

Estudio de las transformaciones térmicas en la elaboración de un vidrio sódico–cálcico para envases con zeolita natural cubana

Study of the thermal transformations in the elaboration of a
soda–lime glass for containers with cuban natural zeolite

Rafael Jordán H.¹, Tania Faria P.², Gerardo Rodríguez F.³,
Gerardo César Díaz T.⁴ y María Elena Zayas S.⁵

Recepción: 27-ago-2007 / Modificación: 07-nov-2007 / Aceptación: 09-nov-2007
Se aceptan comentarios y/o discusiones al artículo

Resumen

Las zeolitas son aluminosilicatos de estructura de armazón y constituyen rocas frescas provenientes de las transformaciones de los vidrios volcánicos. En Cuba existen diferentes manifestaciones zeolíticas de importancia, entre ellas, la del yacimiento “Tasajeras”, en las provincias centrales del país. La falta de feldspatos de adecuada calidad para la industria del vidrio ha servido de estímulo a la realización de este trabajo. El curso de las reacciones de formación de

¹ Doctor en Ciencias Químicas, jordan@imre.oc.uh.cu, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, La Habana–Cuba.

² Maestra en Ciencias Químicas, tania@fisica.uh.cu, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, La Habana–Cuba.

³ Doctor en Ciencias Físicas, gerardo@fisica.uh.cu, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, La Habana–Cuba.

⁴ Doctor en Ciencias Químicas, diazgc@yahoo.com, Universidad Autónoma de Baja California, Tijuana–México.

⁵ Doctor en Ciencias Físicas, mzayas@difus.uson.mx, Universidad de Sonora, Hermosillo–México.

silicatos se siguen mediante estudios térmicos comparativos entre un vidrio tradicional con feldespato y otro con zeolita, discutiéndose posteriormente sus particularidades. Las especificidades del comportamiento físico-químico de las mezclas vitrificables permiten inferir mejoras en los procesos de elaboración del vidrio y ahorros energéticos sensibles durante el proceso industrial.

Palabras claves: zeolita, vidrio para envases, termograma.

Abstract

Zeolites are aluminosilicates of frame structure and they constitute fresh rocks coming from the transformations of the volcanic glasses. In Cuba different zeolite manifestations of importance exist highlighting among them that of the location “Tasajeras”, in the central province of Cuba. The lack of feldspar of appropriate quality for the glass industry has served from stimulus to the realization of this work. The reactions of formation of silicates were analyzed using thermal studies and comparative the traditional glass with feldspar results and the zeolite dates, being discussed its particularities later on. The specificities of the physical-chemical behavior of the mixtures vitrificables allow to infer improvements during the trial in the processes of elaboration of the glass and sensitive energy savings industrial.

Key words: zeolite, container glass, thermogram.

1 Introducción

La creciente demanda de materias primas aluminosas para la industria vidriera cubana y la insuficiente calidad de los feldespatos cubanos han obligado ha encontrar otras materias primas no tradicionales que cumplan con los requerimientos exigidos para estos materiales [1], pues dadas las condiciones climáticas de Cuba es necesario introducir el catión Al^{3+} en la masa vítrea para evitar la aparición del temido “weather” en los artículos de vidrio [1].

La zeolita del yacimiento “Tasajeras” cumple con los requisitos básicos de este tipo de materias primas. Además de su estabilidad química y mineralógica, existen reservas suficientes para una explotación por más de 20 años e instalaciones para su explotación y acarreo.

El objetivo del trabajo es demostrar que la zeolita puede sustituir exitosamente al feldespato de uso tradicional para la producción de vidrios sódico-cálcicos, mejorando algunas propiedades químicas, físicas y tecnológicas de

estos vidrios, como es el caso de la resistencia hidrolítica y la disminución de la temperatura de fusión.

2 Parte experimental

Tanto las muestras de zeolita como de feldespato empleadas en el trabajo son muestras tecnológicas con características físicas, químicas y mineralógicas que cumplen los requerimientos de calidad de la industria vidriera cubana [1].

La mezcla vitrificable se confecciona de acuerdo a la receta para la producción de botellas empleada actualmente en Cuba y se elabora en un horno que trabaja con una mezcla de gas acompañante de petróleo y aire comprimido y alcanza temperaturas de trabajo de 1500°C, suficiente para fundir las materias primas y refinar el vidrio obtenido. Cuando se obtiene el vidrio se vierte en unos moldes de grafito para obtener las muestras que posteriormente pasan por el proceso de recocido.

