por completo la capa de esmalte. También se suelen añadir agentes de nucleación, los cuales provocan una desestabilización del vidrio y dan lugar a la aparición de cristales. Al mismo tiempo, también pueden ayudar a controlar la cantidad, el tamaño y forma de los cristales (14).

Así pues, el objetivo que se pretende en este trabajo es el de preparar composiciones nominales de las fases cristalinas de α -cristobalita, diópsido, β -espodumena e indialita,

para obtener a través de procesos sol-gel, polvos amorfos homogéneos. Dichos polvos serán tratados térmicamente y se estudiará el desarrollo de las fases cristalinas, para introducirlos como núcleos que induzcan la cristalización en el seno del esmalte.

Las barbotinas que contendrán a los xerogeles (como núcleos de cristalización), son objeto de ajuste para asegurar las propiedades fisicoquímicas deseadas así como una buena adhesión a la superficie de la baldosa, una reología adecuada al momento de aplicarlas, sin dejar de lado que el coeficiente de expansión térmica debe adecuarse a los requerimientos de la misma. Teniendo en cuenta los estudios de Soheila y Rahman (22) si se incrementa la cantidad de xerogel en la formulación de la frita, se forma una fase amorfa con alta área superficial (cerca de $120 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), que aglomera y une los particulados contribuyendo en la disminución de la temperatura de fusión del esmalte, esto es objeto de estudio y será objeto de posteriores investigaciones..

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Estudio de las composiciones.

En la figura 1 se muestra el diagrama de fases para el sistema $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) truncado al 10% en MgO. A partir de estos datos, parece factible el desarrollo de mezclas vitrocerámicas basadas en los sistemas: (CMAS), y $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MAS), mediante los cuales se podrían desarrollar esmaltes para baldosas cerámicas, disminuyendo así el empleo de óxidos alcalinos (que podrían disminuir las características de resistencia química de dichos esmaltes) y también la introducción de otros agentes, como P_2O_5 que, aunque mejoran el proceso de densificación y disminuyen la temperatura de sinterización, afectan propiedades tales como la expansión térmica y generan una gran cantidad de fase vítrea (5).

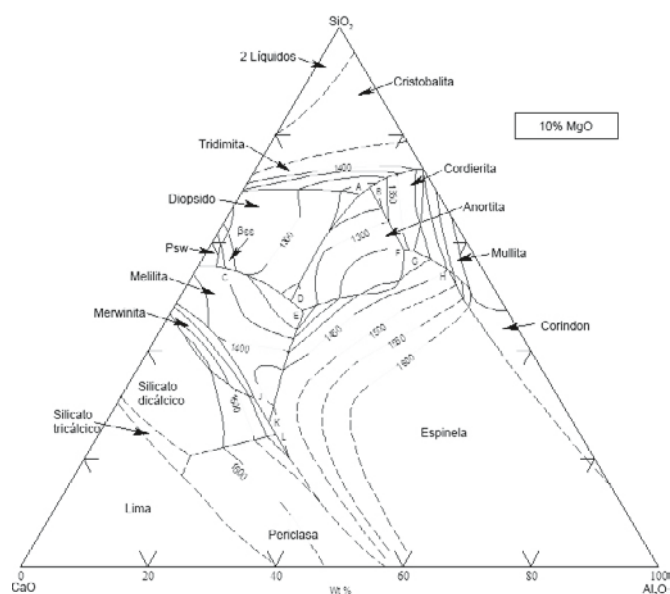


Fig. 1- Diagrama de fases de los sistemas a desvitrificar (13)

Así pues, tomando como punto de partida el sistema cuaternario CMAS, y los sistemas ternarios LAS y MAS, se han preparado varias composiciones empleando el procesamiento sol-gel, introduciendo B_2O_3 como agente fundente y CeO_2 como agente de nucleación, teniendo en cuenta el trabajo de

Shi et al. (15–17) quienes estudiaron el efecto del cerio en la transformación de fases y la evolución de la microestructura en la cordierita.

