



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**Importancia del Control de Calidad en la
Fabricación de Artículos de Vidrio Refundido**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A

ANA MARIA ORTIZ GUAJARDO

M E X I C O , D . F .

1 9 7 4



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Tesis
NO
FECHA Mit 24/8
PRGC 1974

245



JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Químico Guillermo Hernandez Angeles
VOCAL: Dr. Cira Piña Pérez
SECRETARIO: Dr. José Juan Morales Román
1er.SUPLENTE: I.Q. Hugo Fernandez Pérez
2o. SUPLENTE: Químico Rebeca Ugalde Vargas

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Facultad de Química Div. Est. Sup.
Vidriera Cerro Gordo

SUSTENTANTE:

Ana Maria Ortiz Guajardo

ASESOR DEL TEMA:

Dr. José Juan Morales Román

AGRADEZCO:

Al Dr. José Juan Morales Román, por su valiosa y desinteresada ayuda en la -- elaboración de este trabajo.

A la División de Estudios Superiores - de la Facultad de Química, el haberme permitido desarrollarlo.

A las Dras. Antonia Dosal Gomez y Liliana Saldivar de Rueda, por su colaboración.

Con cariño, para mi Esposo
y mis hijas Yazmin y Adriana

A mis queridos Padres por
sus estímulos .

A mi Hermana .

A la memoria de mi abuelo
Fco. Ortiz Clark .

- I.- INTRODUCCION
- II.- GENERALIDADES
- III.- DESCRIPCION DE METODOS USUALES
 - METODO GRAVIMETRICO
 - a) Procedimiento
 - b) Resultados Experimentales
 - METODO COMPLEJOMETRICO
 - a) Procedimiento
 - b) Resultados Experimentales
- IV.- DESCRIPCION DEL METODO DE ABSORCION ATOMICA
 - a) Generalidades
 - b) Procedimiento
 - c) Resultados Experimentales
- V.- DISCUSION Y CONCLUSION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES
- VI.- BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION.

La industria del vidrio se ha desarrollado tanto científicamente como mecánicamente. Por consiguiente es necesario un control analítico del producto elaborado.

En una fábrica que utiliza pedacera de vidrio, se hacía en un principio, una selección para únicamente eliminar los vidrios plano, pyrex y el neutro, obteniendo un rendimiento de producción útil de 60%.

Posteriormente se realizó una selección más estricta dejando solamente el vidrio verde y ámbar, llegando en esta forma a un rendimiento de 80% de producción útil.

Debido a las necesidades actuales de aunar rapidez, exactitud y economía, en los métodos analíticos de control ha sido motivo de interés para el Químico Analista, el idear métodos nuevos, auxiliados por las técnicas especiales como (Potenciometría, Cromatografía, Espectrofotometría), para ser aplicables en su totalidad tanto en análisis de materia prima y de productos terminados para obtener un artículo de mayor calidad, y un mayor rendimiento en la producción y encontrarse en condiciones óptimas para competir en los mercados nacionales e internacionales.

La finalidad de este estudio es realizar análisis de artículos de vidrio elaborados por distintas fábricas, para comparar sus fórmulas con

las de los artículos elaborados en esa fábrica y añadir o quitar elementos para obtener una fórmula que nos permita mejorar los rendimientos.

HISTORIA DEL VIDRIO .

El vidrio es de origen muy antiguo. Los egipcios conocían bien su elaboración 1800 años antes de Cristo y, quizás los Chinos lo fabricaron antes todavía.

El arte de fundir y soplar el vidrio pasó de los Egipcios a los Fenicios y de éstos a los antiguos Romanos. (200 años antes de Cristo), quienes lo utilizaron para objetos artísticos de lujo. La industria del vidrio se desarrolló luego en Bizancio y más tarde en Venecia, donde adquirió gran importancia. Los espejos de vidrio empezaron a fabricarse en 1400; anteriormente se usaban espejos de metal.

En Bohemia la industria del vidrio se desarrolló en la Edad Media, decayó después y renació con brío en el pasado siglo. En el siglo X se halla ya el vidrio decorado en las ventanas, especialmente en las Iglesias. En Francia e Inglaterra la Industria del Vidrio adquirió importancia a fines de la Edad Media y después de 1800, se crearon las grandes fábricas de Faubourg St Antoine de Paris. En Alemania tomó gran impulso una vez introducidos los hornos Siemens, en Italia el resurgimiento del vidrio se debe al Dr. Salviati, quien hacia la mitad del siglo XIX, apreciando -- cuanto de bueno tenían los antiguos procedimientos y armonizándolos con los buenos, debido a la Ciencia y a la Industria, supo dar vida a las nuevas fábricas que todavía obligan a admirar el exquisito gusto artístico.

En el siglo XIX la industria del vidrio recibió un nuevo impulso en todas

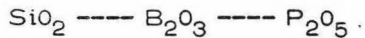
las naciones, cuando llegó a ser posible producir no solo los objetos artísticos y de lujo, sino también los objetos de gran consumo a bajo precio.

La gran industria moderna del vidrio ha podido crearse merced al valioso auxilio de la Química y de la Mecánica.

La primera estudiando la composición de las pastas para obtener con precisión y seguridad las más variadas clases de vidrio y la segunda, proporcionándole los medios necesarios para una producción intensa y económica.

COMPOSICIÓN DEL VIDRIO

Muchos vidrios pueden ser considerados como compuestos de óxidos, sin embargo, es posible preparar en algunos casos vidrios sin óxidos, los principales óxidos formadores del vidrio son:



Estos formadores son integrantes principales de los vidrios comerciales, cuando son combinados con dos o más óxidos fundentes y estabilizadores.

Oxido de sodio	Na_2O	---	Fundente
Oxido de Potasio	K_2O	----	Fundente
Oxido de Calcio	CaO	-----	Estabilizador
Oxido de Magnesio	MgO	-----	Estabilizador
Oxido de Bario	BaO	-----	Estabilizador
Oxido de Plomo	PbO	-----	Estabilizador

Los vidrios son generalmente nombrados, refiriéndose a sus principales óxidos formadores. Los vidrios de silicatos son los más importantes. El óxido bórico es un importante óxido formador de vidrio, pero solamente como un constituyente de los vidrios de silicatos para formar los borosilicatos tan importantes en la fabricación de artículos resistentes al calor, envases para productos farmacéuticos y numerosos artículos de vidrio con un bajo índice de expansión térmica y gran resistencia al ataque de los productos químicos. Los vidrios de fosfatos son producidos en pequeñas cantidades para usos especiales como la fabricación de filtros incoloros de radiaciones infrarojas y ultravioleta y con resistencia para -

ciertos productos químicos los cuales atacan rápidamente a los vidrios a base de silicatos. Mientras que es posible producir vidrios de una gran variedad de composiciones, el promedio de composiciones útiles o indicadas para uso comercial es relativamente pequeño.

Los requerimientos para la producción comercial incluyen costos razonables, facilidad para la fusión y terminación, la viscosidad indicada para trabajar y formar sin desvitrificación, temperaturas indicadas para bajos puntos de fusión o cristalización y resistencia a los ataques químicos. - La importancia de estos requerimientos varía al proceso de fabricación y al valor y uso del producto terminado.

La composición de los vidrios para propósitos de comparación puede ser simplificada a lo siguiente:

1 Formadores de Vidrio:

Dióxido de silicio o sílice (SiO_2)

Oxido de boro (B_2O_3)

2 Oxidos Estabilizadores:

Oxido de aluminio (Al_2O_3)

Oxido de calcio (CaO)

Oxido de magnesio (MgO)

3 Fundentes:

Oxido de sodio (Na_2O)

Oxido de potasio (K_2O)

El promedio de composición comercial es el siguiente:

	MINIMO	MAXIMO
FORMADORES DEL VIDRIO:	55	94
ESTABILIZADORES	2	30
FUNDENTES	1.5	22

Los extremos desde luego, representan combinaciones poco usadas de óxidos, los vidrios más usados para ventana y botella tienen un contenido generalmente de 70 a 75 % de SiO_2 , de fundentes entre 12 y 17 %.

Los resistentes al calor o refractarios conocidos como vidrios de boro-silicatos, tienen entre SiO_2 y B_2O_3 de 85 a 93 % y de fundentes de 4 al 10 %.

Los estabilizadores comunes como CaO , MgO , PbO , forman el restante de los constituyentes.

Pequeños constituyentes de los vidrios son frecuentemente observados en consideración de su composición o están presentes en casi las mismas proporciones en todos los vidrios y pueden ser eliminados en comparaciones o porque su determinación por análisis químico es difícil. Por sus propiedades el arsénico, antimonio, SO_3 , y fluoruros, son los más importantes. Otros, los cuales deben ser in-

cluidos pero por las limitaciones del método analítico son casi desconocidos son el agua y el CO_2 .

El arsénico está presente en casi todos los vidrios cristalinos y en muchos vidrios de color; su proporción es muy pequeña, algunas veces es como máximo 0.5% y usualmente no más de 0.1%.

La mayor cantidad de arsénico es retenida por el vidrio como As_2O_5 sin embargo, es agregado como As_2O_3 . En vidrios cristalinos de envases y ventanas la cantidad agregada a la fórmula raras veces excede de arsénico 5 Kg. por 1,500 de vidrio y muchas veces es tan bajo como 0.250 Kg. por 1,500 Kg. de vidrio.

El Sb es algunas veces usado en combinación con el arsénico o puede ser usado sólo. Este con frecuencia es encontrado en vidrios de envases, pero es un constituyente común de los artículos de cristalería y de algunos productos de vidrio plano.

El SO_3 contenido en el vidrio, proviene normalmente de Na_2SO_4 , pero algunas veces de las baritas BaSO_4 , el cual casi siempre varía hasta llegar a un máximo de 0.5 %. El contenido normal de los envases de vidrio es de 0.25 % y en vidrio de ventana 0.4 %. Pequeñas cantidades de fluoruros son encontradas en muchos vidrios de envases, tanto en vidrios de $\text{SiO}_2, \text{Na}, \text{Ca}$, como en variedades del boro-silicato. Las cantidades pueden ser de unos cuantos centésimos hasta 0.5 % como fluoruro F.

El fluoruro desplaza al O_2 en el vidrio probablemente a causa de su enorme efecto de bajar la viscosidad. Su principal uso es como un agente terminador, en vidrios que contienen más de 1.5 % de-----
 Al_2O_3 .

Muchos vidrios son clasificados como oxidados por su contenido en As_2O_5 y SO_3 ; las excepciones son el ambar a base de carbón más azufre.

Vidrios absorbedores de calor y los vidrios rubí, son vidrios reducidos, sus fórmulas están constituidas de un metal como el selenio rubí o carbón; son compuestos para favorecer la precipitación de los constituyentes colorantes.

Normalmente los análisis químicos no distinguen entre vidrios oxidados y reducidos. Sin embargo, algunos resultados de la medición del contenido del gas indican que el CO y H_2 están presentes en los vidrios reducidos y el CO_2 y H_2O , son normalmente encontrados en los vidrios oxidados. El contenido de Fe de los vidrios reducidos puede ser principalmente, encontrado como FeO , con una pequeña proporción de Fe_2O_3 .

