

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



"DESARROLLO DE UN VIDRIO DE
CONTROL SOLAR"

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL
GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS CON
ESPECIALIDAD EN INGENIERIA CERAMICA

POR

ROBERTO MARCOS CABRERA LLANOS

MAYO DE 1999

TM

Z5521

FCQ

1999

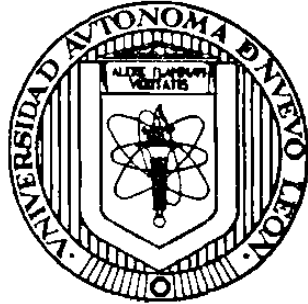
C32



1020129168

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



“DESARROLLO DE UN VIDRIO DE CONTROL SOLAR”

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL
GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS CON
ESPECIALIDAD EN INGENIERIA CERAMICA**

POR

ROBERTO MARCOS CABRERA LLANOS

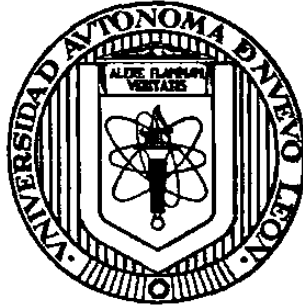
MAYO DE 1999



FONDO
TESIS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



“DESARROLLO DE UN VIDRIO DE CONTROL SOLAR”

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL
GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS CON
ESPECIALIDAD EN INGENIERIA CERAMICA**

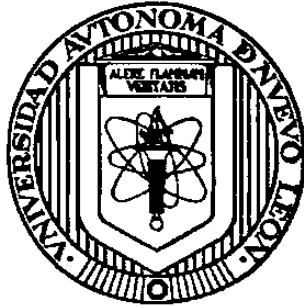
POR

ROBERTO MARCOS CABRERA LLANOS

MAYO DE 1999

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



“DESARROLLO DE UN VIDRIO DE CONTROL SOLAR”

PRESENTADA POR :

ROBERTO MARCOS CABRERA LLANOS

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL
GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS CON
ESPECIALIDAD EN INGENIERIA CERAMICA**

MAYO DE 1999

“DESARROLLO DE UN VIDRIO DE CONTROL SOLAR”

Aprobación de la Tesis :

**Dra. Norma Nelly Treviño Flores
Asesor y Director de Tesis.**

**Ing. Herbert Scheffler Hudlet
Co-Asesor de Tesis.**

**Dra. Leticia Torres Guerra
Revisor y Sinodal.**

**Dr. Antonio Fernández Fuentes
Revisor y Sinodal.**

**M.C. Martha A. Suárez Herrera
Coordinadora de la Escuela de
Graduados en Ciencias.**

**EL PRESENTE TRABAJO ESTÁ DEDICADO
A MI ESPOSA VIRGINIA Y
A MIS HIJOS: ROBERTO Y ANDREA BETSABÉ.**

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al personal del Grupo Vitro que hizo posible este proyecto, a las áreas directivas que creen en el desarrollo del personal humano, que otorgaron las facilidades necesarias para el logro del mismo, que permitieron el uso de sus instalaciones y proveyeron los recursos necesarios para lograrlo. Especialmente a los Ingenieros Miguel Angel Olin N., Alberto Oba A., Miguel Gutiérrez de E., Herbert Scheffler H., Jorge Loredó M. y al Dr. Antonio Pita S.

Al personal académico de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por la visión de preparar al personal profesional de la industria del vidrio, logrando el vínculo necesario entre las instituciones de educación superior y las empresas de México, especialmente a la Dra. Leticia Torres Guerra y a su personal asistente.

Quiero hacer un especial agradecimiento a la Dra. Norma Nelly Treviño Flores y al Ing. Herbert Scheffler Hudlet por su asesoramiento y valiosos comentarios en el desarrollo de la presente.

Al personal del área de Tecnología de Productos de Vidrio Plano por su apoyo incondicional y sincero: Ing. Rafael Pinto, Ing. José G. Cid, Ing. Guillermo López, Ing. Alejandro Angel, Sr. José Luis Ríos y Sr. Armando Vera.

Al Ing. Héctor Thierry por su valiosa ayuda durante el desarrollo experimental.

INDICE	PAG.
RESUMEN	
CAPITULO I	
INTRODUCCION	
1.1 Generalidades.	1
CAPITULO II	
ANTECEDENTES	
2.1 Vidrios de control solar.	3
2.2 Vidrios absorbentes de control solar.	7
2.3 Objetivos	
2.3.1. Objetivos Generales	9
2.3.2. Objetivos Específicos	9
2.3.3. Justificación de los objetivos.	9
CAPITULO III	
FUNDAMENTO TEÓRICO	
3.1 Radiación solar.	11
3.2 Elementos de transición.	14
3.3 Elementos que dan coloración al vidrio.	17
3.4 Cromo.	18
3.5 Hierro.	20
3.6 Titanio.	23
3.7 Ley de Lambert-Beer.	26
CAPITULO IV	
DESARROLLO	
4.1 Diseño de experimentos.	27
4.2 Segundo diseño de experimentos	29

CAPITULO V

RESULTADOS

- 5.1 Resultados del primer diseño de experimentos. 30
- 5.2 Resultados del segundo diseño de experimentos. 33

CAPITULO VI

DISCUSION DE RESULTADOS

- 6.1 Resultados del primer diseño de experimentos. 36
- 6.2 Resultados del segundo diseño de experimentos. 39
- 6.3 Influencia del óxido de hierro en las propiedades del producto.
41
- 6.4 Influencia del óxido de titanio en las propiedades del producto. 42
- 6.5 Influencia del óxido de cromo en las propiedades del producto. 43
- 6.6 Comportamiento de color en función de los componentes. 44
- 6.7 Cumplimiento de especificaciones. 45

CAPITULO VII

CONCLUSIONES 46

BIBLIOGRAFIA 47

LISTA DE FIGURAS

- 3.1 Distribución de la radiación solar
- 3.2 Espectros de transmitancia en la región ultravioleta de algunos vidrios incoloros.
- 3.3 Comportamiento de los iones de cromo en un vidrio sílico-sódico-cálcico.
- 3.4 Absorción debida al ión Fe^{3+} .
- 3.5 Banda de absorción producida por el ión Fe^{2+} .
- 3.6 Comportamiento del TiO_2 en la región ultravioleta.
- 3.7 Efecto del incremento del óxido de titanio en la transmisión típica de una placa de vidrio.
- 4.1 Diseño de experimentos factorial completo 2^3 .
- 6.1 Color obtenido mediante pruebas de fusión.

LISTA DE TABLAS

- 1.1 Especificación según la norma GMW01101R
- 2.1 Matriz morfológica de patentes de vidrios absorbentes de control solar.
- 3.1 Colores observados por diferentes complejos de cobalto Co^{2+} .
- 3.2 Color desarrollado por varios elementos polivalentes.
- 4.1 Niveles bajo y alto de cada componente.
- 4.2 Niveles bajo y alto de cada componente del segundo diseño de experimentos.
- 5.1 Resultados de fusiones del primer diseño de experimentos.
- 5.2 Resultados de fusiones calculadas en base al primer diseño.
- 5.3 Resultados de fusiones del segundo diseño de experimentos.
- 5.4 Resultados de fusiones calculadas en base al segundo diseño.
- 6.1 Cálculo del porcentaje de error del modelo predictivo del primer diseño de experimentos.
- 6.2 Cálculo del porcentaje de error del modelo predictivo del segundo diseño de experimentos.