En análisis químico del vidrio se realiza en un espectrómetro de plasma inducido acoplado (ICP) Termo Jarrel Ash Iris con empleo de plasma axial y policromador regulado por computadora para analizar los rangos de longitud de onda predefinidos.

El estudio térmico de la zeolita se lleva a cabo en un derivatógrafo MON 1500Q que utiliza como material de referencia α alumina en atmósfera estática de aire y una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

Los estudios térmicos de los vidrios se lleva a cabo en un derivatógrafo NETZSCH STA 409 que usa como referencia alúmina; atmósfera: aire; crisol: platino; rango: TG–500,0 mg; DTA: 500,00 uV; flujo calentamiento: 10°K/min.

3 Resultados y discusión

3.1 Identificación de las materias primas

Las materias primas que se emplearon en el trabajo son: arena sílice, carbonato de sodio y calcio, feldespato sódico, zeolita y nitrato de potasio. Todas

reúnen las características químicas y granulométricas exigidas para la producción de vidrios para envases [2].

Los resultados análisis químicos, térmico y de fase de la zeolita se indican a continuación. En la tabla 1 se indica la composición química de la zeolita de Tasajeras.

Tabla 1: composición química de la zeolita de tasajeras (% en masa)

óxidos	valor	óxidos	valor
SiO ₂	69,00	MgO	0,41
Al ₂ O ₃	11,70	Na ₂ O	2,00
Fe ₂ O ₃	2,10	K ₂ O	1,31
TiO ₂	0,14	PPI	9,07
CaO	4,20	Σ	99,93

Aunque el contenido de Al₂O₃ de la zeolita de interés es menor que el del feldespatos empleado por la industria vidriera cubana [1] (14,96 % en masa), la estabilidad de los resultados previos al trabajo conducen a emplear esta zeolita, pues la mala explotación de los yacimientos de feldespatos cubanos han provocado severas variaciones alrededor de este valor, provocando numerosos problemas de deficiencias de este mineral en la masa vítrea, con su consecuente detrimento de la resistencia hidrolítica entre otras propiedades de uso del vidrio.

El difractograma de rayos X, figura 1, señala que la zeolita de Tasajeras está formada en un 54,1 % por Heulandita-Clinoptilolita, en un 23,9 % por Mordenita y el resto por plagioclasa, calcita (CaCO₃) y Montmorillonita. En el difractograma se señalan los valores de las distancias de los planos de reflexión d_{hkl} que presentan los índices de Miller hkl en Å.

3.2 Fórmula química del vidrio

La formulación química utilizada para la fabricación de los dos vidrios es mostrada en la tabla 2.

Los contenidos de K₂O responden a las necesidades de la decoloración, aunque no se puede obviar su papel en el efecto del álcalis mixto y su aporte a la resistencia hidrolítica del vidrio conformado [3].

