

CONTROL DE CALIDAD DE SILICE PARA LA INDUSTRIA DE VIDRIO*

Elena Flores Barreda, Rómulo Ochoa Luna**

RESUMEN

El objetivo del trabajo es normalizar las determinaciones analíticas de las arenas silíceas establecidas como insumo para la fabricación de vidrio y otras aplicaciones.

Entre las materias primas más importantes para la fabricación de los vidrios más comunes se tiene: la arena silícea, el feldespato, la caliza y la dolomita.

En lo que respecta a la calidad, los parámetros que deben controlarse^{*} son: el análisis químico se lleva a cabo por los métodos convencionales (gravimétricos, volumétricos) o instrumentales, y tiene dos finalidades: determinar el contenido de las sustancias (sílice, trazas de fierro) en las arenas silíceas, siendo éstas la materia prima fundamental en la fabricación del vidrio; y establecer la presencia de impurezas.

Otro parámetro a controlar es la granulometría, dado que tanto las partículas demasiado finas como las demasiado gruesas no son recomendables;

* Extracto de la tesis de Licenciatura de E. Flores "Control de calidad de sílice para la industria del vidrio", PUCP, 1988.

** PUCP, Departamento de Ciencias, Sección Química.

estos procesos son elevadas y las reacciones se producen muy lentamente. Por ello se encuentran las tres formas en la Naturaleza, a pesar de que sólo una de ellas, el α - cuarzo, es termodinámicamente estable a temperatura ambiente [3-4].

Cuarzo

En la figura 1 se muestra la estructura del cuarzo alto llamado también cuarzo alfa.

Los tetraedros de SiO_4 están ligados entre sí en una red tridimensional.

La distancia Si - O es 1,61 Å, la del Si - Si es de 3,2 Å y la distancia menor O - O es de 2,6 Å. Los tetraedros ligados forman espirales que se desarrollan hacia la derecha o izquierda con lo que resultan formas dextrógiras y levógiras.

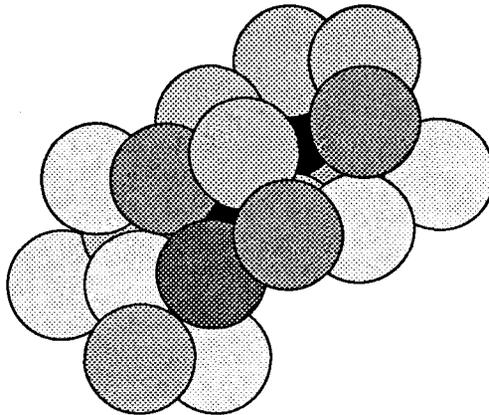


Fig. 1: Estructura del cuarzo alto

En la figura se ven los átomos agrupados en un sistema, extendido indefinidamente, de tetraedros ligados. Los pequeños átomos de silicio quedan casi ocultos por los átomos de oxígeno, que son más grandes.

La disposición de los átomos en el cuarzo alto y el cuarzo bajo es tan semejante que cuando se calienta cuidadosamente un cristal de cuarzo bajo pasando por la temperatura de conversión (573 °C), éste se convierte gradual-

mente en un cristal de cuarzo de la forma correspondiente a la temperatura alta [2].

El cuarzo es, después de los feldspatos ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2$), el mineral más frecuente y más extendido. Es el componente más importante de yacimientos minerales de muy diverso origen; por su dureza y difícil solubilidad se acumula en arenas y gravas.

El cuarzo varía de transparente a opaco, es incoloro o coloreado (amarillo, pardo, rosa) según el metal de transición que contenga, brillo vítreo, dureza = 7. Inatacable por casi todos los ácidos; sólo se disuelve en ácido fluorhídrico. El cristal de roca (cuarzo incoloro) funde a $1715^{\circ}C$ y se solidifica como vidrio. De éste vidrio de cuarzo se soplan aparatos de vidrio que son extraordinariamente insensibles a cambios súbitos y fuertes de temperatura. El vidrio de cuarzo es como el cristal de roca, muy transparente a los rayos ultravioletas y por ello se emplea para lámparas de mercurio y para espectroscopía ultravioleta [5-6].

Vidrios

Se denominan vidrios a unas sustancias duras, frágiles y generalmente transparentes, formadas por soluciones sólidas de silicatos resultantes de la solidificación progresiva, sin trazas de cristalización, de mezclas homogéneas de sílice, que actúa como ácido, y óxidos que actúan como bases [1, 7].

Composición química de los vidrios

Raramente el vidrio está formado por una sola sustancia (el llamado vidrio de cuarzo es sílice pura fundida), generalmente es una mezcla de silicatos alcalinos con exceso de sílice y una cierta cantidad de óxidos alcalinotérreos ó térreos para disminuir el punto de fusión [7, 8].