RESUMEN

Se presenta el desarrollo de un vidrio de control solar de 3.5 mm de espesor que de cumplimiento a la norma GMW 01 101 R de General Motors en base al uso de óxidos de hierro, titanio y cromo. Se determinaron los intervalos de composición para cada uno de los componentes que dan cumplimiento a los parámetros requeridos por la especificación, que son: transmisión de luz, transmisión de radiación ultravioleta y de calor solar, así como las variables a^* y b^* del sistema de color CIELAB. Así mismo, se determinaron cualitativa y cuantitativamente los efectos que producen cada uno de los componentes en las variables mencionadas. El presente desarrollo es potencialmente patentable, debido a que la configuración probada es única para el propósito del vidrio de control solar que busca la absorción en el vidrio de radiaciones ultravioleta e infrarroja provenientes del sol, con un espesor más delgado de lo comúnmente utilizado.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

1.1. GENERALIDADES

Los vidrios de control solar han sido de una importancia fundamental en el desarrollo de la industria automotriz, ya que formando parte integral de los vehículos les ha permitido el mantener un alto grado de visibilidad mientras que evitan el paso de radiaciones provenientes del Sol que dañan los materiales y aumentan la temperatura del interior.

Los esfuerzos de la industria del vidrio automotriz han estado encaminados a mejorar las formulaciones del vidrio, así como de incorporar nuevas tecnologías tales como el depósito de películas delgadas o de la adición de materiales plásticos como el polivinil butiraldehído (PVB) que utilizan los parabrisas, capaces de mejorar el desempeño aislado del vidrio.

Un esfuerzo adicional ha sido en el sentido de reducir el peso de los vehículos, razón por la cual las tendencias actuales son de disminuir el espesor de vidrio utilizado como lo han venido haciendo las compañías fabricantes de autos en el pasado. El efecto de reducción de peso está ligado también en el sentido de disminución del consumo de energéticos, por lo cual, el desarrollo de nuevos vidrios de control solar de menor espesor pero con mejores propiedades de absorción de radiaciones solares apoya esta tendencia de orden ecológico.

El propósito fundamental de la tesis es el de obtener un vidrio de control solar en base a la formulación de las materias primas, probando materiales convencionalmente utilizados en la industria del vidrio en proporciones que permitan que a un espesor de 3.5 mm cumplan las especificaciones de la norma GMW 01 101 de General Motors (GM).

La hipótesis propuesta es que es posible obtener un vidrio de control solar en base al uso de los componentes: óxido de hierro, óxido de titanio y óxido de cromo para dar las propiedades deseadas por los fabricantes de automóviles. El espesor objetivo en el desarrollo es de 3.5 mm, ya que esta es la tendencia que persigue GM incorporar en sus nuevos desarrollos, es decir, utilizar vidrios de 3.5 mm de espesor en puertas delanteras y medallones, donde el espesor de vidrio comúnmente empleado era 4.0 mm nominal. (3.8 - 3.9 mm real).

La especificación de GM a cumplir se presenta en la tabla 1.1:

Transmisión de Luz (iluminante "A" 2° Obs.)	> 70 %
Transmisión de Rad. Ultravioleta	<= 35 %
Transmisión de Calor Directo	<= 45 %
Color CIELAB a Transmisión (Iluminante "D65" 10° Obs.)	
a* (Color Verde-Rojo)	-8.5 a -9.5
b* (Color Azul-Amarillo)	1.5 a 3.0

Tabla 1.1 Especificación según la norma GMW 01 101 R.

CAPITULO II

ANTECEDENTES

ANTECEDENTES

2.1 VIDRIOS DE CONTROL SOLAR

El uso del vidrio como protección contra el medio ambiente ha ido cambiando con el tiempo. A inicios del presente siglo, el uso del vidrio en la arquitectura significaba la entrada de luz del día para la iluminación de espacios interiores, lo que se lograba debido a que el vidrio era el único material de construcción que presentaba transparencia [1]. Con el invento del automóvil, el vidrio ocupó un lugar importante manteniendo una alta visibilidad del conductor protegiéndolo de la intemperie, sobretodo, del viento que golpeaba al mismo por efecto de la velocidad alcanzada.

Con el avance de la tecnología, las formas para satisfacer las necesidades del hombre han ido cambiando, mediante el desarrollo de nuevos materiales, dispositivos y técnicas. El vidrio no ha quedado aislado en este trayecto, encontrándose nuevas formas de dar a éste mayor resistencia, mejores propiedades y así brindar beneficios adicionales para el ser humano.

Uno de los aspectos que han influenciado al hombre a trabajar sobre nuevos vidrios ha sido la reducción de la radiación solar incidente sobre los materiales, ya que dicha radiación genera la degradación de materiales plásticos, decoloración de aquellos que son pigmentados, tales como textiles, alfombras, telas, etc. En el hombre la radiación solar ultravioleta (UV) genera daños en la vista y en la piel principalmente, pudiendo generar tras una larga exposición cáncer en la piel [2]. Por su parte, la radiación infrarroja (IR), proveniente del sol se traduce en calor para los materiales que la reciben, lo que en el caso de los edificios y automóviles se percibe como un incremento de temperatura y generalmente en un pérdida del confort de los ocupantes [3]. El otro tipo de radiación proveniente del sol es la

radiación visible (VIS), la cual es percibida por el ser humano como luz y es la responsable de la gama de colores de los materiales.

Los vidrios que se han desarrollado para reducir las radiaciones provenientes del sol han sido denominados de control solar, ya que por diversos mecanismos se ha logrado que la radiación incidente sea reducida al paso del vidrio sin perder los atributos buscados por el hombre para el uso del mismo

Una respuesta adicional al fenómeno de reducción de radiaciones ha sido la reducción de los costos de operación de climas acondicionados en los edificios [2], mientras que en los automóviles ha sido la reducción de peso por concepto de equipos adicionales, a la cual se le ha dado otra característica de disminución de consumo de gases criogénicos, tales como el clorofluorocarbono *CFC*, en climas acondicionados. Por otra parte, la reducción de peso en los vehículos con fines de disminución del consumo de combustible ha ido creando la necesidad de desarrollar vidrios más eficientes que reduzcan la misma cantidad de radiación con un menor espesor.

Existen dos formas básicas de obtener un vidrio de control solar, una mediante la formulación del vidrio, es decir, al incorporar a la masa de vidrio componentes que absorben los diversos tipos de radiación proveniente del sol. El segundo es mediante la aplicación de películas delgadas que pueden ser absorbentes o reflejantes de la radiación. El uso de una u otra forma radica principalmente en el mercado y en la aplicación específica, ya que para ciertos usos como es el caso de los automóviles una característica requerida es la alta visibilidad, mientras que la industria de la construcción busca adicional a las propiedades del producto la apariencia estética no importando en ciertos casos la transmitancia luminosa o decididamente reduciéndola.

Los productos reflejantes son obtenidos mediante la aplicación de una película de óxidos metálicos o metales en la superficie del vidrio por diversos

métodos, tales como *chemical vapour deposition* CVD, *sputtering* y espolvoreado pirolítico, entre otros, con los cuales el efecto obtenido es reflejar la radiación, principalmente la térmica, para evitar que penetre en el interior de los inmuebles [2].

Una forma adicional de aplicar una película absorbente de radiación al vidrio es mediante el proceso denominado sol-gel, el cual aplica materiales de alta pureza preparados a baja temperatura, pudiendo incorporar a un sustrato en forma de película, óxidos metálicos tales como de cromo, níquel, cobalto, cobre, hierro, etc., que tradicionalmente han servido como colorantes en la masa del vidrio, incorporándolos en cantidades que por el proceso de fusión no se ha conseguido. [4, 5, 6, 7, 8].

El último caso, es el de los componentes absorbentes incorporados al vidrio en la masa. En este sentido, han sido muchos los compuestos que modifican las propiedades del vidrio, principalmente los óxidos provenientes de los metales de transición que son los que generan color [9, 10, 11, 12]. Swartz menciona como un principio del desarrollo de los vidrios de control solar absorbentes al hecho del incremento del uso del vidrio debido a la mejoría de los procesos de manufactura de vidrio a piezas más grandes y de menor costo, lo que originó que a mayores áreas de exposición a la radiación requieran de mejores vidrios, propiciando la investigación de los científicos hacia este sentido [13].