En la tabla I se indica la composición nominal preparada, junto con la referencia dada a cada uno de los xerogeles sintetizados.

TABLA I. COMPOSICIONES PORCENTUALES EN PESO DE CADA UNO DE LOS XEROGELAS PREPARADOS.

ÓXIDO	GEL	G ₁ (%)	G ₂ (%)	G ₃ (%)	G ₄ (%)
SiO ₂		58,55	48,91	61,50	74,29
Al ₂ O ₃		9,53	30,34	23,23	5,71
MgO		9,60	13,13	-	3,81
CaO		14,70	-	-	8,57
Li ₂ O		-	-	7,65	-
CeO ₂		4,76	4,76	4,76	4,76
B ₂ O ₃		2,86	2,86	2,86	2,86
BASE		100,00	100,00	100,00	100,00
SISTEMA		CMAS	MAS	LAS	CMAS
FASE ESPERADA		dióxido	cordierita	eucryptita	cristobalita
Codificación		L	U	C	Y

2.2. Metodología para la obtención de los xerogeles.

Siguiendo la metodología sol-gel descrita en la literatura (18–21), se han elegido los precursores que se indican en la tabla II, acompañándose de la procedencia y calidad analítica de cada uno de ellos.

Como disolvente para llevar a cabo los ensayos se ha elegido el 2-butanol teniendo en cuenta trabajos previos (17), guardando la relación molar respecto del TEOS de 1:10. La relación molar de agua añadida para la hidrólisis del TEOS, ha sido de 1:10.

La metodología de obtención de las muestras ha sido la que se indica en la figura 2. La reacción de hidrólisis se ha catalizado, mediante la introducción de ácido acético glacial en el propio disolvente. La cantidad de ácido acético añadida ha guardado una relación molar respecto del TEOS de 17:50.

2.3. Tratamientos térmicos de los xerogeles obtenidos.

Los xerogeles obtenidos han sido acondicionados en crisoles de naturaleza silico aluminosa, en forma de polvo, luego de lo cual fueron tratados térmicamente a 400 °C, 900 °C y 1200 °C, en un horno eléctrico Nabertherm, empleando rampas de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, manteniéndolos durante dos horas a la temperatura más alta.

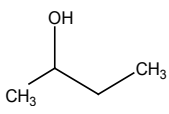
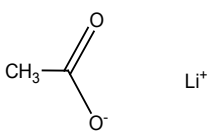
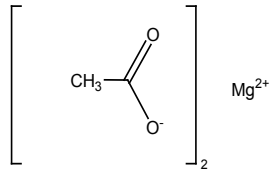
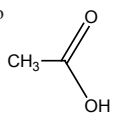
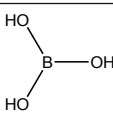
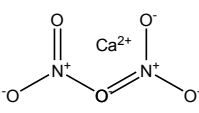
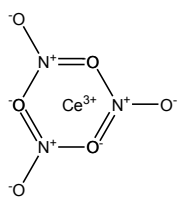
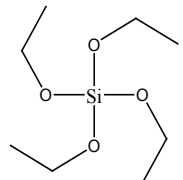
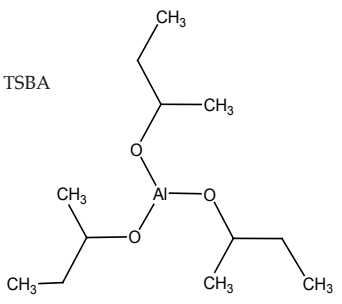
2.4. Obtención de los esmaltes vitrocerámicos

Una vez sintetizados los xerogeles, han sido adicionados en un porcentaje de 3% en peso a una frita transparente brillante (frita cristalina) para gres porcelánico que comercializa Quimicer, S.A., de referencia FAT60. Los esmaltes vitrocerámicos se han desarrollado como se muestra en la figura 3.

2.5. Técnicas instrumentales de caracterización ensayadas.

Todos los xerogeles se analizaron mediante un espectrofotómetro de fluorescencia de rayos-X, marca Bruker, modelo S4 Pioneer luego de haberlos tratado durante dos horas

TABLA II. PRECURSORES UTILIZADOS PARA LAS DISTINTAS COMPOSICIONES.