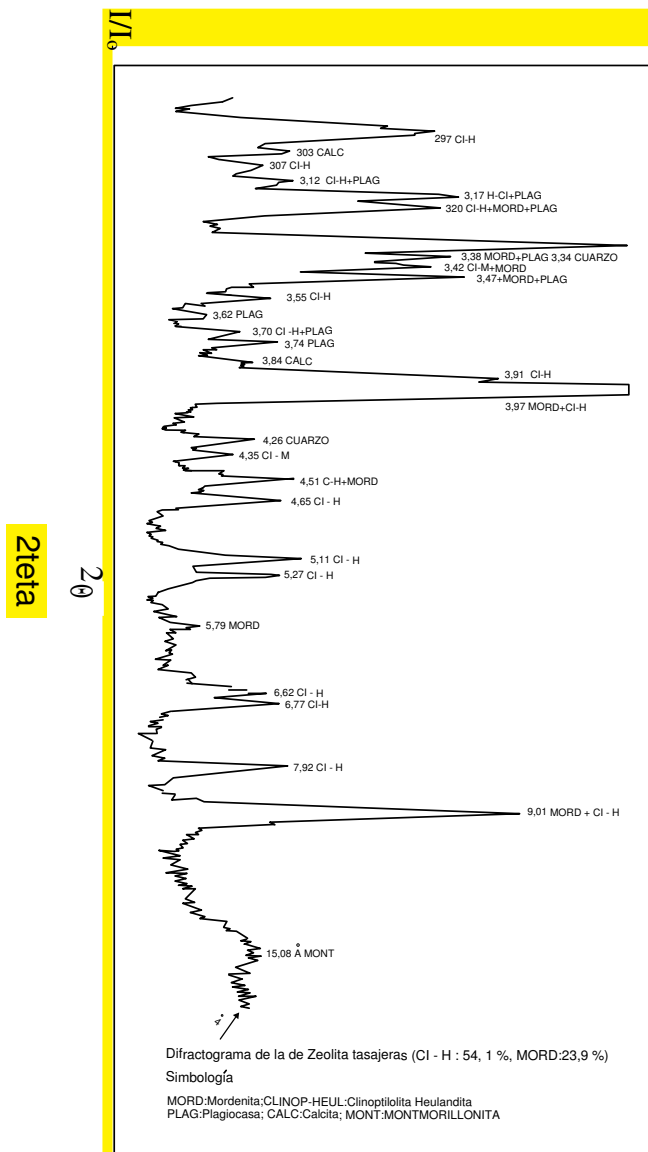


Figura 1: difractograma de rayos X correspondiente a la zeolita de yacimiento “Tasajeras”

Tabla 2: formulación química del vidrio

Oxidos →	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Valores (% en masa)	72,80	1,50	11,82	12,60	1,28

En la figura 2 se muestra el estudio térmico de la zeolita de Tasajeras, en la misma se observa algo característico en este tipo de material y es la continua pérdida de peso a lo largo de todo el tratamiento térmico.

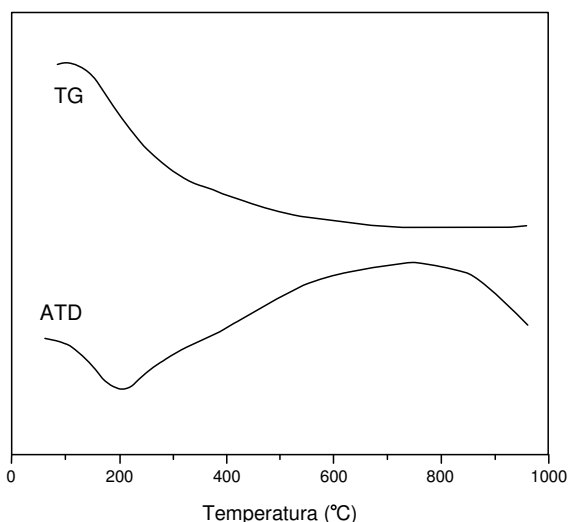
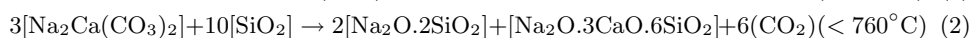


Figura 2: análisis térmico de la zeolita del yacimiento “Tasajera”

Puede observarse que alrededor de los 160°C (flecha 1) aparece un endoefecto ancho asociado con la pérdida de agua y otro pequeño endoefecto a 710°C (flecha 2) que puede estar relacionado con la destrucción de la estructura zeolítica [4, 5].

La influencia de este aluminosilicato es importante en el proceso de formación de silicatos. Se destacan tres eventos térmicos importantes a destacar: la pérdida de agua zeolítica, el colapso de la estructura zeolítica y la progresiva amorfización que sufre la estructura zeolítica por efectos del calor (figura 2). El colapso de la estructura zeolítica es una etapa del proceso de gran importancia, pues se incorporan elementos químicos similares a los que forman el

vidrio a temperaturas a las que ya han comenzado las reacciones de formación de los silicatos [6], como puede observarse en la ecuaciones (1) y (2). Pero es sin lugar a dudas, la amorfización que sufre la estructura zeolítica progresivamente, la verdadera causa de la mejor asimilación de este material a la masa vitrificable, pues desde temperaturas de cerca de los 400°C, comienza a producirse material amorfo en la estructura zeolítica, como muestran diferentes trabajos científicos [7].



Las reacciones químicas anteriores muestran como la sílice presente en la arena sílice y en la zeolita intervienen en los primeros procesos de formación de los silicatos de orden inferior.

A través de un estudio térmico se observan las diferentes transformaciones físicas y químicas que ocurren durante la formación de silicatos hasta la aparición de vidrio. Las curvas de ATD/TG, figura 3, muestran el proceso de transformación física y química que sufre la mezcla vitrificable hasta su conversión en vidrio cuando ésta contiene zeolita [8].