Algunos vidrios reflejantes tienen un desempeño superior, ya que reducen el calor ganado por su menor coeficiente de absorción, mientras que los absorbentes en la masa una vez que lo retienen, lo liberan, recibiendo parte de este calor absorbido hacia el interior [14].

Algunas aplicaciones de vidrios de control solar más especializados pueden encontrarse en la combinación de tecnologías existentes, como ejemplo, podemos citar el uso de una película reflejante de calor aplicada a la superficie de vidrio el

ANTECEDENTES

cual se lamina para usarse en un parabrisas de alta transparencia [15]. Esta práctica reduce el consumo de energía del automóvil del sistema de aire acondicionado, reduciendo también el combustible.

2.2 VIDRIOS ABSORBENTES DE CONTROL SOLAR

Dentro de los vidrios absorbentes actuales de control solar el componente que se encuentra en forma común en ellos es el óxido de hierro, el cual ha sido utilizado en diferentes proporciones desde impurezas introducidas por las materias primas hasta 1.6 % [16]. En este sentido, no sólo la incorporación de un óxido es importante, además el establecimiento del estado de óxido-reducción juega un factor predominante en la obtención de las características deseadas del producto [13, 16, 17, 18, 19]. Es en este sentido que el óxido de hierro se presenta en dos estados de oxidación: Fe^{2+} (ferroso) y Fe^{3+} (férico como son tradicionalmente conocidas en la industria del vidrio hasta nuestros días), cada una de estas especies químicas presenta una absorción de radiación electromagnética a una longitud de onda diferente. En un vidrio sílico-sódico-cálcico, el ión ferroso absorbe en la región del infrarrojo cercano, confiriéndole una tonalidad azulosa al vidrio, mientras que el ión férico absorbe en un pico muy definido a 380 nm, provocando una absorción de radiación ultravioleta y confiriéndole una tonalidad amarillenta [9, 10, 11]. Lo que en la mayoría de los vidrios ocurre es que se establece dentro de la masa vítrea un equilibrio entre ambos estados de oxidación, resultando un vidrio con propiedades absorbentes de radiaciones UV e IR principalmente. A su vez, el hecho de que ambos iones provoquen una coloración por absorber en los alrededores del rango visible, la tonalidad conferida al vidrio es verde, cambiando del amarillo al azul dependiendo del grado en que se encuentre un ión con respecto al otro. Una forma de medir el grado de oxidación en el vidrio es refiriendo el estado del ión ferroso, por ejemplo, al contenido total de hierro en el vidrio, es decir, mediante la relación ferroso/férico ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), o mediante la expresión porcentual del ión ferroso entre la suma de ambos iones. En ambos casos ambos iones son referidos como Fe_2O_3 , para poder obtener relaciones adimensionales.

La propuesta de desarrollo incorpora a la formulación del vidrio los óxidos de titanio y cromo. Esta combinación específica no ha sido protegida por alguna patente existente para la realización de vidrios de control solar. Aunque algunas

ANTECEDENTES

patentes actuales ya incluyen a estos elementos adicionales a otros para lograr las propiedades buscadas en vidrios más delgados. La Tabla 2.1 presenta la matriz morfológica de las patentes de vidrios de control solar más relevantes en la actualidad [34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41]. La tendencia clara es la de mejorar la absorción de radiaciones solares mediante la formulación incorporando más componentes y reduciendo adicionalmente el espesor como es el caso de la patente americana 5,839,812 cuya fecha de emisión es el 3 de noviembre de 1998.

El óxido de titanio ha sido utilizado en la industria del vidrio con frecuencia por su amplia absorción de radiación en el rango del ultravioleta, mientras que el uso del óxido de cromo presenta principalmente dos estados de oxidación en el vidrio, el Cr^{3+} y el Cr^{6+} , el primero, es el causante principal de la coloración verde esmeralda característica del cromo en vidrio, mientras que el Cr^{6+} que se presenta en proporciones menores es al igual que el titanio un fuerte absorbente de radiación ultravioleta. El inconveniente del cromo es que afecta fuertemente la transmitancia en el rango del visible, logrando que con cantidades muy pequeñas se vea reducida la transmisión de luz en forma significativa. Es por esta razón que la presente busca encontrar las proporciones adecuadas de estos componentes que cumplan la especificación de GM en un vidrio de 3.5 mm de espesor.

2.3 OBJETIVOS

2.3.1 OBJETIVOS GENERALES

Es objetivo de la tesis el desarrollar un vidrio de control solar de 3.5 mm de espesor, que cumpla con las especificaciones de la norma de General Motors GMW 01 101 R (Ver Tabla 1.1), en base al uso de los óxidos de hierro, titanio y cromo.

2.3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

Es un objetivo específico de la presente el determinar la región o regiones de composición en base a los óxidos de hierro, titanio y cromo que cumplan las especificaciones requeridas por la norma de GM.

Es también un objetivo específico, el conocer el comportamiento de las propiedades físicas y ópticas que le proporcionan al vidrio cada uno de los componentes utilizados en forma cualitativa y cuantitativa.

2.3.3 JUSTIFICACIÓN DE LOS OBJETIVOS.

Los componentes fueron elegidos debido a las propiedades que le confieren al vidrio y debido también a que en el análisis de patentes realizado no existe una configuración de vidrio protegida intelectualmente que utilice estos componentes para un fin específico, como es el caso de un vidrio de protección contra las radiaciones solares ultravioleta e infrarroja cercana, alta transmisión de luz y un espesor delgado (3.5 mm), que es utilizado actualmente con el fin de reducir peso en los vehículos y ahorrar energía. Adicionalmente, el comportamiento de cada uno de los componentes cambia a lo descrito en la literatura en función de las interacciones que se presentan cuando son asociados cada uno de los componentes a otros y al cambio de comportamiento que sufren las propiedades

ANTECEDENTES

del producto cuando se aplican en un tipo de vidrio específico, como es el caso del utilizado, un vidrio sílico-sódico-cálcico.

ANALISIS MORFOLÓGICO DE VIDRIOS DE CONTROL SOLAR

AUTOR	Pecoraro	Cheng	Cheng	Cheng	Beckwith	Gulofa	Baker	Boulos	Shelestak
COMPANIA	PPG	LOF	LOF	LOF	GUARDIAN	PPG	LOF	FORD M.C.	PPG
No. DE PATENTE	4,792,536	5,077,133	5,112,778	5,214,008	5,214,008	5,240,886	5,308,805	5,776,845	5,830,812
FECHA	DIC 88	DIC 91	MAY 92	MAY 93	MAY 93	AGO 93	MAY 94	JUL 98	NOV 98
CARACTERISTICA									
ESPESOR (mm)		3 - 5	3.2 - 5	3.7 - 4.8		3.9	4	4	3.53 - 4.06
% SiO ₂	66 - 75					68 - 75	68 - 75	68 - 75	66 - 75
% Al ₂ O ₃	0 - 4					0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5
% Fe ₂ O ₃	0.45 - 1.00	0.51 - 0.96	0.70 - 1.25	0.70 - 0.95	0.70 - 0.95	> 0.85	1.3 - 2.00	0.5 - 1.5	0.5 - 1.0
FeO	50%	0.15 - 0.33		0.19 - 0.24	0.19 - 0.24	0.275			
FeO / Fe ₂ O ₃								< 0.35	
% Reducción		23 - 29	22 - 29	25 - 29			18 - 30		> = 27
% TiO ₂	0 - 1.5							< 1.0	0 - 2
% CeO ₂	0 - 1.5	0.2 - 1.4	0.2 - 1.4			< 0.50		< 1.0	0.05 - 3.0
% V ₂ O ₆								< 1.0	
% Cr ₂ O ₃								< 0.20	0.0020 - 0.0650
% NiO							0.01 - 0.05		
% Co ₃ O ₄							0.02 - 0.04		
% Se							0.0002 - 0.0030		
% MnO ₂								0.1 - 2.0	
% CaO	0 - 5					5 - 15	5 - 15	5 - 15	5 - 15
% MgO	0 - 5					0 - 5	0 - 5	0 - 10	0 - 5
% Na ₂ O	12 - 20					10 - 20	10 - 18	10 - 18	10 - 20
% K ₂ O	0 - 3					0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5
kg C/ 1000 kg			0.3 - 0.75						
% SO ₃	0.02	0.14		0.20 - 0.25			0.2		
% T UV		< 38	33.2 - 33.5	< 38		< 31	< 15	< 46	< 38
% T LUZ		> 70	71.2 - 72.8	> 70		> 70	< 25	55 - 80	> 65
% T CAL		< 46	43.6 - 45.9	< 44.5		< 45	< 25		< 35
% T IR									
LONG. DOM (nm)		498 - 525	504.5 - 512.8	510 - 595		535	490 - 565	500 - 570	515 - 565
% PUREZA		2 - 4	2.4 - 2.9	2 - 4					< 5

Tabla 2.1 Matriz morfológica de patentes de vidrios absorbentes de control solar.