DIFERENTES TIPOS DE VIDRIOS.

I.- VIDRIOS DE SILICATOS DE POTASIO Y DE CALCIO. Son muy duros, poco fusibles y muy resistentes a la acción del agua y de los ácidos; son completamente incoloros y también sirven para preparar aparatos de Física y de Química. Tienen aproximadamente un peso específico de 2,40.

II.- VIDRIOS DE SILICATOS DE SODIO Y CALCIO. Es más fusible y menos resistente que los anteriores; resiste a la acción disolvente del agua y de los ácidos; sirve para preparar vidrios planos y objetos corrientes, tiene siempre un color verde azulado y un peso específico aproximado de 2,65. Los espejos se construyen ordinariamente con una mezcla de los vidrios I y II.

III.- VIDRIOS DE SILICATOS DE POTASIO Y DE PLOMO. Son fácilmente fusibles y se prestan para muchos trabajos de ornamentación. Tienen peso específico elevado, poseen notable esplendor y refractan muy bien la luz; sirven para la preparación del llamado CRISTAL (peso específico 2,9 a 3,25) y forman el FLINTGLAS (peso específico 3,3-3,6) cuando se introduce en la mezcla silicato de plomo en abundancia, adición de ácido bórico y bismuto. El STRASS, que sirve para fabricar las piedras preciosas artificiales muy refringentes y transparentes, pertenecen a este grupo.

Los vidrios de plomo sirven para lentes y objetos de óptica; aunque tam-

bién pueden prepararse con bario siendo más duros, sin dejar de ser refringentes. El CROWNGLASS para óptica tiene un índice de refracción de 1,50-1,56 y no contiene plomo.

IV.- VIDRIOS COMUNES DE BOTELLAS. Están formados por silicatos de sodio, potasio, calcio y aluminio, acompañados también de hierro y manganeso y a veces de magnesio. Su peso específico es de 2,73. Contiene menos álcali que los otros vidrios y están teñidos de amarillo o de verde oscuro.

V.- VIDRIOS BLANCOS, OPACOS O TRANSLUCIDOS. Se obtienen por adición de sulfato de bario o de cenizas de hueso (fosfato tricálcico). Llámense esmaltes, además de ciertos vidrios semitransparentes y colorados, los formados por vidrio plumbífero vuelto opaco con bióxido de estaño. Los vidrios para botellas que deben sufrir cambios de temperatura como los de las destinadas a la pasteurización de la cerveza, del vino, de la leche, etc., son ricos en SiO_2 y pobres en álcalis. Los vidrios ricos en álcalis son más frágiles y poco resistentes a la presión, pero como los ricos en sílice son más duros, para obtener una masa homogénea convendrá proceder a la fusión en hornos de cubeta. Las botellas apropiadas para la pasteurización, han de tener las paredes de espesor homogéneo, y por esto conviene soplarlas a máquina y no a boca; es también indispensable un cuidadoso y gradual enfriamiento.

MATERIAS PRIMAS

Lo primero que debe recomendarse, es una buena selección de las materias primas que se van a utilizar en la elaboración de vidrio, de acuerdo con la clase y calidad requeridas para el mismo. En esta selección deben tomarse en cuenta principalmente:

COMPOSICION QUIMICA, UNIFORMIDAD Y BAJO COSTO

Debe exigirse que los materiales elegidos proporcionen el máximo porcentaje de óxidos formadores de vidrio, a efecto de disminuir al mínimo las impurezas contenidas en ellos, especialmente Hierro y Alúmina.

Por lo que se refiere a la uniformidad, deberá ser finamente granular y uniforme, a efecto de lograr un mezclado perfecto de las materias primas.

Para obtener un vidrio barato y de buena calidad, deben emplearse materiales que al descomponerse, pongan en libertad, además de óxidos formadores de vidrio, una cierta cantidad de gases que al desprenderse provoquen en la mezcla un proceso de agitación.

Las principales materias primas son:

Arena silicosa	SiO_2
Feldespatos	
Piedra caliza	CaCO_3
Carbonato de sodio	Na_2CO_3

Sulfato de Sodio (Salt Cake)

La arena silicosa se emplea como fuente de sílice, generalmente estas arenas se encuentran muy contaminadas, principalmente con Fe_2O_3 .

Se han realizado investigaciones para encontrar yacimientos de arena silicosa en el país, para surtir la demanda nacional. De los encontrados hasta la fecha, la más pura fue descubierta en Jaltipan, Veracruz, con 0.080 % de Fe_2O_3 , que sólo puede ser utilizada en la fabricación de envases corrientes. En la elaboración de cristal de plomo se utiliza arena silicosa con 99.8 % de SiO_2 y 0.02 % de Fe_2O_3 , este tipo de arenas tienen que ser importadas, así como los carbonatos de sodio y potasio.

Análisis de arena silicosa para la fabricación de diferentes tipos de vidrio:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	CLASE
99.8%	0.1%	0.02%	0.1	-	CRISTAL
98.0	0.5	0.35	0.2	-	CRISTAL
95.0	4.0	0.035	0.5	-	CRISTAL
98.5	0.5	0.06	0.5	-	VIDRIO ROLADO
95.0	4.0	0.06	0.5	-	VIDRIO VENTANA
98.0	0.5	0.3	0.5	-	VIDRIO VERDE

ANÁLISIS DE MALLAS.

Generalmente se acepta que la arena que se desea usar en la fabricación

El vidrio, debe pasar por la malla # 20, si es pasado por una malla más fina, puede originar pérdida de material al ser manejado y crear una atmósfera de polvo perjudicial para el trabajador; por lo mismo el material, es fácilmente arrastrado por las corrientes de aire de combustión del horno, y se pega en las paredes, produciendo corrosión. Para evitar todos estos problemas se ha ideado una máquina humedecedora de la mezcla de materias primas.

El feldespato ($KAlSi_3O_8$ ó $K_2O, Al_2O_3, 6SiO_2$) es un constituyente de las rocas primarias como el granito, este material se emplea como fuente principal de alúmina, elemento que está ligado a la dureza del vidrio.

La piedra caliza se emplea como fuente de CaO , los gases que se desprenden de los materiales al ser fundidos, provocan en la mezcla una especie de ebullición que hace que éstos se mezclen perfectamente, obteniendo un vidrio homogéneo.

El carbonato de sodio, se usa como fundente de Na_2O , la razón obliga a usar éste material en lugar de $NaOH$. Es una materia prima usada en la fabricación de vidrio, que se importa de los Estados Unidos de Norteamérica, porque el que se fabrica en México no tiene la pureza deseada.

El sulfato de sodio, es fuente de Na_2O , pero debido al gas que se desprende al descomponerse el SO_2 que es muy corrosivo, se usa solo en pequeña proporción como agente afinante. Para facilitar su descom-

posición, se hace necesario agregar junto con el sulfato de sodio, un agente reductor como el carbón vegetal.

En el grupo de los constituyentes menores, se encuentran el azufre y los agentes colorantes y decolorantes, como los bióxidos de manganeso, selenio y cobalto.

Los factores más importantes que deben ser controlados son:

- 1.- Existencia de materia prima.
- 2.- Composición química de las materias primas y del vidrio que se está produciendo.
- 3.- Estado físico de las materias primas.

El control de la composición química de las materias primas debe ser rígido, cualquier cambio ocurrido en su composición, ocasionará serios problemas tanto en la producción como en la calidad del artículo.

Es importante también el control de la composición del vidrio producido, ya que un cambio observado en él, será indicio de que se ha cometido un error en la operación de mezclado y pesado.

El control del estado físico de las materias primas es de gran importancia. Se realizará un muestreo por medio del análisis de mallas de acuerdo con las especificaciones establecidas. Un descuido en el tamaño del grano puede originar defectos como la aparición de piedra en el artículo elaborado.

DEFECTOS DEL VIDRIO DURANTE EL PROCESO DE FUNDICIÓN;

- 1.- Falta de homogeneidad
- 2.- Presencia de burbuja
- 3.- Presencia de piedra
- 4.- Devitrificación

FALTA DE HOMOGENEIDAD:

Un vidrio no es homogéneo cuando en su seno encontramos capas de diferentes densidades y viscosidades, que originan cuerdas, estrías, rayas y venas, las cuales influyen directamente en el comportamiento del vidrio durante los procesos de soplado, templado y acabado de los artículos fabricados. La causa de estos defectos pueden ser: impropia selección de las materias primas, mezclado deficiente, malas condiciones de fundición, contaminación accidental con materiales extraños, corrosión del material refractario del horno y devitrificación.

La falta de homogeneidad puede evitarse adoptando las siguientes medidas: elegir materias primas de acuerdo al análisis de muestras representativas para que cumplan los requisitos de tamaño de grano, composición química, pureza, bajo porcentaje de humedad y uniformidad. Si se encuentran cambios en su composición, se harán los ajustes pertinentes de acuerdo con los requerimientos para obtener un producto homogéneo.

Efectuar revisiones periódicas de las básculas empleadas para pesar las materias primas.

Mezclar cantidad de materia prima suficiente sólo para 24 horas, para evitar la separación de materiales.

Efectuar periódicamente análisis químico del vidrio en muestras del producto terminado, con el objeto de descubrir a tiempo cualquier variación en su composición.

Recabar del departamento de empaque información de la cantidad de artículos empacados y de los desechados por defectuosos, especificando el defecto encontrado.

PRESENCIA DE BURBUJA:

Al efectuar la fundición de las materias primas se produce un gran desprendimiento de gases procedente de la descomposición de dichas materias primas o bien, del aire ocluído en ellas durante el proceso de mezclado. Parte de estos gases permanecen en el vidrio sin poder desprenderse por la dificultad de atravesar esa masa viscosa. A continuación el vidrio pasa por el proceso de refinación en el cual, alcanza la más alta temperatura, y la total eliminación de las burbujas.

Una de las operaciones más difíciles con que se encuentra el fundidor de vidrio es paralizar o regular el desprendimiento gaseoso de las masas fundidas. La eliminación de las burbujitas más pequeñas que flucúan en el vidrio se consigue mediante una corriente gaseosa dirigida

a través del mismo. Se obtiene esta corriente añadiendo materias que cedan gases (arsénico, nitrato o sulfato sódicos) o por agitación con una madera o introducir una patata). Las últimas originan la corriente gaseosa mediante su descomposición.

La limpieza del vidrio se produce en parte porque las grandes burbujas procedentes de las materias añadidas para el afinado recogen las pequeñas burbujas de la masa fundida. Es más importante la fuerte agitación de la masa vítrea producida por la corriente gaseosa, que obliga a las pequeñas burbujas a ascender a la superficie, donde estallan. El coeficiente de difusión del gas es pequeño (de algunos centímetros cuadrados por cada 24 h). Según Jebsen, la velocidad de subida de las burbujas; V sigue la ley de Stokes:

$$V = \frac{2}{9} r^2 g \frac{d_i - d}{u}$$

donde r es el radio de las partículas; g la aceleración de la gravedad, $d_i - d$ la diferencia de los pesos específicos de las partículas y del vidrio, u la viscosidad. En un horno de vidrio plano ascienden las burbujas de Imm con una velocidad de 0.6 a 6mm/min.