SUSTANCIA	PROCEDENCIA
2-Butanol 	Alcohol sec-butílico, $\geq 99\%$ Merck
Acetato de litio 	Acetato de litio dihidratado, 99% Aldrich
Acetato de magnesio 	Acetato de magnesio tetrahidratado, 98'0% Merck
Ácido acético 	Ácido acético glacial, 99'5% Merck
Ácido bórico 	Ácido bórico, 99'5% Merck
Nitrato de calcio 	Nitrato de calcio tetrahidratado, 99% Merck
Nitrato de cerio 	Nitrato de cerio hexahidratado, 99'9% Merck
TEOS 	Tetraetoxisilano, 98% Merck
TSBA 	Aluminio tri-sec-butilato, 95'5% Merck

* Las fórmulas estructurales se presentan en su forma anhidra.

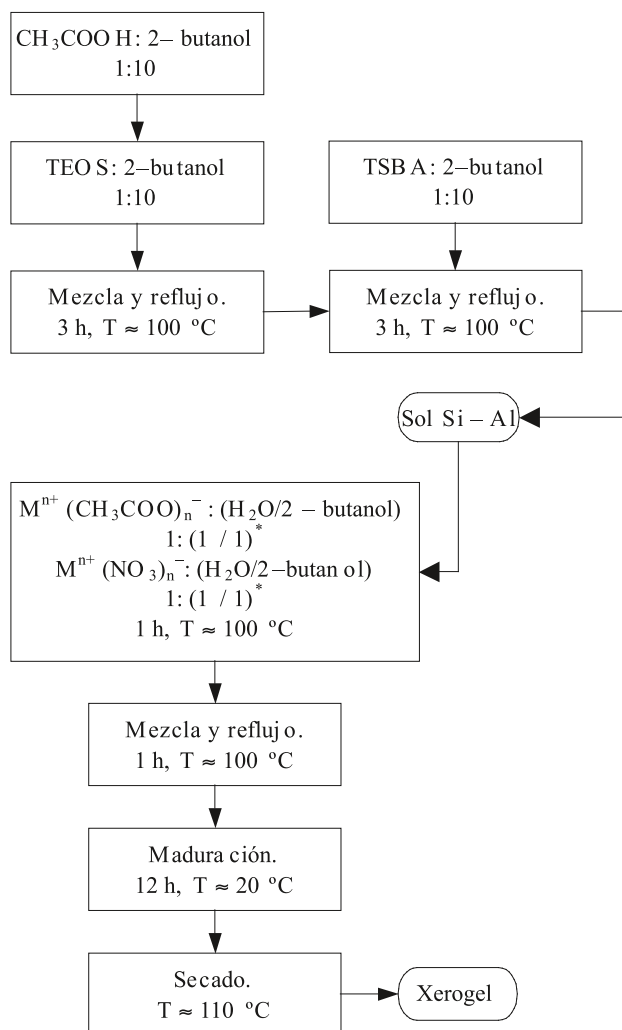


Fig. 2- Procedimiento experimental llevado a cabo para la preparación de los xerogeles.

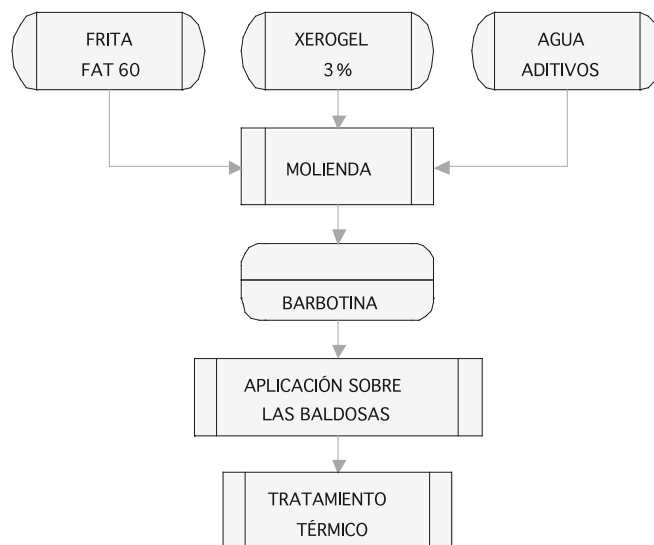


Fig. 3- Metodología de obtención de los esmaltes vitrocerámicos.

a una temperatura máxima de 400 °C, siendo las muestras acondicionadas en forma de perlas con la introducción de borato sódico como fundente.

