

Figura 11 Evolución de la composición 1:1:2 (pastilla) con la temperatura.
 1) SiO_2 , 2) CaCO_3 , 3) Na_2CO_3 , 4) $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, 5) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,
 6) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 7) Na_2SiO_3 , 8) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$.

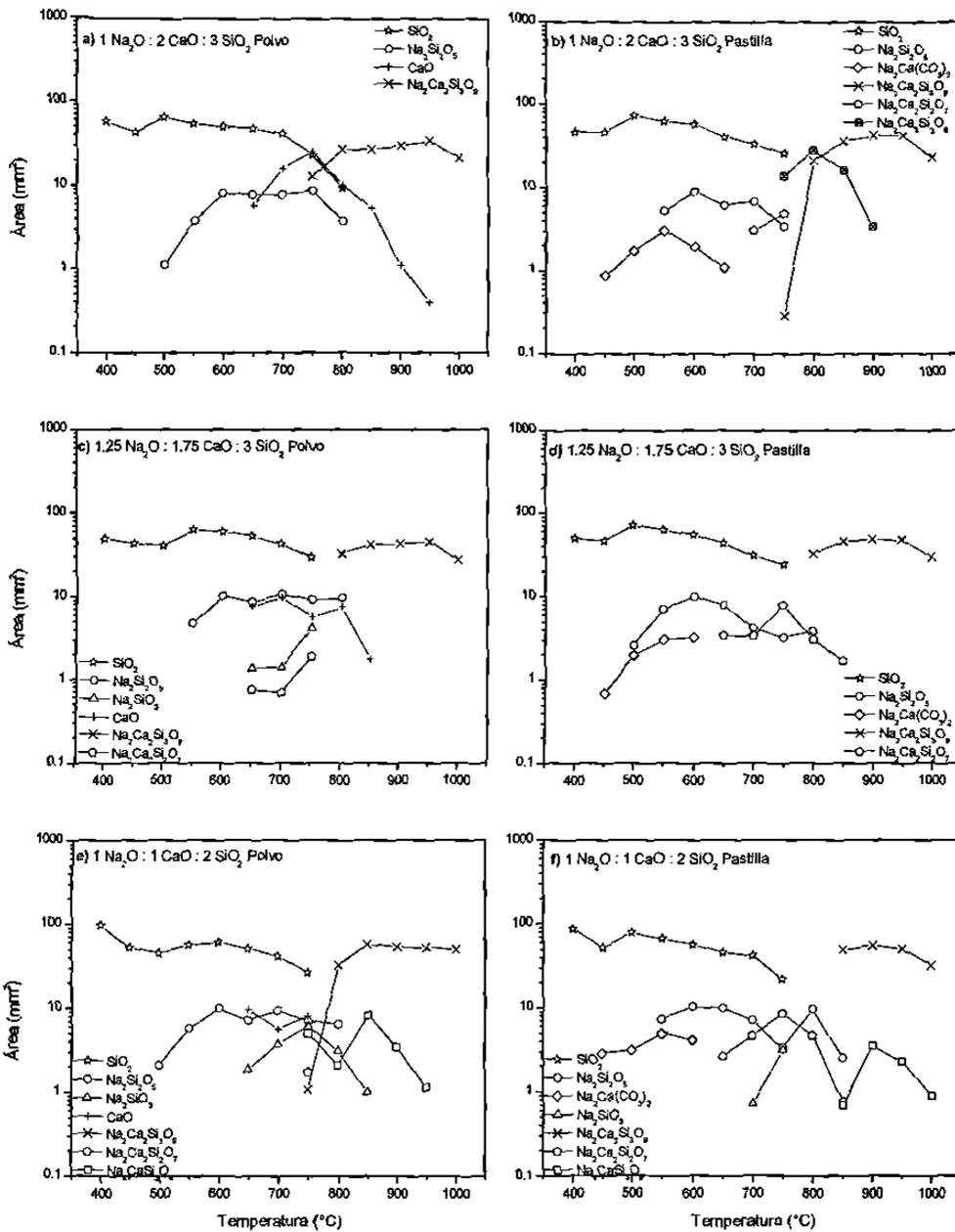


Figura 12 Análisis semicuantitativo de la formación de fases con la temperatura, en las composiciones con 50 % molar de SiO_2 (1:2:3, 1.25:1.75:3, 1:1:2).

3.1.2 Composiciones con 57 % Molar de SiO₂

Se estudiaron en esta región con un contenido de 57 % molar de sílice las composiciones: 1Na₂O:2CaO:4SiO₂ (1:2:4), 1.5Na₂O:1.5CaO:4SiO₂ (1.5:1.5:4) y 2Na₂O:1CaO:4SiO₂ (2:1:4).

Las Figuras 13 y 14 muestran los difractogramas obtenidos para la composición 2Na₂O:1CaO:4SiO₂ (2:1:4), con y sin compactar en el intervalo de 400 a 900 °C. La proporción de las fases cristalinas con el tratamiento térmico de todas las composiciones estudiadas en ésta región se presentan en la Figura 15, se señala cuando inicia la fusión de la mezcla con una línea vertical.

En general, se formó el óxido de calcio en todas las muestras tratadas como polvo entre 700–800 °C y en ese mismo intervalo de temperatura, se observaron trazas en las pastillas que tienen un contenido de calcio mas elevado (28 % molar). La reacción entre la soda y la calcita para formar el carbonato doble de sodio y calcio (Na₂Ca(CO₃)₂) se detectó desde 500 hasta 650 °C cuando las muestras estaban compactadas, en las tres composiciones analizadas. Con relación al metasilicato de sodio (Na₂SiO₃) sólo se registró entre 600 y 800 °C en composiciones cuya relación Na₂O:CaO > 1, en ambos tratamientos. En cambio, el disilicato de sodio (α -Na₂Si₂O₅) estaba presente en todas las composiciones en el intervalo de 500 a 800 °C, en las dos formas de trabajo.

Entre las fases ternarias que se formaron durante el tratamiento térmico se identificó el Na₂Ca₂Si₃O₉ en todas las composiciones con y sin compactar

entre 750 y 1000 °C; además se formó la devitrita $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ (1:3:6) en la composición con mayor contenido de calcio.

En esta región se detectó la presencia de vidrio cuando aún había SiO_2 libre, con excepción en la composición rica en sodio (2:1:4) donde la sílice reaccionó totalmente 100 °C antes de la formación de la fase vítrea. La fusión parcial inicia a 700 °C en concentraciones bajas en Na_2O (14 % molar) y conforme aumenta su contenido se desplaza a temperaturas mas elevadas, hasta 850 °C.

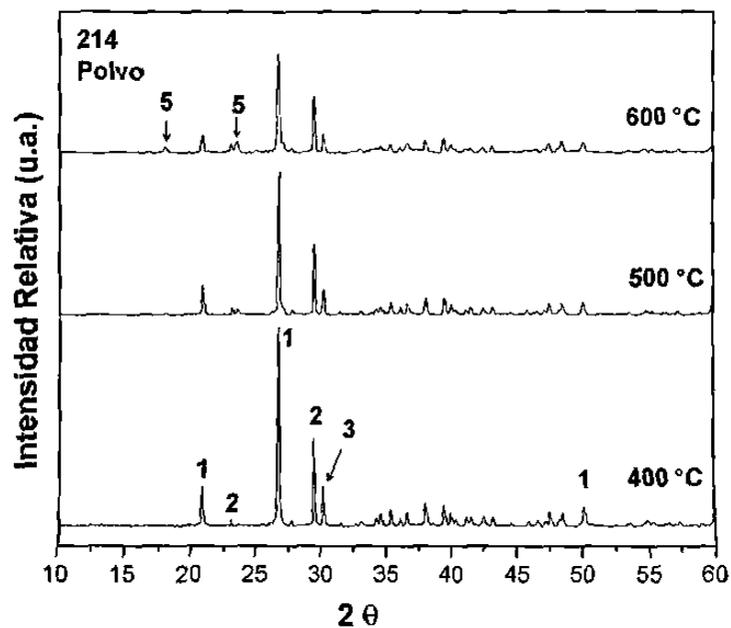
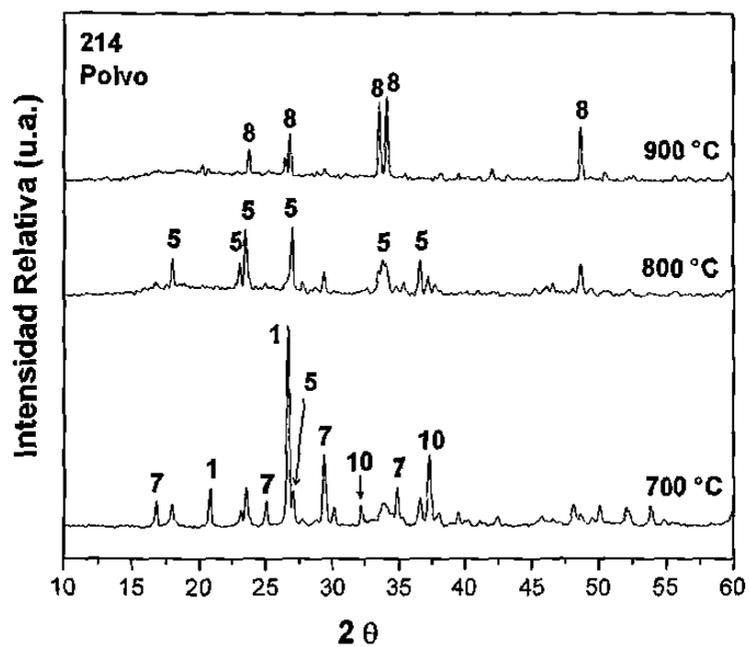


Figura 13 Evolución de fases con la temperatura de la composición 2:1:4 (polvo). 1) SiO_2 , 2) CaCO_3 , 3) Na_2CO_3 , 5) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 7) Na_2SiO_3 , 8) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, 10) CaO .

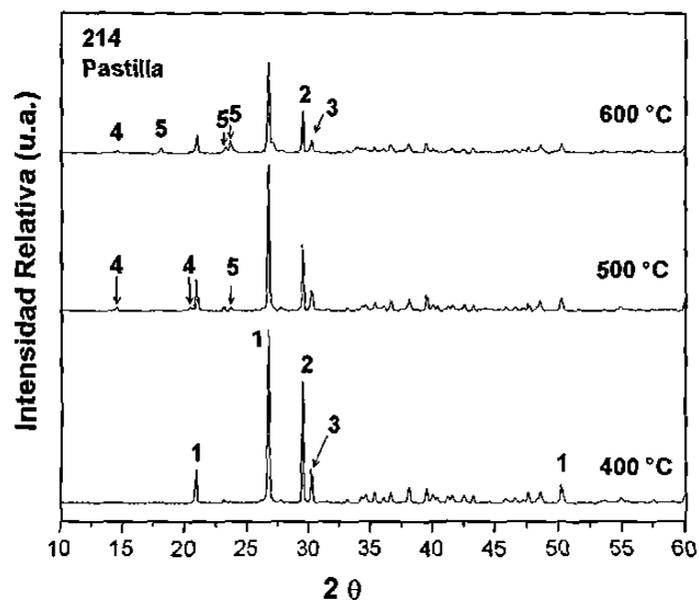
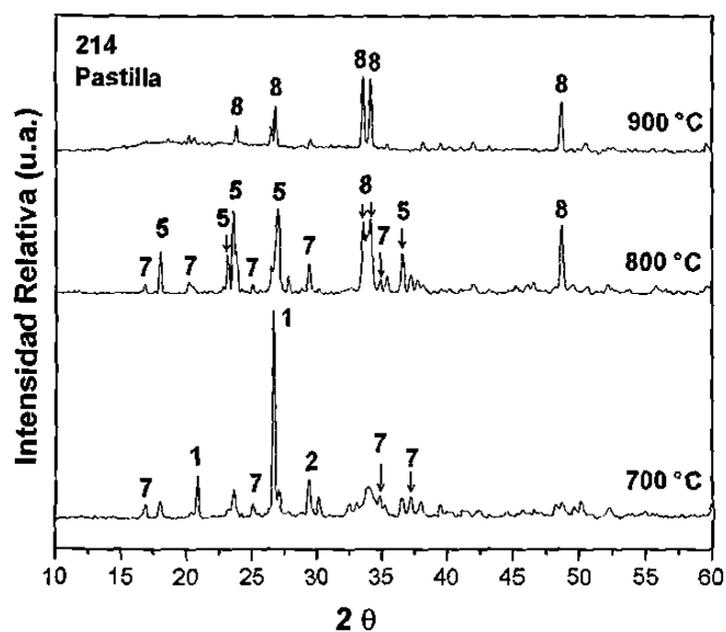


Figura 14 Evolución de la composición 2:1:4 (pastilla) con la temperatura.
 1) SiO_2 , 2) CaCO_3 , 3) Na_2CO_3 , 4) $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, 5) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,
 7) Na_2SiO_3 , 8) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$.

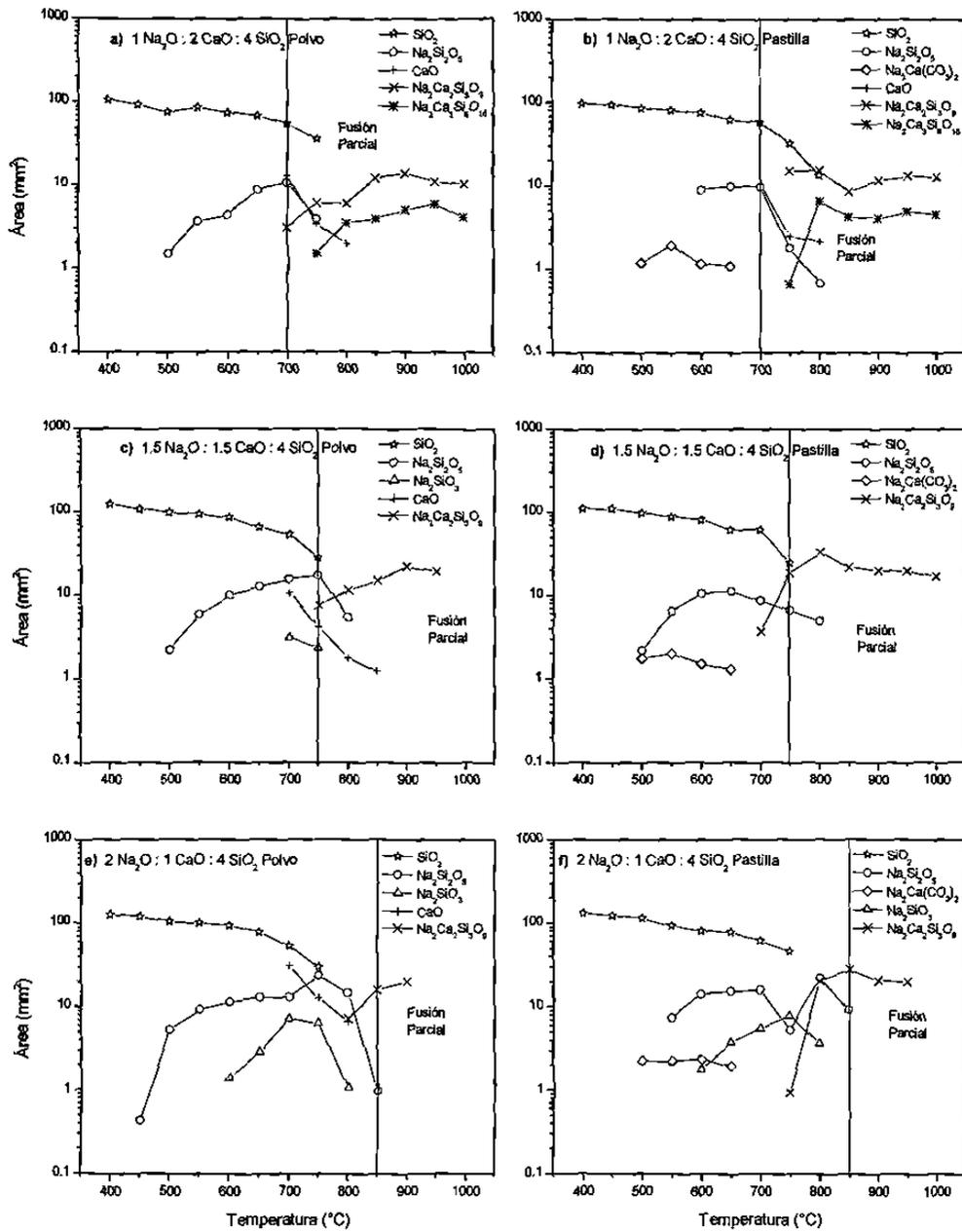


Figura 15 Análisis semicuantitativo de la formación de fases con la temperatura, en las composiciones con 57 % molar de SiO₂ (1:2:4, 1.5:1.5:4, 2:1:4), con temperatura.

3.1.3 Región con 66 % Molar de SiO₂

Las composiciones analizadas en la región con 66 % de sílice fueron: 1Na₂O:2CaO:6SiO₂ (1:2:6); 1Na₂O:1CaO:4SiO₂ (1:1:4) y 2Na₂O:1CaO:6SiO₂ (2:1:6). Los difractogramas obtenidos para la composición 1Na₂O:2CaO:6SiO₂ (1:2:6) se presentan en las Figuras 16 y 17. Los resultados obtenidos del análisis semicuantitativo por difracción de rayos X con la variación de la temperatura se presentan en la Figura 18.

En esta región el óxido de calcio (CaO) se identificó a partir de 700 °C en todas las mezclas y continuaba presente a mayor temperatura a medida que aumentaba el contenido de calcio a 800, 850 y 900 °C con 11,16 y 22 % molar, respectivamente.

El metasilicato de sodio (Na₂SiO₃) se detectó en la composición con mayor contenido de sodio (22 % molar) en el intervalo de 650–800 °C en los polvos y de 600–700 °C en las pastillas. El disilicato (α -Na₂Si₂O₅) se identificó en todas las muestras en el intervalo de 550 a 750 °C, en ambas formas de tratamiento.

Se obtuvieron las fases ternarias Na₂Ca₂Si₃O₉ y Na₂Ca₃Si₆O₁₆, en todas las mezclas. El primer compuesto es estable desde 750 hasta 900 °C, el segundo se forma a partir de 750 hasta 1000 °C. La presencia de sílice se mantenía aún a 950 °C en algunas composiciones principalmente en (1:2:6), debido a se encuentra situada en el triángulo donde la SiO₂ constituye uno de

los vértices y por lo tanto, es una fase de equilibrio. También en esta región se presentó la fusión parcial antes de que la sílice reaccionará completamente en las tres composiciones y se señala con una línea vertical en la Figura 18.

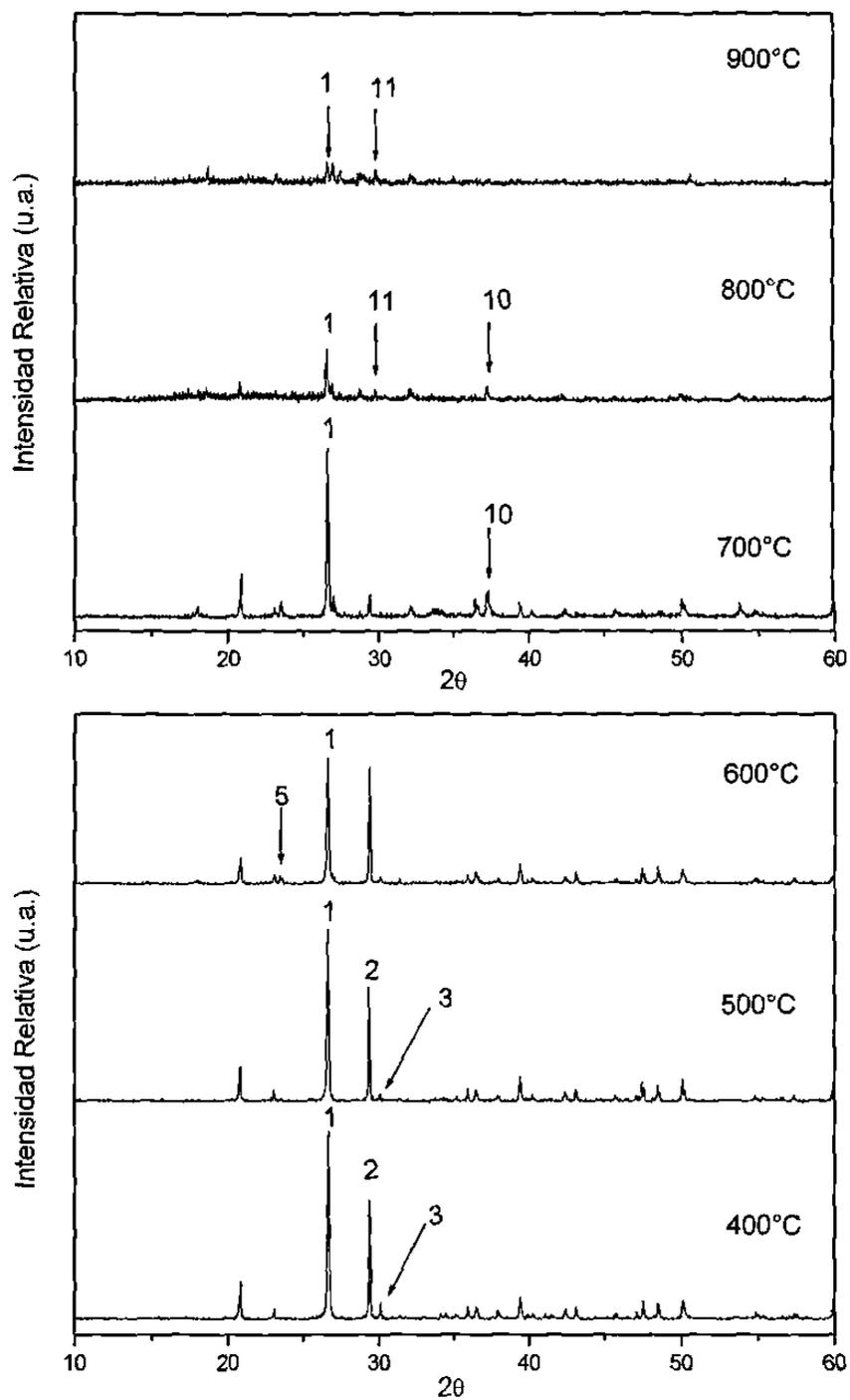


Figura 16 Evolución de la composición 1:2:6 (polvo) con la temperatura.
 1) SiO_2 , 2) CaCO_3 , 3) Na_2CO_3 , 5) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 10) CaO ,
 11) $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$.

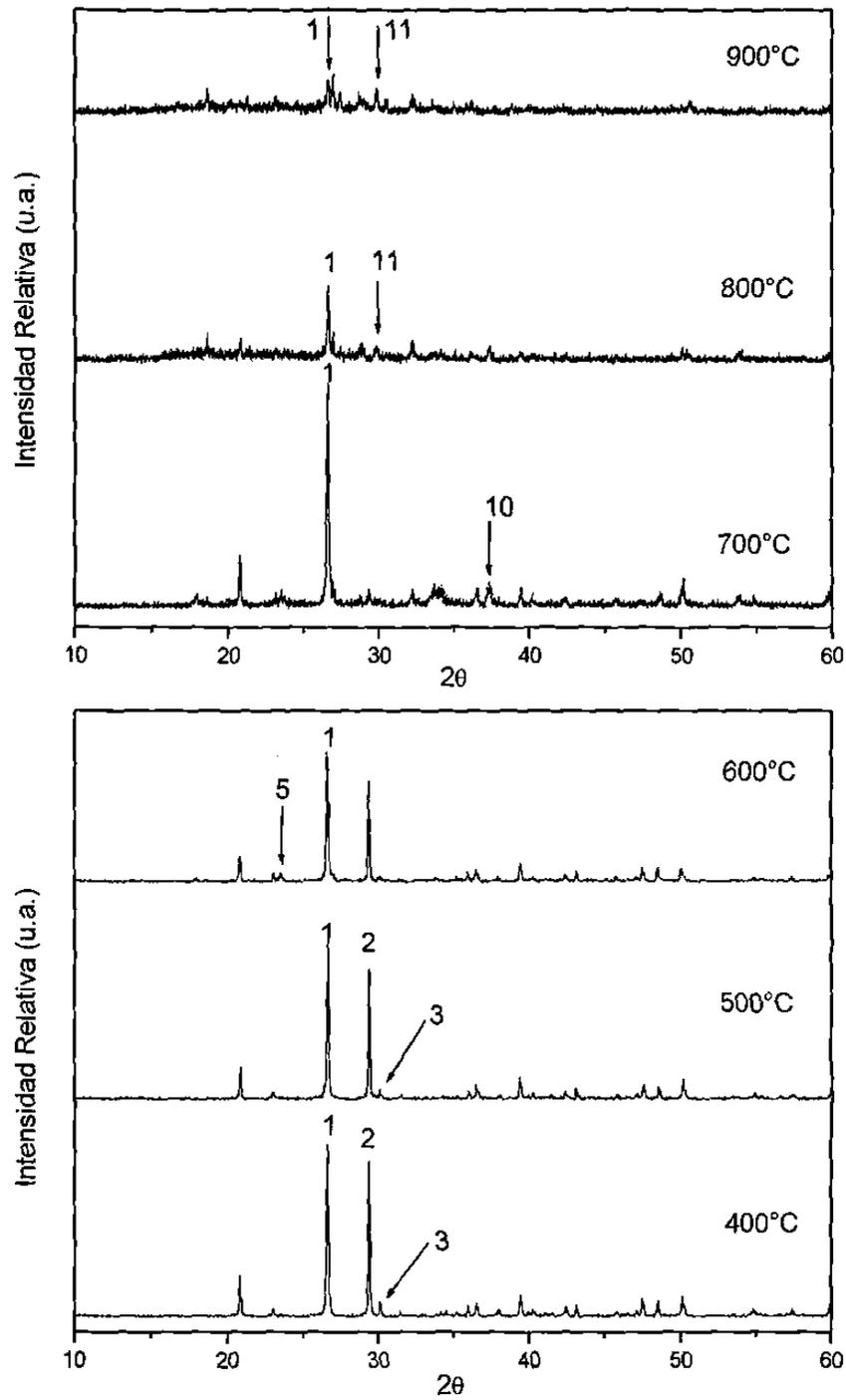


Figura 17 Evolución de la composición 1:2:6 (pastilla) con la temperatura.
 1) SiO_2 , 2) CaCO_3 , 3) Na_2CO_3 , 5) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 10) CaO ,
 11) $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$.