La composición de los vidrios se expresa indicando los porcentajes en peso de los óxidos que lo componen empezando por la sílice (SiO_2) y el anhídrido bórico (B_2O_3), que se consideran como las sustancias vitrificantes por excelencia.

El porcentaje de la sílice está comprendido entre 50 y 90 (Bycor) y llega hasta el 100% en el vidrio de sílice.

Los principales óxidos que forman el vidrio son: $SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3, Na_2O, K_2O, MgO, CaO, BaO, PbO$. Ver tabla I.

TABLA I. Composición química de algunos vidrios industriales.

Tipo de vidrio	Componentes (peso %)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	BaO	PbO	Fe ₂ O ₃
Plano estirado	71-73	0,5-2	-	12,5-15	0-1	1-4	4-10	-	-	< 0,3
Plano flotado	70-71,5	0,5-1,5	-	13-14	0-1	4-5	8-9,5	-	-	< 0,3
Semiblanco para envases	69-73	1-2,5	-	12-15	0-2	1-2,5	8-10	0,5	-	< 0,1
Verde para envases	65-71	1-5	-	12-16	0-1	1-2	8-12	-	-	0,2-2
Servicio de mesa	71-74	1-2	-	11-15	0-4	0-2	7-9	0-3	-	< 0,02
Bombillas y tubos	70-72	0,5-1,5	-	15-17	0-1	2,5-4	5-6	0-2	-	< 0,05
Material de laboratorio	71-73	1,5-4,5	5-7	6-8	0-1	2-4,5	2-4	0-3	-	< 0,1
Farmacéutico neutro	70-75	5-9	5-9	6-9	0-1	0-1	3-7	2-4	-	< 0,1
Termómetros	50-72	2-5	2-10	10-14	-	0-5	0-7	-	-	< 0,05
Fibra	53-64	5-15	5-9	1-14	0-1	0-5	2-15	-	-	< 0,1
Cristal	55-62	-	0-1	0-3	8-14	-	0-3	0-3	24-35	< 0,01
Flint ordinario	43-45	-	-	1-2	7-8	-	-	-	47-49	< 0,01
Crown de silicato	63-69	-	2-2,5	4-5	15-16	-	0-8	0-11	0-1	< 0,01
Crown de fosfato	-	2-8	2-3	-	-	-	-	28-38	-	< 0,01

Clases de vidrio

La clasificación de los vidrios se realiza atendiendo a sus componentes principales. Así, se clasifican en cinco clases, algunas de las cuales comprenden varias subclases, todas resumidas en la tabla II, en la que también figuran las aplicaciones más importantes de las diversas clases.

TABLA II. Clasificación de los vidrios y algunas aplicaciones

Clases	Subclases	Aplicaciones
a) Sólo sílice como ácido	1. V. soda cálcicos 2. V. soda cálcico-alumínico 3. V. potásico-cálcico 4. Cristales de potasa-plomo	Vidrieras, botellas Botella de cerveza Aparatos de química que se calientan Optica, botellas
b) Sílice y otros ácidos	1. V. boro-silicato (crown glass) 2. Cristal boro-silicato (Strass) 3. Vidrios de fósforo	Optica y tubos termométricos Esmaltes, óptica
c) Sin sílice	Vidrios de borato Vidrios de fosfato	Optica Optica
d) Silicatos de sílice y álcali	Vidrio soluble en agua	
e) Vidrio de cuarzo	Sílice puro	

Fabricación del vidrio

Las materias primas para la fabricación de vidrios convencionales pueden clasificarse, según el papel que desempeñan durante el proceso de

fusión, en cuatro grupos principales: Vitrificantes, fundentes, estabilizantes y componentes secundarios.

Desde el punto de vista estructural, los vitrificantes corresponden a los óxidos formadores de red; los fundentes, a los óxidos modificadores, y los estabilizantes a aquellos óxidos que, bien porque pueden actuar de ambas maneras, o bien por su carácter intermedio, no son asimilables a ninguno de los dos grupos anteriores.

Entre los componentes secundarios se incluyen las materias primas que se incorporan en proporciones generalmente minoritarias, con fines específicos, pero cuya intervención no es esencial en lo que a la formación del vidrio se refiere. Tales componentes pueden ser colorantes, decolorantes, etc [1, 9-11].

Vitrificantes

Los vitrificantes son: la sílice, el trióxido de boro y el pentóxido de fósforo.

En lo que respecta a la sílice, las fuentes principales de esta materia prima son el cuarzo, las cuarcitas, las arenas de cuarzo de origen sedimentario y la diatomita. De todas ellas puede considerarse que es la arena de cuarzo la única que consume la industria vidriera.