Para el estudio del comportamiento térmico de los xerogeles obtenidos se utilizó un equipo Metler-Toledo, modelo TGA/SDTA 851e, en la modalidad de análisis simultáneo. Las condiciones de análisis empleadas fueron: velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ en un intervalo de temperatura de 25 °C a 1500 °C.

La caracterización mineralógica a través de los cambios estructurales sufridos por los xerogeles crudos y calcinados se realizó con la ayuda de un difractor Bruker D4 equipado con ánodo de cobre. Las condiciones de funcionamiento del equipo para la obtención de las medidas han sido: intensidad de 20 mA y un voltaje de 40 kV, en un intervalo de 2θ de 5 a 70°. El tiempo de recogida de cuentas por paso fue de 3 s y la velocidad del goniómetro fue de 0,050° 2θ.

Para la caracterización microestructural y microanalítica, se utilizó un microscopio electrónico de barrido Leica, modelo LEO440i, dotado de un espectrómetro para la realización del microanálisis mediante dispersión de energías de rayos-X (EDX), modelo Link-ISIS de Oxford. La obtención de imágenes se hizo a través de dos tipos de detectores: de electrones retrodispersados y de electrones secundarios. Las condiciones empleadas para la obtención de las imágenes así como los diferentes microanálisis fueron: voltaje de aceleración de 20 kV e intensidad de corriente en el filamento de 2000 pA. Las muestras de los diferentes xerogeles, en forma de polvo, se depositaron en cinta conductora de doble cara y posteriormente, se recubrieron con una capa fina de Au-Pd.

Para el estudio de las propiedades superficiales de las baldosas esmaltadas de gres porcelánico se determinó la dureza al rayado según la escala Mosh según la norma UNE 67-101 así como la microdureza Vickers según la norma UNE-EN ISO 6507-1 empleando un equipo Matsuzawa modelo MHT-1.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis químico de los xerogeles calcinados.

Los xerogeles tratados a 400 °C durante dos horas, se analizaron mediante FRX para comprobar la composición final de cada uno de ellos, después de las pérdidas de agua y materia orgánica sufrida durante el tratamiento térmico recibido. En la tabla III se muestran los resultados obtenidos.

TABLA III. COMPOSICIÓN PORCENTUAL EN PESO DE LOS XEROGELAS CALCINADOS A 400 °C DURANTE DOS HORAS.

ÓXIDO \ GEL	G ₁ (%)	G ₂ (%)	G ₃ (%)	G ₄ (%)
SiO ₂	64,77	51,15	58,43	87,83
Al ₂ O ₃	13,15	33,54	35,93	5,82
MgO	6,24	10,83	-	1,06
CaO	11,37	-	-	3,17
Li ₂ O	-	-	-	-
CeO ₂	4,46	4,48	5,64	2,12
B ₂ O ₃	-	-	-	-
PPC	5,56	2,48	1,50	7,40
BASE	100,00	100,00	100,00	100,00
SISTEMA	CMAS	MAS	LAS	CMAS
FASE ESPERADA	diópsido	cordierita	eucryptita	cristobalita

3.2. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG) de los xerogeles obtenidos.

A través del ATD (no se presentan los diagramas), se determinaron las temperaturas de transición vítrea (T_g). En todos los casos se comprobó que T_g es cercana 700 °C; de igual forma, se verificó que la temperatura de cristalización (T_c) de todos los sólidos estudiados es cercana a 1000 °C. Al alcanzar la temperatura de 1100 °C, todos los xerogeles fundieron. Los valores así obtenidos presentan buena concordancia con datos reportados en la bibliografía para xerogeles de naturaleza similar (6,7).