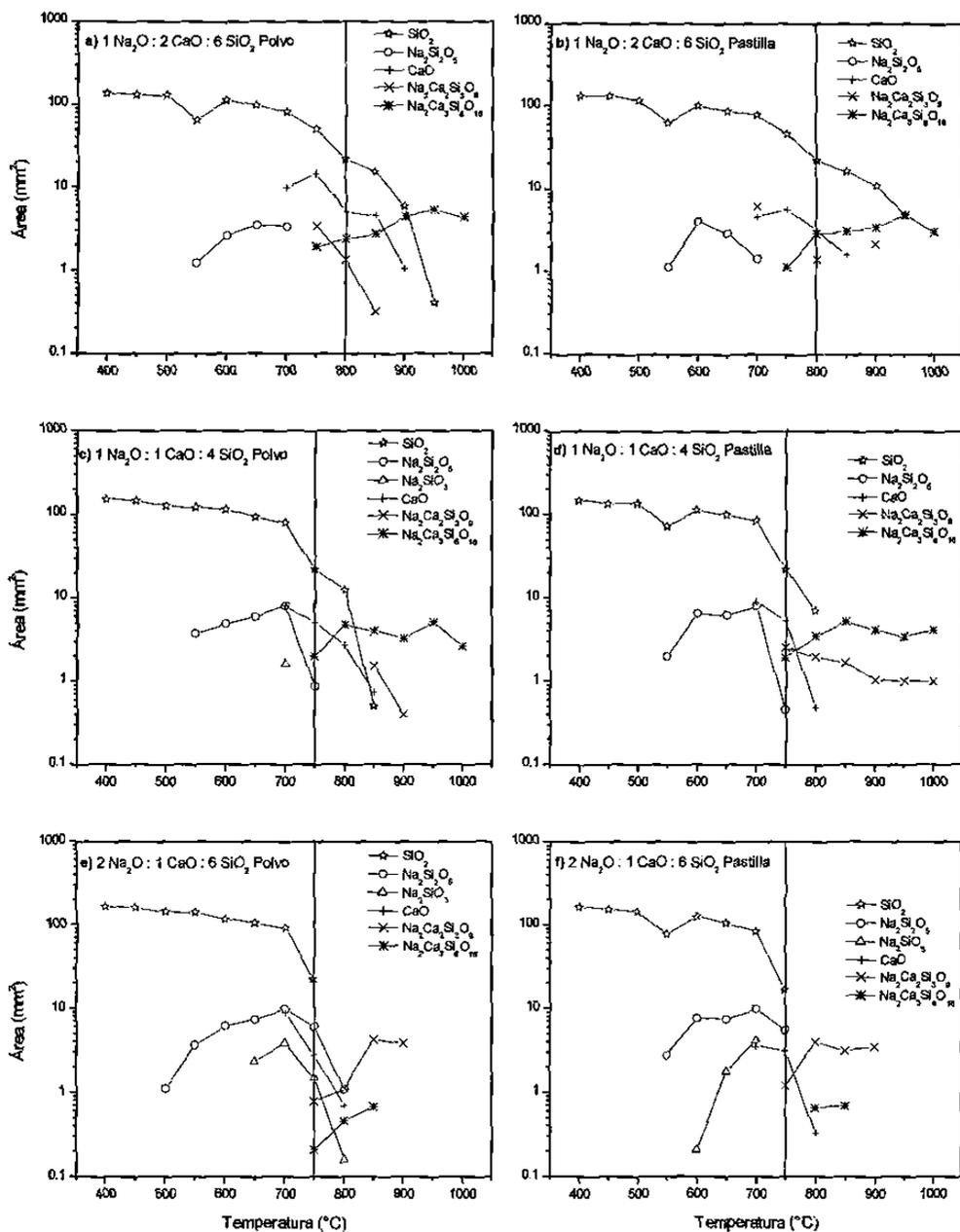


Figura 18 Evolución de la formación de fases con la temperatura, en las composiciones con 66 % molar de SiO_2 (1:2:6, 1:1:4, 2:1:6).

3.1.4 Influencia de la Compactación de la Materia Prima Sobre la Reactividad de las Mezclas

Se llevó a cabo un registro de peso en las nueve composiciones estudiadas, en las diferentes metodologías de trabajo (polvo y pastilla), con el propósito de identificar las temperaturas donde se favorece la reactividad entre los componentes, para detectar las posibles pérdidas de material y sobre todo analizar la reactividad al utilizar material compactado. Los resultados se presentan en las Figuras 19, 20 y 21 para las composiciones con 50, 57 y 66 % molar de sílice, respectivamente.

La temperatura de mayor reactividad se presenta a 700 °C en las tres regiones en las mezclas sin compactar y en la región por encima de 50 % de sílice cuando se utilizan pastillas. Por lo tanto, el proceso de compactación no afectó el desarrollo de la reactividad en las regiones con 57 y 66 % de SiO₂; sin embargo, con mayor contenido de alcalinos (50 %) al compactar el material favoreció la reactividad a menor temperatura, 650 °C.

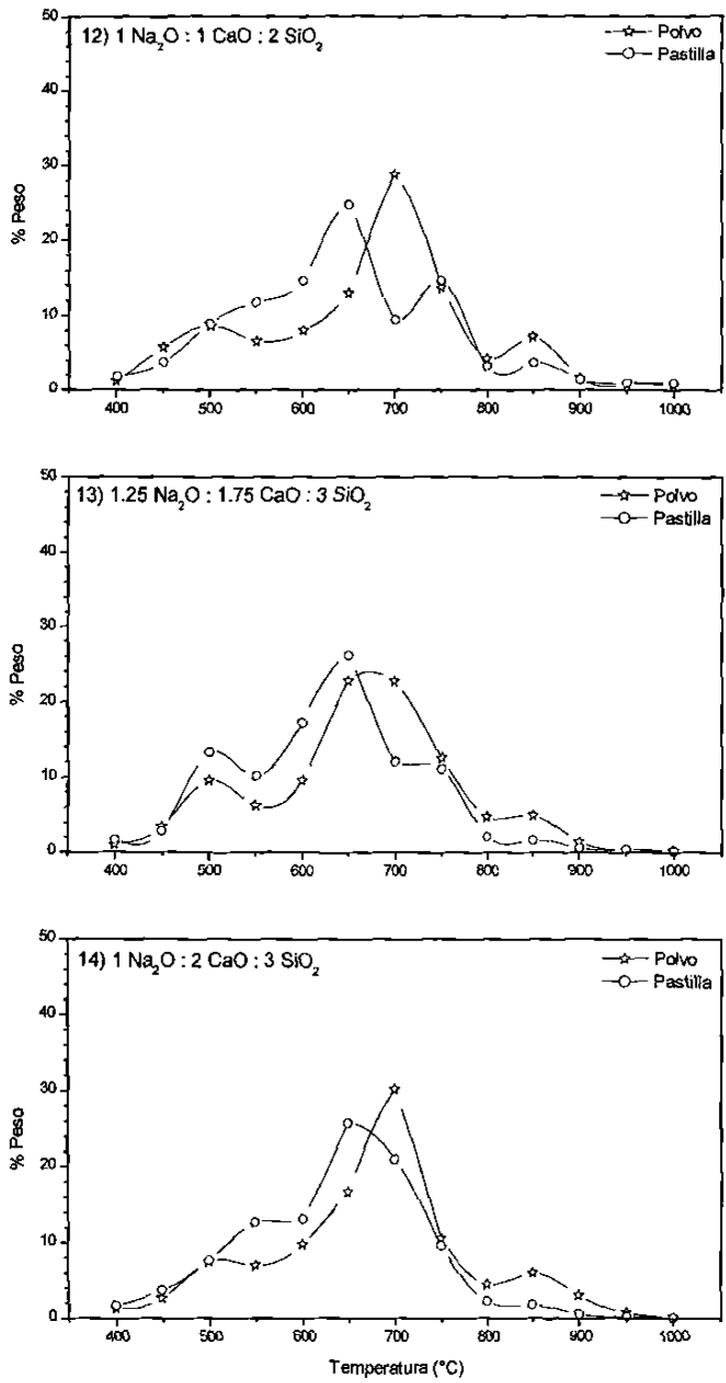


Figura 19 Gráficas comparativas de pérdida de peso total con la temperatura en las composiciones con 50 % de sílice.

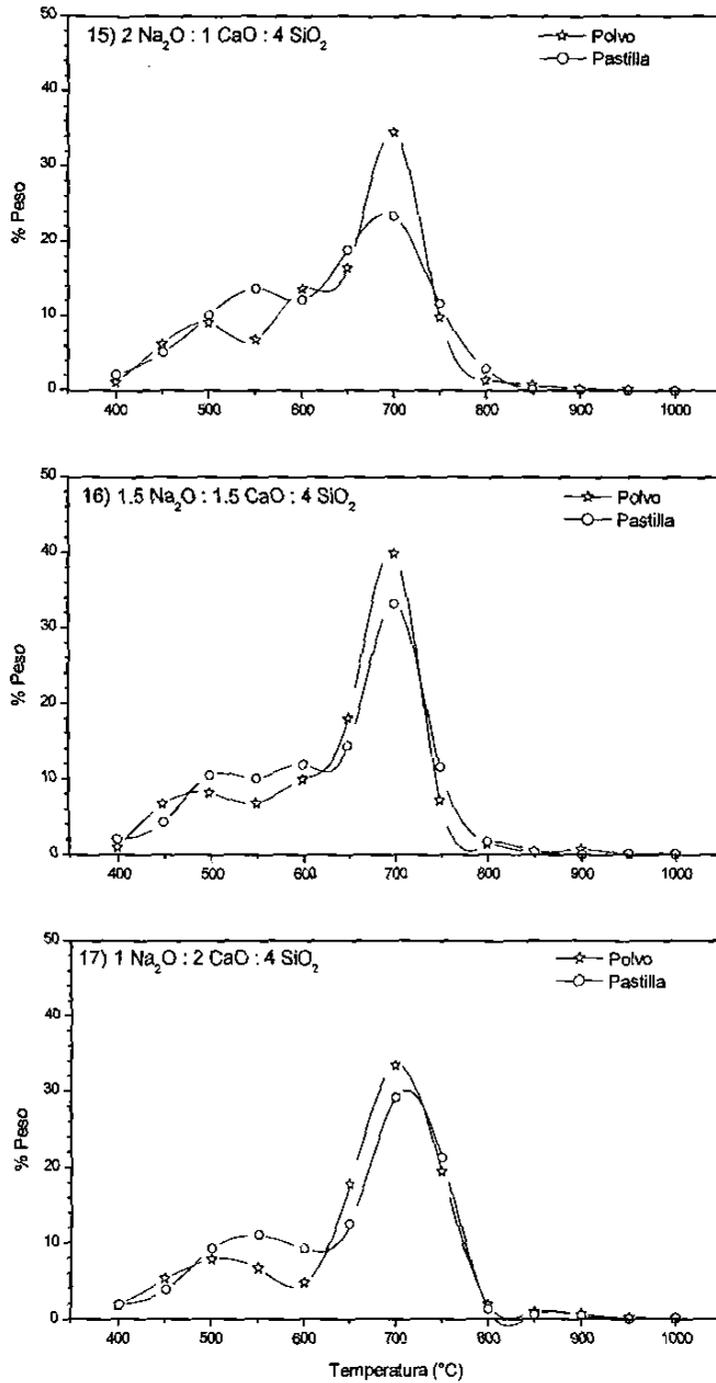


Figura 20 Gráficas comparativas de pérdida de peso total con la temperatura en las composiciones con 57 % de sílice.

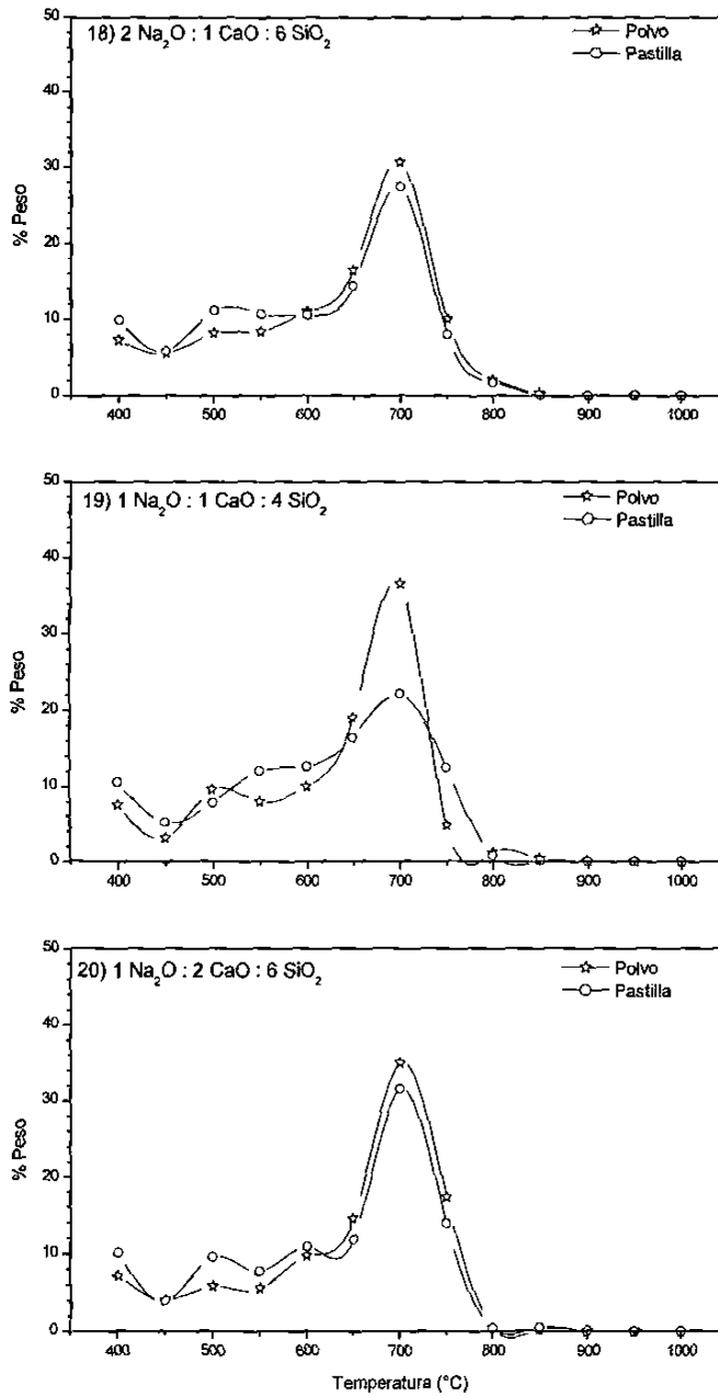


Figura 21 Gráficas comparativas de pérdida de peso total con la temperatura las composiciones con 66 % de sílice.

3.1.5 Adición de Vidrio de Reciclo

En el proceso de fabricación del vidrio sódico-cálcico se añade vidrio de reciclo a la mezcla vítrea, hasta un 30 % en peso. Este material proporciona un ahorro de energía debido a que se añade un producto terminado [Fernández Navarro, 1991; Salmang, 1962].

Para llevar a cabo este estudio, se seleccionaron las tres composiciones que presentaron una reacción completa de la sílice antes de la fusión parcial de la mezcla, siendo las siguientes: $2\text{Na}_2\text{O} : 1\text{CaO} : 4\text{SiO}_2$ (2:1:4), $1.25\text{Na}_2\text{O} : 1.75\text{CaO} : 3\text{SiO}_2$ (1.25:1.75:3) y $1.\text{Na}_2\text{O} : 1\text{CaO} : 2\text{SiO}_2$ (1:1:2).

Las mezclas se prepararon utilizando reactivo analítico y vidrio de reciclo que fue previamente tratado según la descripción de la sección 2.3 y se les aplicó el tratamiento térmico descrito en la sección 2.1 del capítulo 2.

Inicialmente se estudió el efecto de compactación en la composición 2:1:4 y como el material en polvo mostró menor reactividad, las otras dos composiciones (1.25:1.75:3 y 1:1:2) se analizaron sólo en forma compacta. Se seleccionaron dos proporciones de vidrio: 10 y 30 %, cantidad que se encuentra dentro del intervalo que utiliza la industria del vidrio en México.

La adición del vidrio de reciclo a las mezclas ocasiona que la composición inicial se modifique, dado que su composición química tiene un alto contenido en sílice. Por lo tanto, las composiciones finales se desplazaron hacia la región rica en sílice. Las composiciones finales se muestran en la TABLA V del capítulo 2.

a) Composición 2:1:4 ($2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$)

La evolución en la formación de las fases con el tratamiento térmico al adicionar 10 % en peso de vidrio, se presenta en la Figura 22a para el polvo y 22b para pastillas. El análisis semicuantitativo mostró que las fases presentes en ambos tipos de muestra fueron: $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ en el intervalo de 500 a 800 °C; Na_2SiO_3 de 700 a 750 °C y la fase $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ que se formó solo en la mezcla compactada, desde 500 hasta 650 °C.

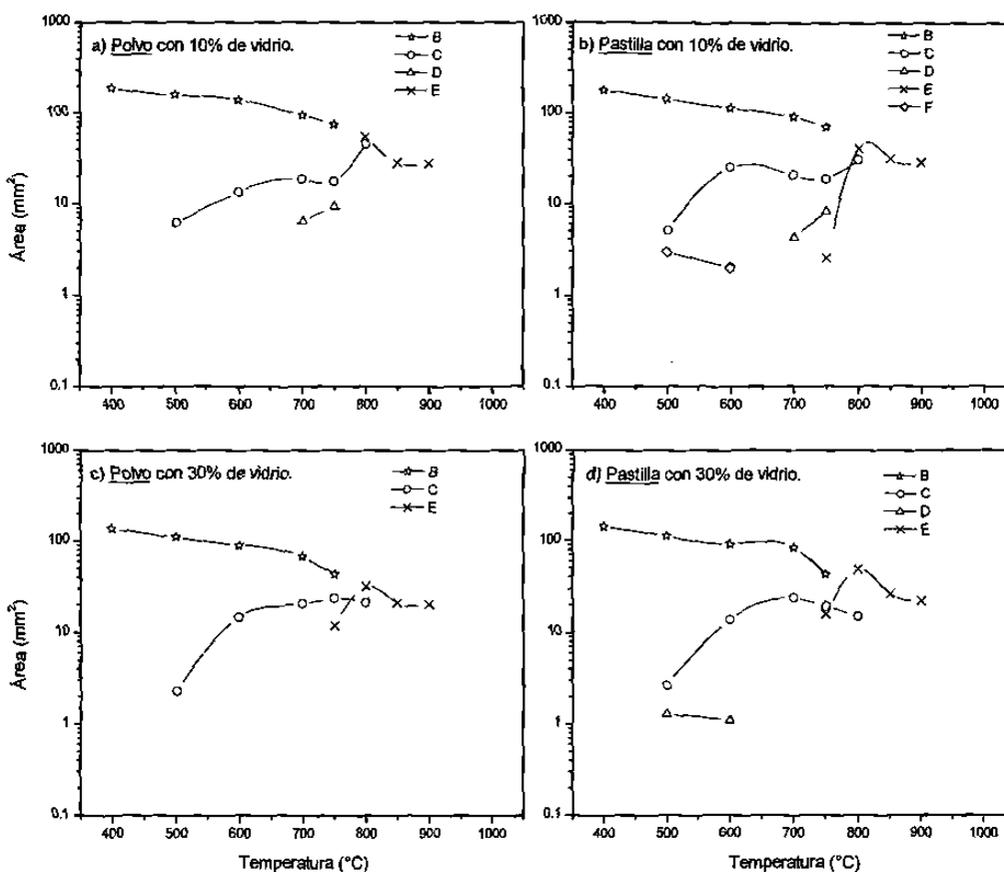


Figura 22 Evolución en la formación de fases en la composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ al adicionar 10 y 30 % de vidrio de reciclado.

La fase ternaria $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, se detectó de 800 a 900 °C cuando se trató como polvo y de 750 a 900 °C en forma de pastilla.

Cuando se agregó el 30 % peso de vidrio (Figuras 22c para polvo y 22d para pastillas) se formaron las siguientes fases: α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ de 500–800°C, el $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ entre 750 y 900 °C y en las mezclas compactas $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ dentro del intervalo de 500 a 600 °C. La diferencia con las muestras molidas es la ausencia del bicarbonato doble y en ambos tipos de tratamiento el comportamiento en la evolución de formación de fases fue similar cuando se adicionó 10 % de vidrio.

b) Composición 1.25:1.75:3 ($1.25\text{Na}_2\text{O}:1.75\text{CaO}:3\text{SiO}_2$)

Esta mezcla se analizó compactada con 10 y 30 % de vidrio. Se detectaron seis fases, tres de ellas ternarias. Cuando se adicionó el 10 % de vidrio (Figura 23a) primero se forma el bicarbonato doble $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ desde 500 y se mantiene hasta 650 °C; posteriormente aparece el disilicato de sodio α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ en el intervalo de 600 a 750 °C; el CaO se encuentra en un intervalo amplio de temperatura de 650 a 800 °C. En el caso de las fases ternarias se observa la presencia de $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ desde bajas temperaturas (650°C) y se descompone a 750 °C para formar $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ (750–950 °C) y $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ (800–950 °C). El comportamiento observado cuando se adiciona 30 % (Figura 23b) de vidrio es muy similar; la única diferencia es la presencia del metasilicato de sodio (Na_2SiO_3) en un intervalo de temperatura muy pequeño, 700-750 °C.

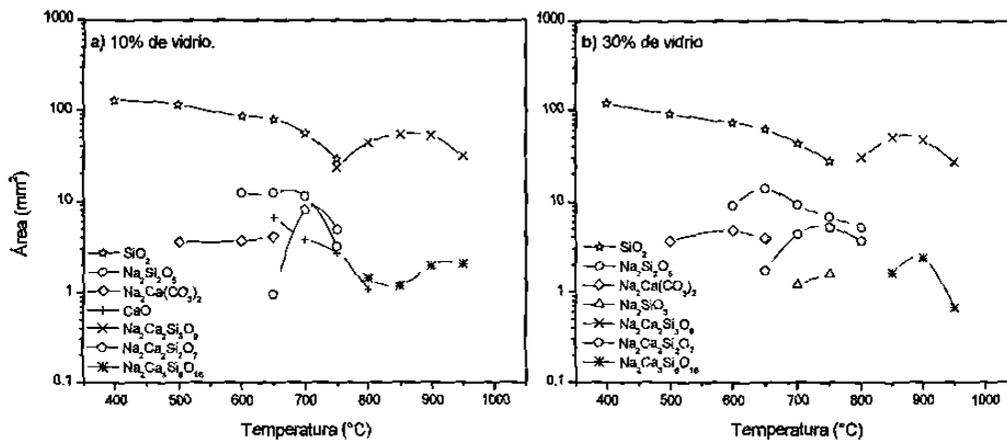


Figura 23 Evolución en la formación de fases en la composición $1.25\text{Na}_2\text{O}:1.75\text{CaO}:3\text{SiO}_2$ con adición de 10 y 30 % de vidrio de reciclado.

c) Composición 1:1:2 ($1.\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$)

Esta composición se encuentra en la región del 50 % molar de sílice junto con la composición (1.25:1.75:3) del inciso b, su comportamiento en la formación de las fases binarias y ternarias, cuando se añade 10 y 30 % de vidrio de reciclado es similar. Sin embargo, las diferencias detectadas son: el metasilicato se forma en ambas mezclas con diferentes proporciones de vidrio y no se detectó la formación de la devitrita $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ y tampoco de CaO. El análisis semicuantitativo de la evolución de fases para esta composición se presenta en la Figura 24. Los análisis por difracción de rayos X se muestran en la Figura 25 con 10 % de vidrio y en la Figura 26 con 30 % de vidrio.

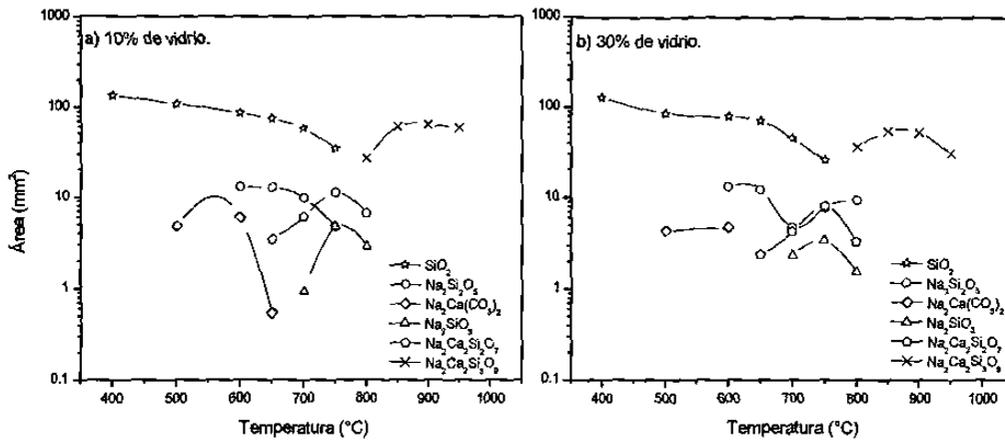


Figura 24 Evolución en la formación de fases en la composición $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ con adición de 10 y 30 % de vidrio de recicló.