A pesar de ser una materia prima tan abundante en la naturaleza, son pocas las arenas que cumplen los requisitos exigidos.

Los tres factores principales que limitan la utilidad de una arena como materia prima son sus características mineralógicas, química y granulométricas. La pureza de sílice debe ser superior al 99,5% en las arenas de clase A y nunca inferior al 98,5% en las de clase C. Con frecuencia acompañan a las arenas cantidades importantes de feldespato, caolín y otros que pueden ser eliminados por tratamiento de lavado, flotación y separación magnética y eléctrica.

En cuanto a la tolerancia de las impurezas puede considerarse aceptable un contenido de alúmina entre 0,1 - 0,5 %.

En cuanto a las características químicas resultan indeseables los iones de cromo por su intenso poder colorante.

Las normas B. S. (British Standard) limitan el contenido máximo de Cr_2O_3 a un 0,0002 % en las arenas de clase A y a un 0,0006% en las de clase C.

El óxido de hierro es una impureza habitual en la arena. La posibilidad de la utilización de la arena viene limitada en la fabricación de cada tipo de vidrio por el porcentaje de Fe_2O_3 presente. Este valor, según las normas B.S es de 0,03% para arenas de clase C, de 0,013 % para la clase B y de 0,008% para la clase A. Ver tabla III [1, 9].

TABLA III. Concentraciones máximas de Fe_2O_3 permitidas en las arenas para diferentes vidrios

Tipo de vidrio	Fe_2O_3 (% peso)
Optico	0,003 - 0,005 %
Cristal de plomo	0,006 - 0,012
Vidrio blanco fino y semicristal	0,015 - 0,020
Vidrio blanco ordinario	0,020 - 0,030
Vidrio plano	0,030 - 0,050
Vidrio semiblanco	0,050 - 0,100
Vidrio de botella verde	0,500 - 1,000

Las restantes impurezas son menos críticas y su gravedad depende del tamaño de sus granos o de su incompatibilidad con otras impurezas.

El tercer factor determinante de la utilidad de una arena es su granulometría. La mayoría de opiniones coinciden en fijar los límites del tamaño de grano entre 0,1 y 0,3 mm para la fusión en crisol. La tabla IV muestra la distribución granulométrica de arenas empleadas para vidrios, según Weiss [1, 9].

TABLA IV. Clasificación de arenas por su distribución granulométrica

Tamaño de grano (mm)	Fracción granulométrica			
	Arena gruesa	Arena media	Arena fina	Arena muy fina
1,0	máx. 1	-	-	-
1,0 - 0,5	5 - 10	máx. 1	-	-
0,5 - 0,355	15 - 35	5 - 15	máx. 1	-
0,355 - 0,25	25 - 35	30 - 50	15 - 30	máx. 1
0,25 - 0,125	2 - 30	40 - 60	60 - 80	80 - 90
0,125 - 0,063	0 - 1	0 - 2	2 - 5	10 - 20
0,063	-	-	máx. 1	máx. 3

La superficie específica de la arena es otro factor de gran importancia. A igualdad de tamaños son siempre más reactivos los granos angulosos y rugosos que los redondeados, como corresponde a su mayor superficie específica [1, 9, 11].

PARTE EXPERIMENTAL

Control de calidad de una arena silícea

De acuerdo al contenido de sílice se distinguen dos tipos de arena: las que tienen un contenido mayor de 98% y cuyo control de calidad se describe en este trabajo, y las que contienen menos de 98%.

La industria del vidrio depende tradicionalmente de grandes cantidades de arena silícea, con un contenido mayor de 98% de sílice y cuya calidad se especifica sobre la base de los siguientes criterios:

a) *Análisis químico*

El punto más importante es el contenido de hierro, Fe_2O_3 .

Este elemento imprime al vidrio una coloración verdosa-amarillenta más o menos intensa. La coloración de la arena ya es un indicio de su contenido en hierro, cuanto mayor es éste, más oscura es la arena. Así, las arenas para vidrios suelen clasificarse en “extra blancas”, “semiblanas” y calidades inferiores.

No existen especificaciones aceptadas internacionalmente y según el tipo de vidrio se admiten mayores o menores porcentajes de hierro. La tabla V da una idea de los requerimientos actuales de la industria.

TABLA V. Límites admitidos para contenidos de SiO_2 y Fe_2O_3

Arena silícea para:	% SiO_2 mínimo	% Fe_2O_3 máximo
Vidrios ópticos	99,5	0,01
Cristalería fina	99,0	0,02
Vidrio blanco para vajilla	99,0	0,02
Vidrio blanco para envases	98,5	0,03 a 0,05
Vidrio blanco plano	98,5	0,05 a 0,10
Vidrio verde para envases	98,5	0,1 a 0,5
Vidrio ámbar para botellas	98,5	0,5 a 1,0

Las arenas pueden contener otras impurezas (Al_2O_3 , CaO , etc), pero éstas no revisten tanta importancia como el Fe_2O_3 .