CAPITULO III

FUNDAMENTO TEÓRICO

FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1 RADIACIÓN SOLAR.

La radiación solar se encuentra dentro del rango de la radiación térmica, es decir, el sol genera una gran cantidad de energía que se percibe en forma de calor elevando la temperatura de los materiales. En este sentido cada uno de los tipos de radiaciones electromagnéticas que irradia el sol genera una parte de calor, del cual el 3 % lo aporta la región del ultravioleta, el 44 % lo proporciona la región del visible y el 53 % restante le corresponde a la región del infrarrojo cercano [20]. Como se puede apreciar, la mayor cantidad de calor es generada por la región infrarroja cercana que se comprende desde los 780-800 hasta los 2500 nanómetros, esta región se caracteriza principalmente por encontrarse adyacente a la región del visible y comprender solamente la longitud de onda de incidencia de la radiación solar. Mientras que la región del infrarrojo se extiende hasta los 50,000 nanómetros.

La región en que se centra la energía proveniente del sol es la del espectro visible, que comprende desde los 380 hasta los 780 nanómetros y que básicamente proporciona la sensaciones de los colores que complementan la luz visible. La última de las regiones del espectro electromagnético que abarca el Sol es la ultravioleta, que se localiza en el rango de 280 a 380 nm. Esta radiación es la causante de generar daños en los dobles y triples enlaces de los compuestos orgánicos, principalmente en los plásticos, colorantes y pigmentos, dañando con esto, los principales materiales que son empleados en la manufactura de partes del automóvil, telas y tapices. La decoloración de los pigmentos y colorantes hace que la apariencia de estos sea la de materiales envejecidos, lo cual se logra con el paso del tiempo en conjunto con la acción de la radiación solar. El uso de vidrios de control solar que reduzcan la incidencia

de esta radiación a dichos materiales permite un mayor tiempo de vida de los mismos, o en su defecto, que el deterioro evidente se vea minimizado.

La distribución de la radiación solar se muestra en la figura 3.1.

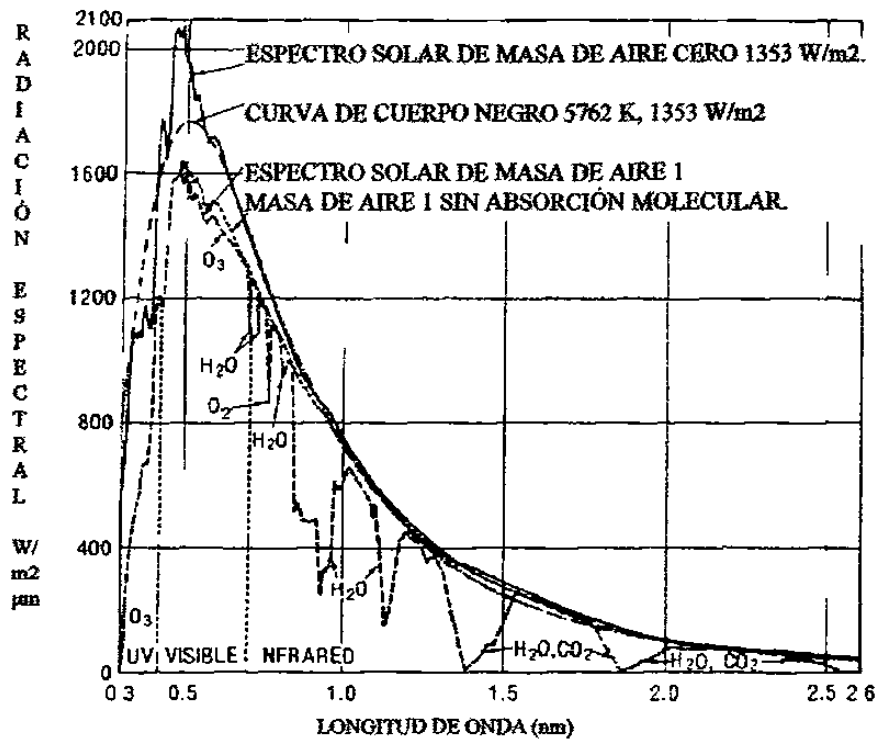


Figura 3.1 Distribución de la radiación solar. Tomado de [20].

Para lograr que el vidrio reduzca o evite el paso de estas radiaciones, se incorporan a su formulación ciertos compuestos que desarrollan mecanismos en base a absorción o reflexión de la radiación electromagnética evitando que pasen a través del vidrio. Algunos de estos compuestos generan color. El color es simplemente la consecuencia de la absorción de luz o de sus iones constituyentes. Si un vidrio es irradiado con luz blanca, los electrones móviles de las capas externas de estos iones aceptan energía de una determinada longitud de onda, mientras que la luz ahora remanente en ciertos componentes

no pasa como luz blanca a través de este, sino, como una luz de color residual. Una parte de la luz incidente se convierte en energía de vibración térmica, otra parte, contribuye al paso de luz por emisión. La emisión es causada por el retorno de electrones excitados a su nivel original [24].

En general, los vidrios incoloros presentan una absorción en la región del ultravioleta que se conoce como el corte de transmitancia. Este "corte" depende del compuesto de la base de vidrio, Por ejemplo, los vidrios de mayor transmisión en el ultravioleta son los vidrios de fosfato, seguidos por los de silicio, boro, germanio, etc. Adicionalmente, los componentes inherentes a las materias primas empleadas a su vez contribuyen a desplazar esta línea de corte hacia longitudes de onda más altas, ya que la transmitancia de estos componentes empleados en la formulación del vidrio son aditivas [24]. La figura 3.2 muestra los cortes de transmitancia en la región del ultravioleta para diferentes tipos de vidrio incoloro.

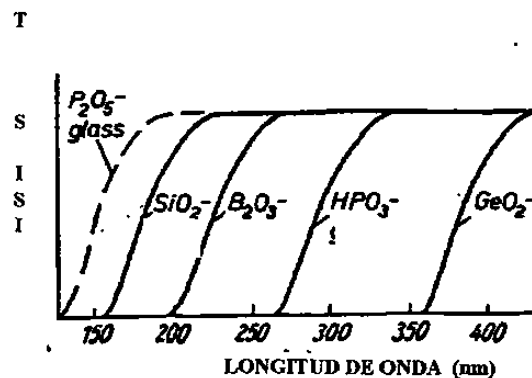


Figura 3.2. Espectros de transmitancia en la región ultravioleta de algunos vidrios incoloros. Tomado de [24].

3.2. ELEMENTOS DE TRANSICION

Los elementos de transición pueden ser estrictamente definidos como los elementos de la tabla periódica que tienen parcialmente llenos los niveles de energía *d* y *f*. Todos estos elementos presentan generalmente ciertas propiedades en común:

- Todos ellos son metales
- Todos son prácticamente duros, con alto punto de fusión, alto punto de ebullición, altos conductores de la electricidad y el calor. En resumen, son metales típicos.
- Todos forman aleaciones con algún otro elemento metálico.
- Muchos de ellos son suficientemente electropositivos para disolverse en ácidos minerales, aunque algunos pocos son inertes, tal que su potencial es tan bajo que no son afectados por los ácidos simples.
- Con pocas excepciones todos ellos exhiben estados de valencia variable y sus iones y compuestos son coloridos en alguno o en todos sus estados de oxidación.
- Debido a sus niveles parcialmente llenos, forman algunos compuestos paramagnéticos.