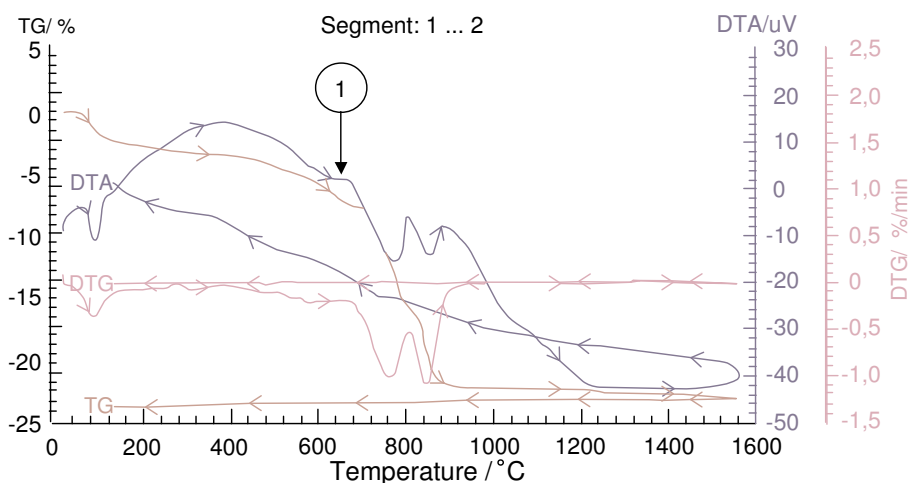


Figura 3: curvas de ATD y TG correspondientes a una mezcla vitrificable con zeolita

Como rasgo distintivo en este termograma, figura 3, puede destacarse el desarrollo de un evento térmico que normalmente se observa en el resto de los vidrios estudiados alrededor de los 680°C , que en este caso ocurre a los 620°C (flecha 1). Este efecto marca el comienzo de las reacciones de formación de silicatos. Esta observación se suma al hecho, de que en todo el intervalo de formación de silicatos, hasta cerca de los 880°C , la curva TG experimenta un cambio de pendiente que refleja pérdida de masa en este intervalo, sufriendo un cambio brusco de pendiente cerca de los 700°C , relacionado con el colapso de la estructura zeolítica. Sin embargo, el hecho que mejor explica este desplazamiento a menores temperaturas que sufre la mezcla vitrificable, está relacionado directamente con la amorfización progresiva que sufre la estructura zeolítica, por efectos del calor, pues estudios realizados [9] afirman que el 90 % del agua zeolítica se pierde por debajo de los 450°C .

Para poder comparar el comportamiento térmico de la mezcla que contenía la zeolita de interés con la que contenía el feldespatos y que se utiliza tradicionalmente en la elaboración del vidrio, se tomaron las curvas de ATD/TG de esta última, figura 4.

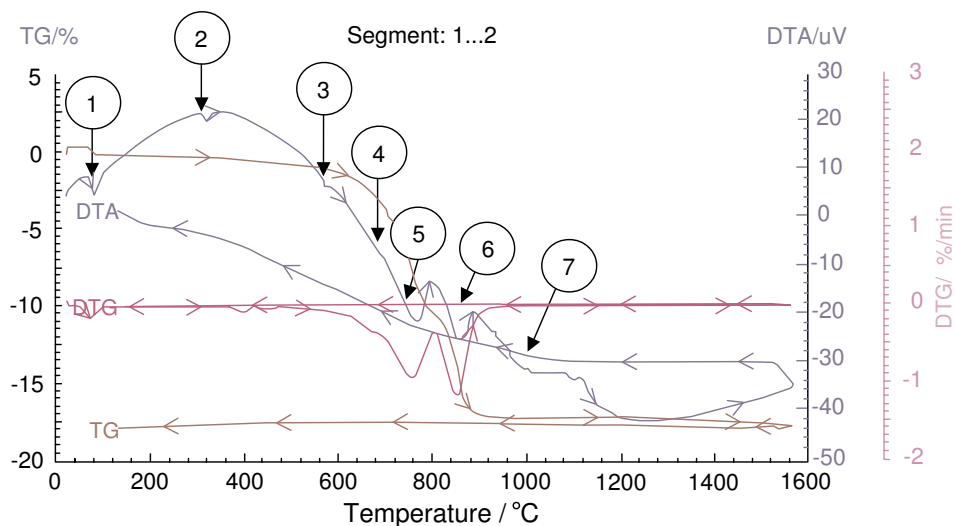


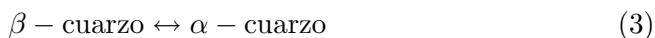
Figura 4: curvas de ATD/TG correspondientes a una mezcla vitrificable con feldespatos