Cuando las burbujas son más pequeñas, los tiempos son mayores. Puesto que la corriente de vidrio en un horno en la zona de afinado tiene la velocidad de 1 a 5 m/h. La velocidad de la corriente de vidrio disminuye con la profundidad. Pero dado que entonces el tiempo para la subida aumenta mucho más, la capacidad de afinado disminuye con la profundidad. Una burbuja ascendente crece, en primer término, por la dis-

minución de presión debido a la capa de vidrio que está sobre ella y que cada vez es más fina; en consecuencia, aumenta su velocidad hacia la superficie. También crece la burbuja, porque recoge nuevas cantidades de gas contenidas en el vidrio que, en la superficie así formada, pueden liberarse más fácilmente.

El estallido de las burbujas en la zona del afinado se facilita si las capas de vidrio superiores están a temperaturas más elevadas. Si la subida tiene lugar en la zona de trabajo del horno se puede retrasar tanto la ascensión como el estallido, manteniendo las capas superiores a temperaturas más bajas.

COMPOSICION DEL GAS EN LAS BURBUJAS

J. Enss y otros han determinado, por un procedimiento ingenioso, la composición de los gases en las burbujas. Para ello recubren las burbujas con glicerina, las miden y las pinchan, logrando identificar, merced a diferentes líquidos de absorción el contenido de las burbujas y sacar conclusiones sobre su constitución.

Entre los principales gases que se encuentran en las burbujas, pueden mencionarse el dióxido y monóxido de carbono, el dióxido de azufre, el oxígeno, el nitrógeno y sus óxidos y el vapor de agua.

PRESENCIA DE PIEDRA

Cualquier partícula extraña, de naturaleza no vítrea que aparezca en el vidrio, se le denomina "piedra".

La presencia de piedras en un artículo terminado, no sólo le da mala apariencia sino que además interfiere en el templado del mismo, haciéndolo impropio para su uso. La zona en donde se presentan las piedras carecerán en absoluto de resistencia tanto a choques térmicos como mecánicos.

CLASIFICACION DE LAS PIEDRAS DE ACUERDO CON SU ORIGEN

Piedras del Horno.- Estas piedras pueden tener su origen en la acción corrosiva del vidrio fundido sobre el material refractario del horno o bien por despostilladuras o fracturas del mismo.

Piedras de la Mezcla.- Se deben a porciones de los componentes de la mezcla o impurezas que permanecen sin fundir. Las piedras de la mezcla que se presentan con mayor frecuencia, son de forma esférica y generalmente blancas, constituidas principalmente por SiO_2 . Estas piedras con frecuencia se presentan acompañadas de una estría o aureola de vidrio de diferente composición. Esta aureola es fácilmente visible debido a que el vidrio que rodea a la piedra es más rico en SiO_2 y por consiguiente tiene un índice de refracción más bajo que todo el resto del vidrio que la contiene.

Piedras de la Bóveda del Horno.- Esta clase de piedras se conocen con el nombre de gotas o gotas de la bóveda, son producidas por la corrosión de los gases desprendidos de la mezcla. Por esta acción y la de la temperatura del horno, los tabiques de la bóveda y de las paredes del

mismo, funden parcialmente goteando sobre el fundido.

Piedras de Devitrificación.— Cuando cierta porción del fundido se separa bajo la forma de cristales fácilmente visibles a simple vista, se puede decir que la devitrificación ha hecho su aparición. A estas porciones se les da el nombre de piedras de devitrificación.

CAUSAS DE LA COLORACION

Los colores se producen únicamente por la existencia de iones que pueden alcanzar diferentes grados de valencia, con preferencia los de los metales pesados. Los colores no son otra cosa que el resultado de la emisión y de la absorción de luz en las capas electrónicas de estos iones. Lo mismo sucede para la absorción específica de las ondas ultravioleta y de las infrarrojas por determinados iones o grupos de iones. Estas capas electrónicas no solamente están sometidas a la influencia del núcleo sino también a la de las fuerzas del campo de los iones circundantes. Esta influencia se exterioriza en la forma de las capas electrónicas externas (polarización). La polarización producida por el medio circundante puede producir cambios de lugar dentro de la envoltura de un ión y dar lugar así a efectos ópticos. Estos se manifiestan por el desplazamiento de la absorción y de la emisión hacia longitudes de onda más cortas o más largas, es decir, hacia otros colores. El grado de polarización es, por tanto, la causa de la variación de coloración en los gases, en las disoluciones acuosas, en los vidrios y los cristales.

COLORACION POR ACCION QUIMICA

Se ha estudiado la coloración de un vidrio corriente sódico cálcico que se encontraba en contacto con metales 1250° en una atmósfera de H_2 .

Ag	-----	color pardo
Au	-----	" rubí
Mg	-----	" nubes negras
Zn	-----	" incoloro, manchas oscuras
Ba	-----	" densas nubes negras
C	-----	" ámbar transparente
Se	-----	" claro pardo rojizo
Sn	-----	" verdosa
S	-----	" rayas pardo amarillentas
Mn	-----	" nubes negras y bandas rojas
Co	-----	" azul claro
Ni	-----	" amarillo verdoso

LA DECOLORACION

Las cantidades máximas permitidas para los diferentes óxidos que en atmósfera oxidante no originan coloración alguna, son:

TiO_2	-----	0.5%
MnO_2	-----	0.1%
CoO	-----	0.0005%
CuO	-----	0.01%

El óxido de hierro, que es el que generalmente colorea el vidrio, parece que colorea ya en cantidades todavía más pequeñas. La decoloración del vidrio puede dividirse, en decoloración física y química. La decoloración química consiste en el paso del óxido colorante a otra forma incolora o más débilmente coloreada mediante una transformación química. La decoloración física se basa en la adición de otro color que sea el color complementario del que se quiere suprimir. Para esto se emplea la mayor parte de las veces el selenio finamente pulverizado a 100 mallas y óxido de cobalto. El selenio produce color gris y el cobalto azul y el Fe un verde ligero; así, la mezcla de los tres colores produce el cristalino. Pero la decoloración química es difícil de conseguir por completo, así que aún conserva validez la antigua regla de que la mejor decoloración se consigue con el empleo de materias primas del mínimo contenido en hierro y evitando la impurificación durante la fusión.

Según Day y Silvermen, hay una reacción directa entre el FeO y el selenito, que debe originar tanto una decoloración química como física.



III.- DESCRIPCION DE METODOS USUALES

METODO GRAVIMETRICO

- a) Procedimiento
- b) Resultados experimentales

METODO COMPLEJOMETRICO

- a) Procedimiento
- b) Resultados experimentales

IV.- DESCRIPCION DE METODO DE ABSORCION ATOMICA

- a) Generalidades
- b) Procedimiento
- c) Resultados experimentales

PREPARACION DE LAS MUESTRAS DE VIDRIO PARA SU ANALISIS.

La muestra de vidrio es quebrada, molida en un mortero de porcelana y pasada a través de un tamiz de 100 mallas. El vidrio es colocado en un recipiente de porcelana y secado en la estufa; la muestra estará lista para usarse después de haber sido secada durante una hora.

Del material seco, se pesa una porción de 0.5 gr., se ponen en un crisol de platino, se añaden 3.gr. de una mezcla de Na_2CO_3 y K_2CO_3 ; se mezclan íntimamente con el silicato con una varilla de vidrio, se limpia con un pincel para quitar las partículas que se hubieren quedado adheridas, se añaden 2 gr. de la mezcla de Na_2CO_3 - K_2CO_3 .

Con el crisol cubierto, se calienta la mezcla poco a poco, teniendo cuidado que el desprendimiento gaseoso sea lento y no provoque pérdida; para vigilar el estado de la fusión, se abrirá ligeramente la tapa de vez en cuando; después de aplicar la flama del mechero Bunsen a su máxima intensidad, se recomienda usar un mechero más potente para asegurar la fusión completa.

Cuando la masa fundida ya no desprende gases, se deja durante 10 a 15 minutos más a fusión tranquila, se toma el crisol por su parte superior con pinzas que tengan puntas de platino y haciendo girar lentamente se provocará que la masa fundida cubra las paredes y se vaya

enfriando y solidificando en capas delgadas, cuando el crisol esté completamente frío, se pone en una cápsula de porcelana de 300 ml. de capacidad, se le agregan 100 ml. de agua y 50 ml. de HCL concentrado, Se pone a hervir en la estufa a fuego moderado (70 a 80°C) durante 10 minutos, se retira de la estufa y con un agitador y la pizeta, se lava perfectamente el crisol y la tapa de platino, se tapa la cápsula de porcelana con un vidrio de reloj, poniendo una varilla de vidrio entre éste y la cápsula para facilitar la evaporación.

Se coloca en la estufa a una temperatura de 80°C hasta sequedad. Una vez seco, se eleva la temperatura a 250°C por 2 a 3 horas para deshidratar la sílica.

Una vez fría la cápsula, se agregan 100 ml. de agua caliente y 30 ml. de HCl concentrado, se hierve durante 5 minutos, se filtra el residuo insoluble en papel filtro Whatman # 40, se lava con varias pequeñas porciones de HCl diluido y finalmente con agua caliente hasta eliminación de cloruros. Se coloca el precipitado en un crisol de porcelana y se calienta a 100°C hasta que esté completamente seco, se coloca en la mufla hasta que el precipitado dé un color blanco. Se pesa el residuo para determinar el porcentaje de sílice.

Si se quiere tener mayor seguridad, se colocan las cenizas del precipitado en un crisol de platino tarado, se agregan 10 a 15 ml. de HF y 3 gotas de H_2SO_4 concentrado; se calienta en la estufa hasta evapora-

ción completa. El residuo seco se calcina finalmente con intensidad hasta peso constante. La diferencia entre este paso y el anterior, corresponde al peso de sílice de la muestra.

DETERMINACION DE Al_2O_3 y Fe_2O_3 .

Al filtrado obtenido de la determinación de SiO_2 , se le agregan 2 ó 3 gotas de HNO_3 concentrado, se lleva a la ebullición y se añade NH_4OH hasta un pH de 9 de manera que su olor sea perceptible. Se hierve uno o dos minutos más y después de dejar enfriar un poco se filtra en papel Whatman # 40, reciben en los filtrados en un vaso, donde se lava repetidas veces con agua caliente hasta un pH neutro. Precipitado y papel se colocan en un crisol de porcelana tarado, con precaución se calienta, hasta que se haya evaporado el agua y después se calcina con intensidad creciente con objeto de incinerar el papel a no muy alta temperatura y evitar reducción del óxido por el carbón.

La calcinación puede hacerse en un mechero Bunsen o la mufla.

Si por otra parte, se emplea la mufla eléctrica, la temperatura no debe excederse de los $1,000^{\circ}C$, ya que en tal caso, también se descompondría el óxido férrico.

Después de 30 a 40 minutos de calcinación, se deja enfriar y se pesa.