3.3. Estudio estructural, mediante difracción de Rayos-X de los xerogeles tratados térmicamente.

La evolución de las fases cristalinas presentes para cada uno de los xerogeles crudos y calcinados se muestra en la figura 4. De igual forma, en la Tabla IV se indican las fases cristalinas obtenidas para cada uno de los xerogeles después de calcinarlos a 900 °C y a 1200 °C, durante dos horas a la temperatura más alta. A partir de estos datos se colige rápidamente que la fase α-cristobalita se desarrolla en los xerogeles G₁ y G₄ luego de haberlos calentado por dos horas a 900 °C; con el aumento de la temperatura a 1200 °C, se observa el incremento relativo de la intensidad de los picos de difracción correspondientes a las fases deseadas respecto de las tratadas a 900 °C.

TABLA IV. FASES CRISTALINAS OBTENIDAS PARA LOS XEROGELAS TRATADOS A 900 °C Y 1200°C, DURANTE DOS HORAS. LAS REFERENCIAS f, m Y d INDICAN LA INTENSIDAD DE LAS SEÑALES DE DIFRACCIÓN FUERTE, MEDIA Y DÉBIL, RESPECTIVAMENTE.

XEROGEL	900° C	1200° C
G ₁	diópsido (f)	α-cristobalita (f)
	anortita (m)	
	cristobalita (d)	
G ₂	indialita (m)	indialita (f)
	safirina (m)	safirina (d)
G ₃	β-espodumena (f)	β-espodumena (f)
	cerianita (d)	cerianita (d)
G ₄	cristobalita (d)	α-cristobalita (f)

En este mismo sentido, es necesario destacar que para el xerogel G₁, la fase diópsido aparece con cristobalita como fase secundaria y anortita como fase menor; este comportamiento puede asociarse a las pequeñas cantidades de fase vítrea que están presentes en el xerogel del cual ha surgido la fase cristobalita (α-SiO₂). Para este gel y comparativamente con los resultados reportados por Alarcón (9) se obtienen mejores resultados, ya que a 900 °C, produce anortita como fase mayoritaria acompañada de diópsido y cristobalita como fases menores. Incluso al emplear aditivos (TiO₂ como agente de nucleación y una mezcla de óxidos alcalinos y B₂O₃ como fundentes), Alarcón (9) obtiene la fase piroxeno acompañada de anortita.

En G₂ se observa, junto con la fase α-cordierita, safirina (zonas enriquecidas en Mg y Al). Para G₃ se obtiene la fase β-espodumeno, que incluso evoluciona a 900 °C, con cerianita como fase menor (probablemente, CeO₂ que quedó sin reaccionar). Para el xerogel G₄ la única fase que se presenta es la fase cristobalita, pero sólo se observa cuando el sólido se calienta a 1200 °C; este hecho posiblemente indique que el agente de nucleación empleado no es el más apropiado para la desvitrificación de cristobalita en un sistema que posee alto contenido de SiO₂.