En la curva de ATD de formación del vidrio con feldespato, figura 4, el **primer efecto** (flecha 1) que se destaca es de naturaleza endotérmica causado por varios procesos tales como la pérdida de agua adsorbida que ocurre a partir de los 80°C, efectos relacionados con la deshidratación del $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (fijada por la literatura [10] entre 110 y 122°C) y la transformación estructural del KNO_3 de la forma trigonal a la ortorrómbica, que debe ocurrir a 128°C.

El **segundo efecto** que aparece es también endotérmico a 320°C (flecha 2). Aquí concurren específicamente dos procesos: la conversión del cuarzo (Q), proveniente principalmente de la arena sílice, en tridimita (T) ($\text{Q} \leftrightarrow \text{T}$) y la fusión del KNO_3 [10, 11].

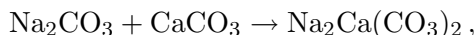
El cambio de estructura cristalina debe ocurrir lentamente, pero en presencia de mineralizadores adecuados como el Na_2CO_3 , se acelera considerablemente [12, 13, 14, 15, 16, 17].

El **tercer efecto endotérmico** se observa a la temperatura de 580°C, y estaría relacionado con otro cambio de fase polimórfico de la sílice [18]. Fenner [19] ha reportado este cambio a 573°C



Esta transformación polimórfica se considera la de mayor importancia por muchos investigadores debido a las fuertes variaciones dimensionales que experimenta la estructura de la sílice. El cuarzo (Q), experimenta una dilatación regularmente creciente hasta su temperatura de transformación enantiotrópica a 573°C, a la que súbitamente se produce una expansión lineal de 0,2%. A escala molecular este fenómeno está relacionado con un giro e inclinación de los tetraedros de sílice que produce la expansión lineal reportada. La variación de masa que se reporta para este efecto ($\sim 1\%$) es el resultado de la serie de efectos que ocurren en la masa reaccionante, porque físicamente el cambio de fase polimórfico no trae aparejados cambios de masa.

Aproximadamente a la temperatura de la transformación polimórfica comienza a producirse la formación del carbonato doble de calcio y sodio, según la reacción química



por lo que este evento endotérmico corresponde a la suma de ambos procesos. La formación de este carbonato doble es muy importante en las subsiguientes

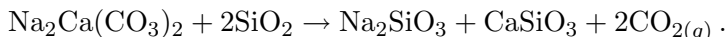
tes reacciones de formación de silicatos. Este proceso ha sido reportado por Fernández Navarro *et al* [6] y Bašus Z. *et al* [20].

El **cuarto evento endotérmico** (flecha 4) que se observa a 680°C (figura 4), está asociado a reacciones importantes que ocurren entre el carbonato doble de calcio y sodio con la sílice [21, 22] según se refleja en la ecuación (4).

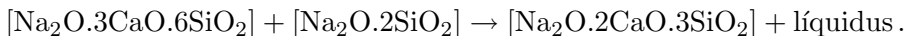


La pérdida de masa es de alrededor de 1 %, que transcurre a la velocidad de 0,4 %/min. Este efecto marca prácticamente el inicio de un proceso escalonado que favorece de formación de silicatos de orden mayor como puede observarse en la misma ecuación mostrada. Otros autores [20, 23, 24, 25, 26] señalan que este inicio, tiene lugar desde temperaturas próximas a los 600°C y termina a los 830°C.

El **quinto evento endotérmico** ocurre de forma consecutiva al anterior y va acompañado de una apreciable pérdida de masa (8 %). En el intervalo de temperatura entre 600–800°C siguen produciéndose importantes reacciones de formación de silicatos, relevantes para la formación de la estructura vítrea. Estas reacciones de formación de silicatos pueden generalizarse mediante la reacción química



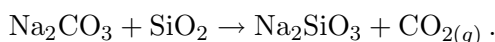
En este intervalo de temperatura se produce la fusión peritética del disilicato de sodio. Como se observa la fusión peritética del disilicato sódico $[\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2]$, el cual reacciona en fase líquida con el $[\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2]$ para producir otro silicato y la fase líquidus (vidrio saturado en gases). Este proceso ocurre a través de la reacción química