El gran grupo de los elementos de transición se divide en tres grupos principales :

- a) El grupo de los elementos de transición principal o el bloque de los elementos del nivel *d*.
- b) Los elementos del grupo de los lantánidos.
- c) Los elementos del grupo de los actínidos.

El grupo principal incluye a aquellos elementos que tienen parcialmente lleno el nivel d exclusivamente. Así, el escandio (Sc), con la configuración electrónica exterior $4s^23d$ es el miembro más ligero. Los ocho elementos subsiguientes son : titanio (Ti), Vanadio (V), Cromo (Cr), Manganeso (Mn), Hierro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni) y Cobre (Cu), todos ellos presentan el nivel electrónico $3d$ parcialmente lleno. Este grupo es también conocido como la primera serie de transición.

Los elementos de transición o elementos $3d$, pueden ser introducidos como parte de la composición de un vidrio, desarrollando un color. El color producido depende de varios factores entre los que podemos destacar: La concentración del componente, el estado de óxido-reducción en que se encuentra, el tipo de ligando junto al que se encuentra, el espesor de la muestra, el tipo de vidrio, etc.

Los electrones en los subgrupos de este sistema periódico son particularmente móviles, como lo expresa su tendencia para cambiar su valencia. Cuando estos elementos son introducidos en el vidrio causan resonancia de absorción en los electrones externos cuando son irradiados bajo la luz blanca. Usualmente cantidades discretas de energía son absorbidas en ciertos rangos de longitud de onda tal que la luz irradiada pierde grandes proporciones de longitud de onda en la forma de bandas y picos de absorción. Estas bandas aparecen esparcidas comparadas con aquellas producidas por compuestos cristalinos, debido al efecto que tiene la red vítrea sobre los elementos de transición [24].

Estos electrones excitables no tienen la única influencia de sus núcleos, también existen interacciones con iones vecinos o grupos de iones junto a los que se encuentran, estos grupos se denominan ligandos. Un claro ejemplo de este fenómeno es el presentado por el Cobalto Co^{2+} el cual cambia su

coloración dependiendo del tipo de complejo que forma, cambiando simplemente del vidrio base en el que se desarrolla. En la Tabla 3.1, se puede apreciar este ejemplo.

Tipo de Complejo	Color	Catión Complejo
Luteo	Amarillo	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
Roseo	Rosa	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$
Purpureo	Púrpura	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$
Violeo	Rojo-Violeta	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{1+}$ forma cis
Praseo	Verde	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{1+}$ forma trans
Flavo	Amarillo-Café	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^{1+}$ forma cis
Croceo	Amarillo-Rojo	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^{1+}$ forma trans
Melano	Negro	[Co-Complejo múltiple]

Tabla 3.1. Colores observados por diferentes complejos de Cobalto. Co^{2+} [24].

3.3 ELEMENTOS QUE DAN COLORACIÓN AL VIDRIO.

El color de un producto final de vidrio está determinado por los estados de valencia de algunos elementos polivalentes presentes en éste. En la tabla 3.2, se presentan los colores que son obtenidos por varios elementos polivalentes en un vidrio sílico-sódico-cálcico a temperatura ambiente. Los colores pueden variar un poco en función de desviaciones en composición debido a diferencias en estados de coordinación [11, 27].

ELEMENTO	VALENCIA	ESTADO DE COORDINACIÓN	COLOR
Fe	3 +	tetraédrico	amarillo
	2 +	octaédrico	azul-verdoso
Ni	2 +		café
Co	2 +	tetraédrico	azul
Cr	6 +	tetraédrico	amarillo
	4 +		azul
	3 +	octaédrico	verde
Cu	2 +		azul-violeta
	2 +		azul turquesa
	1 +		-
Mn	3 +	octaédrico	púrpura
	2 +	octaédrico	-
Ce	4 +		-
	3 +		-
Fe/S	Fe ³⁺ / S ²⁻	tetraédrico	café -ámbar

Tabla 3.2. Color desarrollado por varios elementos polivalentes [27].

3.4 CROMO

El cromo presenta básicamente dos estados de valencia dentro del vidrio sílico-sódico-cálcico, el Cr^{6+} como CrO_4^{2-} que desarrolla una tonalidad amarillenta y el Cr^{3+} que desarrolla el tono verde esmeralda bastante conocido del cromo. Cada uno de estos iones presenta una absorción diferente de longitud de onda, por ejemplo, el Cr^{6+} presenta dos bandas de absorción una a 360-365 nm y otra a 440 nm que están dentro de la región de radiación ultravioleta, mientras que el Cr^{3+} presenta tres bandas a los 635, 660 y 685 nm afectando con gran influencia la región visible [10, 25, 26]. La figura 3.3 presenta el comportamiento de los iones de cromo a diferentes concentraciones de Cr_2O_3 en vidrio.

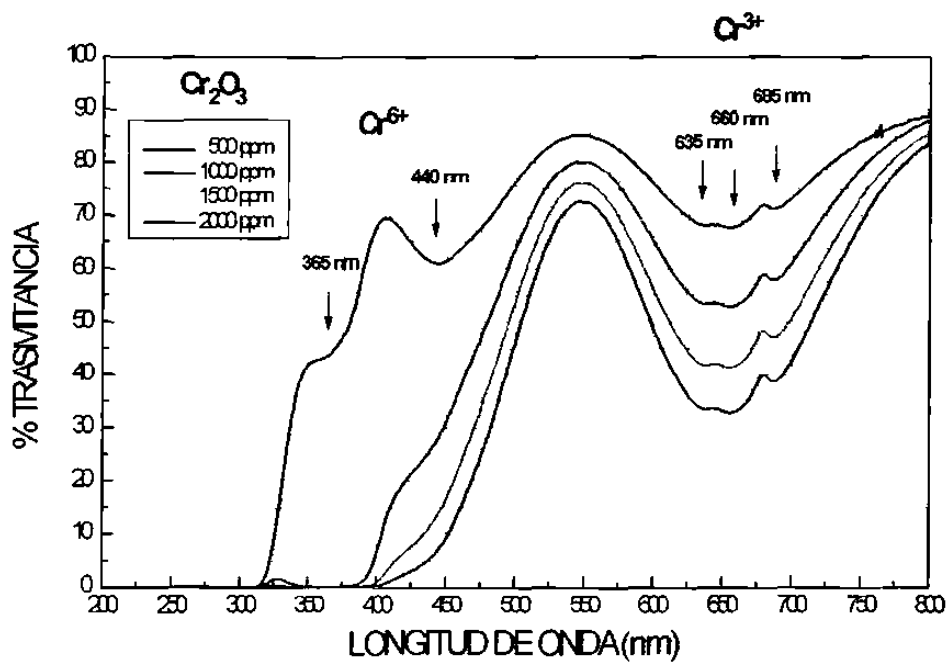
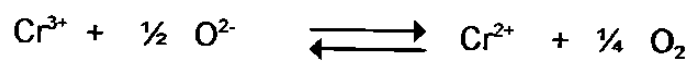
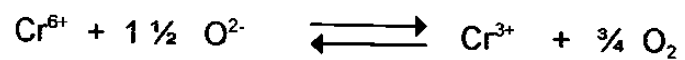


Figura 3.3 Comportamiento de los iones de cromo en un vidrio sílico-sódico-cálcico.