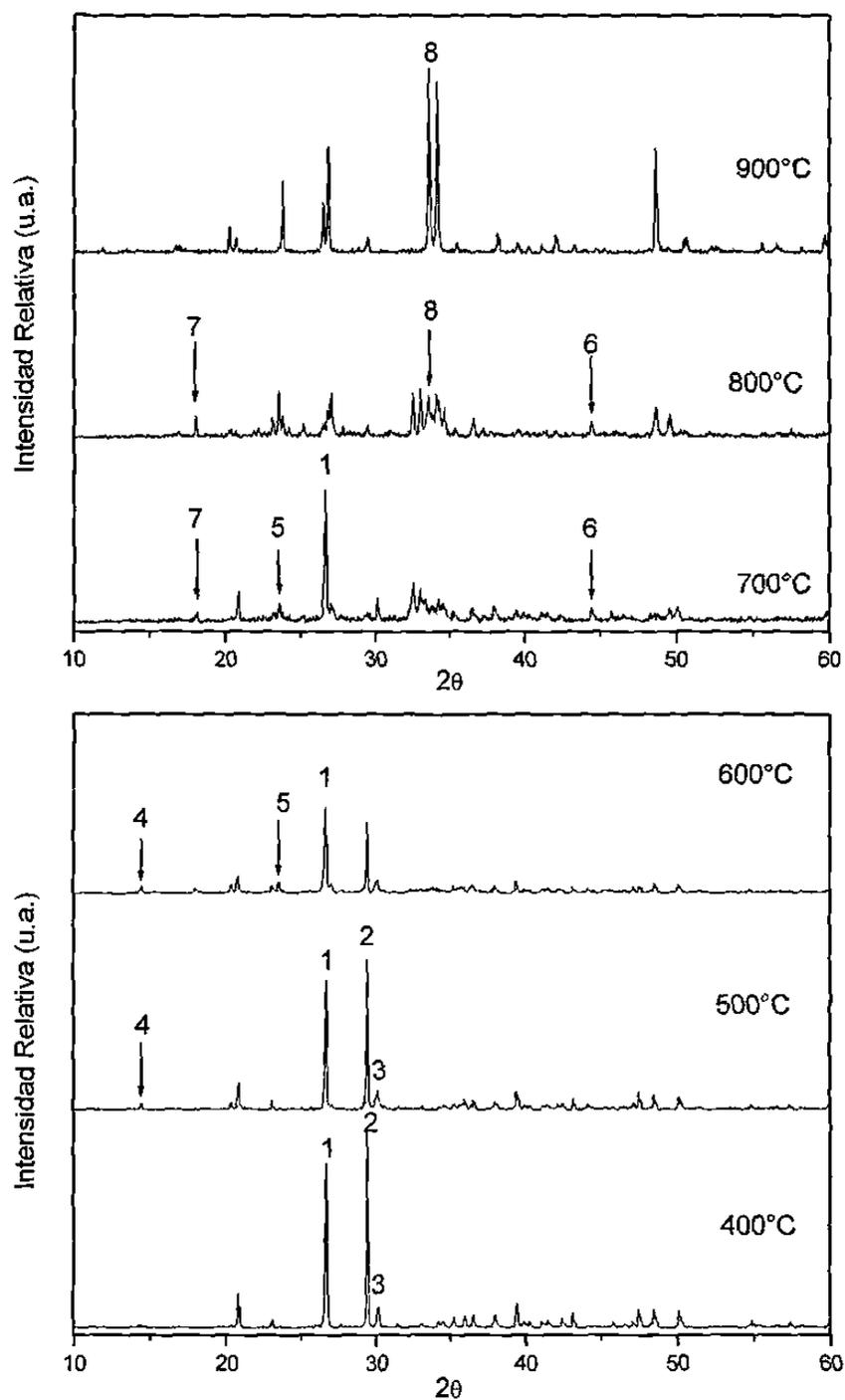


Figura 25 Formación de fases con la temperatura, de la mezcla 1:1:2 con reactivo analítico y 10 % de vidrio reciclado 1) SiO_2 , 2) CaCO_3 , 3) Na_2CO_3 , 4) $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, 5) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 6) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 7) Na_2SiO_3 , 8) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$.

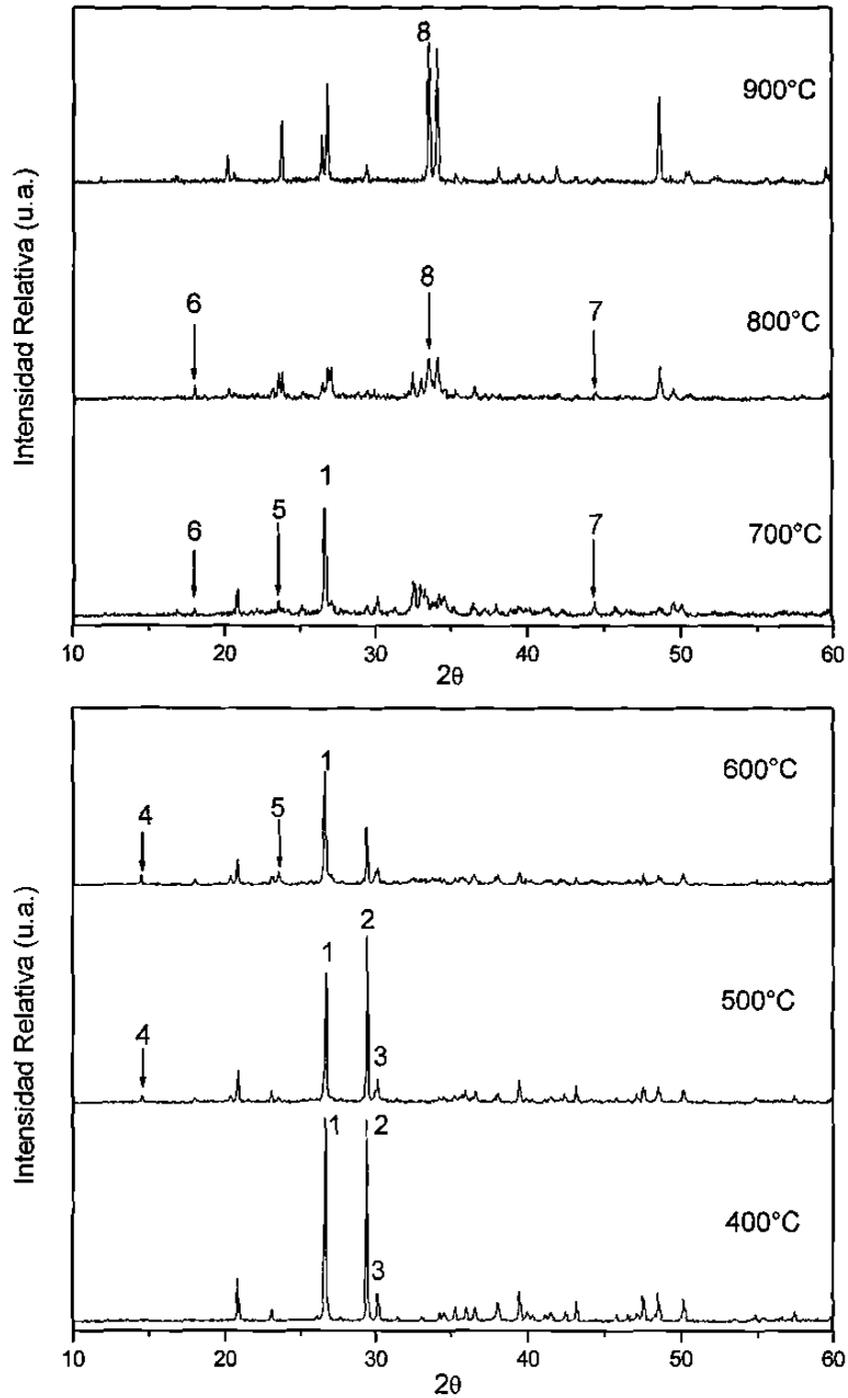
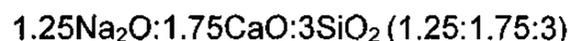


Figura 26 Formación de fases con la temperatura, de la mezcla 1:1:2 con reactivo analítico y 30 % de vidrio reciclado. 1) SiO_2 , 2) CaCO_3 , 3) Na_2CO_3 , 4) $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, 5) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 6) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 7) Na_2SiO_3 , 8) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$.

3.2 Estudio de las Reacciones en Fase Sólida Utilizando Materia Prima de Procedencia Industrial con y sin Vidrio de Reciclo

Las mismas composiciones que se estudiaron mezclando reactivo analítico con el vidrio de reciclo, se analizaron utilizando materia prima de origen industrial.

En esta sección se presenta el estudio de las reacciones por estado sólido de tres composiciones con 0, 10 y 30 % de vidrio de reciclo:



La materia prima que utiliza la industria del vidrio está constituida de arena como fuente de SiO_2 , caliza como fuente de CaO y soda como fuente de Na_2O . La arena y la caliza se molieron y se tamizaron a través de una malla de $325 \mu\text{m}$ y el vidrio se molió a un tamaño de partícula comprendido en el intervalo de 325 a $400 \mu\text{m}$.

i) Composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2 (2:1:4)$.

Para realizar una comparación con los resultados obtenidos en la sección 3.1.5 se estudió aplicando los dos métodos en el tratamiento de las mezclas, como polvo y pastilla. Los resultados del análisis cualitativo y semicuantitativo se proporcionan de forma gráfica en la Figura 27.

a) Con 0 % de vidrio (Figura 27a y b): el $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ se detectó solamente en la muestra compactada a bajas temperaturas de 500 a 600 °C. Los compuestos $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ se formaron en el intervalo de 700 a 850 °C en todas las mezclas (polvo y pastilla).

b) Con adición de 10 % vidrio: se identificaron las fases $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ entre 400 a 600 °C y $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ de 800 a 900 °C en ambas formas de trabajo; en las mezclas compactas $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ desde 700 a 800 °C y de 750 a 850 °C cuando se utilizó un polvo (Figuras 27c y d).

c) Con adición de 30 % de vidrio (Figura 27e y f): se detectan las mismas fases que en los casos anteriores, con la diferencia de que la mezcla compactada muestra la formación del bicarbonato doble a menor temperatura (400 °C). El disilicato de sodio y la fase 1:2:3 se forman alrededor de 750 °C, temperatura a la cual reacciona la sílice totalmente. Por otro lado, el intervalo de formación de estos últimos dos compuestos es mayor cuando el contenido de vidrio de reciclaje es menor.

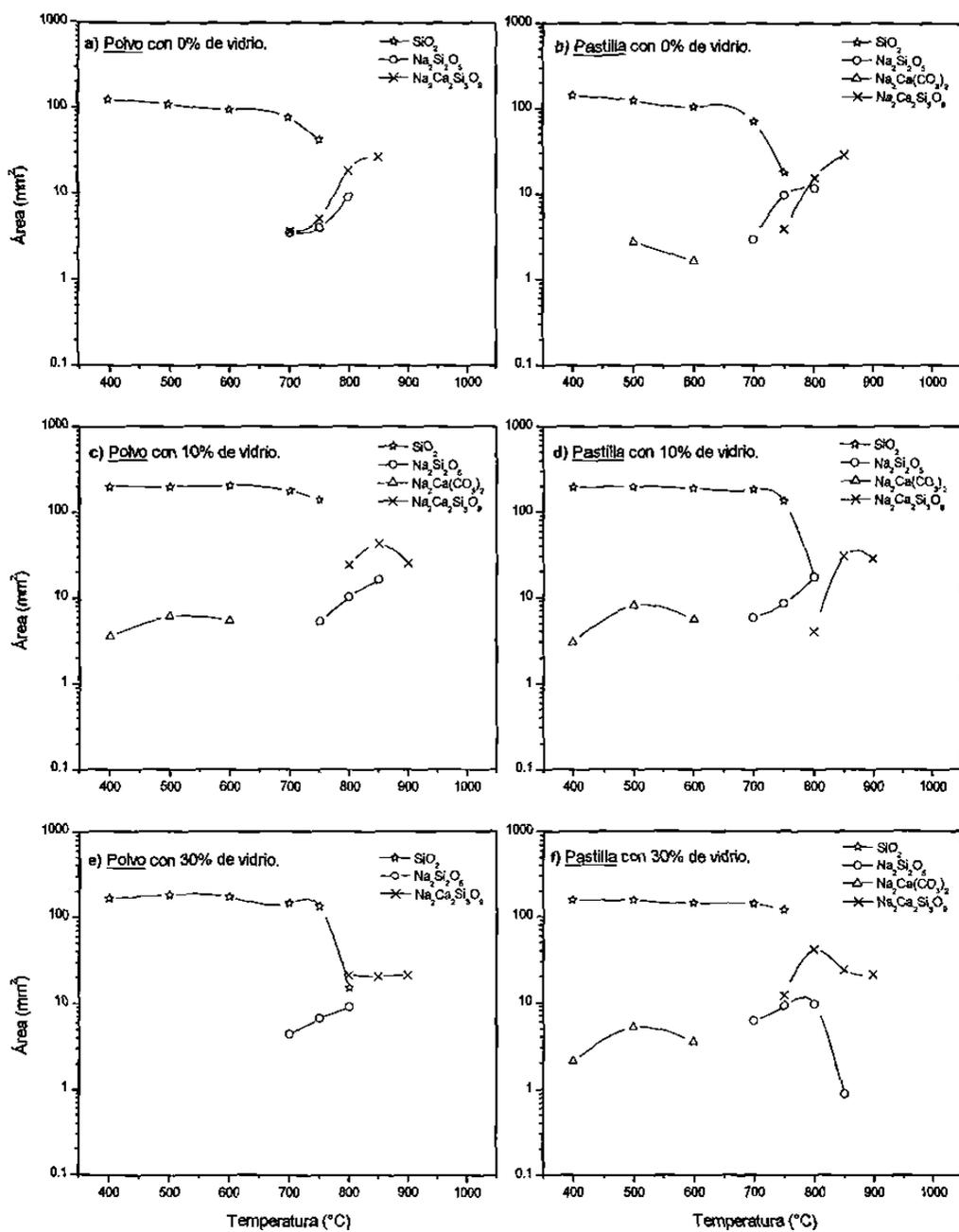


Figura 27 Evolución en la formación de fases en la composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ a partir de materia prima con adición de 0,10 y 30 % de vidrio de recicló.

ii) Composición 1.25Na₂O:1.75CaO: 3SiO₂ (1.25:1.75:3)

Esta composición se analizó solo en forma de pastilla con 0, 10 y 30 % en peso de vidrio de reciclado (Figura 28).

a) Con 0 % de vidrio (Figura 28a): el carbonato doble de sodio y calcio se identificó en el intervalo de 400 a 600 °C; el α -Na₂Si₂O₅ de 700 a 800 °C; la fase Na₂Ca₂Si₂O₇ de 700 a 850 °C y la fase Na₂Ca₂Si₃O₉ de 800 a 850 °C.

b) Con adición de 10 % de vidrio (Figura 28b): se formó inicialmente el bicarbonato en el intervalo de 400–600 °C; el α -Na₂Si₂O₅ de 700–750 °C; y las fases ternarias Na₂Ca₂Si₂O₇ de 600–800 °C y Na₂Ca₂Si₃O₉ de 800–850 °C.

c) Con adición de 30 % en peso de vidrio (Figura 28c). Su comportamiento es similar cuando se añade 10 % de material reciclado; la única diferencia es que no se observa la presencia del disilicato de sodio.

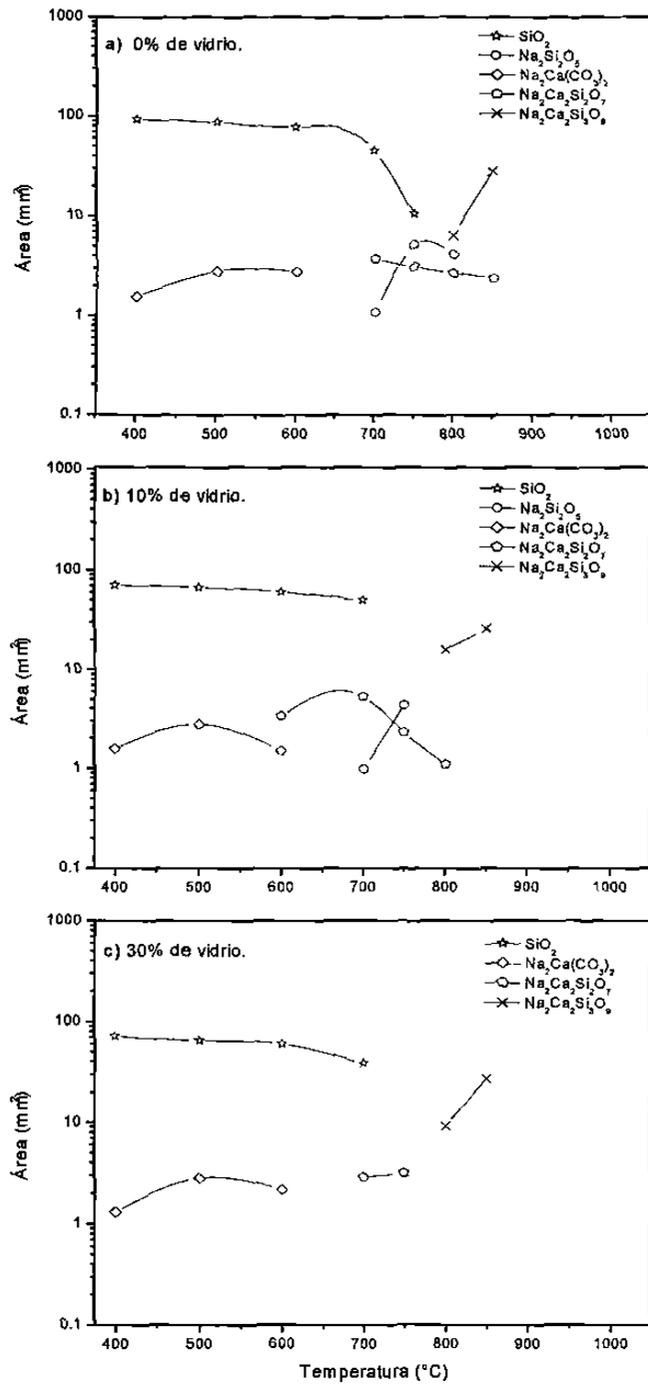


Figura 28 Composición 1.25Na₂O:1.75CaO: 3SiO₂ (1.25:1.75:3) con adición de 0,10 y 30 % peso de vidrio de reciclado.

iii) Composición $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ (1:1:2)

Los difractogramas obtenidos para la composición $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ se presentan en el intervalo de 400 a 900 °C en la Figura 29 sin adición de vidrio reciclado, en la Figura 30 cuando se adicionó 10 % de vidrio y en la Figura 31 con adición de 30 %.

El comportamiento en este caso, mostró la formación de las mismas fases que la composición (1.25:1.75:3) en un intervalo de estabilidad térmico más amplio (Figuras 32 a, b y c). Se identificó $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ de 750 a 800 °C con 0 y 10 % de vidrio y en el intervalo de 700 a 800 °C cuando se adicionó el 30 % de vidrio. El carbonato doble de sodio y calcio se obtiene entre 400 y 600 °C con y sin material reciclado. La formación de las fases ternarias inicia a bajas temperaturas de 600 hasta 850 °C para $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y de 700 y 850 °C para $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, con y sin adición de vidrio reciclado.

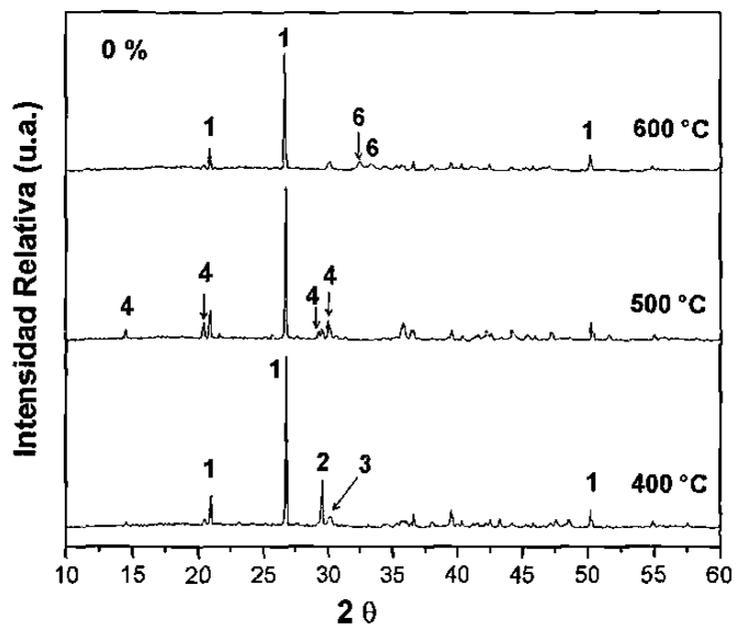
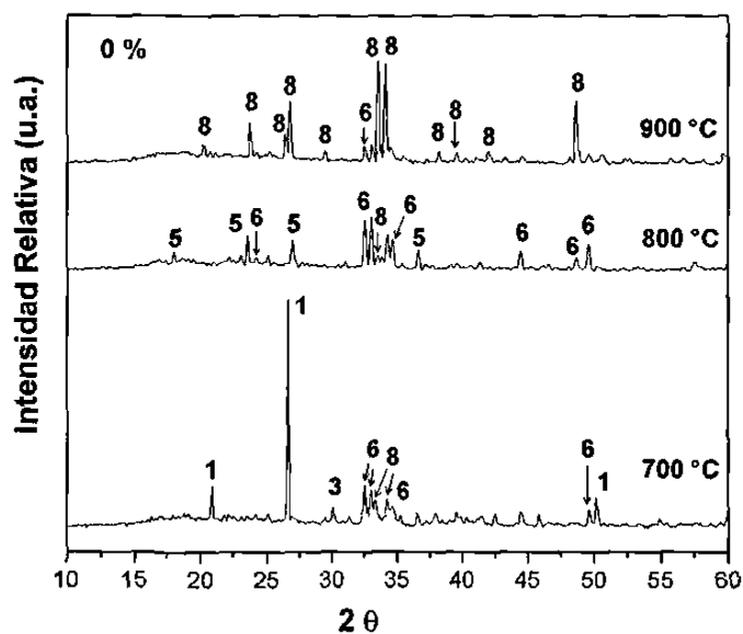


Figura 29 Evolución de la composición 1:1:2 con temperatura utilizando materia prima. 1) SiO_2 , 2) CaCO_3 , 3) Na_2CO_3 , 4) $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, 5) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 6) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 8) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$.

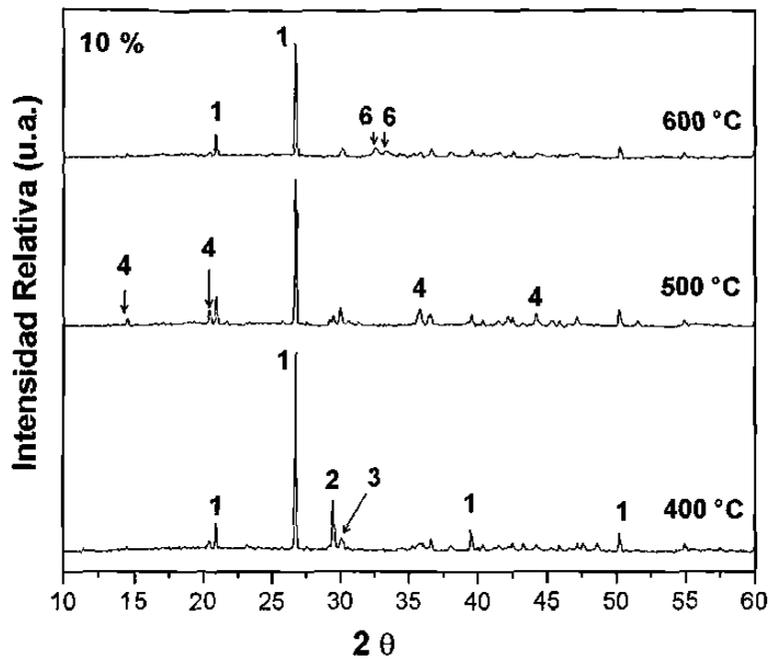
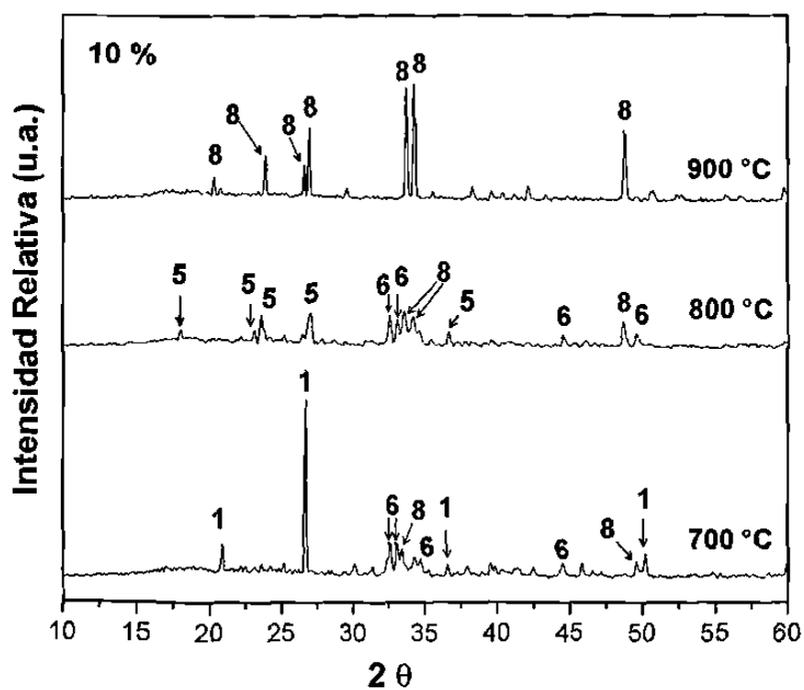


Figura 30 Evolución de la composición 1:1:2 con la temperatura. Materia prima con 10 % de vidrio reciclado. 1) SiO_2 , 2) CaCO_3 , 3) Na_2CO_3 , 4) $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, 5) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 6) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 8) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$.