DETERMINACION DE MgO

A los filtrados de la determinación de CaO, se le agregan 50 ml. de hidróxido de amonio más 5 g. de fosfato de sodio, se cubre con un vidrio de reloj y se hierve, se deja reposar toda la noche. El precipitado se filtra en papel Whatman # 40, se lava varias veces con agua fría; se pone el papel filtro con el precipitado en un crisol de porcelana tarado; secar en la estufa primero a 250°C y después quemar en la mufla con cuidado, aumentando la temperatura hasta 800°C durante media hora. Si después de la calcinación el precipitado se presenta con un color gris, se humedece con ácido nítrico diluído, se evapora cuidadosamente y se vuelve a calcinar hasta que el residuo quede totalmente blanco. Se deja enfriar el crisol en el desecador y se pesa.

DETERMINACION DE CaO.

Al filtrado anterior se le añaden 3 gr. de oxalato de amonio se hierve, se añaden unas gotas de amoníaco, se filtra en un papel Whatman # 40, recibiendo los filtrados en un vaso, se lava varias veces el precipitado formado de oxalato de calcio, se retira el vaso con los filtrados y se conserva para posteriormente determinar MgO, el precipitado se baja a un vaso con el chorro de la piseta, la cual contiene agua, rompiendo con una varilla de vidrio el fondo del filtro de papel; se lava nuevamente con agua, y ácido sulfúrico diluído 1 : 8, caliente, se disuelven las

pequeñas porciones que pudieran haber quedado adheridas al filtro, se lava nuevamente con agua y se titula con una solución tipo de permanganato.

DETERMINACION DE Fe_2O_3

Pesar 10 gr. de muestra de vidrio, ponerlo en un crisol de platino, añadir 40 ml. de HF, y cuatro gotas de ácido sulfúrico concentrado; se coloca en la estufa a una temperatura de 80 a 100°C a evaporación; cuando principie a desprender humos blancos de ácido sulfúrico, se aumenta la temperatura a 150°C por 10 minutos, se retira de la estufa y se deja enfriar; se coloca el crisol de platino en un vaso que contenga 200 ml. de agua y 25 ml. de HCL, se hierve 5 minutos y se filtra. Se lava diez veces con agua caliente y se reciben los filtrados en un vaso, se añaden 3 a 4 ml. de ácido nítrico, se hierve por 5 minutos, se deja enfriar y se diluye a 400 ml., se añade hidróxido de amonio hasta un pH de 9, se hierve y se filtra en caliente, se lava varias veces con agua caliente, el precipitado se baja a un vaso con agua hasta un volumen de 250 ml. se añaden 5 ml. de ácido sulfúrico concentrado, en caso de los precipitados no disuelvan se añaden otros 5 ml. de ácido sulfúrico concentrado. Se coloca en un vaso de 400 ml. el crisol de platino, y una lámina de zinc de 2 cm², la cual se pone en contacto con el crisol de platino (hasta que el zinc se disuelva perfectamente). Se titula en frío

con una solución de permanganato standard diluída 10 veces. (100 ml. de solución standard = 0.0010 g. de Fe).

Solución Tipo o Standard de Permanganato de Potasio.

Cálculos:

1 ml. 0.1 N de Acido Oxalico = 0.0028 g. CaO . La solución 0.1 N de ácido oxálico tiene 6.303 g. de ácido oxalico p/l.

1 cm³ de esta solución tiene 0.0063 g. de ácido oxalico.

Con relación a esta proporción el siguiente cálculo:

$$0.0028 - 0.0063$$

$$100 - X$$

$$X = \frac{100 \cdot 0.0063}{0.0028} = .225 \text{ gr.}$$

Esto indica el título de la solución de KMnO_4 expresado en términos de CaO.

Para conocer el factor de una solución de KMnO_4 pesamos 0.225 g. de ácido oxalico, se disuelve en 200 cm³ de agua y se añade 25 cm³ de ácido sulfúrico; se calienta y se titula con la solución de permanganato que queremos valorar.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ de CaO} \frac{0.100 \text{ g de CaO}}{\# \text{ de cm}^3 \text{ de sol. } \text{KMnO}_4}$$

Para hacer la solución tipo de KMnO_4 en que un 1 cm³ 1 %

En muestras de 0.500 g. o sea que el valor de la solución tipo es igual a 0.005 gr. de CaO/cm^3 .

Se hace el siguiente cálculo:

La solución 0.1N de KMnO_4 .

La solución 0.1N de KMnO_4 tiene 3.16 g/L.

Como 1 cm^3 0.1N de KMnO_4 0.028 CaO .

Se hace la siguiente relación para calcular cuántos gramos de KMnO_4

Esta solución debe ser valorada contra 0.225 gr. de ácido oxálico igual a 0.100 de CaO .

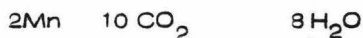
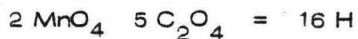
0.005 es igual a 1 cm^3 1% de CaO en muestra de 0.5 gr.

Pesar 5.600 gr. de permanganato de potasio disolver en agua que previamente esté hervida, y aforar a un litro.

El permanganato debe ser químicamente puro. Para conocer la fuerza de oxidación de esta solución se pesa 0.225 g. de ácido oxálico y se disuelven en 200 c.c. de agua en frío y se añaden 25 cm^3 de ácido sulfúrico; se calienta y se tapa, con vidrio de reloj.

Se titula en caliente con solución de permanganato.

Cuando el oxalato reacciona con el permanganato en solución ácida, se tiene la siguiente reacción:



Soluciones tipo Permanganato de Potasio para Titulación de Hierro.

I ml 0.010 g de Fe

Solución tipo Diluida. Se disuelve 0.560 mg en agua y su valor es el siguiente. Se afora a un litro.

I ml 0.001 g de Fe

Para mayor precisión se pesa una muestra de 10 g.

6.5 ml de $KMnO_4$ 0.065 % Fe

0.065 Fe por 1.4 igual a 0.091 % Fe_2O_3

En algunos casos, principalmente en trabajos de rutina, se emplean soluciones cuya concentración no está fijada de acuerdo con el sistema normal, sino que tienen concentraciones tales que permiten simplificar mucho los cálculos, lo cual es deseable principalmente en aquél tipo de trabajos. En este sistema la concentración de las soluciones está dada directamente en gramos por centímetro cúbico, de la substancia que contiene o de cualquier otra a la que sea equivalente, de tal manera que el número de centímetros cúbicos empleados en una titulación dá directamente la cantidad de substancia que se cuantea; en otros casos se regula el peso de la muestra con relación a la concentración de la solución, de tal manera que el volúmen de ésta indique, sin más cálculo, el por ciento del componente en la muestra que se analiza. En las soluciones antes citadas, la cantidad de soluto por centímetro cúbico, o su equivalente en otra substancia, recibe el nombre de TITULO sobre el elemento o compuesto que se desee.

MÉTODOS COMPLEXOMETRICOS DE VALORACION CON TITRIPLEX.

COMPLEXONAS.

En los años 1940, Schwartzbach 1/ introdujo un importante grupo de reactivos que forman complejos quelatos con los metales. Estos reactivos se conocen con el nombre de complexonas o quelones. Gran parte de estos compuestos son ácidos aminopolicarboxílicos, siendo el más importante el ácido etilendiaminotetraacético o EDTA. Este compuesto es un ácido tetraprótico, que se representa por H_4Y . El ácido es insoluble en agua, pero su sal disódica NaH_2Y , es soluble, y es éste el compuesto comúnmente utilizado como reactivo, aunque casi siempre se sigue designando EDTA. Este reactivo forma complejos solubles, de estabilidades muy diversas, con todos los cationes. En todos los casos, el EDTA reacciona con el catión en relación molar 1:1, como se indica en la ecuación.



Debido a la relación 1:1, los cálculos de equilibrio son más sencillos que para los demás complejos, en que pueden formarse distintos complejos en etapas sucesivas.

1/ G. Schwartzbach. Las complexonas en el análisis químico. (Traducción de Die Komplexoometrische titration, Verlag, Stuttgart), Atlas, Madrid, 1959.

La ecuación indica que cuanto más pequeña sea la constante de formación del complejo metal EDTA más alto debe ser el pH de la disolución para que pueda formarse el complejo. En general (aunque hay excepciones los complejos con cationes divalentes son estables en disolución alcalina o débilmente ácida; los de cationes trivalentes son estables en disolución fuertemente ácida. En las aplicaciones analíticas, puede ser importante la velocidad de formación del complejo; puede ser importante la velocidad de formación del complejo; aunque la mayor parte de los complejos del EDTA se forman rápidamente; los de hierro III, cromo III y aluminio se forman lentamente a temperatura ambiente.

El EDTA se utiliza extensamente como agente enmascarante para evitar las reacciones características de los cationes sencillos; se darán algunos ejemplos. Su efecto depende de varios factores, como el pH (pues la última etapa de la ionización del H_4Y es muy débil). La estabilidad del complejo metal EDTA y la extensión con que tenga lugar la reacción para la que se trata de enmascarar el catión. El color de los cationes sencillos (acuocomplejos) como el cobre, cobalto níquel, cromo, se exalta por formación del complejo metal EDTA; las valoraciones con EDTA tienen muchas aplicaciones, siempre que no haya interferencias.

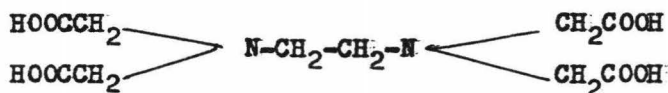
Dicho compuesto $(HOOC-CH_2)_2 NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$ es un ácido

tetraprótico, que se representa convencionalmente por H_4Y .
 El ácido es poco soluble en agua, pero su sal disódica es moderadamente soluble; a menos que se indique lo contrario.
 La abreviatura de sal disódica, Na_2H_2Y .

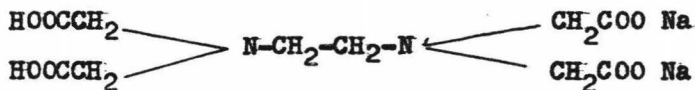
Los Titriplex capaces de formar quelatos con metales son:
 Titriplex I-Acido nitrilotriacético



Titriplex II-Acido etilendiaminotetraacético (EDTA)



Titriplex III-Sal sódica del ácido etilendiamino tetraacético



VALORACIONES CON TITRIPLEX e INDICADORES DE METALES.

Sirve generalmente de patrón una solución 0.1 M de Titriplex.

III. El indicador de metales respectivo se incorpora en pequeña cantidad disuelto o como sólido triturado.

Los indicadores de metales son sustancias que forman asimismo combinaciones complejas con el metal que se valora; pero estos complejos.....

tienen color distinto del que presenta el indicador sin metal, y son además, menos estable que los quelatos de titriplex. En el curso de la valoración ocurre lo siguiente: al agregar el indicador de metal a la solución que se analiza, una porción equivalente de los iones metálicos presentes queda combinada en un complejo, y la solución problema toma el color de este. Valorando entonces siempre a determinado pH, con solución de EDTA, se fijan primero los iones metálicos libres de la solución como quelatos de EDTA, y al final se sustrae también el metal del complejo del indicador de metales, menos estable, para pasarlo al quelato de EDTA, que la supera en estabilidad. Al mismo tiempo, queda libre el indicador, y reaparece espontáneamente su color primitivo, lo cual indica que ha terminado la valoración.