Esta fase líquidus servirá de medio de difusión de las especies químicas que participan en las siguientes reacciones de formación de los silicatos de orden superior, permitiendo un incremento de la velocidad de reacción, de ahí su extrema importancia. El hecho que aparezca este efecto a 780°C, está en función de la interacción que existe entre el resto de los compuestos químicos de la mezcla. Mckenzie [10], ha encontrado que las oligoclasas intermedias entre

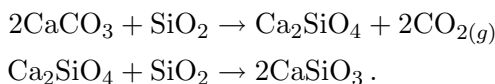
albitas y anortitas, similares estructuralmente al feldespato sódico, presentan un efecto endotérmico entre 780–820°C.

El **sexto evento endotérmico** ocurre a 860°C, está asociado con un 8 % de pérdida de masa y transcurre a una velocidad de 1,2 %/min. Este efecto, desde el punto de vista de la formación de los silicatos es una continuación acelerada de la reacción entre el Na₂CO₃ y la arena sílice, otros autores [10] han establecido este proceso en el intervalo de temperaturas entre 630–930°C y representan la reacción como



Paralelamente a la formación de los silicatos, a esta temperatura comienza la descomposición del CaCO₃ (CaCO₃ → CaO + CO_{2(g)}), con dos efectos destacables en el termograma a 860°C y a 1010°C [28]. Esta liberación de CaO es fundamental, pues se liberan los cationes Ca²⁺ cuya función es compensar la carga de la red vítrea.

Según Fernández Navarro *et al* [6, 20], a partir de los 600°C tiene lugar el siguiente proceso químico que debe terminar a los 1000°C



Que no son más que las reacciones de formación de silicatos a las que se hizo referencia anteriormente.

El colapso estructural del carbonato de calcio a esta temperatura determina que la velocidad de la reacción a partir de aquí aumente considerablemente, lo que se refleja en el termograma por la mayor velocidad de pérdida de masa.

El **séptimo evento endotérmico** que se observa durante la obtención de vidrio sódico-cálcico también está relacionado con la descomposición del CaCO₃. Se ha reportado [20, 27] que antes del intervalo de temperaturas (900–1080°C), ocurren toda una serie de procesos: fusión de eutécticos, la fusión peritética del silicato de sodio y del silicato de calcio, efectos que no se destacan en las curvas ATD, TG y DTG de la figura 4. Otros autores [20] han reportado a 900°C un pequeño endoeffecto correspondiente a la conversión de la albita de baja temperatura a sus fases de alta temperatura. Estos efectos son de menor importancia en comparación con los estudiados hasta aquí pero pueden estar solapados con los de descomposición del carbonato de calcio.

Finalmente ocurren una serie de pequeños eventos endotérmicos a 1120–1130–1290°C, todos relacionados con la fusión de los diferentes silicatos formados.

Todos los autores, reportan que las curvas de ATD presentan en sus inicios una especie de elevación más o menos pronunciada (domo) que está relacionada con dos factores: el primero asociado a la diferencia en las conductividades térmicas de la mezcla y la referencia que a temperaturas relativamente bajas produce un retraso en la señal ocasionando el efecto antes mencionado. El otro fenómeno físico-químico que ocasiona esta variación en la línea de base efecto es consecuencia de la oxidación del hierro [28, 29], ya que los componentes de la mezcla reaccionante presentan óxido de hierro(II), el cual se oxida durante el proceso: $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$.

Sin embargo, aunque el proceso transcurre a temperaturas relativamente bajas hacia la formación de Fe^{3+} , no puede olvidarse la posible reversibilidad del proceso, ya que la influencia de otros elementos en la composición del vidrio puede de la misma manera a temperaturas superiores desplazar el equilibrio hacia la formación del Fe^{2+} . Es por ello que hay que considerar que la oxidación del hierro ocurre en los inicios de la reacción cuando aún las temperaturas no son suficientemente altas y aún no hay formación de vidrio.