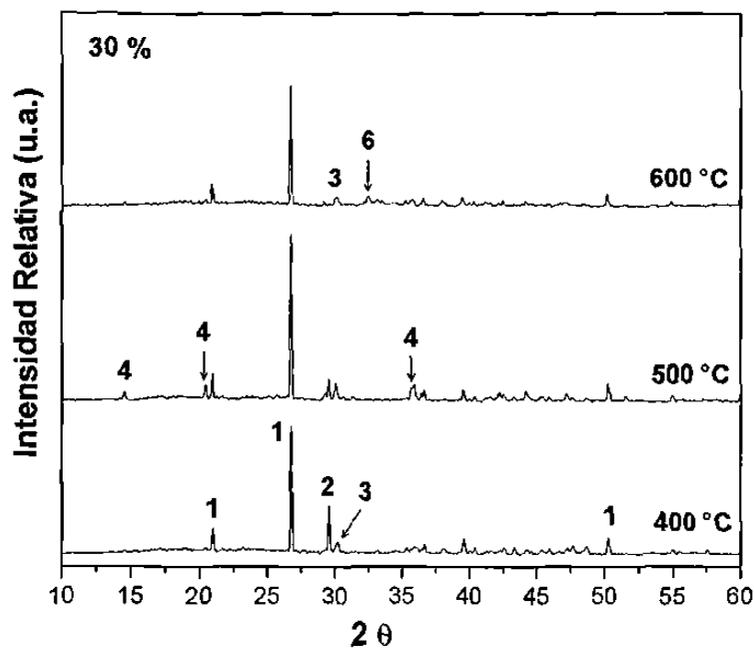
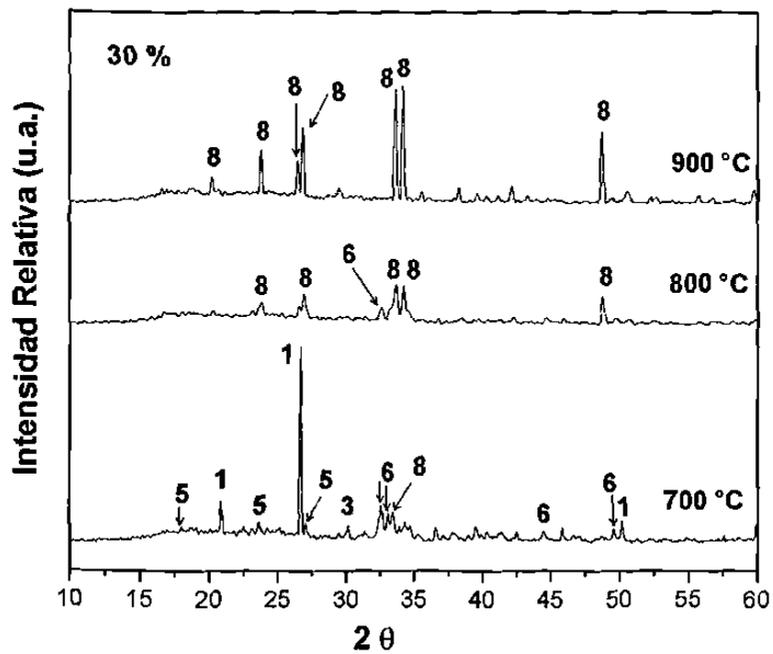


Figura 31 Evolución de la composición 1:1:2 con la temperatura. Materia prima y 30 % de vidrio reciclado. 1) SiO_2 , 2) CaCO_3 , 3) Na_2CO_3 , 4) $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, 5) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 6) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 8) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$.

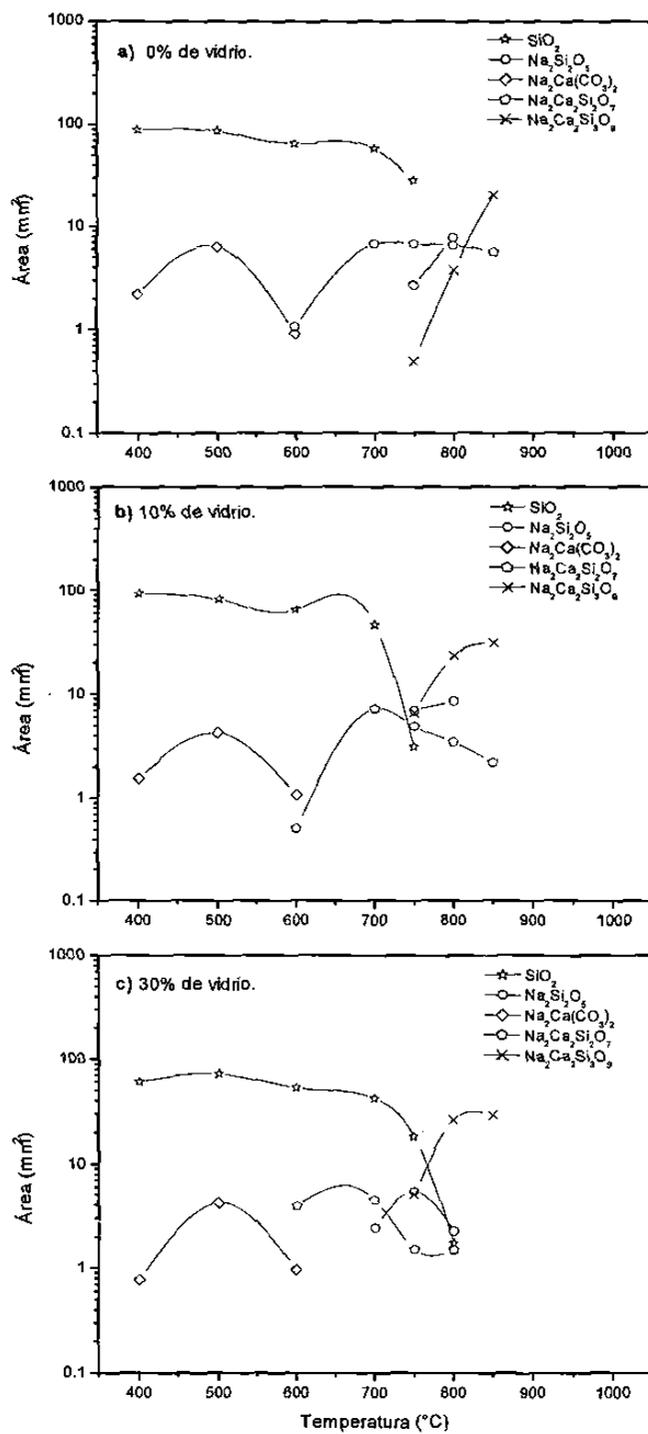


Figura 32 Composición $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ (1:1:2) con adición de 0,10 y 30 % peso de vidrio de reciclado.

3.3 Análisis Térmico

3.3.1 Mezclas Utilizando Reactivo Analítico

El estudio térmico (ATD–TG) se realizó en las 9 mezclas iniciales que se sintetizaron utilizando reactivo analítico. El análisis se efectuó en las muestras frescas sin someterlas a un tratamiento térmico previo. En general, durante el proceso de calentamiento se observaron picos endotérmicos correspondientes a la eliminación de agua, eliminación de CO₂, a la formación de fases y finalmente a la fusión del material. En el enfriamiento sólo en algunas composiciones se registraron picos exotérmicos debidos al cambio polimórfico que presenta la fase Na₂Ca₂Si₃O₉ (1:2:3). Junto con el análisis térmico se realizó un estudio termogravimétrico (TG) para detectar la pérdida de peso (en %) originado por la eliminación de agua de hidratación y de CO₂ proveniente de los carbonatos. Como ejemplo se eligieron tres gráficas representativas, que corresponden a cada una de las tres regiones estudiadas con diferente contenido de SiO₂ (50, 57 y 66 %). Las muestras se pesaron antes de iniciar el tratamiento térmico y se registraron a una velocidad de 10 °C/min durante el calentamiento (1300 °C) y enfriamiento.

a) Composiciones con 50 % Molar de SiO₂

El termograma para la mezcla 1Na₂O:2CaO:3SiO₂ (1:2:3) se muestra en la Figura 33. El peso inicial fue de 11.78 mg, con el tratamiento térmico mostró

una pérdida en peso total de 28 %, que corresponde a la eliminación de agua (1%) y de CO₂ (24 %), y a la fusión del carbonato de sodio que reacciona con la sílice y el calcio para formar los compuestos ternarios (3 %). El peso final de la muestra a 1300 °C fue de 7.98 mg.

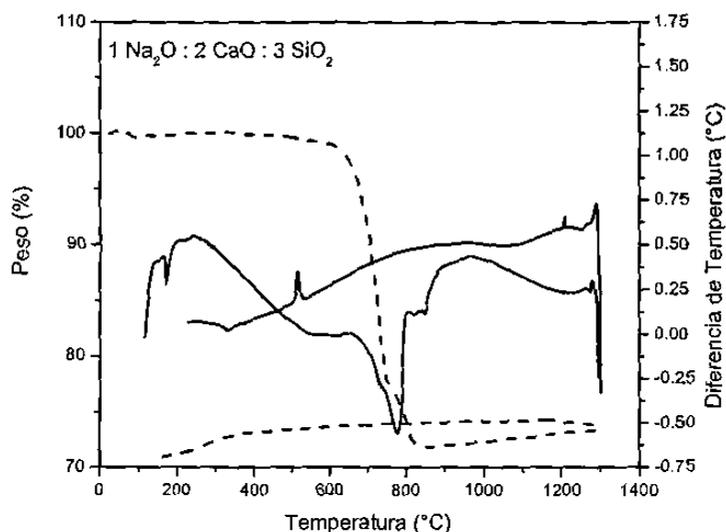


Figura 33 Análisis de ATD-TG de la composición 1Na₂O:2CaO:3SiO₂

En el análisis térmico diferencial durante el calentamiento se detectó un pico endotérmico a 90 °C que corresponde a la deshidratación del agua; otro a 580 °C debido a la reacción del carbonato de sodio con dióxido de silicio para formar el disilicato de sodio; en la señal de 730 °C se forma la fase ternaria Na₂Ca₂Si₃O₉; a 760 °C se debe a la descomposición del carbonato de calcio y la formación del CaO; la inflexión a 815 °C se asocia con la fusión del carbonato de sodio remanente y el de 825 °C con la formación de la fase Na₂Ca₃Si₂O₈. Finalmente a 1290 °C se presenta la fusión de la fase (1:2:3). En el enfriamiento se registraron dos picos exotérmicos a 1200 y 450 °C, correspondientes a la

cristalización de la forma alta y baja temperatura de la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, respectivamente.

b) Composiciones con 57 % Molar de SiO_2

La Figura 34 muestra el termograma que se obtuvo de la composición $1.5\text{Na}_2\text{O}:1.5\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ (1.5:1.5:4). El peso inicial fue de 11.33 mg y se registró una pérdida total de 28 %, donde el 3 % se debe a la eliminación de agua y el 25 % a la pérdida del CO_2 de los carbonatos y su posterior reacción con los demás componentes. Esta última cantidad se distribuye en 12.5 % que corresponde a la descomposición del carbonato de calcio alrededor de 700 °C y el 12.5 % restante, cercano a 800 °C, a la fusión del carbonato de sodio y su reacción con el silicio y el calcio. Se obtuvo un peso final de 8.16 mg.

El análisis del ATD detectó en el calentamiento dos picos endotérmicos a 90 y 110 °C, que indican la pérdida de agua intermolecular e intramolecular, respectivamente. A mayor temperatura la señal a 580 °C se debe a la formación del disilicato de sodio, después se forma otro pico endotérmico ancho, como un doblete integrado, con máximos en 700 y 730 °C. El primero corresponde a la reacción del carbonato de sodio con el dióxido de silicio para formar el metasilicato de sodio Na_2SiO_3 , y el segundo se forma la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. Posteriormente, a 760 °C se observa la descomposición del carbonato de calcio y consecuente formación de CaO . En 815 °C funde el Na_2CO_3 . Por último, a 1120 °C el pico exotérmico se debe a la fusión total de la mezcla. Durante el enfriamiento no se observó la formación de picos, debido a que la muestra fundió completamente y en el transcurso de una hora cuando alcanza la

temperatura de 600 °C, no hay suficiente tiempo para poder devitrificar el vidrio.

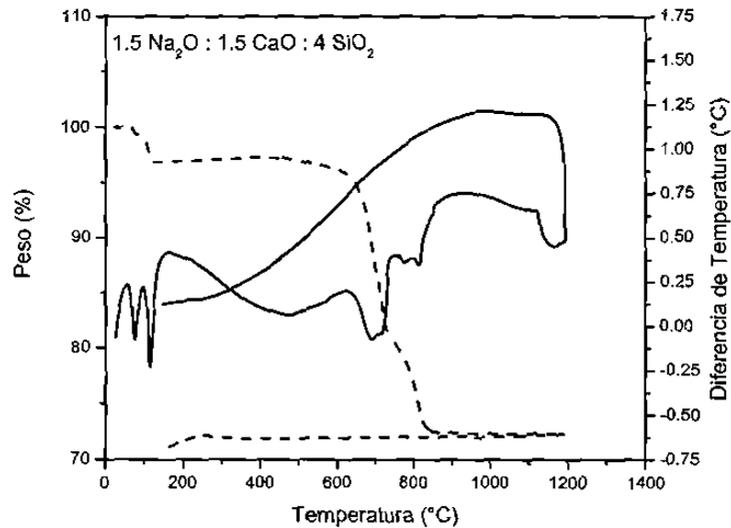


Figura 34 Análisis de ATG–TG de la composición $1.5\text{Na}_2\text{O}:1.5\text{CaO}:4\text{SiO}_2$

c) Composiciones con 66 % Molar de SiO_2 .

Para la composición $1\text{Na}_2\text{O}:2\text{CaO}:6\text{SiO}_2$ (Figura 35) la cantidad de muestra utilizada fue de 10.28 mg y se registró un cambio total de 22 % que se distribuyen en 2 % en peso a la pérdida de agua, un 13 % a la descomposición del carbonato de calcio y el 7 % restante se debe a la fusión del carbonato de sodio y la reacción de éste con el dióxido de silicio para formar el disilicato de sodio. El peso final de la muestra fue de 8.21 mg.

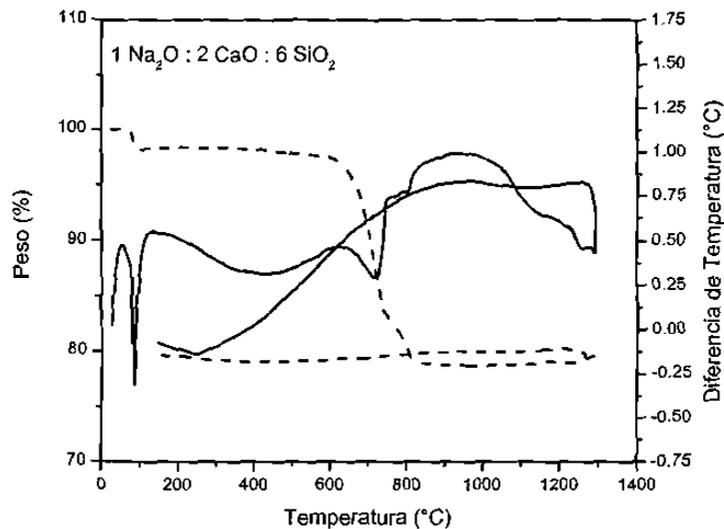


Figura 35 Análisis de ATD-TG de la composición $1\text{Na}_2\text{O}:2\text{CaO}:6\text{SiO}_2$

Durante el calentamiento el ATD mostró la formación de un pico endotérmico a $90\text{ }^\circ\text{C}$ debido a la eliminación de agua, un pico endotérmico a $580\text{ }^\circ\text{C}$ asociado a la formación del disilicato de sodio, un pico ancho alrededor de $730\text{ }^\circ\text{C}$ que corresponde a la formación de las fases ternarias: $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ y $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$. Los picos endotérmicos de 760 y $825\text{ }^\circ\text{C}$ corresponden la eliminación del CO_2 del carbonato de calcio y fusión del carbonato de sodio, respectivamente. A $1050\text{ }^\circ\text{C}$ se observa una depresión en la curva que indica la fusión total de esta mezcla. Durante el enfriamiento no se registró ningún cambio.

3.3.2 Materia Prima de Origen Industrial con Diferente Concentración de Vidrio de Reciclo

La composición seleccionada para este estudio fue $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$. Esta mezcla se preparó utilizando materia prima de procedencia industrial (arena, caliza y soda) a diferentes concentraciones de vidrio de reciclo (0, 10 y 30 %). Todas estas muestras se registraron desde temperatura ambiente hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, en el calentamiento y en el enfriamiento. Los resultados se presentan en la Figura 36.

a) Con 0 % en peso de vidrio (Figura 36a). El peso de la muestra fue de 10.20 mg. El análisis TG mostró una pérdida de agua de 2 % a $90\text{ }^\circ\text{C}$ y de 3 % a $280\text{ }^\circ\text{C}$ que corresponde a la formación del carbonato doble de sodio y calcio, que después se descompone a $700\text{ }^\circ\text{C}$ evaporando el CO_2 (7 %), y posteriormente reacciona para formar $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. Finalmente el 5 % a $830\text{ }^\circ\text{C}$ se debe a la fusión del carbonato de sodio. El peso final de la muestra fue de 7.55 mg dando una pérdida total de 27 %.

El ATD mostró la formación de ocho picos endotérmicos. Los primeros máximos se encuentran a 85 y $100\text{ }^\circ\text{C}$ producto de eliminación del agua; los de 120 y $180\text{ }^\circ\text{C}$ corresponden a las transformaciones polimórficas de la sílice: la primera señal se debe al cambio de $\gamma \rightarrow \beta$ y la segunda de $\beta \rightarrow \alpha$ de la tridimita; un pequeño pico a $577\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde a la transformación del cuarzo de $\beta \rightarrow \alpha$ [Wells, 1962]. En $710\text{ }^\circ\text{C}$ se localiza un pico ancho producto de la eliminación de CO_2 de los carbonatos y a la formación del disilicato de sodio y

de 1:2:3. Un máximo a 854 °C corresponde a la fusión de la fase Na_2CO_3 y por último a 880 °C se observa la fusión parcial de la mezcla.

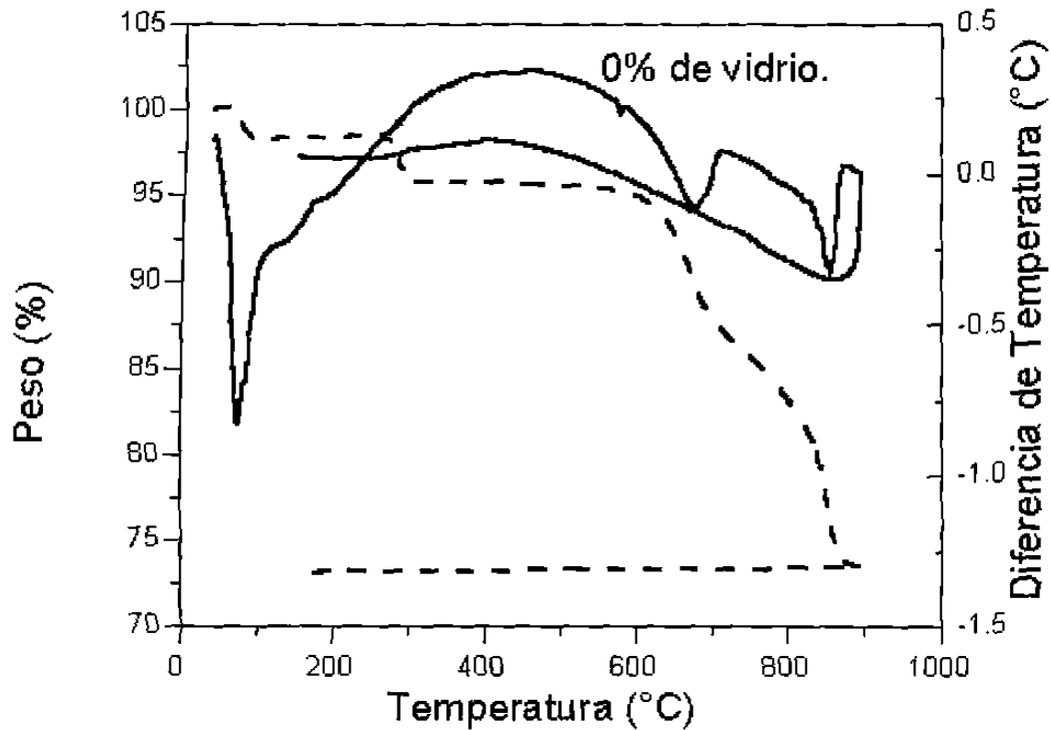


Figura 36a Análisis de ATD-TG de la composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ formada a partir de arena, caliza y soda sin adición de vidrio de reciclado.

b) Con 10 % en peso de vidrio (Figura 36b). La muestra analizada inicialmente fue de 11.65 mg. El TG mostró una pérdida total de peso de 24 % distribuido de la siguiente manera: 2.5 % es producto de eliminación del agua presente en la mezcla y el 21.5 % restante del CO_2 . El 7 % a 700 °C se debe a la descomposición del carbonato de calcio y el 13 % a 800 °C se elimina el CO_2 y reacciona del carbonato de sodio con el dióxido de silicio para formar el disilicato de sodio. El peso final de la muestra fue de 8.84 mg.

El análisis ATD mostró un pico a 80 °C producto de la eliminación de agua en la muestra. Los hombros a 110 y 160 °C se deben a las transformaciones de baja temperatura de la tridimita. Una pequeña inflexión a 330 °C se debe a la formación del carbonato doble de sodio y calcio. El de 570°C corresponde a la transformación polimórfica del cuarzo. Posteriormente, se detecta un pico endotérmico a 690 °C producto de la eliminación de los carbonatos y formación del disilicato de sodio. Finalmente a 840 °C, se forma la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ e inicia la fusión parcial de la mezcla.

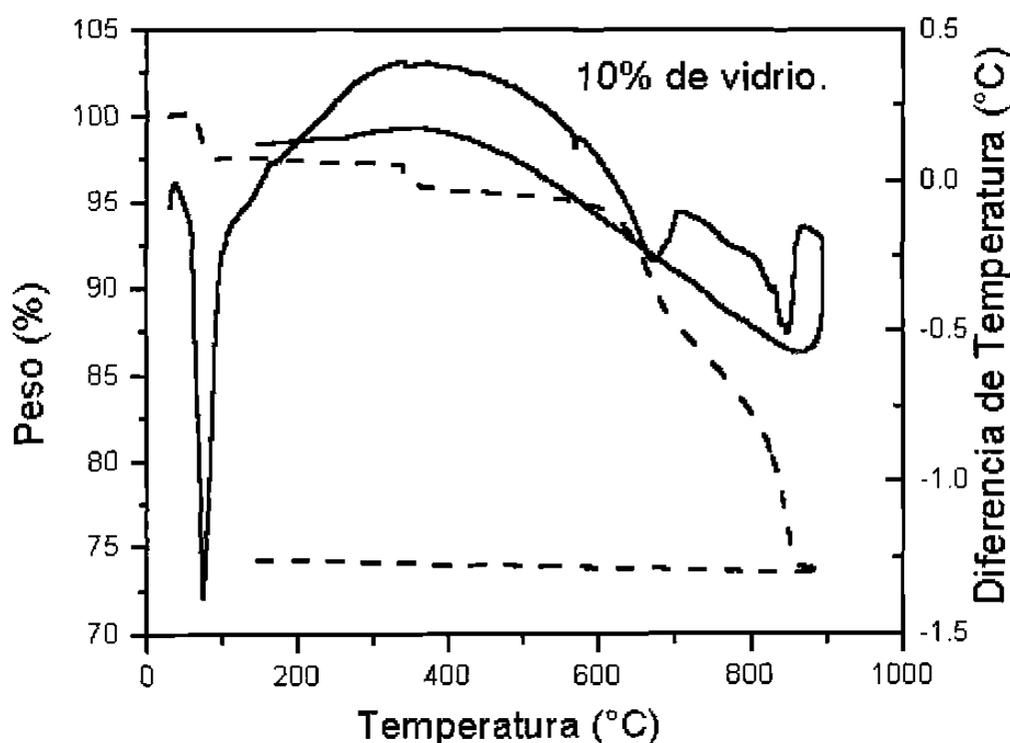


Figura 36b Análisis de ATD-TG de la composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ formada a partir de arena, caliza y soda con adición de 10 % de vidrio de reciclado.

c) Con 30 % en peso de vidrio (Figura 36c). El peso inicial de esta muestra fue de 11.29 mg. El TG presentó una pérdida total de 18.5 % que corresponden

al 2.5 % producto de la eliminación de agua y un 16 % del CO_2 . El peso final de la mezcla fue de 9.21 mg.