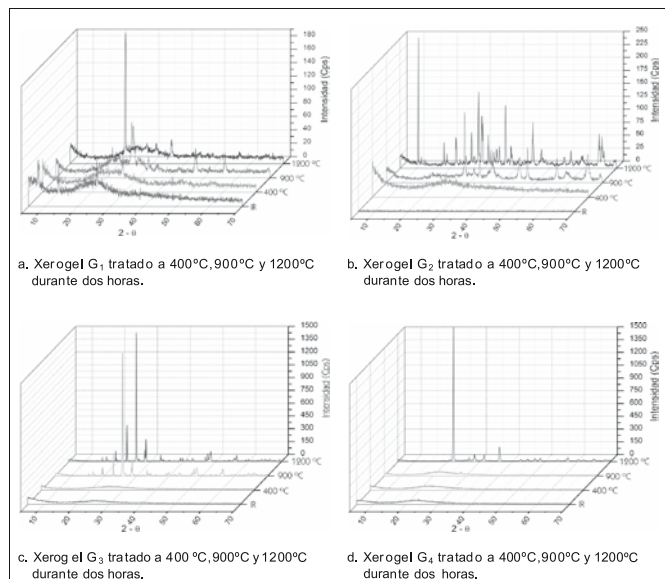


Fig. 4- Difractogramas de rayos-X para los xerogeles preparados. Los DRX fueron registrados con los siguientes parámetros: barrido de 5 a 70° 2 θ , con un tamaño de paso de 0,050° 2 θ , un tiempo de paso de 3 s a 25 °C.

3.4. Caracterización microestructural (MEB/EDX) de los xerogeles calcinados

Algunas de las micrográficas MEB obtenidas para los xerogeles preparados se encuentran en la figura 5, donde puede verse que los tamaños de partícula se encuentran en la escala nanométrica. Ciertamente se verifica que las partículas se aglomeran para formar agregados más grandes y sólo para las muestras calcinadas a 1200 °C se observan partículas con morfologías prismáticas bien definidas, típicas de los cristales con tamaños inferiores a 1 μ m.

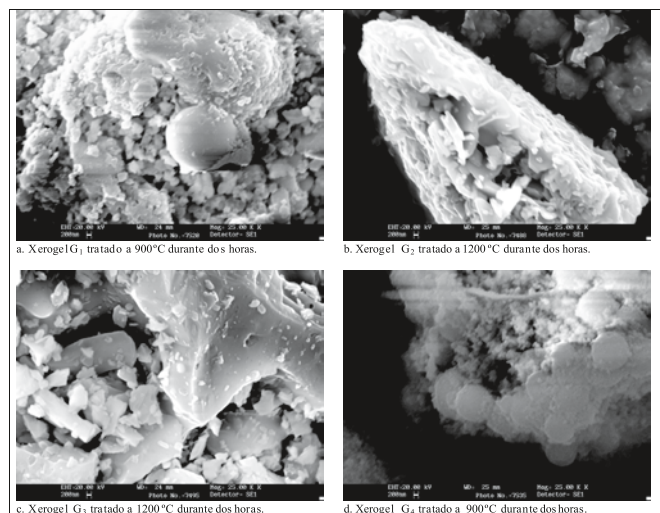


Fig. 5- Micrográficas MEB para los xerogeles preparados. La longitud de la barra para todos los casos es de 200 nm.

En las imágenes correspondientes a los xerogeles tratados a 1200 °C, se visualizan fenómenos de separación de fases, hecho que es concordante con los trabajos de De Veckey y Majumdar (7), quienes sugieren que la segregación de los

iones de calcio y magnesio a alta temperatura, producen estructuras que se dispersan en la matriz vítrea. Los tamaños de partícula observados para el xerogel tratado a las distintas temperaturas, pone en evidencia un mecanismo de nucleación y crecimiento por aglomeración para su posterior sinterización (figuras 5b y 5d). Este mecanismo parece confirmarse a partir de los resultados de DRX y MEB; luego es de esperar que este efecto, sumado a los pequeños tamaños de partícula obtenidos, asegure que los materiales producidos a partir de estos xerogeles tengan las mejores propiedades físicas de resistencia al desgaste y mayor dureza.

3.5. Caracterización microanalítica de los xerogeles tratados

Los distintos xerogeles obtenidos en este trabajo se evaluaron de forma cuantitativa mediante microanálisis de energías dispersivas de rayos X, utilizando el método ZAF (tres interacciones, normalizando los resultados con los estándares habituales), tanto para los cristales como para el entorno vítreo residual. Las composiciones obtenidas se muestran en la Tabla V.

TABLA V. COMPOSICIÓN PORCENTUAL (%PESO) DE LOS CRISTALES Y LA FASE VÍTREA RESIDUAL EN LOS XEROGELAS CALCINADOS A 1200°C POR DOS HORAS.