Después de analizado el vidrio base es necesario resaltar cuales fueron los efectos que se pueden considerar como de relevancia en este estudio, para de esa manera fijar y estudiar a fondo los eventos físico-químicos que ocurren y poder extraer importantes conclusiones. Los eventos generales fueron los siguientes:

1^{er} evento	80–130°C:	Pérdida de agua
2^o evento	320–325°C:	$\text{Q} \rightarrow \text{T}$; fusión del KNO_3
3^{er} evento	575–580°C:	$\beta\text{Q} \rightarrow \alpha\text{Q}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$
4^o evento	660–700°C:	$3[\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2] + 10(\text{SiO}_2) \rightarrow 2[\text{Na}_2\text{O}.2\text{SiO}_2]$ $[\text{Na}_2\text{O}.3\text{CaO}.6\text{SiO}_2] + 6(\text{CO}_2)_{8(g)}$
5^o evento	740–780°C:	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 +$ $\text{CaSiO}_3 + 2\text{CO}_2(g)$; $[\text{Na}_2\text{O}.3\text{CaO}.6\text{SiO}_2] +$ $[\text{Na}_2\text{O}.2\text{SiO}_2] \rightarrow [\text{Na}_2\text{O}.2\text{CaO}.3\text{SiO}_2] + \text{líquidus}$
6^o evento	850–880°C:	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2(g)$; $2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2(g)$; $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaSiO}_3$; Fusión del Na_2CO_3
7^o evento	900–1080°C:	Descomposición del CaCO_3 y otros procesos físicos.

4 Conclusiones

- Los vidrios obtenidos con aluminosilicatos contienen fases con importantes cantidades de agua, por lo que los efectos de deshidratación se hacen evidentes entre 80–100°C.
- Del estudio térmico realizado a los vidrios se comprobó que todas las reacciones químicas terminaron alrededor de 1250°C y éstas estaban relacionadas con la formación de los silicatos. A temperaturas mayores los fenómenos físicos como fusiones de eutécticos y peritéticos, así como la homogeneización comienzan a cobrar mayor importancia que los fenómenos químicos de formación de silicatos.
- El vidrio estudiado presenta a través de todo el proceso térmico, un cambio de pendiente en la curva TG, atribuible a la continua amorfización de la estructura zeolítica con la temperatura. Este hecho resulta muy importante para el desarrollo de las reacciones de formación de silicatos, las cuales están desplazadas hacia temperaturas menores como se observa en los dos termogramas correspondientes a mezclas vitrificables con zeolita y feldespatos que fueron analizados.
- Por todo lo analizado puede inferirse que en un proceso industrial debe esperarse una mayor homogeneidad en la masa vítrea y menores temperaturas de obtención final del vidrio utilizando la zeolita del yacimiento “Tasajeras”.

Referencias

- [1] R. Jordán–Hernández, G. C. Díaz and M. E. Zayas S. *Modified zeolite increases chemical resistance of bottle glass*. American Ceramic Society Bulletin, ISSN 0002-7812, **82**(6), 43–44 (June 2003). Referenciado en 92, 93, 94
- [2] Alexis B. Pincus and David H. Davies . *Batching in the Glass Industry*, ISBN–13 978-0911993073. Ashlee Pub Co, N. Y., 39, 52, 71, 96 (1981). Referenciado en 94
- [3] Rafael Jordán Hernández, Gerardo César Díaz, Nelson Álvarez Alvelaiz and Alicia Durán Carrera. *Decolorizing Soda–Lime Glass*. American Ceramic Society Bulletin, ISSN 0002-7812, **83**(6), June 2004. Referenciado en 94