En el análisis térmico diferencial se observa la formación de varios picos exotérmicos. El primero se debe a la eliminación de agua a $80\text{ }^\circ\text{C}$; los correspondientes a 120 , 160 y $574\text{ }^\circ\text{C}$ son producto de las transformaciones polimórficas de la tridimita y de cuarzo, respectivamente; el de $330\text{ }^\circ\text{C}$ se debe a la formación del bicarbonato de sodio y calcio; a $681\text{ }^\circ\text{C}$ se eliminan los carbonatos y se forma el disilicato de sodio; finalmente el pico a $830\text{ }^\circ\text{C}$ es producto de la fusión del Na_2CO_3 e inicio de la fusión de la mezcla policristalina.

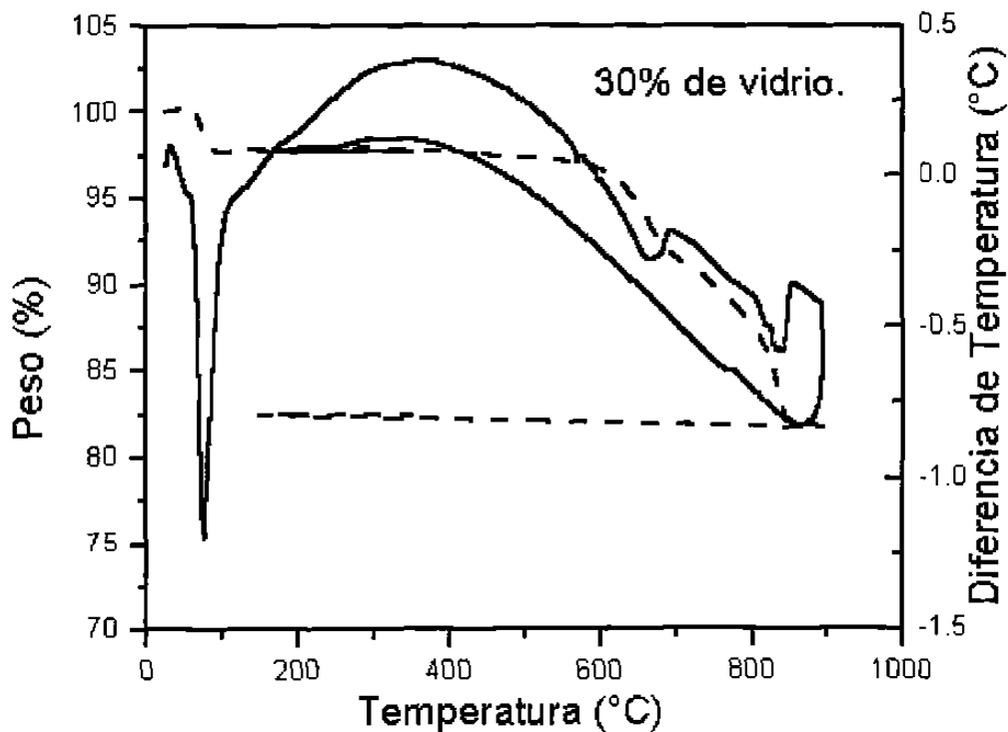


Figura 36c Análisis de ATD-TG de la composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ formada a partir de arena, caliza y soda con adición de 30 % de vidrio de reciclaje.

3.4 Fusión y Caracterización de los Vidrios

Una vez identificadas las composiciones que presentaron una reacción completa del sílice, antes del inicio de la fusión parcial, se procedió a calentar la mezcla hasta alcanzar la fusión total y obtener un vidrio homogéneo. Las mezclas se prepararon con materia prima de procedencia industrial. La composición final fue la que comúnmente utiliza la industria en su proceso, la relación molar es la siguiente: 74.1 % SiO_2 , 15 % Na_2O , 10 % CaO y 0.9 % de Al_2O_3 . Cabe hacer mención que 0.38 moles de Na_2O del total se adicionan como Na_2SO_4 que actuará como agente afinante. La preparación de esta mezcla tuvo tres variantes relacionadas con el proceso de dosificación de la materia prima y con el tratamiento de pre-calcinación como se describe a continuación:

1) *Mezcla A.* La materia prima no se sometió a un tratamiento térmico previo a la fusión. La composición molar de la mezcla consistió de 74.1 % de sílice (proveniente de la arena); 15 % de Na_2O que se distribuye en 14.62 % que proviene de la soda y 0.38 % de Na_2SO_4 y 10 % de CaO (obtenido de la caliza). Además se agregó 0.9 % de alúmina.

2) *Mezcla B.* Se inició con una mezcla de tres componentes en la siguiente proporción de materia prima: 24.62 % de SiO_2 , 14.62 % de Na_2O y 10 % de CaO (% molar). Se sometió a un calentamiento previo de 800 °C por una hora y se dejó enfriar. Posteriormente se adicionó la sílice, el sulfato de sodio y

la alúmina para ajustar la composición del vidrio a: 74.1 de SiO₂, 15 de Na₂O, 10 de CaO y 0.9 de Al₂O₃ % molar.

3) *Mezcla C.* La dosificación para la preparación de la mezcla es igual al procedimiento descrito en la mezcla B. La única variante consistió en el tratamiento térmico previo, la mezcla se mantuvo media hora a 800 °C y media hora a 850 °C.

Los vidrios se fundieron hasta 1450 °C siguiendo el perfil de calentamiento descrita en el apartado 2.5 del capítulo 2. A continuación se presentan los análisis físicos efectuados a los tres vidrios sintetizados como son: la densidad y los de viscosidad que están relacionados con el punto de suavizado y los puntos de recocido superior e inferior.

Los valores observados de los puntos fijos de viscosidad y las densidades fueron muy similares en los tres casos, como se muestra en la TABLA VII.

TABLA VII

PUNTOS FIJOS DE VISCOCIDAD Y DENSIDADES DE LOS TRES VIDRIOS

Tratamiento térmico previo	Punto de suavizado (°C)	Punto de recocido superior (°C)	Punto de recocido inferior (°C)	Densidad g/cm ⁻³
Mezcla A Sin tratamiento	741	556	520	2.4793±0.0002
Mezcla B 800°C (1h)	740	557	516	2.4784±0.0002
Mezcla C 800°C (0.5h) 850°C (0.5h)	741	561	518	2.4775±0.0002

El punto de suavizado (*softening point*) se obtuvo a 741 ± 3 °C, los puntos de recocido superior (*annealing point*) e inferior (*strain point*) alrededor de 558 ± 3 °C y 518 ± 3 °C, respectivamente y la densidad fue de 2.4784 ± 0.0002 g/cm³.

Se realizó el análisis químico a la mezcla B, que se trató previamente a 800 °C durante 60 minutos y posteriormente se llevó a la fusión. Se cuantificaron nueve óxidos que se describen en la TABLA VIII.

TABLA VIII

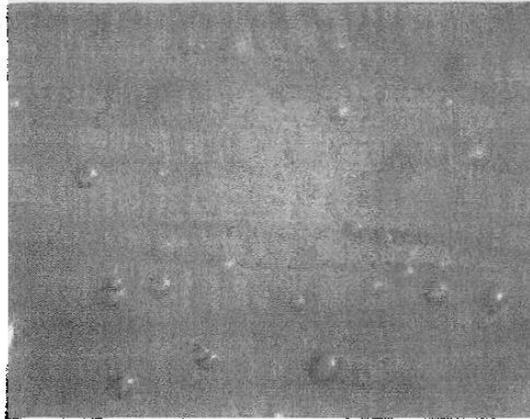
COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL VIDRIO OBTENIDO A PARTIR DE MATERIA PRIMA DE ORIGEN INDUSTRIAL PRE-REACCIONADA A 800°C (1 h).

Óxidos	% peso
SiO ₂	72.72
Na ₂ O	14.55
CaO	9.13
Al ₂ O ₃	2.45
MgO	0.13
Fe ₂ O ₃	0.110
BaO	0.024
K ₂ O	0.33
SO ₃	0.36
TiO ₂	0.092

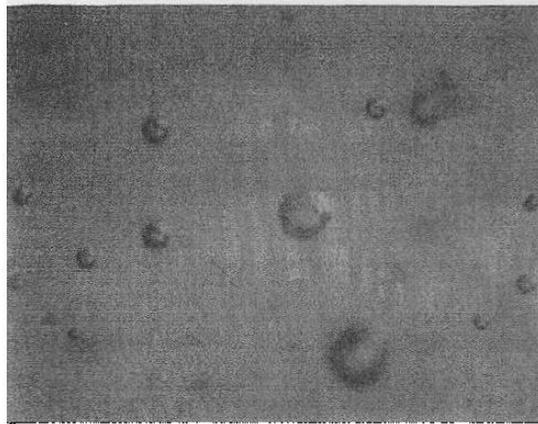
Para determinar el efecto de pre-calcinación sobre la formación de las burbujas, se analizaron los vidrios con el microscopio óptico. Inicialmente se observó una gran diferencia en el tamaño de las burbujas con un radio de 2 mm en las muestras sin pre-calcinación (Figura 37a) y de 5 mm utilizando materia prima pre-calcinada (Figura 37b y c).

Se hizo el mismo estudio adicionando al vidrio un afinante (Na_2SiO_4) (Figura 38) y se observó que la mezcla B mostró mejores características visuales en cuanto a transparencia y homogeneidad, presentó menor cantidad de burbujas con un tamaño de 5 mm y de acuerdo a la ecuación de Stoke [Shelby, 1997] este tamaño favorecerá que la burbuja se eleve a la superficie del fundido, de tal manera que pueda ser eliminada con mayor facilidad.

a)



b)



c)

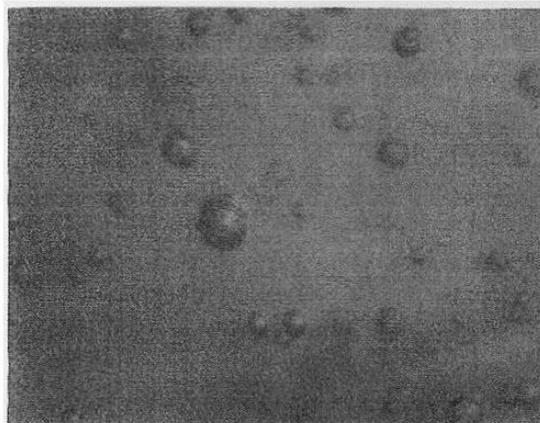
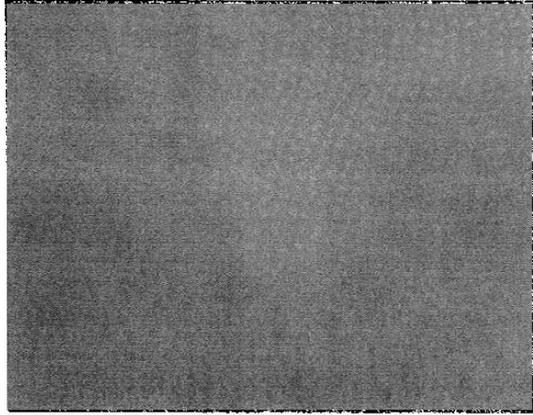
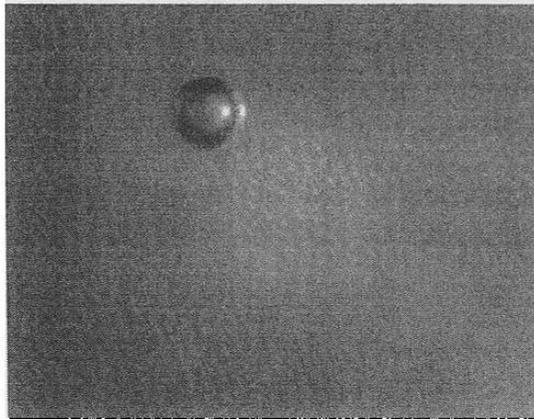


Figura 37 Efecto comparativo que presentan las burbujas en la vitrificación (ampliación 100X) a) sin pre-calcinación b) pre-calcinando a 800°C durante una hora y c) pre-calcinando a 800 °C (0.5h) y 850°C (0.5h).

a)



b)



c)

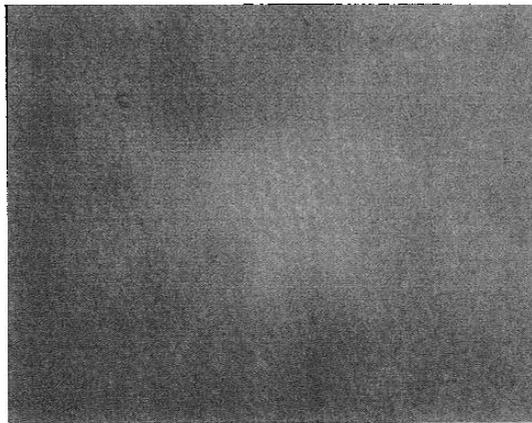


Figura 38 Efecto comparativo que presentan las burbujas en la vitrificación con adición de Na_2SO_4 como afinante (ampliación 100X) a) sin pre-calcinación b) pre-calcinando a 800 °C durante una hora y c) pre-calcinando a 800 °C (0.5 h) y 850 °C (0.5h).

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se describen los fundamentos sobre equilibrio químico y térmico considerados, para seleccionar las composiciones que mostraran la mejor reactividad por estado sólido. Se eligieron 9 mezclas con diferente contenido de sílice (50, 57 y 66 % de SiO_2) y se describe la evolución en la formación de las fases por efecto de la temperatura. Se detectaron tres mezclas en la región de solución sólida que mostraron una reactividad total a 750 °C. Se estudia además, el efecto de compactación de la materia prima y su influencia sobre la reactividad de las mezclas, previa al proceso de fusión, y se analiza el efecto que tiene la formación del bicarbonato doble de sodio y calcio sobre la difusión de los metales alcalinos dentro de la red de silicatos. Posteriormente, se presenta la adición de diferentes proporciones de vidrio de reciclado (10 y 30%) y se compara la influencia en la reactividad de los componentes, entre mezclas sintetizadas con reactivo analítico o utilizando materia prima de origen industrial. Además, se señalan los beneficios que presenta el uso de materia prima pre-calcinada en el proceso de obtención de un vidrio con características químicas y físicas equivalentes a un vidrio de uso comercial. Finalmente se mencionan las ventajas que se obtendrían al emplear estas mezclas pre-calcinadas en la fabricación de vidrio sódico-cálcico.

4.1 Efecto de la Reactividad de la Materia Prima

Uno de los retos de la industria de fabricación de vidrio sódico-cálcico tradicional es optimizar las operaciones del proceso y mejorar el rendimiento a través de diversas acciones. como reducir el consumo de energía, obtener un control de las emisiones que afectan la calidad del aire, incrementar la capacidad en el horno, y sobre todo asegurar la calidad del producto. Una de las propuestas más viables es utilizar como materia prima mezclas previamente calcinadas de compuestos ternarios como: $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ y $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ [Pita y Bolio, 2000]; inclusive se han utilizado mezclas que contienen una proporción muy baja de sílice, hasta un 33 % molar, que corresponde a la fase $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ [Dickinson, 1991]. En otros trabajos se ha propuesto sintetizar y precalcinarse en forma independiente los metasilicatos de sodio y calcio [Demarest, 1990].

Para obtener un vidrio comercial es necesario ajustar las mezclas iniciales (pre calcinadas) a la formulación final, que contiene entre un 60 hasta un 75 % de sílice. Sin embargo, con estas propuestas es necesario tener un control estricto de la temperatura para evitar la presencia de la fase líquida, que origina la formación de aglomerados previos a la fusión. Por otro lado, la presencia de una alta concentración de sílice libre incrementa el gasto de energía necesario para la producción de un vidrio homogéneo, durante la etapa de fusión. Por consiguiente, en este trabajo se proponen composiciones alternas que favorezcan la reactividad total entre los componentes en fase

sólida y que además se incremente la diferencia entre las temperaturas de reacción entre los sólidos y el inicio de la fusión.

Dado que los diagramas de fases proporcionan información sobre la interacción entre los sólidos, sobre la estabilidad térmica de las fases, describe los procesos de fusión y de cristalización, etc. [Hummel, 1984], se realizó un análisis exhaustivo sobre el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (Figuras 4-6, capítulo 1) para definir las proporciones más adecuadas para efectuar este estudio. Se observaron las siguientes características:

a) En la región limitada por las fases $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{CaSiO}_3-\text{SiO}_2$ se localizan cuatro fases ternarias $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$ (1:1:5), $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ (1:3:6), $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ (2:1:3) y $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}$ (1:2:3) cuyos puntos de fusión elevados son de 1050, 1045, 1150 y 1289 °C, respectivamente. Además sobre la línea de unión $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ se localizan dos compuestos binarios $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (1:2) y $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ (3:4), con puntos de fusión alrededor de 800 °C.

b) Existen 7 puntos eutécticos y peritéticos con temperaturas de fusión bajas, entre 750 a 827 °C, cercanos a la unión $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ con concentraciones de calcio menores al 10 % molar. En este caso, cuatro de los puntos triples limitan el campo de cristalización primaria de la composición $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$, por lo tanto, seleccionar composiciones en esta región no es adecuado porque la formación de la fase vítrea iniciará a temperaturas muy bajas.

c) Los puntos peritéticos de mayor temperatura que limitan el campo de cristalización de βCaSiO_3 , se presentan a 1030, 1035 °C y dos a 1125 °C. Las composiciones que se encuentran en la región limitada por estos puntos

invariantes, funden a temperaturas por arriba de 1000 °C y se encuentran cerca de la fase $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$ (1:1:5).

d) Las composiciones dentro de los triángulos de compatibilidad que involucren a la sílice como una fase de equilibrio, tienen el inconveniente de que a temperaturas elevadas se obtendrá este óxido sin reaccionar porque constituye uno de los vértices del triángulo, además la temperatura de fusión de las mezclas aumentará con el contenido de sílice.

e) Por último, las mezclas que contengan una concentración de sílice menor (con 50 %) muestran una región amplia de soluciones sólidas entre las fases $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}$ y $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ que se extiende hacia el interior del ternario, esto es hacia las fases $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ y $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Tomando en cuenta estas consideraciones, se seleccionaron nueve composiciones que se indican claramente sobre el diagrama isotérmico propuesto por Moir y Glasser, 1976 (Figura 39). Se eligieron tres mezclas con 66 % de sílice, porque se encuentran junto a la fase 1:1:5, que se utiliza actualmente en el proceso de fabricación del vidrio industrial [Pita y Bolio, 2000]. Por otro lado, aprovechando la presencia de regiones extensas de soluciones sólidas se eligieron seis mezclas con 57 y 50 % de sílice y al incrementar el contenido de alcalinos la reactividad entre los componentes se verá favorecida.

Generalmente, las reacciones por estado sólido que involucran silicatos forman varias fases que aparecen dependiendo del tiempo de reacción y de la relación molar entre los reactivos [Ropp, 2003]. Los tipos de reacciones que pueden ocurrir cuando se tienen mezclas heterogéneas pueden ser de

descomposición como la eliminación del CO_2 a partir de los carbonatos; de síntesis cuando se forman los silicatos binarios a partir de los óxidos y por último, las reacciones denominadas consecutivas que se presentan cuando se añade a un compuesto binario mayor cantidad de los óxidos para obtener los silicatos ternarios.

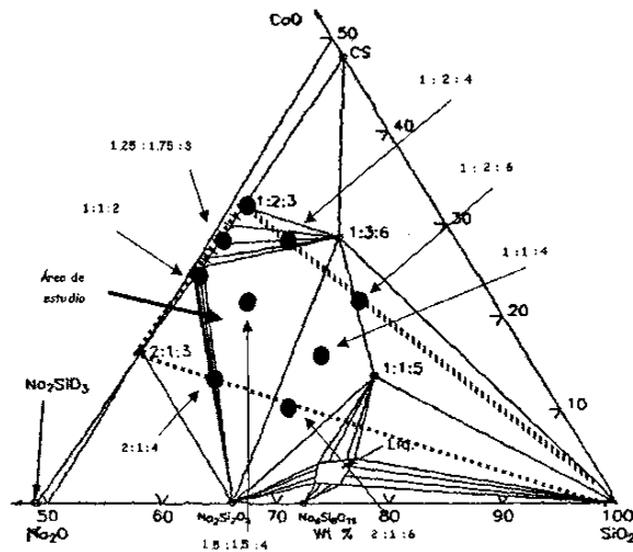


Figura 39 Composiciones analizadas en este estudio, señaladas con un punto ● sobre el diagrama isotérmico a 770 °C tomado de Moir y Glasser, 1976.

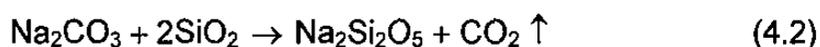
Para observar la evolución de las reacciones durante el calentamiento y analizar la interacción entre las fases, se efectuó un análisis cualitativo y semicuantitativo de las fases cristalinas observadas durante un tratamiento térmico progresivo desde 400 hasta 900 °C. Para ello, fue necesario someter las mezclas a tratamientos prolongados (6 horas) para poder detectar por

difracción de rayos X los compuestos formados en cada etapa de la reacción. Se observaron las siguientes generalidades.

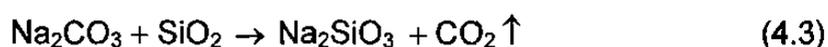
- El óxido de calcio (cal) se obtuvo como producto de la descomposición del carbonato de calcio (ecuación 4.1 en las mezclas que contienen 57 % de sílice) a temperaturas 50 °C por debajo de la que presenta el carbonato puro (751 °C). Hacia la región de mayor contenido de alcalinos (50 % de sílice) incrementa la velocidad de la reacción y disminuye la temperatura de descomposición hasta 650 °C.



- En todas las mezclas se observó la formación de $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, la presencia de esta fase se debe a que en este intervalo de temperatura se lleva a cabo la eliminación del CO_2 y la consecuente reacción entre la soda y la sílice (ecuación 4.2).



- Las composiciones con alto contenido de carbonato de sodio favorecieron la formación del metasilicato de sodio



- La formación de la fase ternaria $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ se presentó solo en las composiciones con 50 % de sílice, la cual se puede sintetizar a partir del producto de la reacción entre el carbonato doble con la cal y la sílice de acuerdo a la ecuación (4.4), o entre la reacción del metasilicato de sodio con la cal y la sílice, según la ecuación (4.5)





• Con exceso de metasilicato de sodio se favorece la formación de la fase $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ detectada en la región del 50 % de sílice.



• La devitrita, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ aparece en mezclas ricas en sílice de 66 % y en la región del 57 % sólo en la composición con mayor contenido de calcio.



• En todas las composiciones estudiadas se identificó $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. La gran estabilidad de esta fase se atribuye a la diversidad de posibilidades que puede seguir para su obtención, como se señalan en las ecuaciones 4.8 hasta la 4.11.

i) En todas las composiciones la reacción que procede es



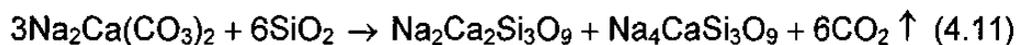
ii) En la región de alta concentración de alcalinos se observa



iii) Esta ecuación se presenta en la región con ≤ 57 % de sílice



iv) Este tipo de reacción se presenta en la región con 50 % de sílice y alto contenido de sodio



Las composiciones con 50 % de sílice se analizaron en el microscopio y no se identificó la presencia de fase líquida en el intervalo de 400 a 1000 °C. Estos resultados se atribuyen a que se encuentran en la región de solución sólida

(entre las fases $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ y $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$) y tienen temperaturas de fusión superiores a $1149\text{ }^\circ\text{C}$, de acuerdo al diagrama de fases de Moir y Glasser, 1974.

Para composiciones con 57 % de SiO_2 , se detectó la presencia de líquido a bajas temperaturas de 700 a $850\text{ }^\circ\text{C}$ que se señalan con una línea vertical en la Figura 15. La formación de la fase líquida inició cuando aún se tenía sílice sin reaccionar, en las composiciones con relación de metales alcalinos y alcalino-térreos de $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ entre 0.5 y 1. Cuando esta relación aumenta a 2, los componentes de la mezcla reaccionaron totalmente $100\text{ }^\circ\text{C}$ antes del inicio de la fusión. Por lo tanto, la elevada reactividad de la sosa y un mayor contenido de este componente, favorecen la fusión a temperaturas menores.

Por otro lado, en la región con 66 % de sílice la formación de la fase líquida inicia cuando aún se tiene SiO_2 sin reaccionar en las tres composiciones. Para el caso de muestras con alto contenido de sodio que se localizan dentro del triángulo $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ – $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ – $\text{Na}_2\text{CaSiO}_5$ y que presentan una proporción $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ entre 1 y 2, la temperatura de formación fue de $750\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 18 c-f). En cambio, las composiciones con una relación baja, de 0.5, la fusión parcial inició a partir de $800\text{ }^\circ\text{C}$ (Figuras 18a y 18b). En esta región los datos experimentales presentaron una temperatura menor a la reportada por Shahid y Glasser, 1971, de aproximadamente $30\text{ }^\circ\text{C}$, debido a que los tiempos en el tratamiento térmico eran largos y que se realizaron moliendas mecánicas continuamente, favoreciendo de esta manera la interacción entre los componentes.

Las composiciones que mostraron una reacción total de la sílice a la temperatura mas baja de 800 °C, sin la presencia de fase líquida fueron tres (que se señalan en la TABLA IX):

- $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ (2:1:4)
- $1.25\text{Na}_2\text{O}:1.75\text{CaO}:3\text{SiO}_2$ (1.25:1.75:3)
- $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ (1:1:2)

Estas tres composiciones se localizan en la región de solución sólida, lo que favorece la difusión de los alcalinos en la red de sílice para formar varios silicatos binarios y ternarios, de tal manera que la reactividad entre los componentes inicia partir de 750 °C. Por este motivo, se seleccionaron estas tres mezclas para ser analizadas con materia prima de procedencia industrial y posteriormente se adicionó vidrio de recicló.