APLICACIONES.

Las aplicaciones volumétricas del EDTA son numerosas y variadas, como puede deducirse de la variedad de métodos. El EDTA se utiliza profusamente en la determinación volumétrica de Mg y Ca, para los cuales no se conocen otros métodos volumétricos directos sencillos.

1. Determinación del magnesio. La disolución que contiene ion magnesio se trata con una disolución reguladora (pH 10) de amoniaco-cloruro amónico y unas gotas de indicador NET (al 0.4% en alcohol). Se valora con disolución patrón de EDTA hasta que el color rojo vinoso (del complejo Mg-NET) vira al azul propio de indicador libre en disolución alcalina.

2. Determinación de calcio.

a) La disolución de la muestra que contiene Ca^{++} (y no Mg^{++}) se alcaliniza con la solución tampón, se le añade solución de Eriocromo Negro T, y se valora con disolución de EDTA a la que se ha añadido una pequeña cantidad conocida de ion magnesio para crear la acción indicadora. El complejo CaY^{--} es más estable que el MgY^{--} por lo que el calcio reacciona no solamente con el EDTA sino también con la pequeña cantidad de MgY^{--} del reactivo valorante:



El magnesio forma el complejo indicador rojo, Mg-NET, que reacciona con el primer exceso de ADET dejando en estado libre al (colorante azul). El AEDT gastado se corrige en lo que corresponda al magnesio que se le añadió, obteniéndose la cantidad neta que consume el calcio.

b) La disolución que contiene la muestra se alcaliniza (p^H de 12) con hidróxido sódico; se añade como indicador murexida (sal amónica de la purpurina) y se valora con EDTA hasta viraje de anaranjado a violeta. Las disoluciones de murexida no son estables. La determinación Complejométrica de Calcio en presencia de magnesio tiene en la práctica gran importancia.

CALCIO.

Valoración con CALCON, o con ácido Calconcarboxílico. Con estos indicadores puede determinarse igualmente calcio junto con magnesio, y en la valoración entran bario y estroncio. Los factores de perturbación se descartan como en la determinación con calceína. Si no hay magnesio, debe añadirse a la solución un poco de sal de magnesio, a fin de hacer más visible el cambio de color.

METODOS EXPERIMENTALES.

a) Reactivos empleados.

CALCON.- (Acido 2 hidroxí - I - (2 hidroxinaftil - I - azo)

naftalin-sulfónico-4); sal sódica).

Sirve de indicador una solución al 0.4% de calcon en metanol. El indicador permite valorar calcio junto con magnesio alrededor de un p^H 12.5 (en tampon de dimetilamina). Al final de la valoración, el color cambia de rojo rosado a azul limpio.

b) Negro de Ericromo. T (Sal sódica del ácido 2 hidroxí-I-(1' hidroxinaftil-2'-azo)-6-nitronaftalinsulfónico).

El negro de eriocromo T no es estable en solución acuosa; en caso de necesidad, se puede disolver al 0.2% en alcohol. Algo más estable es una solución de 0.2g del colorante en una mezcla de 15 ml. de trietanolamina pura y 5 ml. de alcohol etílico absoluto. Conviene añadir a la solución problema el indicador problema en forma de trituración con cloruro de sodio (1 parte de negro de eriocromo T y 99 partes de cloruro de sodio, cristalino para análisis. Al valorar, el indicador vira de rojo vinoso a azul. Las valoraciones se efectúan a un p^H de 10-11 (solución tampón de p^H 10).

SOLUCION TAMPON.

La estabilidad de los complejos metálicos depende del p^H . Como la transformación de las sales metálicas con Titriplex hace bajar el p^H muchas valoraciones deben realizarse en medio tamponado o amortiguado.

Como soluciones tampón se emplean:

Solución tampón de p^H 10 (solución de amoníaco y cloruro amónico).

En unos 200 ml. de agua destilada se disuelven 54 g. de cloruro de amonio. A esta solución se agregan 350 ml. de amoniaco líquido y se completa a continuación hasta un litro con agua destilada.

Esta solución tampón sirve para todas las valoraciones efectuadas con negro de eriocromo T como indicador.

MUREXIDA (sal amónica del ácido purpúrico)

Se emplea como indicador una solución acuosa saturada, que se prepara en el momento, disolviendo aproximadamente 0.17 g. de murexida en 100 ml. de agua, a $20^{\circ}C$. Para ello se desleíe alrededor de 0.1 g. de murexida con unos mililitros de agua; se agita todo bien, y se deja reposar. La solución saturada de encima es la indicadora, que se agrega al líquido de valoración. El residuo puede desleírse de nuevo con agua.

También se puede agregar en trituración sólida con cloruro sódico (1 parte de murexida y 199 partes de cloruro de sodio a la solución que se ha de valorar).

Las soluciones de murexida son de color violeta rojizo por debajo de un p^H 6, y de color violeta azulado a azul en el sector alcalino.

En solución muy alcalina, la murexida forma combinaciones complejas de color violeta rojizo con calcio y de color amarillo con níquel, cobre y cobalto.

SOLUCION PATRON

Solución 0.1 M de titriplex III; se disuelven 37.224 g. de titriplex III en agua destilada, hasta 1 litro, en un matraz aforado, o se utiliza una ampolla de titrisol para preparar 1 litro de solución 0.1 M de titriplex (sin necesidad de pesada). La solución se puede diluir con agua destilada a 1+4 ó 1+9, para obtener una molaridad de 0.02 o de 0.01; estas soluciones 0.02 M y 0.01 M se conservarán en frascos de polietileno, no de vidrio (en los de vidrio, el calcio se separa y fija). La solución 0.1 M de titriplex III se puede adquirir en forma concentrada, como titrisol.

TECNICA DE LA DETERMINACION.

Unos 100 ml. de una solución, que pueden contener hasta 50 mg. de calcio (junto con magnesio), se tratan con una solución de 2.5 g. de hidróxido potásico en unos 10 ml. de agua, para que precipite el magnesio y la solución tenga un p^H aproximado de 12. Después de añadir 5-10 gotas de solución de ácido cacón carboxílico o de calcon, se valora con solución 0.1 M de titriplex III, agitando vigorosamente, hasta viraje de rojo vinoso a azul limpio.

Determinación de calcio y magnesio.

RESULTADOS OBTENIDOS POR LOS DIFERENTES
TIPOS DE ANALISIS

M U E S T R A	1	2	3
Si O ₂ Gravimétrico	72.100	69.279	73.800
Fe ₂ O ₃ K Mn O ₄	0.065	0.079	0.067
Al ₂ O ₃ Gravimétrico	0.583	1.014	0.624
Ca O Complejométrico	8.400	8.720	7.480
Mg O Complejométrico	4.600	3.200	1.400
Na ₂ O Gravimétrico	13.300	16.100	15.120
Σ	99.048	98.39	98.41

- (1) Vidrio plano
(2) Vidrio flotado
(3) Vidrio de botella de cerveza

RESULTADOS OBTENIDOS POR LOS DIFERENTES

TIPOS DE ANALISIS

MUESTRA	1	2	3	4
Si O ₂ Gravimétrico	75.80	70.41	76.37	68.98
Fe ₂ O ₃ K Mn O ₄	0.060	0.081	0.061	0.077
Al ₂ O ₃ Gravimétrico	0.62	1.1177	0.419	1.1136
Ca O K Mn O ₄	5.6	8.90	8.20	10.60
Mg O Gravimétrico	2.38	2.30	2.59	2.81
Na ₂ O Gravimétrico	15.10	16.0	11.95	15.21
%	99.5	99.5	99.97	98.79

- (1) Vidrio de botella elaborado en la fábrica
 (2) Vidrio plano
 (3) Vidrio de botella de cerveza
 (4) Vidrio plano

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La espectroscopía de absorción atómica la podemos definir, como un método analítico de tipo elemental para determinar la concentración de un elemento en una muestra, mediante la medida de la absorción de la radiación de longitud de onda específica y característica del elemento producida exteriormente, realizada por vapor atómico procedente de la muestra.

El principio básico de la absorción atómica puede describirse como el opuesto al de los métodos de emisión.

El elemento que nos interesa determinar en la muestra, no es excitado, sino disociado de sus compuestos químicos a un estado atómico. Estado en el cual, el elemento es capaz de absorber la radiación de longitud de onda de líneas resonantes provenientes de elementos iguales a él.

La radiación requerida, es emitida por una lámpara de cátodo hueco generalmente y la disociación del elemento que nos interesa, de sus compuestos químicos, se lleva a cabo por calentamiento de la muestra en su flama.

El proceso de absorción atómica podemos indicarlo en la figura 1.

En a tenemos el espectro de emisión de la lámpara, del que solamente se consideran las líneas de resonancia.

En b se muestra la cantidad "X" absorbida por la muestra y que corresponde a la concentración del elemento a determinar.

En c después de pasar la radiación por la flama, la línea de resonancia está reducida en "X", mientras las otras líneas permanecen constantes.

La radiación pasa por un filtro o monocromador d que separa, la línea que nos interesa, la que es registrada por el fotodetector e.

Sistemas de absorción atómica.

El sistema más sencillo se muestra en la figura 2.

En este sistema la luz emitida por la lámpara pasa a través de la flama; después la línea de resonancia es aislada por un filtro o monocromador detectada y registrada por el fotodetector y circuito electrónico.

Este sistema es llamado: "Sistema de un solo haz c.d." porque la luz que emite la lámpara y que pasa por la flama no es interrumpida, produciendo corriente directa (c.d.) en el detector. El sistema presenta problemas en la práctica debido a la radiación proveniente de la flama o radiación de fondo.

Posteriormente se empleó el sistema de un sólo haz c.a. (figura 3).

En este sistema la luz emitida por la lámpara es interrumpida por unas aspas, lo que origina que la luz pase por la flama alternativamente, produciendo corriente pulsátil en el detector.

El sistema está diseñado para amplificar solamente la corriente pulsátil, anulando la radiación propia de la flama.

El mismo efecto que produce el interruptor de aspas puede obtenerse, empleando una lámpara que trabaje con un interruptor de corriente eléctrica.

Sistema de doble haz corriente alterna

Actualmente se emplean instrumentos de absorción atómica con sistema de doble haz c.a. (figura 4).

En este sistema, la luz al chocar con las aspas del interruptor, es reflejada a un espejo, de tal manera, que la luz pasa a través de la flama (rayo de la muestra) y fuera de ella (rayo de referencia) alternativamente.

Los rayos de la muestra y de referencia, son recombinados por un espejo de plata, pasando juntos por el resto del sistema.

El circuito electrónico está diseñado para medir la razón de los dos rayos. El registro es la fracción resultante del rayo de la muestra (numerador) entre el rayo de referencia (denominador). Los cambios en la emisión de la lámpara, en el detector de sensibilidad y en la ganancia electrónica van colocados en el numerador y denominador dividiéndose.