- [4] A. R. Ruiz Salvador, D. W. Lewis, A. Gómez, G. Rodríguez Fuentes, L. Montero and C. R. Catlow. *J. Phys. Chem.* (1998). Referenciado en 96
- [5] I. Petrovic, A. Navrotsky, M. E. Davies and S. I. Zones. *Thermochemical Study of the Stability of Frameworks in High Silica Zeolites*. *Chemistry of Materials*, **5**(12), 1805–1813 (1993). Referenciado en 96
- [6] J. M. Fernández Navarro. *El Vidrio*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 64–73, 141, 334 (1991). Referenciado en 97, 100, 101
- [7] G. Rodríguez-Fuentes y J. A. González Morales. *Memorias de la 3ª Conferencia Internacional sobre ocurrencia, propiedades y usos de las zeolitas naturales*, La Habana, 130–133 (abril 9–12, 1991). Referenciado en 97
- [8] J. Hlavac, K. Pesek, H. Goerk, J. Stoklaska, M. B. Volf and F. Nemeč. *Tavení skla*, SNTL–Naklatel'svi Technicke Literatury, Praga, 15,16,17 (1970). Referenciado en 97
- [9] J. Sakowski and G. Herms. *Conversion of structural units in oxide glass melts*, *Physics and Chemistry of Glasses 2002*, **43C**. The XIX International Congress on Glass, ISSN 0031-9090, Edinburgh, Scotland, 13–18, (1–6 july, 2001). Referenciado en 98
- [10] R. C. Mackenzie. *Differential Thermal Analysis*, Academic Press, London–New York, 272–279, 279–286, 308–309, 356–357, 419, 470, 486–487 (1970). Referenciado en 99, 100, 101
- [11] K. S. Birrell and M. Fieldes. *Allophane in Volcanic–Ash Soils*, *J. Soils Sci.* **3**, 156–166 (1952). Referenciado en 99
- [12] I. Joseph and L. D. Pye. *Mössbauer spectroscopy in. Glass in Experimental Techniques of Glass Science*, edited by Catherine J. Simmons and Osaina H. El-Bayoumi. *Journal of the American Ceramic Society*, ISSN 0002-7820, Westerville, Ohio 101–125 (1993). Referenciado en 99
- [13] Martin Charles Wilding and Alexandra Navrotsky. *The dissolution of Silica and Alumina in Silicate Melts: in situ High Temperature Calorimetric Studies*. Rosenhauer Memorial Volume, *Neus Jahrbuch fur Mineralogie*, **172**, 177–201 (1998). Referenciado en 99
- [14] C. A. Angell. *Current Opinion on the Glass Transition*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **1**(4), 578–585 (1996). Referenciado en 99
- [15] J. Ying, J. B. Benziger and Alexandra Navrotsky. *The structural evolution of Colloidal Silica Gels to Glass*. *Journal of the American Ceramic Society*, **76**, 2561–2570 (1993). Referenciado en 99

- [16] G. Gibson and R. Ward. *Reactions in Solid State: III, Reaction between sodium carbonate and quartz*. Journal of the American Ceramic Society, **26**(7), 239–246 (1943). Referenciado en 99
- [17] P. G. Nutting. *Some Standard Thermal Dehydration Curves of Minerals*. U. S. Geol. Surv., Profess. Paper 197E, 197–216 (1943). Referenciado en 99
- [18] C. A. Angell and P. F. McMillan. *Polymorphism in Liquids and Glasses*. P. H. Poole, Tor Grande, Science, 275, 322–323 (1997). Referenciado en 99
- [19] C. N. Fenner. *Die Stabilitätsbeziehungen der Kieselsaureminerale*. Z. Anorg. allg. Chem 85, 193–197, (1914). Referenciado en 99
- [20] Colectivo de autores, Prirucka pro sklo uzitkovou keramika a smalt, editado por F. Laibla. Praga, 114–117 (1963). Referenciado en 100, 101
- [21] Alexandra Navrotsky, Robert L. Putnam, Camilla Winbo and Erik Rosén. *Thermochemistry of Double Carbonates in the $K_2CO_3 - CaCO_3$ System*. American Mineralogist, ISSN 0003-004X, **82**(5–6), 546–548 (1997). Referenciado en 100
- [22] R. M. Gruver. J. Am. Ceram. Soc. 33, 96–101 (1950). Referenciado en 100
- [23] W. C. La Course. *Structure and properties of glass affected by forming processes*. The Glass Researcher, **10–11**[2–1] 18–20 (2001). Referenciado en 100
- [24] Ralf Brüning and M. Sutton. *Fragility of Glass Forming Systems and the Width of the Glass Transition*. J. Non-Crystalline Solids, 205–207, 480–484 (1996). Referenciado en 100
- [25] A. C. Angell. *The Glass Transition*. Pergamon Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 3365 **4** (2001). Referenciado en 100
- [26] T. L. Webb and H. Heystek. *The differential Thermal Investigation of Clays*. (R. C Mckenzie ed). Mineralogical Society, London, 329–363 (1957). Referenciado en 100
- [27] Mc Weeny R. *Valence Bond Theory: Progress and Prospect en Int. J. Quant. Chem.*, 24, 733–752 (1990). Referenciado en 101
- [28] L. G. Berg and K. A. Buzdov. Zh. Neorg. Khim. 7, 1773–1778 (1962). Referenciado en 101, 102
- [29] D. Ehrt, M. Leister and A. Matthai. *Polyvalent elements iron, tin and titanium in silicate, phosphate and fluoride glasses and melts*. Physics and Chemistry of Glasses (Society of Glass Technology), ISSN 0031-9090, **42**(3), 231–239 (2001). Referenciado en 102