TABLA IX

VARIACIÓN EN EL CONTENIDO DE SiO_2 LIBRE (%) EN LAS COMPOSICIONES ESTUDIADAS, CON EL TRATAMIENTO TÉRMICO

Comp. Temp. (°C)	1:2:6	1:1:4	2:1:6	1:2:4	1.5:1.5:4	2:1:4	1:2:3	1.25:1.75:3	1:1:2
400	100	100	100	100	100	100	100	100	100
500	88	90	86	88	88	88	100	100	87
600	78	76	75	78	72	62	89	75	64
700	60	57	50	61	55	47	72	62	47
750	36	14	10	34	22	36	57	48	25
800	16	4	0	14	0	0	38	0	0
850	12	0	0	0	0	0	0	0	0
900	8	0	0	0	0	0	0	0	0

4.2 Influencia de la Compactación de la Materia Prima Sobre la Reactividad de las Mezclas

El fenómeno de difusión controla los procesos que se llevan a cabo en las reacciones por estado sólido. La reactividad aumenta cuando los componentes de la materia prima están íntimamente mezclados y al aplicar cierta cantidad de energía favorece la movilidad de los átomos hacia la interfase donde se realiza este proceso [Roop, 2003]. Éste origina la formación de una mezcla de compuestos, donde la relación composicional depende de su estabilidad termodinámica y de la temperatura a la cual se efectúa la reacción; y es un proceso que continua hasta que se formen los compuestos correspondientes al equilibrio.

En el caso de las reacciones químicas por estado sólido que involucren silicatos, el proceso de la reacción es muy lento aún cuando se aplique energía, porque el proceso de difusión es limitado; debido a que la red cristalina tridimensional de silicatos es muy estable y los átomos que se mueven a través de esta red (M^+ , M^{2+}) se reacomodan rompiendo enlaces O-Si-O y forman otros, hasta obtener una nueva estructura cristalina. La movilidad de los cationes metálicos (Na^+ y Ca^{2+}) depende de la naturaleza de los compuestos que los originan, por ejemplo cuando se usan carbonatos la reacción será más rápida que si se utiliza el óxido metálico. Por otro lado, cuando algunos de los reactivos actúan como fundentes, esto es que favorecen la fusión de la mezcla a temperaturas menores, la reacción se lleva a cabo por la disolución de alguno

de los componentes que favorece el transporte de los átomos a la zona de reacción [Liebau, 1985].

En este trabajo se analizaron 9 composiciones con diferentes tratamientos en la materia prima, en forma de polvo y compactadas en pastilla, (en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$) y presentaron la formación de diferentes fases. A bajas temperaturas (500 – 600 °C) se forma el disilicato de sodio ($\alpha\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$); a temperaturas superiores (700 °C) se identifica el silicato ternario $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. El CaO se observó en todas las mezclas que se trataron en forma de polvo, además en las compactadas con 66 % de sílice donde la relación entre alcalinos $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ era mayor que 1. Se identificó la formación de otras fases ternarias en la región con 50 % molar de sílice como: $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_8$ y la devitrita $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$, en composiciones con 66 % de sílice.

Los estudios realizados por difracción de rayos X en las regiones con 50, 57 y 66 % de sílice (Figuras 12, 15 y 18), mostraron que la mayor reactividad se presentaba en las mezclas compactadas con bajo contenido de sílice (50 %), este comportamiento se atribuye a la formación del carbonato doble de sodio y calcio $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, compuesto que no se observó al procesar la muestra sin compactar. Por lo tanto, el proceso de compactación incrementa el contacto entre los reactivos y promueve la reacción para producir el carbonato doble de sodio y calcio. Posteriormente, su presencia favoreció la difusión de los componentes en la mezcla sólido-sólido y además actuó como un fundente por contener dos átomos alcalinos.

En la región con 57 % molar la mayor reactividad se presentó en las mezclas compactas, debido a la formación del carbonato doble. La que mostró menor cantidad de sílice libre al final del tratamiento térmico fue la composición 2:1:4. La reactividad se ve favorecida por la elevada concentración de sodio, cuya relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ es de 2; por lo tanto, la sílice reacciona totalmente sin observarse la presencia de fase líquida, permitiendo un intervalo de temperatura de 100 °C antes de iniciar la fusión (Figuras 15 e y f).

Sin embargo, en las composiciones con 66 % la formación de la fase líquida se formó mucho antes de que finalizara de reaccionar la sílice, presentando además la formación de la devitrita ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$) en toda la región. Éste compuesto es un componente no deseable en el proceso de fabricación del vidrio porque origina la devitrificación.

Se conocen varias patentes sobre algunos procesos en la fabricación de vidrio donde proponen el uso de material prensado (briquetas) pre-calcinado, señalando que se obtiene un proceso más limpio [Urabe, et al. 1992, Fairchild y Hockman, 2001]; sin embargo, no determinan el efecto de la compactación con relación a la reactividad de los materiales y tampoco se presenta información de la pérdida de materia prima debida a la descomposición o volatilización antes de la fusión. De manera contraria, se ha adjudicado que la presencia de sílice libre policristalina en la temperatura de fusión de la mezcla, se debe a la volatilización de los óxidos alcalinos [Shelby, 1997]. Por esta razón, se analizó la pérdida de peso en cada etapa de la reacción (Figuras 19, 20 y 21). En este trabajo se determinó que la pérdida en peso correspondió solo a la eliminación de los carbonatos y no a la volatilización de alcalinos, en el intervalo de

temperatura estudiada. Se observó además que la temperatura de mayor reactividad se presenta a 700 °C, y todavía disminuye en las mezclas compactas con 50 % sílice (región de solución sólida) hasta 650 °C. Estos datos concuerdan con los resultados obtenidos por difracción de rayos X, en donde se observa que las mezclas que contienen 50 % de sílice (Figura 12), forman el mayor número de fases con una alta proporción.

Para analizar el comportamiento de los carbonatos se registraron los termogramas del Na_2CO_3 y del CaCO_3 (Apéndices G y H). Se observó para el CaCO_3 que la reacción de descomposición es a 760 °C y la pérdida en peso corresponde a la eliminación del CO_2 . Sin embargo, el carbonato de sodio mostró un pico exotérmico a 850 °C, que se relaciona con su temperatura de fusión (851 °C) y no se observó una pérdida en peso del material, por lo que este compuesto funde directamente sin pasar por un proceso de descomposición.

Por consiguiente, se calculó la pérdida teórica (% de peso) debido a la eliminación de los carbonatos y se comparó con el obtenido experimentalmente por termogravimetría. En la TABLA X se observa que ambos valores son similares. Por lo tanto, el carbonato de sodio reacciona totalmente con los otros componentes de la mezcla, y no hay pérdida por volatilización del Na_2O en el intervalo de 400 a 900 °C.

TABLA X

COMPARACIÓN DE LA PÉRDIDA DE CO₂ TEÓRICO Y EXPERIMENTAL
(% EN PESO)

% molar de SiO ₂ en la mezcla	Pérdida CO ₂ teórico % en peso	Pérdida de CO ₂ experimental % en peso
50	27	28
57	24	23
66	19	18

4.3 Efecto de la Adición de Vidrio de Reciclo

La adición de vidrio de reciclo durante el proceso de fusión refleja un beneficio en el valor agregado en la manufactura de productos de vidrio. La utilización de este material requiere generalmente menor energía en el proceso y los productos fabricados presentan una calidad física y estética similar a los obtenidos a partir de materia prima sin la adición de este componente.

Tradicionalmente se añade un 15 % de vidrio de reciclo en el proceso, sin embargo se tiene el interés de incrementar un 30 o hasta 50 % de material reciclado [Bailey y Col. 2002], ya que por cada 1 % de vidrio reciclado que se utilice disminuye un 0.5 % de energía necesaria para la fusión de la mezcla, se alarga la vida media del horno y disminuye la emisión de gases contaminantes.

Con el propósito de estudiar la influencia de la adición de vidrio reciclado sobre la reactividad entre los componentes, se seleccionaron las composiciones que no mostraran sílice libre y fase líquida, durante el proceso de reacción sólido-sólido siendo las siguientes: Na₂O:CaO:2SiO₂, 1.25Na₂O:1.75CaO:

$3\text{SiO}_2, 2\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:4\text{SiO}_2$. Se adicionó 10 y 30 % en peso de vidrio, y se sometieron a un tratamiento térmico para determinar el porcentaje óptimo de vidrio de reciclo. Este estudio se realizó en forma comparativa utilizando reactivos analíticos y materia prima de procedencia industrial.

Se recomienda que el vidrio de reciclo utilizado en el proceso tenga un tamaño de partícula ideal de 0.6 centímetros, debido a que tamaños mayores de 1.8 centímetros no favorecen la interacción entre los componentes químicos de la mezcla e incrementan el tiempo de fusión, además de que promueven defectos en el producto (por ejemplo burbujas) y parte de la materia prima no reacciona, lo que ocasiona la formación de cordones o estrías. Aunque también es importante considerar, que el vidrio de reciclo con tamaños finos menores de 0.15 centímetros tienden a atrapar pequeñas burbujas de aire que producen problemas en la fusión y por lo tanto, es necesario adicionar agentes afinantes; para incrementar el tiempo de residencia en el horno y eliminar las burbujas del fundido [Courtney, 1997]. Tomando en cuenta estas consideraciones y que las reacciones de pre-calcinación se llevan a cabo a temperaturas por debajo del punto de fusión, se procedió a moler el vidrio reciclado a un tamaño de partícula que pasara a través de la malla de $425\ \mu\text{m}$ y se retuviera en la malla de $300\ \mu\text{m}$.

Este tratamiento se realizó sintetizando las mezclas con reactivo analítico y con materia prima de procedencia industrial. Los resultados del análisis semicuantitativo mostraron con el primero, que la proporción de sílice libre disminuye progresivamente con el incremento de la temperatura (Figura 40 a, c

y e) y las fases que se forman son diferentes cuando no se adiciona vidrio de reciclado. En cambio en el segundo caso, la eliminación de sílice libre se presenta a temperaturas más bajas, hasta 650 °C (Figura 40 b, d y f) y las fases que se forman son las mismas con y sin adición de vidrio, debido a que la composición de ambas mezclas es similar.

Del análisis de la variación del porcentaje de sílice libre con la temperatura, se deduce que el avance de las reacciones se ve favorecido al adicionar vidrio reciclado en las composiciones con mayor contenido de alcalinos, esto es para $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ y $1.25\text{Na}_2\text{O}:1.75\text{CaO}:3\text{SiO}_2$. Aunque, variaciones en la proporción de este componente no mostró diferencias significativas si se añadía un 10 o un 30 % en peso. Esto se observa claramente en la Figura 40 donde se muestra el % de sílice libre sin reaccionar a diferentes temperaturas, con 0, 10 y 30 % en peso de vidrio.

Para la composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ (Figura 40 e, f) este comportamiento se invierte, la mayor reactividad se registró sin añadir vidrio reciclado. En este caso, el intervalo de temperatura entre la reacción sólido-sólido y la reacción sólido-líquido (Figura 15) es muy pequeño y considerando que la temperatura de transición vítrea del vidrio reciclado es alrededor de 550 °C, entonces puede favorecer la reacción sólido-líquido, mediante un proceso de nucleación.

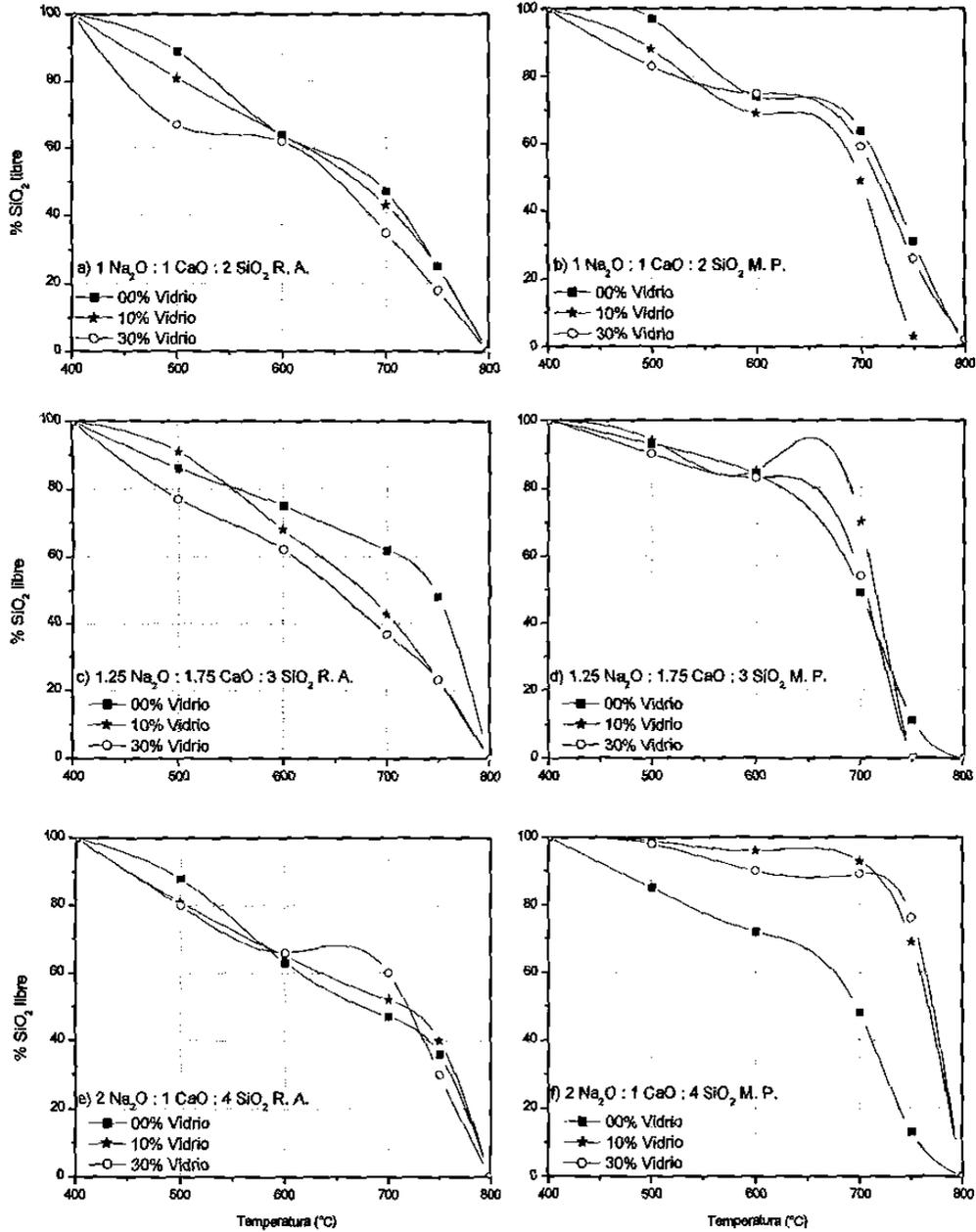


Figura 40 Variación de la sílice libre con la temperatura, en las composiciones 1:1:2, 1.25:1.75:3 y 2:1:4 a partir de reactivos analíticos y materia prima industrial, con 0, 10 y 30 % de vidrio de recicló.

4.4 Comportamiento de la Pre-calcinación de la Materia Prima y su Efecto en la Fusión del Vidrio Sódico-Cálcico

Después de analizar los resultados sobre la reactividad sólido-sólido de las muestras pre-calcinadas en el intervalo de 400–900 °C y el efecto de la compactación, se encontró que las mezclas que mostraron un bajo contenido de sílice libre al final del tratamiento térmico, fueron en orden ascendente: 1:1:2 > 2:1:4 > 1.25:1.75:3. Esta elevada reactividad se debe a que se encuentran en una región de solución sólida y por lo tanto, favorecen los procesos de difusión entre los componentes. Por otro lado, las composiciones que se localizan sobre la línea del 50 % molar de sílice (1:1:2 y 1.25:1.75:3), son las más adecuadas para ser utilizadas en la fabricación del vidrio porque presentan una elevada diferencia entre la temperatura final de reacción sólido-sólido y la de fusión inicial, de 400 °C. Esta diferencia disminuye a 100 °C para la mezcla 2:1:4.

Después de identificar las mezclas que mostraron la mejor reactividad durante la etapa de pre-calcinación, se buscó una composición cuya proporción molar involucre el porcentaje total de alcalinos utilizados para la fabricación del vidrio sódico-cálcico comercial, con el propósito de eliminar el CO₂ y de esta forma asegurar que la mezcla se encuentre libre de carbonatos cuando inicie la etapa de fusión. Por lo tanto, se eligió la composición con 30% de Na₂O, 20 % de CaO y 50 % molar de SiO₂, porque la relación entre los alcalinos 15Na₂O:10CaO corresponde a la formulación utilizada en la fabricación del vidrio comercial (74.1 % SiO₂, 15 % Na₂O y 10 % CaO).

Una vez definida la composición inicial de la mezcla pre-calcinada (3:2:5) se analizó el efecto que tiene el tamaño de partícula sobre la reactividad entre los componentes. Para llevar a cabo este estudio, se utilizó materia prima de origen industrial y se prepararon dos porciones, en la cual una de ellas se sometió a un proceso de molienda. Posteriormente, se quemaron durante 2 horas a 800 °C y se analizaron las fases por DRX cada 30 minutos de reacción. Las condiciones de temperatura y de tiempo de quemado seleccionadas son las que se aplican en el proceso industrial. Para la mezcla sin moler (Figura 41a) los tamaños de partícula se encuentran en un intervalo amplio: para la arena entre 150–300 μm , para la soda de 75–500 μm y la caliza entre 53–850 μm . En cambio, cuando se sometió la mezcla a la molienda se favoreció la homogeneización del material y se obtuvieron tamaños $\leq 45 \mu\text{m}$ (Figura 40b).

La variación en la proporción de los componentes de la mezcla sin moler durante la calcinación, mostró inicialmente que la caliza reacciona totalmente y después de 30 minutos un 30 % de la soda y de la sílice. Después de una hora de quemado, la soda se mantuvo constante mientras que la sílice reaccionó hasta un 70 %. Dos horas más tarde, reaccionó un 48 % de soda y 82 % de la sílice.

Cuando la mezcla se ha molido previamente (Figura 41b) el comportamiento de la caliza es similar al descrito anteriormente, porque se descompone a 780 °C; sin embargo, para los otros componentes después de 1h de quemado la soda ha reaccionado un 10 % y la sílice 60 %; y al final del tratamiento (2 h) se obtiene 32 % para la soda y 82 % para la sílice.

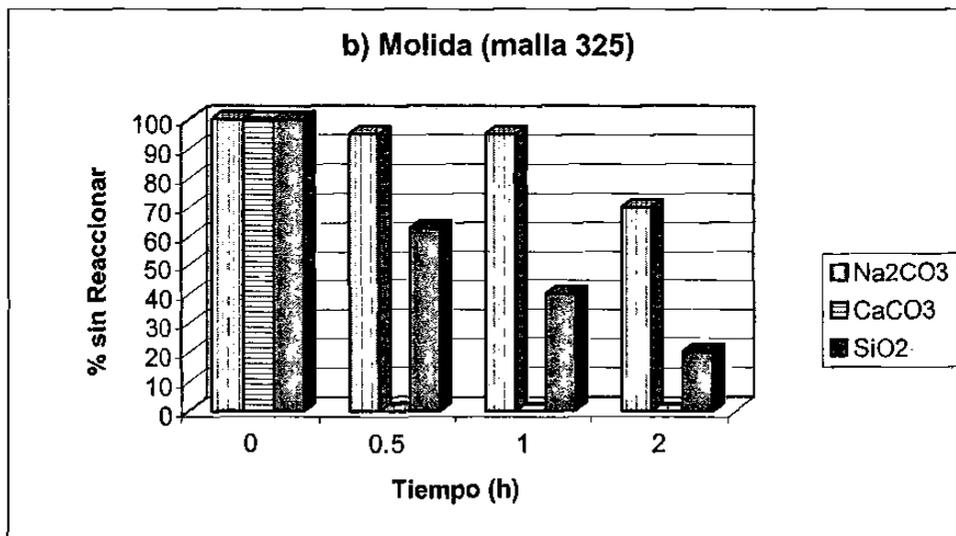
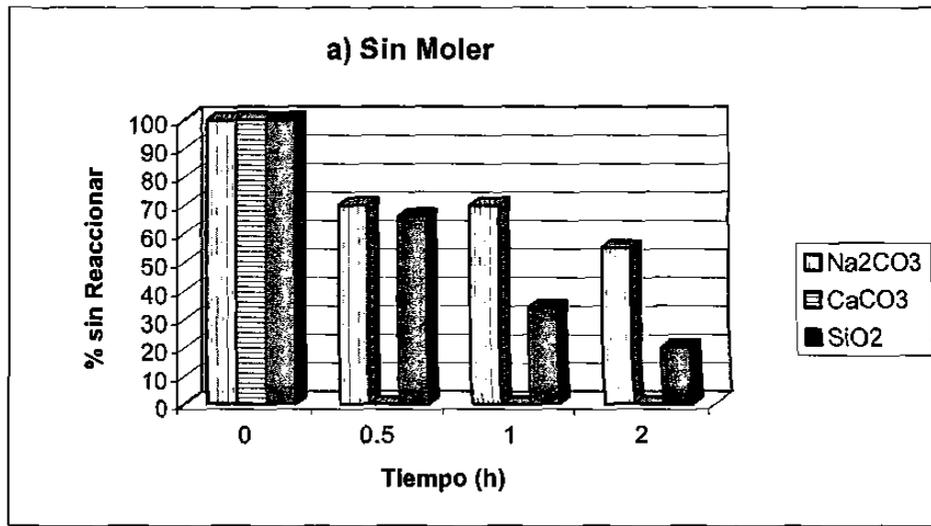


Figura 41 Evolución de la reactividad de la materia prima con el tiempo de quemado a 800 °C de la mezcla 3Na₂O:2CaO:5SiO₂. a) sin moler y b) molida a $\leq 45 \mu\text{m}$.

Por lo tanto, el tamaño de partícula no modificó significativamente el contenido de sílice libre y de caliza libre; sin embargo, cuando la mezcla no se somete a un proceso de molienda la reactividad se favorece, debido al carbonato de sodio. Se ha propuesto que la disminución de la velocidad de

reacción que se observa en la soda cuando el tamaño de las partículas es pequeño, se debe a que ocurre un proceso de pre-sinterizado superficial que dificulta la descarbonatación interna de los granos [Fernández Navarro, 1991].

Después de haber determinado que no es necesario someter la mezcla a una molienda adicional se procedió con la etapa de fusión, siguiendo un perfil de calentamiento similar al que utiliza la industria del vidrio. Se prepararon tres muestras de 70 g y se variaron las condiciones de pre-calcinado. La mezcla A no se sometió a un tratamiento previo y se consideró como estándar, la mezcla B se formó a partir de la mezcla de carbonatos pre-calcinados durante 1 h a 800 °C y la C se sometió a un pre-calcinado en dos etapas a 800 y a 850 °C, durante media hora.

Posteriormente, cada una de las mezclas (A, B y C) se ajustaron a la composición final del vidrio (74.1 SiO₂, 15 Na₂O, 10CaO y 0.9Al₂O₃) y se sometieron a un programa de fusión siguiendo el perfil de calentamiento que se presenta en la Figura 9. Después de obtener el vidrio se efectuaron las pruebas de calidad que normalmente se aplican al producto terminado en la industria. Las características de viscosidad fueron similares a los registrados en los vidrios comerciales sódico-cálcico [Shelby, 1997]; y con relación a la textura, la muestra B mostró la mejor homogeneidad con un tamaño de burbuja entre 2-5mm, que de acuerdo con la ecuación de Stokes favorecerá su eliminación durante el fundido [Shelby, 1997].

El análisis químico que se efectuó en la mezcla B mostró pequeñas diferencias, que se pueden atribuir a la procedencia mineralógica de los

materiales [Shelby, 1997]. Sin embargo, el contenido de óxidos en la mezcla vítrea se encuentran dentro del intervalo de composiciones que muestran otros vidrios sintéticos o comerciales [Sinton y LaCourse 2001].

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, es importante mencionar que se encontró una formulación ideal de una mezcla pre-calcinada, que permite una elevada reactividad total de la sílice libre en fase sólida a una temperatura mucho menor a la de fusión. De tal manera, que al final de la fusión se obtiene un producto de alta calidad cuyas características de viscosidad permitirán fabricar un vidrio sódico-cálcico comercial.

Finalmente, se enlistan las ventajas y desventajas que se obtendrían el utilizar estas nuevas mezclas pre-calcinadas que se encuentran localizadas en la región de soluciones sólidas con 50 % de sílice, en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, para la fabricación de vidrio sódico-cálcico comercial. Sin embargo, para confirmar varios puntos se recomienda realizar una prueba en una planta piloto.

Ventajas

- La mezcla pre-calcinada no está restringida a una composición específica debido a que se encuentra en un intervalo de soluciones sólidas amplio.
- La reacción entre sólido – sólido descarbonata a 650 °C
- Las mezclas pre-reaccionadas están libres de CO_2 , por lo que reducen las emisiones al medio ambiente y evitan la formación de aglomerados previo a la etapa de fusión.

- El utilizar mezclas pre-calcinadas minimizan la pérdida de materia prima en el proceso de descarbonatación, durante el proceso de eliminación del CO₂.
- La obtención de silicatos sin la presencia de la fase líquida aumenta hasta 1150 °C.
- La diferencia entre la temperatura de reacción sólido-sólido y la fusión inicial es de 400 °C, por lo que evita las fusiones parciales en el horno de fusión y no es necesario tener un control estricto de la temperatura.
- La reactividad aumenta al utilizar una mezcla pre-calcinada compactada (*pellets*).
- El tamaño de las burbujas es entre 3-5 mm por lo que podrán ser eliminadas fácilmente durante la etapa de fusión.
- La disolución total de la sílice en el fundido aumenta la vida media del horno, porque la permanencia de la carga dentro del horno será menor, por consiguiente se traduce a un ahorro de energía
- Es posible añadir hasta un 30 % de vidrio de recicló.
- Se obtiene un vidrio estable con características de viscosidad de elevada calidad

Desventajas

- El número de pasos en el proceso de fabricación del vidrio aumentan, para preparar las mezclas pre-calcinadas y compactarlas.