En la industria de envases de vidrio el cromo se adiciona a las materias primas para obtener una tonalidad verde esmeralda típica del Cr^{3+} . El cromo

puede estar presente como Cr^{6+} y Cr^{2+} [27]. Las reacciones Redox pueden ser descritas brevemente a continuación :



3.5 HIERRO

El hierro es quizá el elemento de transición de mayor uso en la industria del vidrio, no sólo por el hecho de que se alimenta intencionalmente, sino, que se incorpora a la formulación como una impureza dentro de la arena sílica y otras materias primas. No sólo las materias primas son seleccionadas en función del contenido de óxido de hierro, también, los materiales refractarios que están en contacto con el vidrio es elegido en función de la cantidad de éste que puede ser incorporado por la disolución del refractario en la masa vítrea [10]. Los principales iones que desarrolla en el vidrio son el Fe^{3+} con un pico de absorción muy definido en 380 nm de longitud de onda y que desarrolla la tonalidad verde-amarillenta, y el Fe^{2+} con una banda muy ancha de absorción alrededor de los 1050-1060 nm de longitud de onda y que desarrolla una tonalidad azul-verdosa. Dentro del vidrio ambos iones se encuentran en equilibrio, existiendo mayor cantidad uno del otro dependiendo de las condiciones de óxido-reducción en que se encuentren. Tradicionalmente en la industria del vidrio, la relación $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$, ambos expresados como Fe_2O_3 , representa perfectamente el estado de reducción del vidrio y se sigue como patrón para cualquier referencia del mismo [28, 29, 30]. En las figuras 3.4 y 3.5 se pueden apreciar las bandas y picos de absorción producidas los iones ferroso Fe^{2+} , y férrico Fe^{3+} , ante la incorporación de óxido de hierro al vidrio en diferentes niveles.

El hierro no sólo es importante debido a la coloración que genera, adicionalmente, las ventajas de absorción de radiación en las regiones ultravioleta e infrarrojo son bastante explotadas. Los efectos de color de los compuestos de hierro son muy complicados, dependen del equilibrio de la óxido-reducción, tanto como el manganeso, pero al mismo tiempo son afectados por el estado de solvatación, es decir, del vidrio base en que se encuentren disueltos o estado de coordinación. En adición a estos factores se presentan

que el hierro se presenta en forma de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} simultáneamente causando absorción en diferentes regiones del espectro.

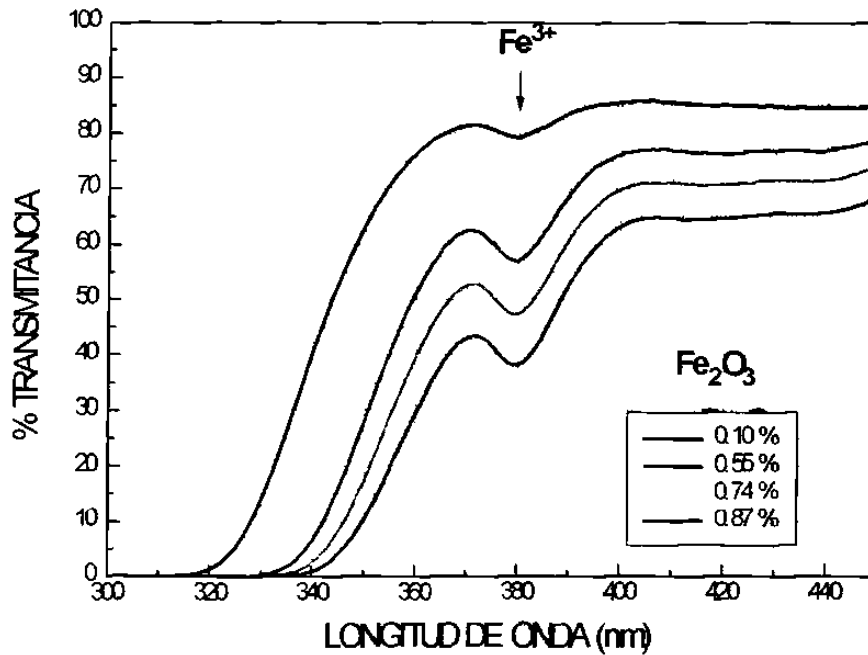
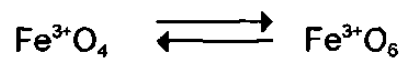


Figura 3.4 Absorción debida al ión Fe^{3+} (férico).

El ión ferroso Fe^{2+} presenta en el vidrio sílico una banda pronunciada de absorción entre los 1000 y 1100 nm que se extiende hasta la región del visible causando una tonalidad azul verdosa, éste se presenta en el vidrio en forma de un compuesto hexa-coordinado, tomando una estructura octaédrica [11, 27].

La absorción de luz del ión férico Fe^{3+} no sólo depende de la concentración del ión sino del equilibrio entre los dos estados de coordinación que presenta:



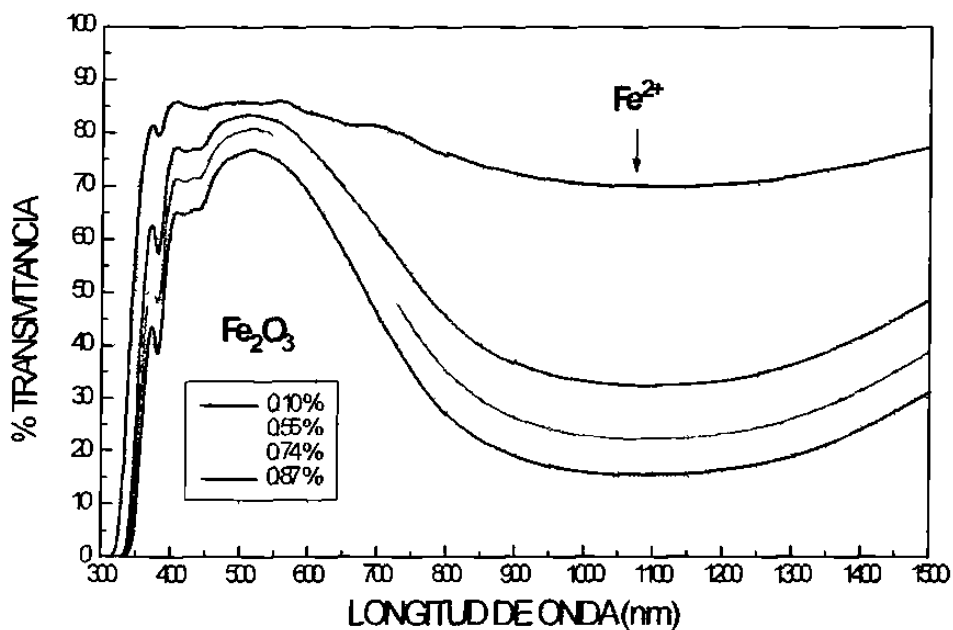


Figura 3.5 Banda de absorción producida por el ión Fe^{2+} (ferroso).

La estructura Fe^{3+}O_4 participa en el vidrio como un formador de red, similar a la generada por las unidades SiO_4 del silicio, es decir, de forma tetraédrica, mientras que la estructura Fe^{3+}O_6 participa como un óxido modificador de red, debido que el Fe^{3+} está rodeado por un gran número de oxígenos (6 o más), tomando una estructura octaédrica. La estructura adquirida depende en este sentido de la naturaleza del vidrio base en cuestión. Dentro de los vidrios estudiados, el vidrio base se mantiene, por lo que este equilibrio permanece constante muestra a muestra [27, 28, 29, 30].

Por lo que se puede concluir que el equilibrio entre los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} depende de la temperatura, el tiempo de fusión, la concentración del óxido, la composición del vidrio y la atmósfera del horno. En la mayoría de los casos el equilibrio es alcanzado gradualmente, ya que se requiere de cantidades de tiempo relativamente grandes para su establecimiento [10, 11, 27].

3.6 TITANIO

La forma cristalina del óxido de titanio ocurre en forma natural en tres diferentes clases que son: anatasa, brukita y rutilo, en las cuales el titanio toma una coordinación hexavalente. Las diferencias en la estructura cristalina recaen en la forma en que la estructura octaédrica TiO_6 está unida con otras estructuras. Esta estructura sólo es real cuando el titanio forma titanatos con otros elementos [31].