GEL	G ₁ (%)	G ₂ (%)	G ₃ (%)	G ₄ (%)				
SiO ₂	73,89	-	42,26	81,07	60,89	52,73	94,77	85,88
Al ₂ O ₃	9,43	-	40,16	10,35	33,78	33,09	2,80	7,36
MgO	4,42	-	16,74	4,85	-	-	0,35	1,34
CaO	8,86	-	-	-	-	-	1,51	2,92
CeO ₂	3,40	-	0,84	3,73	5,33	14,18	0,58	2,50
BASE	100,00	0,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
SISTEMA	CMAS		MAS		LAS		CMAS	
FASE ESPERADA	diópsido		cordierita		eucryptita		cristobalita	
Codificación	L		U		C		Y	

*La cantidad de LiO₂ y B₂O₃ no fue determinada.

La fase vítrea residual que persiste luego de calcinar cada uno de los xerogeles preparados, posee una composición similar a la de los cristales; luego, es evidente el papel que juega el Ce (aunque no se presenta la serie completa de datos) como agente de nucleación, hecho que sugiere que este elemento no es el más adecuado para la obtención de cristobalita cuando se parte de formulaciones con un alto contenido de SiO₂ ya que tiende a cristalizar cerianita en el caso del sistema LAS (G₃). Esto, sumado al alto costo que el cerio puede representar en un proceso industrial, restringe su empleo, generando la necesidad de buscar un agente de nucleación más idóneo.

Debido a la imposibilidad de determinar la cantidad de boro presente, se asume que este elemento se encuentra formando parte de la fase vítrea residual. Es poco probable que un catión del tipo B³⁺, relativamente pequeño, entre a formar parte de las disoluciones sólidas (2,9).

Con base en estos resultados es posible pensar que los óxidos de calcio y de magnesio no sólo disminuyen la viscosidad (fundentes) facilitando así la sinterización, sino que también pueden estar cumpliendo un papel estructural, en la medida en que hagan parte de las disoluciones sólidas (con fundamento en la variación de las concentraciones entre los cristales y las zonas del entorno, determinadas por EDX).

De igual forma se han determinado las propiedades superficiales de las baldosas esmaltadas de gres porcelánico con los esmaltes desarrollados por el proceso de semillado. Estas presentan una buena adaptabilidad al proceso industrial de producción del porcelanato, buen estirado y ausencia de defectos en superficie, hechos que resultan en superficies esmaltadas transparentes y brillantes; sin embargo, el trabajo adicional, en la vía de precisar las prestaciones y desempeño de estos materiales, reside en profundizar en las características y posibilidades de los esmaltes los esmaltes desarrollados.

4. CONCLUSIONES

Los resultados de DRX muestran que a partir de los geles preparados es posible obtener cristobalita (G_1 y G_4), β -espodumeno (G_3) e indialita (G_2).

Se debe de emplear un agente nucleante diferente al CeO_2 (como por ejemplo el Zr (12) o el Ti (9) aunque este último afecta el brillo y coloración de los esmaltes), debido al mal desempeño mostrado en las composiciones G_3 y G_4 en las cuales la cantidad de óxido de silicio es mayor.

Los resultados confirman la aplicabilidad de estos sistemas para emplearlos en el proceso industrial.

AGRADECIMIENTOS

Uno de los autores (R. J. Rincón-Ortiz) agradece la ayuda recibida del Programa de apoyo a la comunidad científica nacional a través de los programas de doctorado nacionales de COLCIENCIAS, entidad que hace posible la formación del recurso humano y el desarrollo de estos trabajos de investigación en Colombia.

Los autores quieren expresar su agradecimiento a los integrantes del Servei Central d'Instrumentació Científica de la Universitat Jaume I de Castelló y a la financiación recibida a través del proyecto IBEROEKA titulado IBEROFRIT IBK04 334.