Después de haber visto los sistemas de absorción atómica, analizaremos sus componentes básicos.

QUEMADOR.

El sistema del quemador es el punto más importante en la instrumentación de absorción atómica. Así tenemos que un buen quemador debe tener varias características. Debe ser:

1. Estable.- La absorción para una concentración dada, debe ser constante día con día.

2. Sensible.- Debe ser alta la absorción para una concentración dada.

3. Silencioso.- El quemador debe ser silencioso e instrumentalmente quieto para no provocar oscilaciones en la detección.

4. Hábil para quemar soluciones concentradas.- En muestras reales, la detección límite es frecuentemente ajustada por la concentración de las soluciones que pueden ser toleradas.

5. Libre de memoria. El contenido de una muestra no debe tener efecto sobre la siguiente.
6. Libre de fondo. En soluciones libres del elemento que nos interesa, la absorción debe ser muy pequeña o nula.
7. Linearidad.- Las curvas de trabajo concentración absorbancia, deben ser rectas en los rangos más amplios posibles.
8. Versatilidad.- Deben determinarse con el mismo quemador, diversas muestras y elementos.
9. Rapidez en la respuesta.- La absorción debe establecerse rápidamente después de la introducción de la muestra.
10. Emisión mínima.

Dos tipos de quemadores pueden emplearse en la espectroscopía de absorción atómica: de consumo total y de premezclado.

En el quemador de consumo total, el combustible oxidante y muestra, pasan a través de cámaras separadas hasta la abertura de donde emerge la flama.

Este tipo de quemador da una flama turbulenta y de pequeña sección transversal, lo que lo hace deficiente para determinaciones por absorción atómica.

El quemador más adecuado es el de premezclado o antecámara, que veremos con detalle.

Quemador de premezclado.- Recibe este nombre debido a que la muestra, el combustible y el oxidante, son mezclados previamente en una cámara antes de entrar a la flama. (figura 5).

En este tipo de quemador, la muestra es aspirada a través del tubo capilar al atomizador por la corriente de aire. La mezcla aire-muestra, emerge del atomizador como un fino rocío de gotitas que son mezcladas con el combustible, generalmente acetileno. La mezcla es vuelta vigorosamente por la corriente de las aspas y posteriormente forzada a salir por el mechero.

La mezcla de gases más comúnmente usada en absorción atómica, es aire-acetileno; sin embargo, la temperatura obtenida con esta combinación no es suficiente para disociar de sus compuestos a numerosos elementos como son: aluminio, boro, silicio, entre otros. Además se presentan problemas con los elementos que forman óxidos estables. (Elementos refractarios).

Cuando se requieren temperaturas mayores en la flama o cuando se presentan interferencias entre los elementos presentes en la muestra, se emplea la mezcla óxido nitroso acetileno.

La temperatura alcanzada por esta flama, se había calculado de 3228° K. WILLIS, empleando la técnica de línea reversible, encontró que esta temperatura calculada de la flama, sólo se presenta en la primera zona de reacción, correspondiente a la formación estequiométrica de monóxido de carbono.

La temperatura de la región rica en combustible, normalmente usada en espectroscopía de absorción atómica, es de 350° más baja que en la primera zona de reacción, o sea de 2880° K.

II - FUENTE

Las fuentes que se emplean en la instrumentación de absorción atómica, son generalmente lámparas de cátodo hueco.

Una lámpara de cátodo hueco consta de un tubo que contiene un ánodo y un cátodo hueco, generalmente cilíndrico. El cátodo hueco está hecho del elemento que nos interesa. El tubo contiene un gas raro (neón o argón) a baja presión. La cubierta de la lámpara es de cuarzo o vidrio y el ánodo es metálico, hecho comúnmente de tungsteno o níquel.

Cuando la lámpara es conectada y fluye la corriente, el gas raro es ionizado; los iones bombardean el cátodo que expede los átomos del metal. El vapor atómico expedido del metal es excitado por las colisiones con los átomos del gas raro, emitiendo su aspecto característico.

Una lámpara de este tipo la tenemos en la figura 6. Las lámparas de cátodo hueco pueden clasificarse de acuerdo a sus diferentes características.

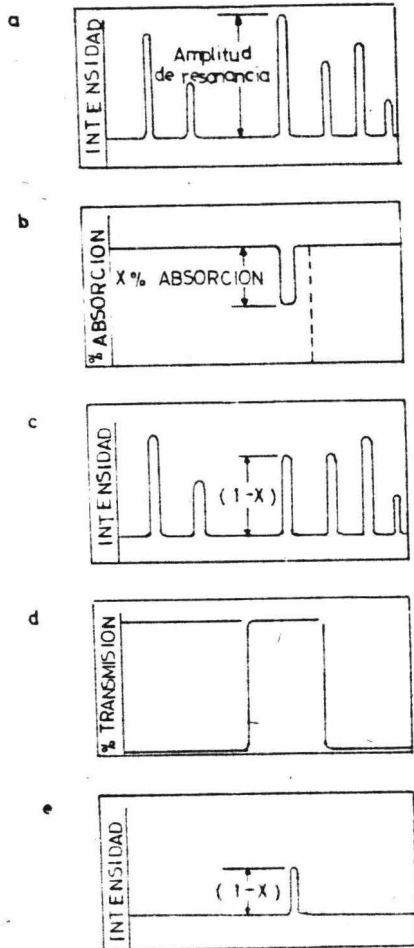


FIG. 1

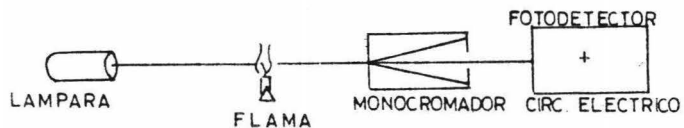


FIG. 2

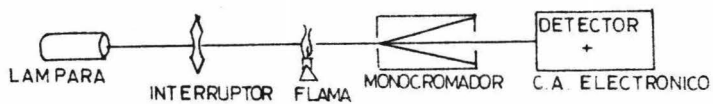


FIG. 3

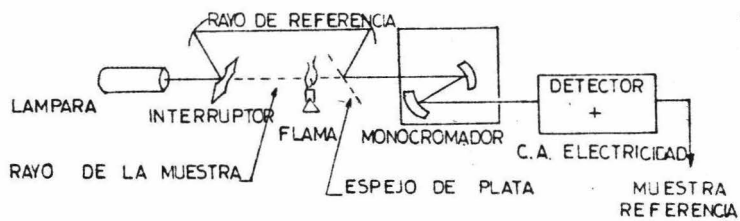


FIG. 4

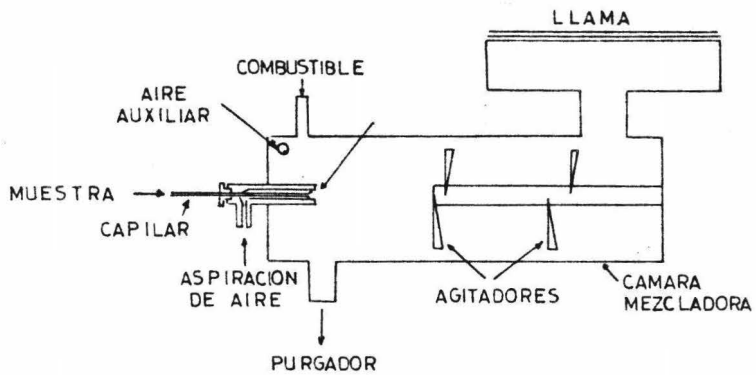


FIG. 5

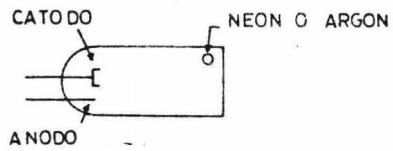


FIG. 6

DETERMINACION DE CALCIO POR ABSORCION ATOMICA

Ca	concen ppm	% A	Absorban cia	Sol Estandar
Ca	1.9	7.8	0.0353	"
Ca	4.9	16	0.0757	"
Ca	7.8	24.7	0.1232	"
Ca	8.9	28.6	0.1463	"
Ca	9.7	31.9	0.1733	"
Ca	7	25.1	0.1255	Muestra

CALCULOS PARA DETERMINACION DE CALCIO POR ABSORCION
 ATOMICA

500 mg ----- 200 ml

50 ----- 100 ml

.5 ml ----- 10 ml ----- 7 ppm

7 ----- 1000

X ----- 10 X=0.070 mg

0.070 ----- 0.5

X ----- 100 X= 14

14 ----- 50

X ----- 200 X= 56

500 ----- 100

56 ----- X X= 11 % Ca

Concentración de Ca en ppm	ml Requeridos de sol 890 ppm Ca	Aforo ml
1.9	0.22 ml	100
4.9	0.56	100
7.8	0.88	100
8.9	1.0	100
9.7	1.1	100

DETERMINACION DE MAGNESIO POR ABSORCION ATOMICA

Elemento	Con-en ppm	% A	Absorben- cia	Tipo Sol
Mg	0.48	14.8	0.0693	Estandard
Mg	0.96	26.5	0.1337	"
Mg	1.15	28.2	0.1439	"
Mg	1.44	36.1	0.1945	"
Mg	1.92	44.5	0.2557	"
Mg	1.10	36.3	0.1513	Muestra

Concentración de Mg en ppm	ml. requeridos de sol. de 960 ppm Mg	Aforo ml
0.48	0.05	100
0.96	0.1	100
1.15	0.12	100
1.44	0.15	100
1.92	0.20	100

500mg ----- 200

50 ----- 100

ImI ----- 10 ----- 1.10 ppm

Cálculos .