- Habrá un aumento en el costo debido al proceso de compactación de la mezcla pre-calcinada.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Se realizó un estudio sistemático en el diagrama de fases $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, dentro de la región $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9-\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9-\text{SiO}_2$, con el propósito de identificar formulaciones más adecuadas, para favorecer la reacción completa en fase sólida a temperaturas menores de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ y evitar la presencia de la fase líquida, para la fabricación de vidrio sódico-cálcico. Las mezclas se hicieron utilizando reactivo analítico y materia prima de origen industrial. Se analizó el efecto de la reactividad entre los componentes utilizando mezclas compactadas y añadiendo diversas proporciones de material de vidrio reciclado.

- Se localizaron tres composiciones que se encuentran en regiones de soluciones sólidas, que mostraron una reacción total de la SiO_2 a $800\text{ }^\circ\text{C}$: $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ (1:1:2), $1.25\text{Na}_2\text{O}:1.75\text{CaO}:3\text{SiO}_2$ (1.25:1.75:3) y la $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ (2:1:4).
- Las composiciones que contienen 50 % molar de sílice que se encuentran sobre la línea de unión de los metasilicatos de sodio y calcio, pueden ser utilizadas como material pre-calcinado para la fabricación de vidrio sódico-cálcico, debido a que mostraron una elevada reactividad a

temperaturas menores de 1000 °C y la fase vítrea se forma a partir de 1150 °C.

- Las muestras compactadas favorecen la reactividad de las mezclas sólido-sólido, disminuyen la temperatura máxima de reacción hasta 650°C y promueven la formación del carbonato doble de sodio y calcio ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$), posteriormente, el carbonato reacciona con la sílice para producir la solución sólida, que es isoestructural a $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$.
- La adición de vidrio de reciclado (hasta un 30 %) incrementó la reactividad en las mezclas que contienen 50 % molar de sílice.
- Se determinó que no es necesario someter la materia prima a una molienda adicional, sino que se puede utilizar con el tamaño de partícula heterogéneo que utiliza actualmente la industria del vidrio.
- Se sintetizó un vidrio utilizando materia prima industrial, a partir de una mezcla pre-calcinada a 800 °C durante una hora, con una proporción de 30 % de sosa, 20 % de cal y 50 % de sílice. Se ajustó la composición final de la mezcla a: 74.1 SiO_2 , 15 Na_2O , 10 CaO y 0.9 Al_2O_3 , y se fundió a 1500 °C siguiendo el perfil de calentamiento industrial. Se obtuvo un vidrio con excelentes propiedades de viscosidad y características visuales, una buena homogeneización y transparencia, con un tamaño de burbujas adecuado lo cual permitirá su remoción durante la etapa de fusión y disminuirá el tiempo total de estancia en el horno.

BIBLIOGRAFÍA

- Bayley, R. A., Clark, H. M., Ferris, J. P., Krause, S., Strong, R.L. Chemistry of Environment. 2a Edición, Academic Press Science USA; 835p. (2002).
- Bergeron, G.C., Risbud, H.S. y Bereron, C.G. Introduction to Phase Equilibria in Ceramics, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 158p. (1997).
- Buhler, P. Thermodynamics of reactions between oxide glass melts and gases. *Glass Phys. Chem.* 25, 486–490 (1999).
- Caussin, P., Nusinovici, J., Beard, D. W. Specific data handling techniques and new enhancements in a search/match program. (Editado por Barrett, C. S., Gilfrich, J. V., Jenkins, R., Huang, T. C., Predecki, P. K.) *Plenum Publishing Corporation.* 32, 531–538 (1989).
- Caussin, P., Nusinovici, J., Beard, D.W. Using digitized X-ray powder diffraction scans as input for a new PC-AT search/math program. Advances in x-ray analysis. (Editado por Barrett, Charles. S., Gilfrich, J. V., Jenkins, R., Russ, J. C., Richardson, J. W. Jr., Predecki, P. K.) *Plenum Publishing Corporation, New York.* V. 31, 423–430 (1988).
- Chaudhary, P., Giessen, B. C., Turnbull, D. Metallic glasses. *Sci Amer.* 242, 84–96 (1980).
- Cornet, J. Les applications optiques des verres semi-conducteurs. *Rev. Phys. Appl.* 10, 409–416 (1975).

Demarest, Jr. H. M. Method of making glass with preliminary reaction of batch materials. US Patent. 4,920,080 (1990).

Dickinson, C. F. Producing molten glass and batch components therefore. US Patent. 5,004,706 (1991).

Dietzel, A. Glasstruktur und Glaseigenschaften. *Glastechn. Ber.* 22, 35–36 (1948–1949).

Fairchild, G. H., Hockman, J. A. Method of producing synthetic silicates and use thereof in glass production. US Patent. 6,287,997 (2001).

Fenner, C. N. Die Stabilitätsbeziehungen der Kieselsäureminerale. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 85, 193–197 (1914).

Fernández Navarro, J. M. El Vidrio. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Fundación Centro Nacional del Vidrio. 2ª edición. Madrid, España; 666 p. (1991).

Gibson, G., Ward, R. Reactions in solid state: III. Reaction between sodium carbonate and quartz. *J. Amer. Ceram. Soc.* 26, 239–246 (1943).

Gu, X. M., Liu, W., Liang, K. M. The effect of electric field on phase separation in glasses: a model and experimental testing. *Mater. Sci. Eng.* 278, 22–26 (2000).

Hakim, R. M., Uhlmann, D. R. Electrical conductivity of alkali silicate glasses. *Phys. Chem. Glasses* 12, 132–138 (1971).

- Hapanowicz, R. P., Condrate, R. A. Raman spectral investigation of sulfate inclusions in sodium calcium silicate glasses. *J. of Solid State Chem.* 123, 183–185 (1996).
- Hummel, F.A., Introduction to Phase Equilibria in Ceramic Systems. Marcel Dekker, New York. 388p. (1984).
- ICDD-PDF, International Center for Diffraction Data. Powder Diffraction File, Pennsylvania, USA (2000).
- Kitayama, M., Kita, T. Ultraviolet-absorbing, colorless and transparent soda-lime silicate glass for bottles. JP Patent CODEN: PIXXD2 WO 0012441 A1 20000309.
- Kiyohashi, H., Hayakawa, N., Aratani, S., Masuda, H. Thermal conductivity measurements of float glass at high temperatures by needle probe method. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 108, 381–386 (2000).
- Kracek, F.C. System sodium oxide–silica. *J. Phys. Chem.* 34, 1581–1598 (1930).
- Kracek, F. C. Phase equilibrium relations in the system $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--Li}_2\text{SiO}_3\text{--SiO}_2$. *J. Amer. Chem. Soc.* 61, 2863–2877 (1939).
- Kreidl, N. J. Recent studies on the fluorescence of glass. *J. Opt. Soc. Amer.* 35, 249–257 (1945).
- Kröger, C., Ziegler, G. Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen. II. Die Umsetzung von Natriumdisilikat mit Soda und Curas mit Kalkstein. *Glastechn. Ber.* 26, 346–353 (1953).

- Kröger, C., Ziegler, G. III. Reaktionsgeschwindigkeiten in quaternären system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$. *Glastechn. Ber.* 27, 199 (1954).
- Laudisio, G., Branda, F. Sol-gel síntesis and crystallisation of $3\text{CaO}.2\text{SiO}_2$ glassy powders. *Thermochimica acta.* 370, 119–124 (2000).
- Levin, E. M., Robbins, C. R., McMurdie, H. F. Phase Diagrams for Ceramist. *Suppl Amer. Ceram. Soc. EUA*; 602p. (1964).
- Levin, E. M., Robbins, C. R., McMurdie, H. F. Phase Diagrams for Ceramist. *Suppl Amer. Ceram. Soc. EUA*; 602p. (1986).
- Liebau, F. Structural Chemistry of Silicates. Springer-Verlag, Berlin. 347p. (1985).
- Machishita, H., Nakaya, K. UV-absorption soda-lime silicate glass having high visible light transmittance. JP Patent. CODEN: JKXXAF JP 2000 103640 A2 20000411
- Mastelaro, V.R., Zanutto, E. D., Lequeux, N., Cortes, R. Relationship between short-range order and ease of nucleation in $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, CaSiO_3 and PbSiO_3 glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 262, 191–199 (2000).
- Moir, G. K., Glasser, F. P. Phase equilibria in the system $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{CaSiO}_3$. *Phys. Chem. Glass.* 15, 6–11 (1974).
- Moir, G. K., Glasser, F. P. Phase equilibria in the glass-forming region of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *Phys. Chem. Glass.* 17, 45–53 (1976).
- Morey, G. W., Bowen, N. L. The ternary system sodium metasilicate – calcium metasilicate – silica *J. Soc. Glass Technol.* 9, 226–262 (1925).

- Nemec, L. Engineering and chemistry of the glass–melting process. *Pure Appl. Chem.* 74, 2119–2129 (2002).
- Norma. ASTM C 336 – 71 Standard test method for annealing point and strain point of glass by fiber elongation (reapproved 1991).
- Norma. ASTM C 338 – 73 Standard test method for softening point of glass (reapproved 1988).
- Norma. ASTM C 729 – 75 Standard test method for density of glass by the sink–float comparator (reapproved 1990).
- Norma. ASTM C 162 – 80 Definition of terms relating to glass products, (1980).
- Norma. BS 2975–1958 Sand for making colourless glasses (1958).
- Norma. BS 3108–1980 Specification for limestone for making colourless glasses (1980).
- Norma NIST 710 Certificate of viscosity values, standard sample. (1962).
- Norma. UNE 43701–74 Ensayos de vidrio. Determinación de la temperatura de reblandecimiento (punto de Littleton) (1974).
- Pannhorst, W. Interplay between glass industry and science: notes from an industry scientist. *J Solid State Ionics.* 105, 271–275 (1998).
- Pauling, L. The Nature of the Chemical Bond. 3^a Ed. Cornell University Press, New York, 640p. (1960).

- Phillips, B., Muan, A. Phase equilibria in the system CaO-iron oxide-SiO₂ in air. *J. Amer. Ceram. Soc.* 42, 413–423 (1959).
- Pita Szczesniowski, A., Bolio Arceo, H. Método para preparar cargas pre-reaccionadas de materias primas para la producción de formulas de vidrio. Patente PCT. WO 00/66505 (2000).
- Randall, Y. T., Rooksby, H. P., Copper, B. S. X-ray diffraction and the structure of vitreous solids. *I. Zeits. F. Kristall.* 75, 196–214 (1930).
- Rindone, G. E. Luminescence in the Glassy State. Luminescence of Inorganic Solids. Academic Press, Goldberg, 256p. (1966).
- Ropp, R.C., Solid State Chemistry. Elsevier. Amsterdam, 447p. (2003).
- Roth, R. S., Negas, T., Cook, L. P. Phase Diagrams for Ceramists. Vol. IV, Compiled at the National Bureau of Standards. The American Ceramic Society, Ohio, USA; 330 p. (1981).
- Salmang, H. Fundamentos Físico-Químicos de la Fabricación del Vidrio (versión española de V. A. Ferrandis y M. C. Sánchez Conde). Aguilar, Madrid, 442 p. (1962).
- Saravanapavan, P., Hench, L. L. Mesoporous calcium silicate glasses. I. Synthesis. *J. Non-Cryst. Sol.* 318, 1–13 (2003).
- Schaeffer, H. A. Scientific and technological challenges of industrial glass melting. *J. Solid State Ionics.* 105, 265–270 (1998).
- Shahid, K. A., Glasser, F. P. The Na₂O:CaO:5SiO₂ phase in the system NaO:CaO:SiO₂. *J. Amer. Ceram. Soc.* 53, 423–430 (1970).

- Shahid, K. A., Glasser, F. P. Phase equilibria in the glasses forming region of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$. *Phys. Chem. Glasses* 12, 50–57 (1971).
- Shelby, J. E. Introduction to Glass Science and Technology. The Royal Society of Chemistry. Cambridge, 244p. (1997).
- Sinton, C. W., LaCourse W. C. Experimental survey of the chemical durability of commercial soda–lime–silicate glasses. *Materials Research Bulletin*. 36, 2471–2479 (2001).
- Steinert, H. Obsidian-ein "Welthandelsobjekt" der Jungendzeit. *Glastechn. Ber.* 42, 13–18 (1969).
- Stepanov, A. L., Hole, D. E., Townsend, P. D. Formation of silver nanoparticles in soda lime silicate glass by ion implantation near room temperature. *J. Non Cryst. Solids*. 260, 65–74 (1999).
- Stepanov, A. L., Hole, D. E., Townsend, P. D. Optical reflectance of insulators containing implanted metal nanoparticles. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 161–163 (2000).
- Sun, K. H. Glassforming substances. *Glass Ind.* 27, 552–554 (1946).
- Tooley, F. V., Knigh, M. A., Lyle, A.K., Swicker V. C. The Handbook of Glass Manufacture. Glass Industry, New York, USA; Volumen 1, 580p. (1985).
- Uchino, T., Nakagushi, K., Kondo, T. Prediction of optical properties of comercial soda-lime-silicate glasses containing iron. *J. Non-Cryst. Solids*. 261, 72–78 (2000).

- Urabe, Yuichi, Kobayashi, Masanobu. Method of preparing a briquette batch. US Patent. 5,100,840 (1992).
- Van der Put, P. J. *The Inorganic Chemistry of Materials*. Plenum Press. New York, USA; 391p (1998)
- Warren, B. E. X-ray determination of the structure of glass. *J. Amer. Ceram Soc.* 17, 249–254 (1934)
- Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford University Press. London, UK; 1055p (1961)
- West, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*. John Wiley and Sons, London, 742p. (1985).
- Weyl, W. A. *Coloured glasses*. Edit. Soc. Glass Technology, London, 557p. (1967)
- Wilburn, F. W., Thomasson, C. V. The application of differential thermal analysis and thermogravimetric analysis to the study of reactions between glassmaking materials. Part I. The sodium carbonate – silica system. *J. Soc. Glass Technol.* 42, 158-175 (1958).
- Williams, S. Ellis, *Glass*, Avon Book, Inc. New York, 306p. (1998).
- Williamson, J., Glasser, F. P. Phase relations in the system $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. *Sci.* 148, 1589-1591 (1965).
- Zachariasen, W. H. The atomic arrangement in glass. *J. Amer. Chem. Soc.* 54, 3841–3851 (1932).

APÉNDICES

APÉNDICE A

EL VIDRIO A TRAVÉS DEL TIEMPO

APÉNDICE A

EL VIDRIO A TRAVÉS DEL TIEMPO

- 900 a.C.** Siria y Grecia inician la producción de recipientes de vidrio.
- 650 a.C.** Se desarrolla el primer Manual de manufactura de vidrio.
- 25 a.C.** 400 d.C. El imperio romano desarrolla una tecnología de manufactura de vidrio, en la región del Mediterráneo.
- 1000 d.C.** Venecia domina la producción de vidrio y se establece en la isla de Murano, el mejor centro de producción.
- 1590** El vidrio es utilizado en los sistemas ópticos del telescopio y del microscopio.
- 1600** Francia establece su dominio en la producción de vidrio flotado utilizándolo en el palacio de Versalles, símbolo de arte y tecnología.
- 1765** Se inicia la producción del vidrio cristal.
- 1863** Con el desarrollo de producción del CaCO_3 por el método Solvay, disminuyen los costos de la manufactura del vidrio.
- 1875** En Alemania inicia un Centro de Ciencia e Ingeniería del Vidrio, en la Universidad de Jena.
- 1900** Se inicia el proceso de mecanización de la producción de vidrio.
- 1915** Inglaterra, en la Universidad de Sheffield, establece un centro de tecnología de vidrio.
- 1932** William Zachariasen publica su hipótesis acerca de la estructura y las reglas en la formación del vidrio.
- 1950- 1960** Ford Motor Co. establece el mejor centro de investigación de vidrio.

1959 Los hermanos Pilkington patentan el proceso de manufactura de vidrio flotado, en Inglaterra.

1970 Corning produce la primera fibra óptica de sílice, por el método de deposición química de vapor.

1970-1980 Se promueve en varias universidades de los Estados Unidos, la investigación y el estudio del vidrio.

1984 Marcel y Michel Poulain y Jackes Lucas en Francia, descubren el primer vidrio a base de fluoruro.

APÉNDICE B

DEFINICIONES DEL VIDRIO

APÉNDICE B

DEFINICIONES DEL VIDRIO

- *American Society for Testing Material (A.S.T.M., 1981)* vidrio es un producto inorgánico fundido que se ha enfriado hasta un estado rígido sin experimentar cristalización.
- Dietzel (1948) Propone el uso del término vitroide como un concepto más amplio que el de vidrio, definiéndolo así: vitroide es una sustancia compacta, físicamente uniforme que se encuentra en un estado amorfo (no cristalino y estructuralmente desordenado), que a temperatura baja se hace rígida y frágil y a temperatura elevada reblandece.
- Morey (1945) Vidrio es una sustancia inorgánica en una condición análoga a la de su estado líquido y continúa con éste, que, como consecuencia de un cambio reversible en su viscosidad durante el enfriamiento, ha alcanzado un grado de viscosidad tan elevado como para poder considerarse rígida a efectos prácticos.
- Tammann (1933) El vidrio es un líquido sub-enfriado.

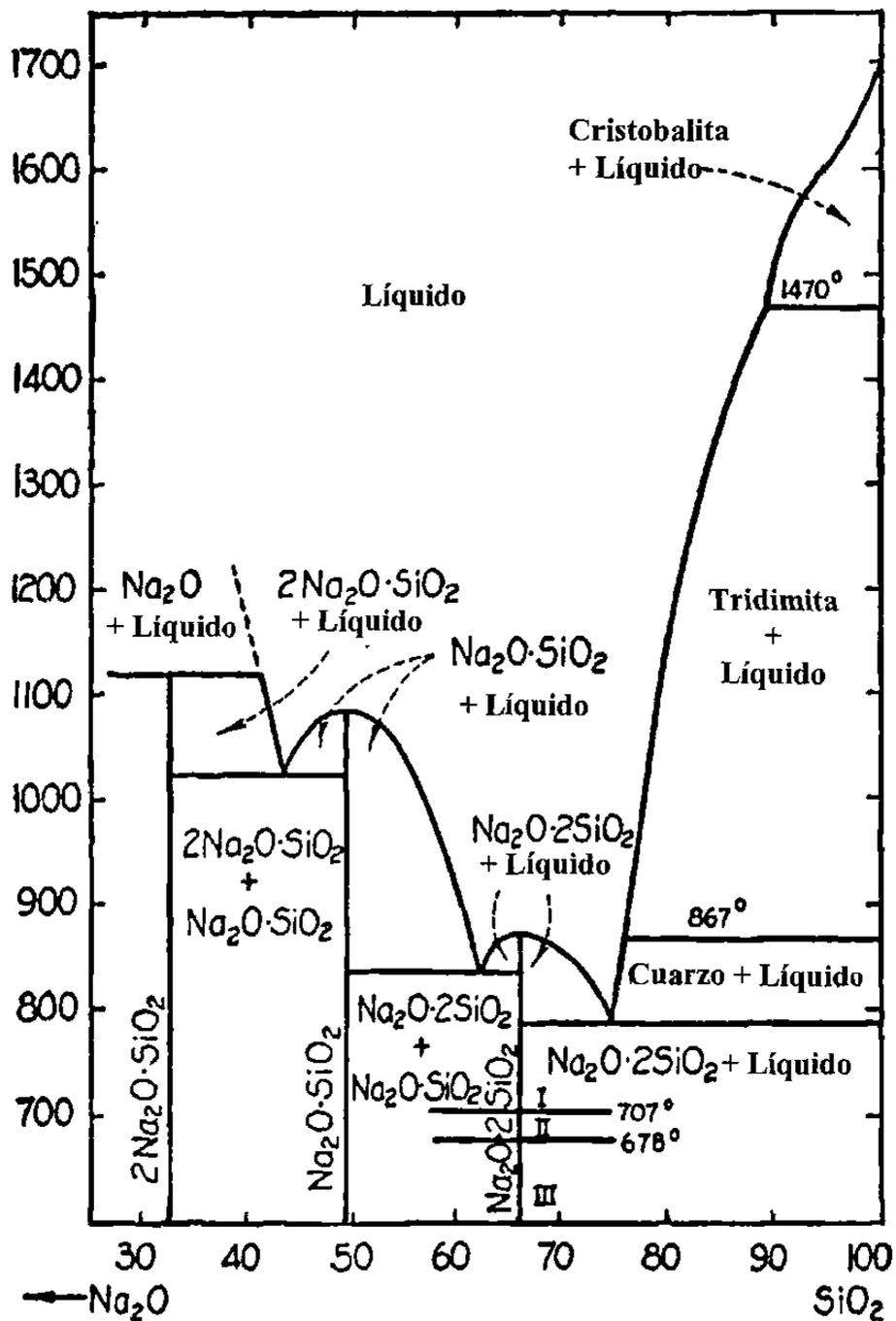
APÉNDICE C

DIAGRAMA DE FASES $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

APÉNDICE C

DIAGRAMA DE FASES $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

[Kracek F.C., J. Phys. Chem., 34, 1588 (1930); J. Am. Chem. Soc., 61, 2869 (1939)]

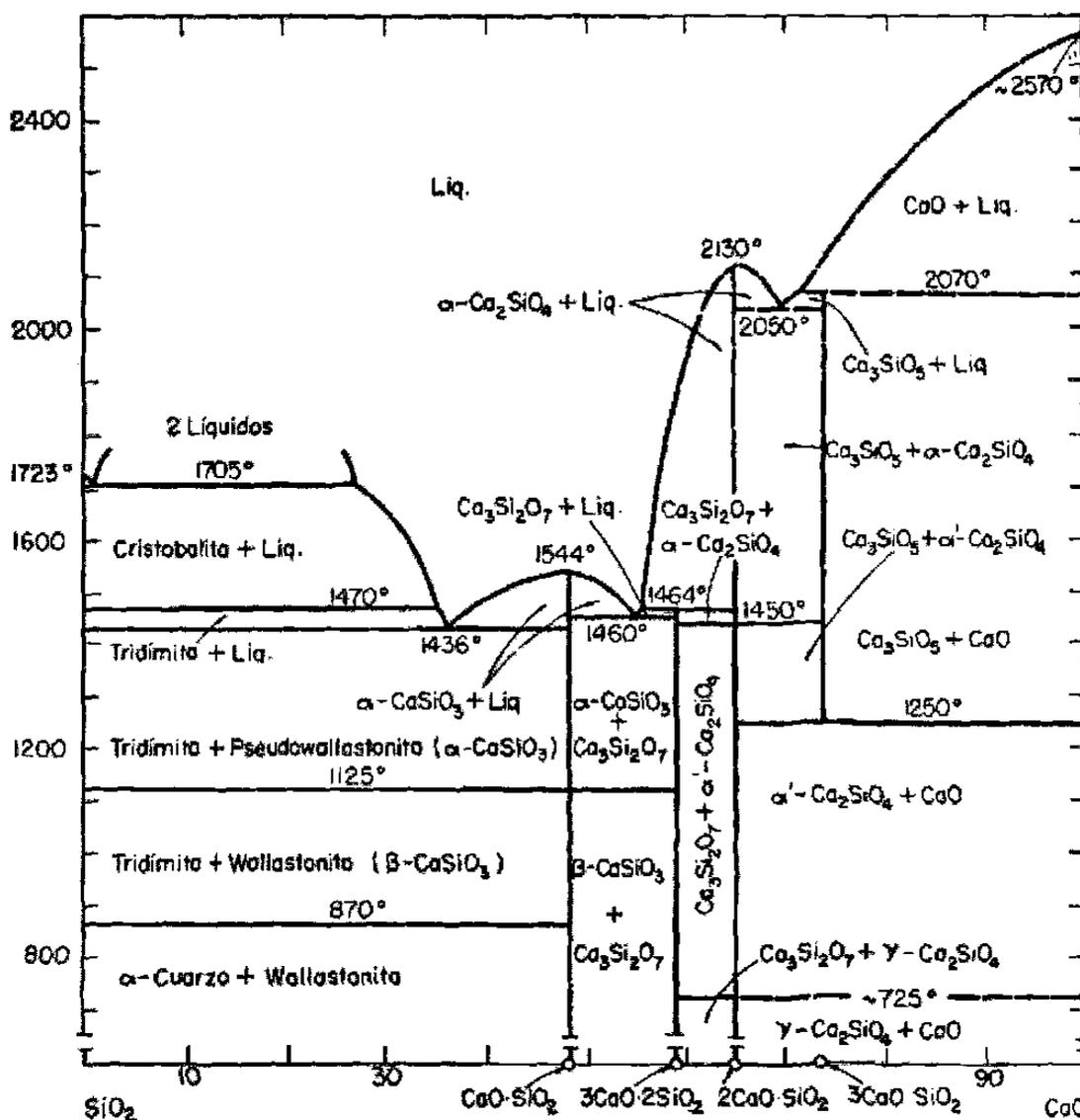


APÉNDICE D

DIAGRAMA DE FASES CaO-SiO₂

APÉNDICE D

DIAGRAMA DE FASES CaO-SiO₂
 [Phillips, B. y Muan, A. J. Am. Ceram. Soc., 42, 9 414 (1959)]

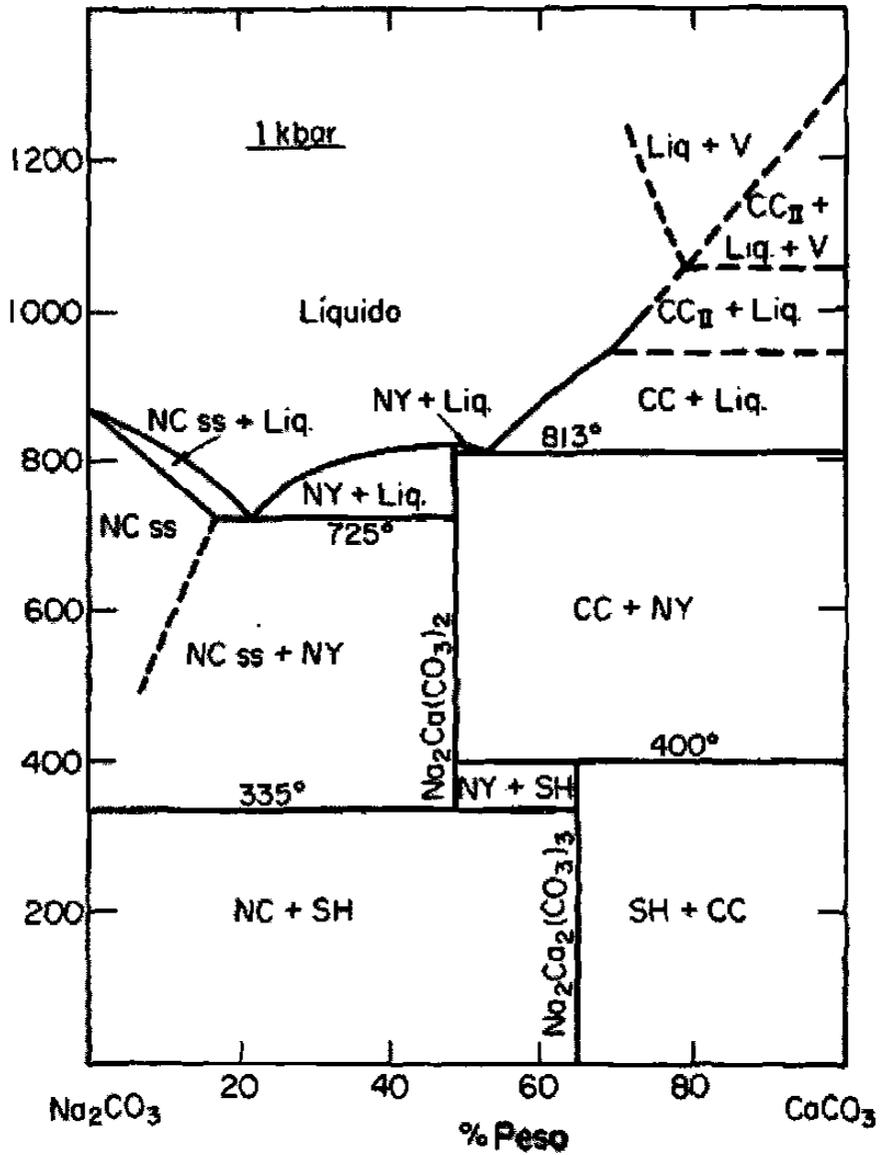


APÉNDICE E

DIAGRAMA DE FASES $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$

APÉNDICE E

DIAGRAMA DE FASES $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$
 [Cooper, A.F., Gitting, J. y Tuttle, O. F. Am. J. Sci. 275 5, 534 (1975)]



APÉNDICE F

ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DE FORMACIÓN DE FASES CON LA TEMPERATURA EN LAS MEZCLAS DE REACTIVO ANALÍTICO PURO, COMO POLVO Y COMPACTADAS EN FORMA DE PASTILLA.