Los efectos del óxido de titanio en la composición del vidrio son el aumento del índice de refracción, el aumento en la absorción de la radiación ultravioleta y la disminución de la viscosidad y de la tensión superficial, este último efecto provoca que el óxido de titanio en el uso de esmaltes vítreos aumente la durabilidad al ataque químico y actúe a su vez como un fúndente [31, 32].

El Titanio presenta varios estados de valencia. El Ti^{3+} se presenta en forma octaédrica mientras que el Ti^{4+} presenta una estructura tetraédrica similar a la del silicio, por lo que se comporta como un formador de red, aunque no es un formador de red por sí mismo [31]. Quizá el color único característico del Titanio es el violeta el cual resulta de la presencia del Ti^{3+} , colores amarillo a ámbar son también producidos con cantidades apreciables de óxido de titanio, generados por la fuerte absorción en la región del ultravioleta causada por la presencia de la estructura *rutilo* y los iones Ti^{4+} la cual genera la absorción de la luz azul predominando la tonalidad amarillenta que es impartida el vidrio.

En conjunto con el hierro, el TiO_2 produce el color café en presencia de iones Fe^{3+} , presentándose en forma tetraédrica ayudando a formar la red vítrea, donde el TiO_2 ayuda al Fe^{3+} a introducirse a la red cambiando el color característico del hierro verde a café.

La estructura rutilo del TiO_2 como se mencionó anteriormente presenta una fuerte absorción de luz en la región ultravioleta, esta característica ha sido explotada en la elaboración de vidrios para lentes de protección visual de una tonalidad neutra. Ya que según estudios presentados por Turner y Preston, sólo los vidrios con cantidades mayores a 0.5 % presentan coloración mientras que, con cantidades menores a 0.5 % se mantienen incoloros [31]. La figura 3.6 presenta el comportamiento del TiO_2 en bajas concentraciones, se aprecia perfectamente el efecto de una mayor absorción en la región ultravioleta.

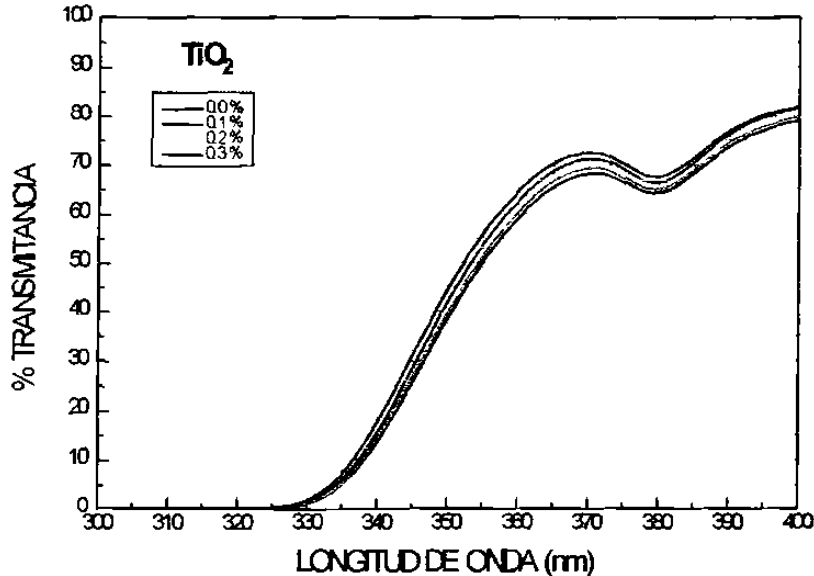


Figura 3.6 Comportamiento del TiO_2 en la región ultravioleta.

El comportamiento de vidrios incoloros conteniendo TiO_2 ha sido reportado en la literatura por Strimple, al aumentar la cantidad de TiO_2 en el vidrio el corte de absorción de vidrios sílico-sódico-cálcico se desplaza a mayores longitudes de onda, como se puede apreciar en la figura 3.7. Este efecto es muy deseable para varias aplicaciones, tales como en la industria de

alimenticia donde los alimentos y bebidas pueden ser protegidos de la radiación ultravioleta y mejorar su estabilidad y tiempo de vida [33].

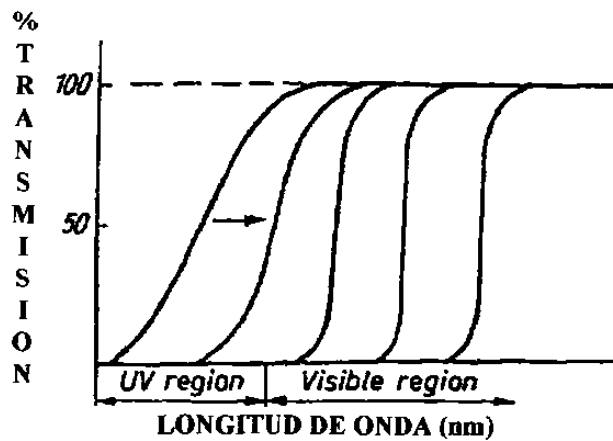


Figura 3.7 Efecto del incremento del óxido de titanio en transmisión típica de una placa de vidrio [33].

En el presente desarrollo todas las especies iónicas se empalman haciendo complicado el cuantificar cada una de ellas. El ión Cr^{6+} se empalma en la región ultravioleta con el ión Fe^{3+} y con el efecto del Ti^{4+} proveniente del TiO_2 . En el caso del Cr^{3+} que actúa fuertemente en el visible afecta la absorción del ión Fe^{2+} que se extiende desde el infrarrojo cercano hasta el visible. La otra problemática a vencer es el efecto de las especificaciones buscadas del producto, ya que mientras la adición de todos los componentes afectan las propiedades hacia una mayor absorción, la transmisión de luz busca ser maximizada, mientras que la transmisión de calor y ultravioleta se busca sean minimizadas. La ley que nos permite el conocer el efecto de cada una de las especies iónicas es la ley de Lamber-Beer que se describe a continuación.

3.7 LEY DE LAMBERT-BEER

La ley de Lambert-Beer establece que la absorción de luz por soluciones o vidrios de espesor d , de una placa transversal depende de la concentración c del colorante en la placa:

$$I_d = I * e^{-Kcd},$$

Donde :

I_d representa la Luz Transmitida.

I representa la luz incidente

K es definida como el coeficiente de absorción molar del colorante.

De acuerdo con esta ley, la absorción de luz es constante para un número dado de centros de color en la trayectoria de luz que atraviesa la placa de vidrio. Esta ley sufre muchas alteraciones que pueden ser químicas o tales como el cambio del equilibrio de disociación-asociación o puede ser debido a cambios en la solvatación o estado de coordinación del colorante [10, 11].

Esta ley es aplicada para el cálculo de la concentración de cada especie iónica dentro del vidrio.

CAPITULO IV

DESARROLLO

DESARROLLO

4.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

La metodología para la determinación de la formulación que cumpla con las especificaciones requeridas se basa en el desarrollo de pruebas de fusión de vidrio. Cada una de las pruebas se lleva a cabo bajo una formulación única que contenga los componentes a estudiar y propuestos bajo la hipótesis. Para el presente desarrollo se propone el empleo de la técnica de diseño de experimentos, la cual, utilizando un modelo factorial completo 2^3 pretende utilizar dos niveles de cada uno de los componentes que afectan las propiedades ópticas del vidrio, siendo estos: óxido de hierro Fe_2O_3 , óxido de cromo Cr_2O_3 y óxido de titanio TiO_2 .

El modelo del diseño visto en forma gráfica Se presenta en la figura 4.1, donde se aprecian los dos niveles de cada componente : bajo y alto. Definidos en base a la sensibilidad del comportamiento de cada uno de los óxidos en el vidrio.

Los niveles elegidos para cada uno de los óxidos se presentan en la tabla 4.1.