REFERENCIAS

1. A. Barba, V. Beltrán, C. Felfu, J. García, F. Ginés, E. Sánchez. Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas. Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, 2002.
2. J. M^a. Rincón, J. Carda y J. Alarcón. "Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos", Faenza Editrice Ibérica y Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Castellón (España), 1991.
3. A. Durán y R. Hevia. "Introducción a los esmaltes cerámicos", Faenza Editrice Ibérica, Castellón (España), 2004.
4. J. M. Rincón. "Glasses and glass-ceramics for nuclear waste management", 2ª edición, Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid (España)
5. J. Carda, P. Escribano y E. Cordoncillo. "Esmaltes y pigmentos cerámicos", en Enciclopedia Cerámica, Vol.I, Faenza Editrice Ibérica, Castellón (España), 2002.
6. F. J. TORRES, J. ALARCÓN. "Effect of Additives on the Crystallization of Cordierite - Based Glass - Ceramics as Glazes for Floor Tiles". J. Eur. Ceram. Soc., 23, 817 - 826. 2003.
7. F. J. TORRES; J. ALARCÓN. "Pyroxene - based glass - ceramics as glazes for floor tiles". J. Eur. Ceram. Soc., 25, 349 - 355. 2005.
8. R. C. DE VEKEY; A. J. MAJUMDAR "The Effect of Fabrication Variables on the Properties of Cordierite Based Glass - Ceramics. Part I. The effects of variations in heat treatments". Glass Technol., 14, 125-134. 1973.
9. J. VILLA, C. VALENTÍN, M. C. MUÑOZ, M. SALES, J. ALARCÓN. "Cristalización de Cordierita en Vidrios Derivados del Sistema Cuaternario CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. Influencia de la Composición del Vidrio". Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 37(5), 390 - 396. 1998.
10. A. M. FERRARI, L. BARBIERI, C. LEONELLI, T. MANFREDINI, C. SILIGARDI, A. B. CORRADI. "Feasibility of Using Cordierite Glass - Ceramics as Tile Glazes". J. Am. Ceram. Soc., 80, 1757-1766. 1997.
11. R. C. DE VEKEY, A. J. MAJUMDAR. "The Effect of Fabrication Variables on the Properties of Cordierite Based Glass - Ceramics. Part II. The Effect of Composition". Glass Technol., 15, 71 - 80. 1974.
12. R. MORRELL. "The Mineralogy and Properties of Sintered Cordierite Glass - Ceramics". Proc. Br. Ceram. Soc., 28, 53 - 71. 1978.
13. A. T. Prince, J. Am. Ceram. Soc., 37 [9] 402-408 (1954)
14. F. J. TORRES, J. ALARCÓN. "Mechanism of Crystallization of Pyroxene-Based Glass Ceramics". J. Non-Cryst. Solids, 347, 45 - 51. 2004.
15. Z. M. SHI, K. M. LIANG, Q. ZANG, S. R. GU. "Effect of Cerium Addition on Phase Transformation and Microstructure of Cordierite Ceramics Prepared by Sol-Gel Method". J. Mater. Sci., 36, 5227 - 5230. 2001.
16. A. PAUL. "Chemistry of Glasses" 2nd. ed. Chapman and Hall, London, p. 5. 1990
17. R.D. SHANON. Acta Crystal., A32, 751. 1976
18. R. J. RINCÓN. "Síntesis de cordierita mediante el método sol-gel". Trabajo de grado. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2002.
19. M. NOGAMI, S. OGAWA, K. NAGASAKA. "Preparation of cordierite glass by the sol-gel process". J. Matter. Sci., 24(12), 4339-4342. 1989.
20. N. P. KUMPTA. "Solution sol-gel synthesis and phase evolution studies of cordierite xerogels, aerogels and thin films", Matter. Lett., 20, 355-362. 1994.
21. J. VILLA. "Cristalización de la cordierite a partir de geles y vidrios estequiométricos. Estudio comparativo", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 38(1), 21-28. 1999.
22. A. SOHELIA, A. R. ISMAIL. "Preparation of Low Melting Temperature, Lead - Free Glaze by the Sol-Gel Method". Ceram. Internat., 27, 681 - 687. 2001.

Recibido: 12.02.07

Aceptado: 12.12.08