1.10 ----- 1000

x ----- 10 X=0.011

0.011 ----- 1

x ----- 100 X= 1.1

1.1 ----- 50

x ----- 200 X=4.4

500 ----- 100

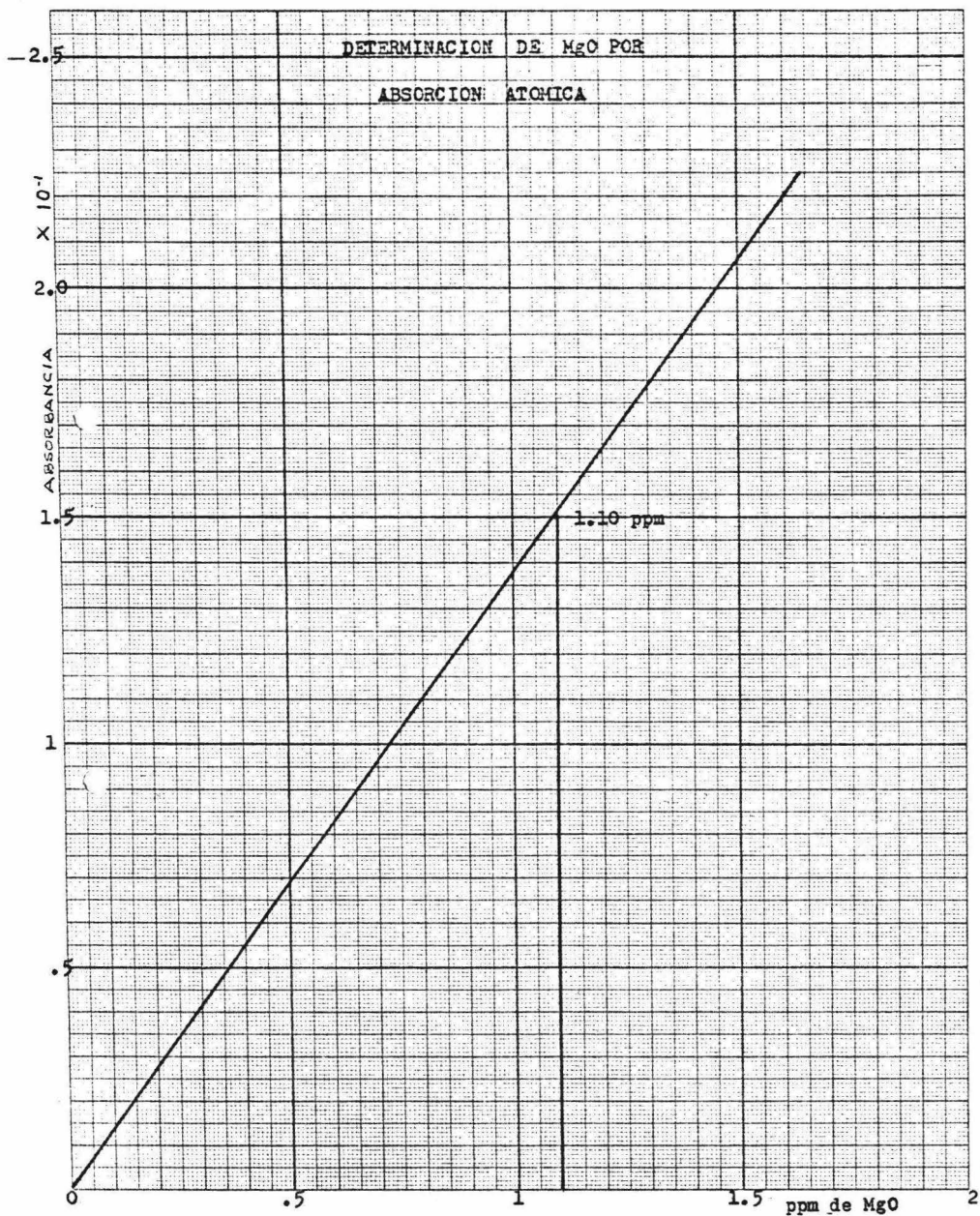
4.4 ----- x X=0.88 % Mg

40.3 ----- 24

x ----- .88 X=1.47 % MgO

DETERMINACION DE MgO POR

ABSORCION ATOMICA

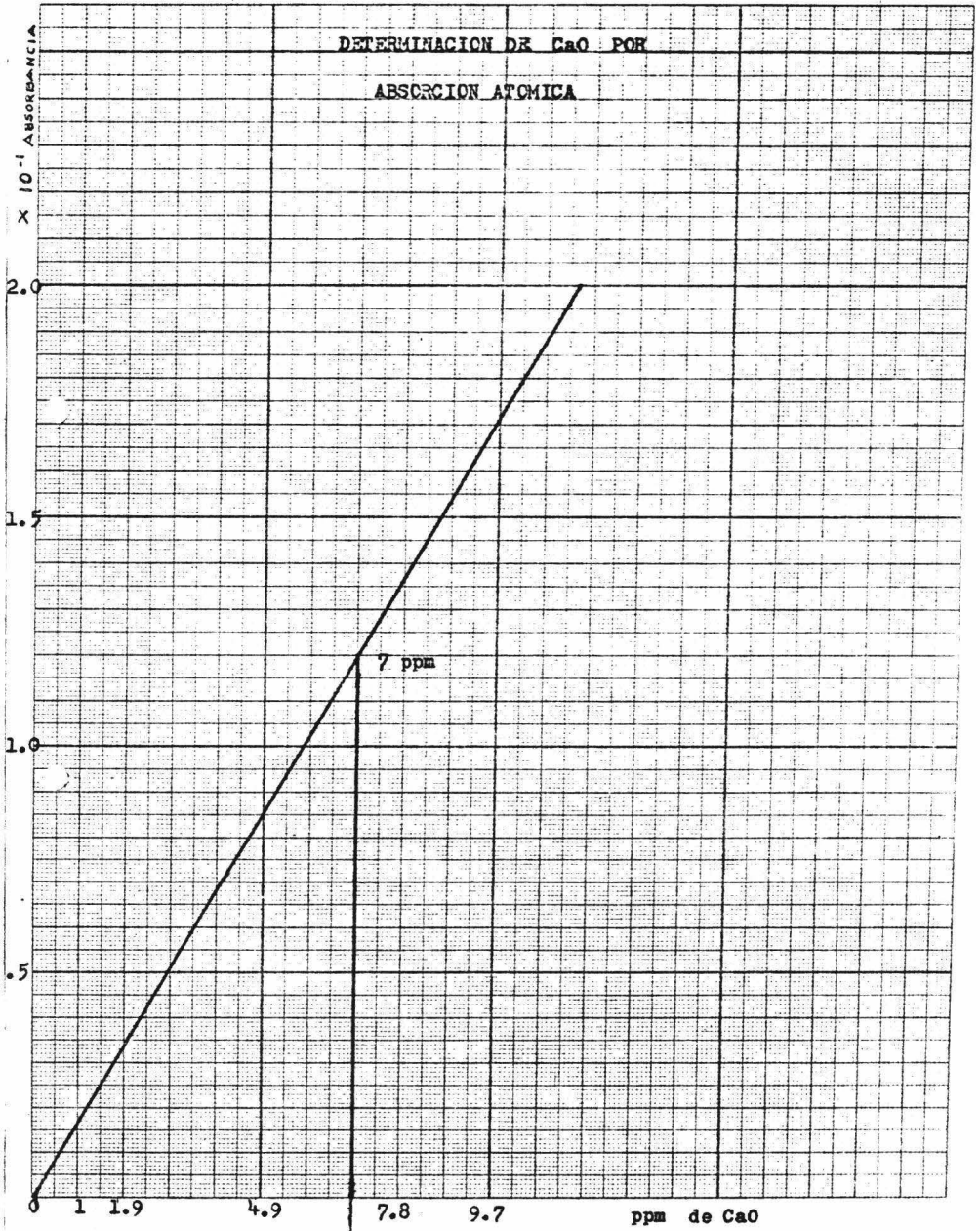


DETERMINACION DE FIERRO POR ABSORCION ATOMICA

Elemento	Concen ppm	% A	Absorban cia	Sol Estand ard
Fe	5	277	0.1409	"
Fe	10	432	0.2457	"
Fe	15	566	0.3625	"
Fe	20	612	0.4112	"
Fe	12.75	517	0.3161	Muestra

Los valores de absorbancia se dividen entre dos para ser aplicados en la gráfica.

DETERMINACION DE CaO POR
ABSORCION ATOMICA



Cálculos para Determinación de Hierro por Absorción Atómica .

$$500 \text{ mg} \text{ -----} 200$$

$$50 \text{ -----} 100 \text{ -----} 12.75 \text{ ppm}$$

$$12.75 \text{ -----} 1000$$

$$X \text{ -----} 100$$

$$X = 1.27 \text{ mg}$$

$$1.27 \text{ mg} \text{ -----} 50$$

$$X \text{ -----} 200$$

$$X = 5.08$$

$$500 \text{ -----} 100$$

$$5.0 \text{ -----} X$$

$$X = 1.0 \% \text{ Fe}$$

$$160 = \text{PM de } \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$112 = \text{PM Fe}$$