Como pérdida por calcinación (en su mayor parte humedad) se admite un 0,5 a 1 %.

b) *Composición mineralógica*

La arena debe estar exenta de minerales que no lleguen a disgregarse durante el proceso de fusión, y que den así origen a defectos conocidos como “puntos negros”, es decir partículas sin fundir.

Entre los minerales que pueden dar origen a este defecto están la cromita (cromito ferroso), los espineles (óxidos de hierro, aluminio y magnesio), el rutilo (bióxido de titanio) y otros menos comunes.

c) *Granulometría*

De la granulometría de la arena depende en buena medida la velocidad de la fusión. Los granos no deben ser demasiado gruesos, pues habría el peligro de que no llegasen a fundir, o ello requeriría mucho tiempo; no demasiado finos porque incluirían mucho aire en la mezcla, que dificultaría la operación de afinado. De acuerdo a esto se tiene que los tamaños de grano recomendados para fusión en hornos están entre 0,8 y 0,2 mm, y para fusión en crisoles entre 0,4 y 0,2 - 0,3 mm. La granulometría indicada corresponde aproximadamente a las mallas ASTM entre 20 y 80.

Método de análisis

Pesar 1,0 g de muestra en un crisol de platino previamente tarado, añadir unas gotas de ácido sulfúrico concentrado y 10 mL de ácido fluorhídrico (1: 1); evapora a sequedad sobre una placa calefactora.

Pesar el crisol de platino después de calcinar; de esta manera se obtiene el contenido de sílice por diferencia.

Para hallar el contenido de hierro se toma el residuo de la determinación de SiO_2 , se le añade unas gotas de ácido sulfúrico (1: 1) y se calienta sobre una placa calefactora hasta completa disolución. La solución así obtenida se pasa a una fiola de 100 mL.

Se toma una alícuota y se coloca en un vaso de precipitados, se le añade 1 mL de ácido nítrico concentrado y se evapora casi a sequedad. Luego se agrega unos mililitros de agua y 5 mL de KSCN al 10%. Se mide finalmente la absorbancia de esta solución a 480 nm y se compara con un estándar de hierro preparado con una solución de sulfato férrico amónico, fig 2.

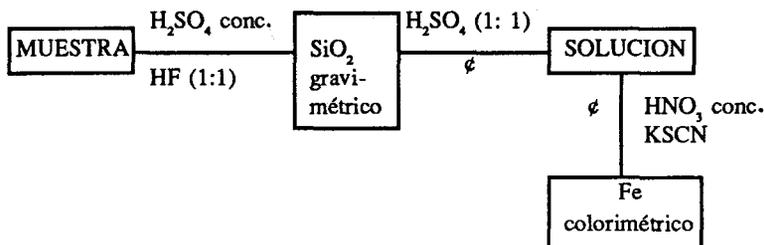


Fig. 2: Esquema del método de análisis seguido.

Siguiendo este método se analizaron diversas muestras de diferentes empresas locales, mencionaremos dos resultados:

Empresa A:	contenido de SiO_2	=	98,97 %
	contenido de Fe_2O_3	=	0,007%
Empresa B:	contenido de SiO_2	=	99,80 %
	contenido de Fe_2O_3	=	0,003%

BIBLIOGRAFIA

1. Fernández, J.M. (1985) **El Vidrio**, Consejo superior de investigaciones científicas. Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid.
2. Kirk y Othmer (1962) **Enciclopedia de Tecnología Química**, Tomo XIII, Ed. Uteha, México.
3. Cotton y Wilkinson (1974) **Química Inorgánica Avanzada**, Ed. Limusa, México.
4. Bruni, G. (1964) **Química Inorgánica**, Ed. Uteha, México.
5. **Publicación Los Minerales** (1983) números 18 y 19, Ediciones Nueva Lente, Madrid.
6. Brauns y Chudoba (1963) **Mineralogía Especial**, Ed. Uteha, México
7. Lasheras, J.M. (1981) **Materiales Industriales**, Ed. Cedei, Barcelona.
8. Referencia 4, pág. 122.
9. Mari, E. (1982) **Los Vidrios**, Ed. Americanas, Buenos Aires.
10. Shad, E. (1958) **Glass Engineering Handbook**, Ed. Mc Graw Hill, USA.
11. Hero, A. (1962) **Fabricación y Trabajo del Vidrio**, Ed. Sintet, Barcelona.
12. Singer, F. (1979) **Enciclopedia de la Química Industrial, Cerámica Industrial Vol. 1**, Ed. Urmo, España.