APÉNDICE F

ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DE FORMACIÓN DE FASES CON LA TEMPERATURA EN LAS MEZCLAS DE REACTIVO ANALÍTICO PURO, COMO POLVO Y COMPACTADAS EN FORMA DE PASTILLA.

1Na₂O:2CaO:3SiO₂

Polvo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	56.8	--	--	--
450	44.0	--	--	--
500	65.4	1.1	--	--
550	55.3	3.8	--	--
600	50.9	8.3	--	--
650	48.1	7.9	5.8	--
700	41.5	8.0	16.7	--
750	23.7	8.7	26.0	13.4
800	9.6	3.8	10.4	27.7
850	--	--	5.6	27.6
900	--	--	1.1	30.3
950	--	--	0.4	35.0
1000	--	--	--	22.1

Pastilla

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₃ Si ₂ O ₈
400	46.8	--	--	--	--	--
450	47.1	--	0.9	--	--	--
500	73.7	--	1.7	--	--	--
550	64.0	5.5	3.1	--	--	--
600	58.3	9.2	2.0	--	--	--
650	41.5	6.3	1.1	--	--	--
700	34.4	7.1	--	--	3.2	--
750	26.6	3.5	--	0.3	5.0	14.4
800	--	--	--	21.9	--	29.0
850	--	--	--	36.8	--	16.9
900	--	--	--	43.0	--	3.4
950	--	--	--	43.1	--	--
1000	--	--	--	24.1	--	--

(Continúa)

1.25Na₂O:1.75CaO:3SiO₂

Polvo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇
400	48.3	--	--	--	--	--
450	43.5	--	--	--	--	--
500	40.5	--	--	--	--	--
550	61.7	4.8	--	--	--	--
600	60.5	10.1	--	--	--	--
650	52.4	8.6	1.4	7.6	--	0.8
700	42.4	10.5	1.4	9.5	--	0.7
750	29.2	9.1	4.2	5.7	--	1.9
800	--	9.5	--	7.3	32.6	--
850	--	--	--	1.8	41.4	--
900	--	--	--	--	42.1	--
950	--	--	--	--	45.0	--
1000	--	--	--	--	27.4	--

Pastilla

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇
400	49.9	--	--	--	--
450	47.3	--	0.7	--	--
500	73.2	2.6	2.0	--	--
550	63.3	7.1	3.0	--	--
600	55.3	9.9	3.3	--	--
650	43.6	7.9	--	--	3.4
700	31.0	4.2	--	--	3.4
750	24.3	3.2	--	--	7.9
800	--	3.9	--	32.8	3.1
850	--	--	--	46.4	1.7
900	--	--	--	49.3	--
950	--	--	--	48.0	--
1000	--	--	--	30.0	--

(Continúa)

1Na₂O:1CaO:2SiO₂

Polvo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₄ CaSi ₃ O ₉
400	97.3	--	--	--	--	--	--
450	52.5	--	--	--	--	--	--
500	45.3	2.1	--	--	--	--	--
550	56.1	5.7	--	--	--	--	--
600	61.2	9.8	--	--	--	--	--
650	51.3	7.2	1.9	9.7	--	--	--
700	41.8	9.4	3.7	5.6	--	--	--
750	26.4	7.0	6.0	8.0	1.1	1.7	5.0
800	--	6.4	3.1	--	32.2	--	2.1
850	--	--	1.0	--	57.7	--	8.2
900	--	--	--	--	53.4	--	3.4
950	--	--	--	--	52.2	--	1.1
1000	--	--	--	--	50.1	--	--

Pastilla

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₄ CaSi ₃ O ₉
400	89.3	--	--	--	--	--	--
450	52.5	--	2.9	--	--	--	--
500	79.0	--	3.1	--	--	--	--
550	66.6	7.3	5.0	--	--	--	--
600	57.3	10.4	4.2	--	--	--	--
650	46.0	9.9	--	--	--	2.6	--
700	42.1	7.3	--	0.7	--	4.7	--
750	21.8	3.3	--	3.1	--	8.5	--
800	--	9.7	--	--	--	4.7	--
850	--	2.5	--	--	49.7	0.8	0.7
900	--	--	--	--	55.4	--	3.6
950	--	--	--	--	51.3	--	2.3
1000	--	--	--	--	32.0	--	0.9

(Continúa)

1Na₂O:2CaO:4SiO₂

T°C	Polvo				
	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆
400	105.7	--	--	--	--
450	93.0	--	--	--	--
500	77.0	1.5	--	--	--
550	85.8	3.7	--	--	--
600	74.7	4.4	--	--	--
650	68.9	9.0	--	--	--
700	55.7	10.9	13.2	3.1	--
750	36.1	4.0	3.5	6.2	1.5
800	--	--	2.0	6.1	3.5
850	--	--	--	12.7	4.0
900	--	--	--	14.1	5.0
950	--	--	--	11.3	6.1
1000	--	--	--	10.5	4.2

T°C	Pastilla					
	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆
400	97.5	--	--	--	--	--
450	95.5	--	--	--	--	--
500	86.8	--	1.2	--	--	--
550	82.3	--	2.0	--	--	--
600	76.6	9.1	1.2	--	--	--
650	63.9	10.0	1.1	--	--	--
700	59.4	9.8	--	10.8	--	--
750	32.9	1.8	--	2.5	15.3	0.7
800	13.4	0.7	--	2.2	15.5	6.6
850	--	--	--	--	8.6	4.3
900	--	--	--	--	11.7	4.0
950	--	--	--	--	13.4	4.9
1000	--	--	--	--	13.0	4.6

(Continúa)

1.5Na₂O:1.5CaO:4SiO₂

T°C	Polvo				
	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	123.4	--	--	--	--
450	108.0	--	--	--	--
500	98.3	2.2	--	--	--
550	92.8	5.8	--	--	--
600	84.4	9.9	--	--	--
650	64.5	12.4	--	--	--
700	53.3	15.4	3.1	10.5	--
750	28.5	17.3	2.3	4.0	7.5
800	--	5.4	--	1.8	11.5
850	--	--	--	1.2	14.9
900	--	--	--	--	22.2
950	--	--	--	--	19.2
1000	--	--	--	--	--

T°C	Pastilla			
	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	111.9	--	--	--
450	108.8	--	--	--
500	98.5	2.2	1.8	--
550	88.0	6.4	2.0	--
600	81.0	10.6	1.5	--
650	61.4	11.1	1.3	--
700	61.2	8.6	--	3.7
750	24.5	6.6	--	18.2
800	--	5.0	--	33.1
850	--	--	--	22.0
900	--	--	--	19.8
950	--	--	--	19.6
1000	--	--	--	16.8

(Continúa)

2Na₂O:1CaO:4SiO₂

Polvo					
T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	125.9	--	--	--	--
450	118.9	0.4	--	--	--
500	104.3	5.3	--	--	--
550	99.3	9.2	--	--	--
600	93.6	11.4	1.4	--	--
650	78.0	12.9	2.9	--	--
700	53.2	12.9	7.2	30.8	--
750	29.6	23.6	6.4	12.6	--
800	--	14.6	1.1	6.7	7.3
850	--	1.0	--	--	15.9
900	--	--	--	--	20.2
950	--	--	--	--	--
1000	--	--	--	--	--

Pastilla					
T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	129.0	--	--	--	--
450	124.3	--	--	--	--
500	114.5	--	2.3	--	--
550	92.6	7.5	2.3	--	--
600	81.3	14.3	2.4	1.8	--
650	77.6	15.3	2.0	3.8	--
700	61.2	15.9	--	5.6	--
750	46.5	5.3	--	7.9	0.9
800	--	22.2	--	3.7	20.4
850	--	9.2	--	--	28.1
900	--	--	--	--	20.3
950	--	--	--	--	19.9
1000	--	--	--	--	--

(Continúa)

1Na₂O:2CaO:6SiO₂

T°C	Polvo				
	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆
400	137.7	--	--	--	--
450	130.1	--	--	--	--
500	127.9	--	--	--	--
550	65.3	1.2	--	--	--
600	112.7	2.7	--	--	--
650	96.9	3.6	--	--	--
700	80.2	3.4	10.0	--	--
750	50.0	--	14.8	3.4	2.0
800	21.7	--	5.1	1.4	2.4
850	15.7	--	4.6	0.3	2.8
900	6.0	--	1.1	--	4.5
950	0.4	--	--	--	5.4
1000	--	--	--	--	4.5

T°C	Pastilla				
	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆
400	132.2	--	--	--	--
450	132.5	--	--	--	--
500	117.3	--	--	--	--
550	63.7	1.1	--	--	--
600	103.3	4.1	--	--	--
650	86.7	2.9	--	--	--
700	78.7	1.5	4.6	6.4	--
750	46.5	--	5.7	--	1.1
800	21.8	--	3.2	1.4	2.9
850	16.3	--	1.6	--	3.1
900	10.9	--	--	2.1	3.4
950	4.8	--	--	--	4.8
1000	--	--	--	--	3.0

(Continúa)

1Na₂O:1CaO:4SiO₂

Polvo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆
400	152.4	--	--	--	--	--
450	146.5	--	--	--	--	--
500	127.0	--	--	--	--	--
550	120.6	3.7	--	--	--	--
600	116.4	4.8	--	--	--	--
650	93.3	5.9	--	--	--	--
700	78.7	8.0	1.6	8.0	--	--
750	21.9	0.9	--	5.1	--	2.0
800	12.3	--	--	2.7	--	4.7
850	0.5	--	--	0.7	1.5	4.0
900	--	--	--	--	0.4	3.3
950	--	--	--	--	--	5.0
1000	--	--	--	--	--	2.6

Pastilla

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆
400	151.0	--	--	--	--
450	137.0	--	--	--	--
500	137.0	--	--	--	--
550	73.0	2.0	--	--	--
600	115.0	6.5	--	--	--
650	99.6	6.2	--	--	--
700	86.4	8.1	8.9	--	--
750	22.4	0.5	5.4	2.6	1.9
800	7.0	--	0.5	2.0	3.5
850	--	--	--	1.7	5.3
900	--	--	--	1.1	4.2
950	--	--	--	1.0	3.4
1000	--	--	--	1.0	4.1

(Continúa)

2Na₂O:1CaO:6SiO₂

Polvo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆
400	167.4	--	--	--	--	--
450	160.8	--	--	--	--	--
500	144.0	1.1	--	--	--	--
550	140.9	3.6	--	--	--	--
600	118.7	6.1	--	--	--	--
650	105.8	7.4	2.3	--	--	--
700	91.7	9.7	3.8	8.7	--	--
750	22.4	6.1	1.5	2.8	0.8	0.2
800	--	1.1	0.2	0.7	1.1	0.5
850	--	--	--	--	4.3	0.7
900	--	--	--	--	3.8	--
950	--	--	--	--	--	--
1000	--	--	--	--	--	--

Pastilla

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆
400	166.1	--	--	--	--	--
450	155.2	--	--	--	--	--
500	143.2	--	--	--	--	--
550	76.5	2.7	--	--	--	--
600	125.8	7.7	0.2	--	--	--
650	106.3	7.4	1.7	--	--	--
700	83.8	9.9	4.2	3.6	--	--
750	16.6	5.5	--	3.1	1.2	--
800	--	--	--	0.3	3.9	0.7
850	--	--	--	--	3.2	0.7
900	--	--	--	--	3.5	--
950	--	--	--	--	--	--
1000	--	--	--	--	--	--

APÉNDICE G

ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO EFECTUADO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DURANTE EL TRATAMIENTO TÉRMICO. LAS MEZCLAS SE HICIERON CON REACTIVO ANALÍTICO Y RECICLO (10 Y 30%), EN FORMA DE POLVO Y DE PASTILLA.

APÉNDICE G

ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO EFECTUADO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DURANTE EL TRATAMIENTO TÉRMICO. LAS MEZCLAS SE HICIERON CON REACTIVO ANALÍTICO Y RECICLO (10 Y 30%), EN FORMA DE POLVO Y DE PASTILLA.

I) Composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ con adición de 10 % de reciclo

T°C	Polvo			
	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	187.4	--	--	--
500	158.2	6.2	--	--
600	140.2	13.6	--	--
700	93.9	18.4	6.4	--
750	75.3	17.7	9.3	--
800	--	45.3	--	54.6
850	--	--	--	28.5
900	--	--	--	27.5

T°C	Pastilla				
	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂
400	177.1	--	--	--	--
500	144.6	5.1	--	--	3.0
600	115.1	25.3	--	--	2.0
700	91.5	20.5	4.3	--	--
750	72.2	19.0	8.3	2.5	--
800	--	31.3	--	41.9	--
850	--	--	--	32.1	--
900	--	--	--	28.8	--

(Continúa)

2Na₂O:1CaO:4SiO₂ con adición de 30% reciclo

Polvo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	135.6	--	--
500	109.5	2.3	--
600	90.3	14.7	--
700	67.4	20.6	--
750	42.8	23.6	11.9
800	--	21.4	32.0
850	--	--	21.1
900	--	--	20.0

Pastilla

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	141.4	--	--	--
500	113.7	2.6	1.3	--
600	92.9	13.7	1.1	--
700	83.7	23.3	--	--
750	42.3	18.9	--	15.8
800	--	14.9	--	48.6
850	--	--	--	26.1
900	--	--	--	21.8

(continúa)

II) Composición 1.25Na₂O:1.75CaO:3SiO₂ (pastilla)

10 % reciclo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆
400	128.5	--	--	--	--	--	--
500	115.5	--	3.6	--	--	--	--
600	86.7	12.4	3.7	--	--	--	--
650	78.8	12.4	4.1	6.7	--	1.0	--
700	55.0	11.5	--	3.9	--	8.1	--
750	28.6	3.2	--	2.7	23.4	5.0	--
800	--	--	--	1.1	44.3	--	1.4
850	--	--	--	--	53.4	--	1.2
900	--	--	--	--	53.1	--	2.0
950	--	--	--	--	31.6	--	2.1

30 % reciclo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆
400	120.1	--	--	--	--	--	--
500	92.8	--	3.6	--	--	--	--
600	73.8	9.1	4.8	--	--	--	--
650	62.2	14.3	4.0	--	--	1.8	--
700	43.5	9.5	--	1.3	--	4.5	--
750	27.6	6.9	--	1.6	--	5.3	--
800	--	5.3	--	--	30.9	3.8	--
850	--	--	--	--	50.9	--	1.7
900	--	--	--	--	48.3	--	2.4
950	--	--	--	--	27.6	--	0.7

(Continúa)

III) Composición 1Na₂O:1CaO:2SiO₂ (pastilla)

10 % reciclo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	134.2	--	--	--	--	--
500	108.0	--	4.8	--	--	--
600	85.8	12.8	5.8	--	--	--
650	73.8	12.7	0.5	--	3.5	--
700	58.1	9.8	--	0.9	6.0	--
750	34.4	4.6	--	4.7	11.0	--
800	--	--	--	2.9	6.5	26.7
850	--	--	--	--	--	61.5
900	--	--	--	--	--	65.0
950	--	--	--	--	--	58.9

30 % reciclo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	130.8	--	--	--	--	--
500	88.4	--	4.3	--	--	--
600	81.5	13.1	4.7	--	--	--
650	72.5	12.3	--	--	2.4	--
700	45.6	4.7	--	2.3	4.2	--
750	26.3	7.8	--	3.4	8.1	--
800	--	9.4	--	1.5	3.3	36.8
850	--	--	--	--	--	55.1
900	--	--	--	--	--	53.6
950	--	--	--	--	--	30.6

APÉNDICE H

ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DE LA FORMACIÓN DE FASES CON RELACIÓN A LA TEMPERATURA POR (DRX) PARA LAS MEZCLAS QUE SE HICIERON A PARTIR DE ARENA, CALIZA Y SODA CON 0, 10 Y 30% EN PESO DE MATERIAL DE RECICLO.

APÉNDICE H

ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DE LA FORMACIÓN DE FASES CON RELACIÓN A LA TEMPERATURA POR (DRX) PARA LAS MEZCLAS QUE SE HICIERON A PARTIR DE ARENA, CALIZA Y SODA CON 0, 10 Y 30% EN PESO DE MATERIAL DE RECICLO.

I) Composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$

Polvo 0% reciclo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	126.0	--	--
500	110.0	--	--
600	96.1	--	--
700	77.1	3.5	3.6
750	42.9	4.0	5.1
800	--	9.2	18.8
850	--	--	26.9
900	--	--	--

Pastilla 0% reciclo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	143.4	--	--	--
500	123.2	--	2.7	--
600	104.4	--	1.6	--
700	69.5	3.0	--	--
750	17.9	9.6	--	3.9
800	--	11.4	--	15.3
850	--	--	--	29.2
900	--	--	--	--

(Continúa)

2Na₂O:1CaO:4SiO₂

Polvo con 10% reciclo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	201.0	--	3.5	--
500	196.4	--	6.0	--
600	205.0	--	5.4	--
700	178.6	--	--	--
750	140.1	5.3	--	--
800	--	10.2	--	24.3
850	--	16.3	--	43.2
900	--	--	--	25.5

Pastilla con 10% reciclo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	195.3	--	3.0	--
500	198.6	--	8.0	--
600	189.5	--	5.6	--
700	183.3	5.8	--	--
750	136.7	8.5	--	--
800	17.9	17.4	--	4.0
850	--	--	--	30.7
900	--	--	--	28.2

(Continúa)

2Na₂O:1CaO:4SiO₂

Polvo con 30% reciclo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	164.2	--	--
500	179.1	--	--
600	169.9	--	--
700	144.6	4.3	--
750	131.4	6.6	--
800	15.0	9.1	21.0
850	--	--	20.2
900	--	--	20.9

Pastilla con 30% reciclo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	156.3	--	2.1	--
500	154.1	--	5.2	--
600	141.8	--	3.5	--
700	139.9	6.2	--	--
750	119.8	9.2	--	12.2
800	--	9.2	--	41.2
850	--	0.9	--	24.1
900	--	--	--	21.2

(continúa)

II) Composición 1.25Na₂O: 1.75CaO: 3SiO₂

Pastilla 0% reciclo

T °C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	93.3	--	1.6	--	--
500	87.3	--	2.8	--	--
600	79.2	--	2.8	--	--
700	45.6	1.1	--	3.7	--
750	10.6	5.1	--	3.1	--
800	--	4.2	--	2.7	6.5
850	--	--	--	2.4	28.3
900	--	--	--	--	--

Pastilla con 10% reciclo

T °C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	70.8	--	1.6	--	--
500	67.2	--	2.8	--	--
600	61.1	--	1.5	3.4	--
700	50.0	1.0	--	5.5	--
750	--	4.5	--	2.3	--
800	--	--	--	1.1	16.0
850	--	--	--	--	26.3
900	--	--	--	--	--

Pastilla con 30% reciclo

T °C	SiO ₂	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	72.0	1.3	--	--
500	65.4	2.8	--	--
600	60.2	2.2	--	--
700	38.7	--	2.9	--
750	--	--	3.2	--
800	--	--	--	9.3
850	--	--	--	27.4
900	--	--	--	--

(continúa)

III) Composición $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$

Pastilla 0% reciclo

T °C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	88.1	--	2.2	--	--
500	85.8	--	6.3	--	--
600	64.7	--	0.9	1.1	--
700	57.8	--	--	6.7	--
750	28.1	2.7	--	6.7	0.5
800	--	7.8	--	6.5	3.8
850	--	--	--	5.5	20.2
900	--	--	--	--	--

Pastilla con 10% reciclo

T °C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	93.0	--	1.6	--	--
500	81.7	--	4.3	--	--
600	64.7	--	1.1	0.5	--
700	45.9	--	--	7.2	--
750	3.1	7.0	--	4.9	6.7
800	--	8.5	--	3.5	23.7
850	--	--	--	2.2	31.3
900	--	--	--	--	--

Pastilla con 30% reciclo

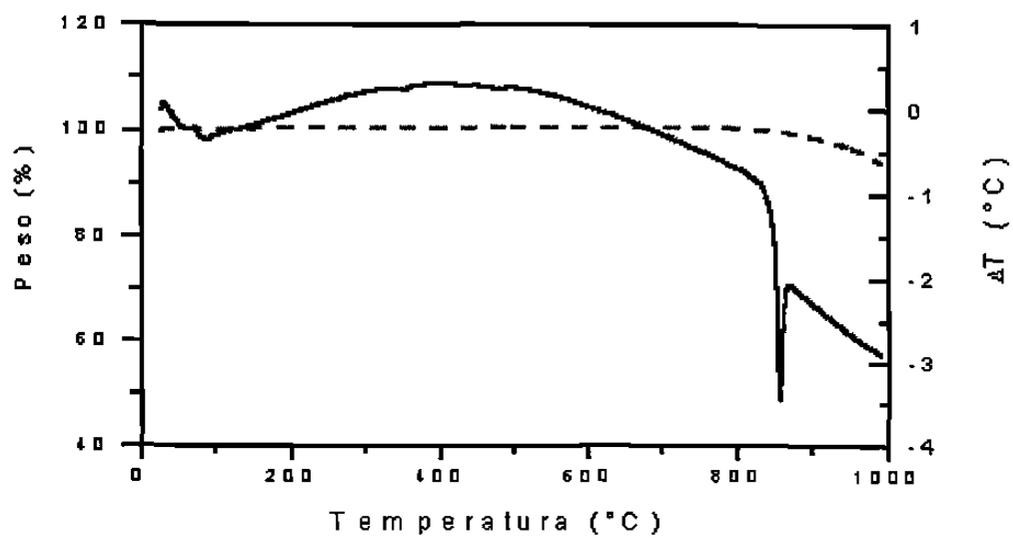
T °C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	60.1	--	0.8	--	--
500	72.2	--	4.2	--	--
600	53.5	--	1.0	3.9	--
700	42.3	2.5	--	4.5	--
750	18.4	5.4	--	1.5	5.1
800	1.8	2.3	--	1.5	26.5
850	--	--	--	--	29.4
900	--	--	--	--	--

APÉNDICE I

TERMOGRAMA (ATD-TG) Na_2CO_3

APÉNDICE I

TERMOGRAMA (ATD-TG) Na_2CO_3



APÉNDICE J

TERMOGRAMA (ATD-TG) CaCO_3

APÉNDICE J

TERMOGRAMA (ATD-TG) CaCO_3