$$160 \text{ -----} 112$$

$$X \text{ -----} 1$$

$$X = 0.17 \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

DETERMINACION DE Fe_2O_3 POR

ABSORCION ATOMICA

ABSORBANCIA

20

15

10

5

0

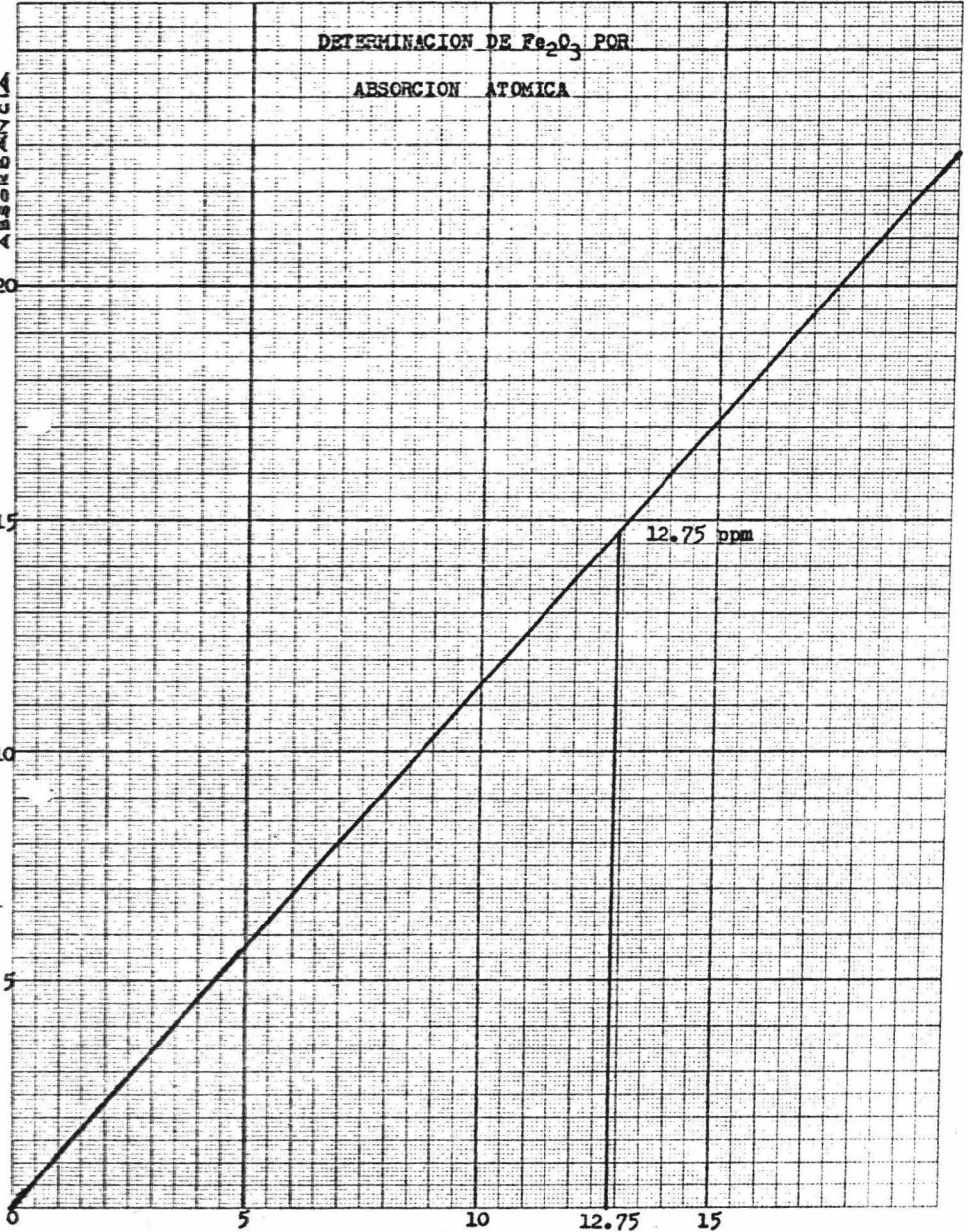
5

10

12.75

15

12.75 ppm



CALCULOS PARA DETERMINACION DE SODIO POR EL
 METODO DE FLAMA

$$500 \text{ mg} \text{ ----- } 200 \text{ ml}$$

$$50 \text{ ml} \text{ ----- } 100 \text{ ml}$$

$$0.2 \text{ ml} \text{ ----- } 10 \text{ ml} \text{ ----- } 4 \text{ ppm}$$

$$4 \text{ ----- } 1000$$

$$X \text{ ----- } 10 \quad X = 0.04 \text{ mg}$$

$$0.04 \text{ mg} \text{ ----- } 0.2$$

$$X \text{ ----- } 100 \quad X = 20 \text{ mg}$$

$$20 \text{ mg} \text{ ----- } 50$$

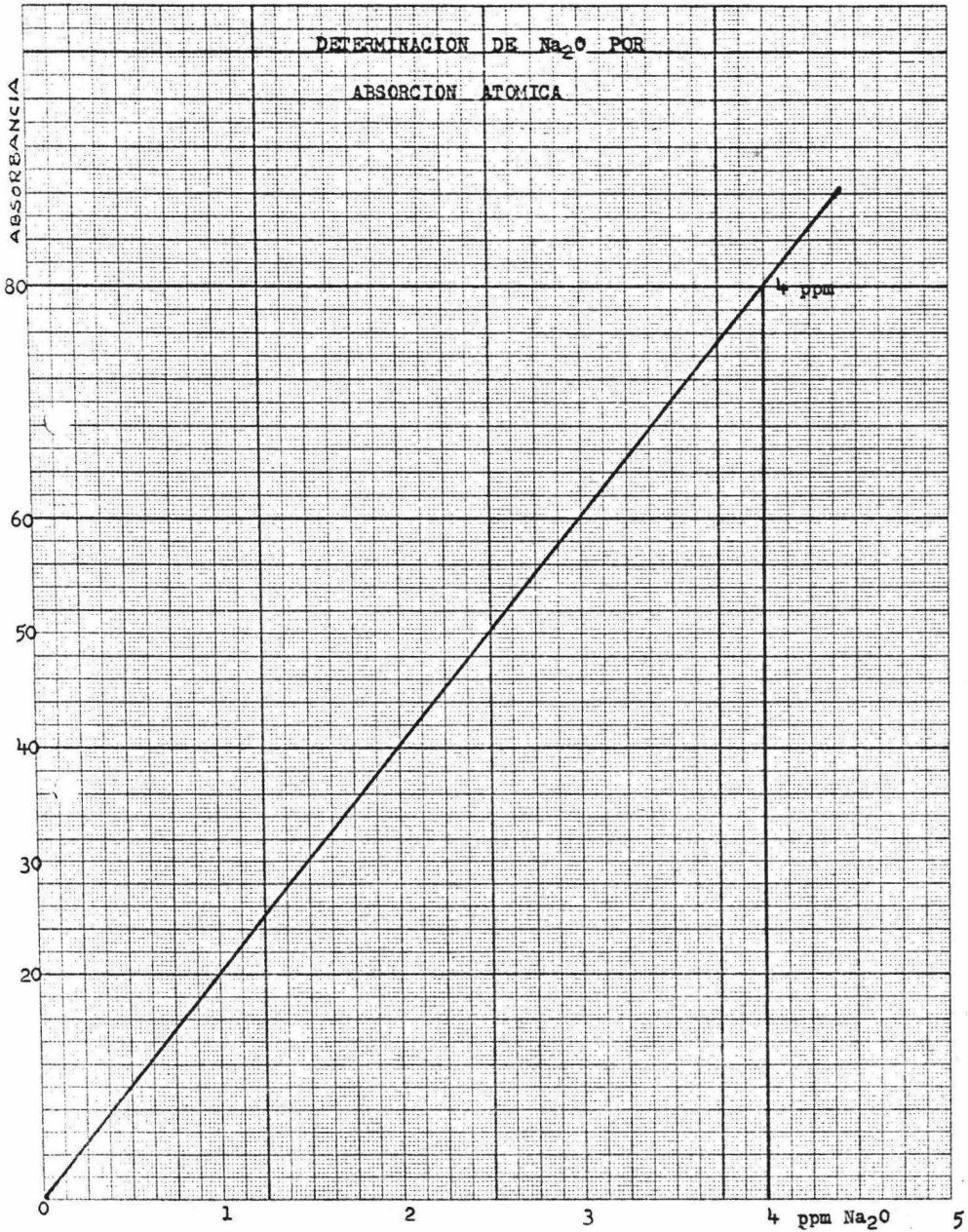
$$x \text{ ----- } 200 \quad X = 80 \text{ mg Na}$$

$$500 \text{ ----- } 100$$

$$80 \text{ ----- } X \quad X = 16 \% \text{ Na}$$

DETERMINACION DE Na_2O POR

ABSORCION ATOMICA



DISCUSION

Durante el presente estudio, se efectuaron análisis por diferentes métodos llegando a la conclusión de cual era el más útil para cada uno de los diferentes elementos constituyentes del vidrio.

METODO GRAVIMETRICO

Tiene la ventaja de que se pueden separar bien los cationes, no tiene interferencias y su error es bajo. Su mayor utilidad en el presente trabajo se encontró para el análisis de SiO_2 y Na, por las grandes concentraciones de estos elementos en la constitución del vidrio. Los demás elementos constituyentes del vidrio se analizan por los métodos que a continuación se explican.

Este método en si es el más lento.

METODO COMPLEJOMETRICO.

Tiene una utilidad muy limitada por las interferencias que presenta en gran parte de los elementos. En lo que respecta al calcio y magnesio, es el indicado por su exactitud y rapidez, aunque requiere experiencia para notar los cambios de coloración de los indicadores; el murexide es el indicador que presenta un mayor grado de dificultad para notar el cambio de color.

METODO DE ABSORCION ATOMICA

Por los resultados obtenidos se puede concluir que es el método más rápido, cuando se trata de analizar trazas o indicios. Cuando se pre-

sentan elementos en altas concentraciones hay que hacer varias diluciones que nos pueden llevar a errores. El costo del equipo es alto.

METODO VOLUMETRICO DE PERMANGANOMETRIA

Su mayor utilidad la encontramos en la determinación de Fe_2O_3 y calcio es un método sencillo.

La solución tipo tiene la ventaja que elimina cálculos y errores; dá directamente el % del elemento a analizar.

El permanganato utilizado deberá tener una pureza de 99.9%

RESUMEN Y CONCLUSIONES

La producción de artículos de vidrio de bajo costo sólo se pueden elaborar a partir de pedacerfa de vidrio que tiene un precio de \$ 250.00 la tonelada. Fabricándolos a partir de materia prima, el costo es muy elevado, ya que la tonelada tiene un precio de--- \$ 1,200.00.

Por lo anteriormente mencionado, en la fábrica motivo de este estudio, se utiliza pedacerfa de vidrio como materia prima para la fabricación de todos sus artículos.

En el horno de fundición se adicionaban fundentes y colorantes a la pedacerfa, con el objeto de darle un mejor terminado al vidrio y la coloración deseada, obteniéndose un rendimiento de 95 % de producción útil en la fabricación de vaso .

Para la fabricación de botella se utilizaba el mismo procedimiento de mezclar la pedacerfa con fundentes y colorantes. Dando un rendimiento de producción útil de 65 a 70 % apareciendo defectos tales como piedra y burbuja grande.

Se efectuó un estudio químico analítico de los diferentes tipos de pedacerfa utilizados, encontrándose que cumplían con las fórmulas establecidas para la fabricación de estos artículos.

Se hizo una revisión de la máquina que se utiliza para la manufactura de la botella, encontrándose en perfectas condiciones de funcionamiento.

Al realizar una inspección del horno se encontraron en la bóveda del hornopiedras del fundente utilizado; dichas piedras gotean durante el proceso de fusión del vidrio, originando falta de homogeneidad en el producto elaborado.

En los análisis efectuados se encontró, que cada tipo de vidrio, tiene una fórmula distinta, por lo cual no es conveniente la combinación de los diferentes tipos de pedacería en la elaboración de un producto por que origina defectos en el artículo elaborado, tales como raya o listado.

Finalmente podemos concluir que deben utilizarse refractarios de primera para evitar la corrosión.

No adicionar fundentes

No mezclar diferentes tipos de pedacería

En caso de utilizar materia prima, deberá introducirse briqueteada y húmeda para evitar volatilización de polvos que se adhieren a la bóveda del horno, provocándose goteo de estos productos con la consiguiente producción de defectos en el artículo elaborado.

BIBLIOGRAFIA

1.- Scott's.

Standard Methods of Chemical Analysis

N. H. Furman. Vol. II, New York, 1939

2.- Salmang

Fabricación de Vidrio

Editorial Aguilar. Madrid, 1962

3.- Hobart H. Willard

Métodos Instrumentales de Análisis

Editorial C.E.C.S.A. México, D. F. 1972

4.- Gilbert H. Ayres.

Análisis Químico Cuantitativo

Harper Rew Publishers Inc.

Madrid, 1968.

5.- Harry H. Holscher, Phd.

The Glass Primer. 1972

6.- Dean, J. A. F.

Flame Photometry,

Mc Graw-Hill, New York, 1960

7.- Elwell, W. T. and J. A. Gidley,

Atomic Absorption Spectrophotometry,

Pergamon, New York, 1961.

- 3.- Allan P. Herring and R. W. Dean, J. L. Drobnick
The Glass Industry. Agosto 1970. New York. Pág. 350
- 3.- Fay V. Tooley,
Hand Book of Glass Manufacture Vol. I-II
Ogden Publishing Company, New York, 36, NY
- 0.- Allan P. Herring
The Glass Industry, Jul. 1970, New York
- 1.- Edward R. Bogley
The Glass Industry, pág. 112, March. 1970, New York
- 2.- Byt C. Shutt and A. P. Herring.
The Glass Industry, pág 62, February 1971, New York
- 3.- Allan P. Herring and R. W. Dean, J. L. Drobnick
The Glass Industry, Agosto 1970, New York
- 4.- Allan P. Herring and R. W. Dean
The Glass Industry, pág. 394, Sep. 1970, New York
- 5.- G. A. Pecoraro and H. Franz, J. D. MacKenzie. October 1970
The Glass Industry, pág. 454, New York.