	NIVEL BAJO	NIVEL ALTO
% Fe_2O_3	0.40	0.90
% TiO_2	0.10	0.30
% Cr_2O_3	0.01	0.03

Tabla 4.1 Niveles bajo y alto de cada componente.

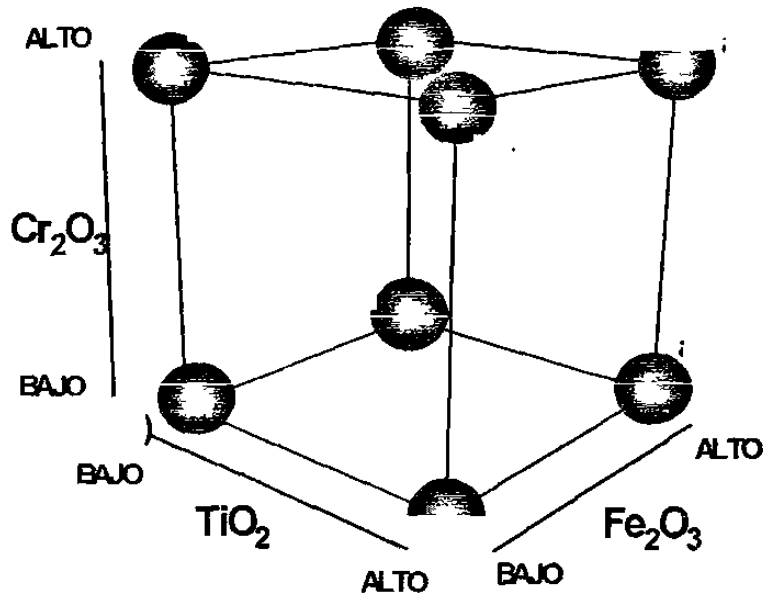


Figura 4.1 Diseño de experimentos factorial completo 2^3 .

Las variables de respuesta son aquellas que nos permiten tomar una decisión con respecto a las formulaciones probadas, es decir, son básicamente las variables que se requieren dentro de la especificación: Transmisión de radiación ultravioleta, transmisión de luz visible, transmisión de calor solar directo y color (variables a^* y b^*).

Para el caso de las pruebas de fusión, una variable adicional que se trata de hacer constante es el estado de óxido reducción del vidrio. Este factor se trata de mantener constante mediante el establecimiento de las mismas condiciones de combustión durante las pruebas de fusión de vidrio. Es decir, bajo la misma relación aire/gas empleada, presión interior del horno y conservando la misma relación carbón/sulfato dentro de la mezcla de materias primas empleadas.

4.2 SEGUNDO DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

Ya que los resultados del primer diseño no fueron satisfactorios, se procede a la realización de un segundo diseño de experimentos en donde las variables se acerquen más a las propiedades del producto buscado, debido a que el comportamiento lineal que supone el modelo factorial completo 2^3 no se cumple en las propiedades consideradas para los componentes empleados. Dicho diseño se acercó hacia valores cercanos al nivel alto de la variable % Fe_2O_3 , y se decidió llevarlo de 0.4 a 0.8 % Fe_2O_3 , los nuevos niveles del segundo diseño de experimentos se presentan en la tabla 4.2

	NIVEL BAJO	NIVEL ALTO
% Fe_2O_3	0.80	0.90
% TiO_2	0.10	0.30
% Cr_2O_3	0.01	0.03

Tabla 4.2 Niveles bajo y alto de cada componente para el segundo diseño de experimentos.

CAPITULO V

RESULTADOS

RESULTADOS

5.1 RESULTADOS DEL PRIMER DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

En la tabla 5.1 se aprecian los resultados obtenidos de las fusiones realizadas en base al diseño de experimentos original, nombrado en el presente como primer diseño de experimentos. Se aprecian las variables de transmisión de radiación ultravioleta, luz, cercano infrarroja y calor total, así como las variables de color a transmisión tal como son requeridas en la norma GMW 01 101 R.

La tabla 5.2 presenta en las fusiones del 9 al 12 los resultados de fusiones realizadas utilizando las ecuaciones de predicción obtenidas con los resultados del primer diseño de experimentos. Las siguientes fusiones (13 a 16), son resultado de utilizar una de las composiciones pero variando la óxido-reducción del batch, con fines de observar su comportamiento en las variables y el color del vidrio obtenido.

FUSIÓN	1	2	3	4	5	6	7	8
% Fe ₂ O ₃	0.400	0.900	0.400	0.400	0.400	0.900	0.900	0.900
% TiO ₂	0.100	0.100	0.300	0.100	0.300	0.100	0.300	0.300
% Cr ₂ O ₃	0.010	0.010	0.010	0.030	0.030	0.030	0.010	0.030
ESP (mm)	3.47	3.52	3.40	3.40	3.49	3.46	3.47	3.50
PROPIEDADES OPTICAS								
% T UV	54.674	34.873	51.636	51.670	47.423	32.065	29.183	28.082
% T LUZ	87.391	70.908	82.519	79.780	78.534	70.597	70.595	66.674
% T CAL	71.496	42.529	68.091	67.589	63.478	46.325	45.931	43.500
% T IR	60.879	22.470	58.981	61.824	55.515	31.034	29.547	29.455
COLOR								
D65 10°								
L*	94.90	87.43	92.80	91.58	91.01	87.29	87.28	85.34
a*	-5.28	-9.96	-5.07	-7.56	-8.46	-11.77	-9.23	-11.91
b*	3.23	3.30	2.94	6.09	6.72	7.55	5.63	8.67
X	80.32	62.80	75.90	72.16	70.60	61.91	63.00	58.32
Y	87.37	70.89	82.49	79.76	78.52	70.59	70.59	66.67
Z	90.39	71.91	85.67	78.57	76.49	67.49	69.79	62.32
A 2°								
Y	86.57	68.96	81.73	78.89	77.54	69.10	69.36	65.33
C 2°								
X	0.3088	0.3000	0.3086	0.3109	0.3107	0.3075	0.3076	0.3094
Y	0.3256	0.3299	0.3251	0.3331	0.3351	0.3399	0.3341	0.3430
Y	87.31	70.77	82.44	79.68	78.43	70.47	70.49	66.55
λ dom(nm)	542.27	508.35	540.56	554.51	553.90	544.82	542.23	549.13
% Pureza	2.19	3.38	2.02	4.85	5.37	5.77	4.18	6.99

Tabla 5.1 Resultados de fusiones del primer diseño de experimentos.

FUSIÓN	9	10	11	12	13	14	15	16
% Fe ₂ O ₃	1.030	0.990	1.040	1.000	1.030	1.030	1.030	1.030
% TiO ₂	0.000	0.000	0.050	0.050	0.000	0.000	0.000	0.000
% Cr ₂ O ₃	0.026	0.027	0.024	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026
Rel Carbón	5.9	5.9	5.9	5.9	3.5	3.9	7.8	9.8
Rel Sulfato	2.9	2.9	2.9	2.9	4.9	4.4	2.9	2.9
ESP (mm)	3.51	3.52	3.48	3.51	3.52	3.51	3.51	3.52
PROPIEDADES OPTICAS								
% T UV	30.243	31.035	28.586	30.899	30.018	30.131	30.591	28.280
% T LUZ	63.377	65.021	62.956	65.052	66.756	68.254	64.614	59.703
% T CAL	37.985	39.955	37.389	39.810	42.704	45.696	38.539	33.252
% T IR	20.118	22.535	19.574	22.326	26.591	31.200	20.177	14.512
COLOR								
D65 10°								
L*	84.59	85.35	84.35	85.38	86.09	86.73	85.24	82.90
a*	-12.65	-12.39	-12.62	-12.46	-11.64	-10.98	-12.80	-14.49
b*	6.87	7.62	7.10	7.59	8.39	8.87	7.05	6.27
X	56.57	58.00	56.16	58.03	56.64	61.07	57.65	52.96
Y	65.20	66.69	64.74	66.75	68.17	69.45	66.48	61.97
Z	61.97	62.61	61.26	62.70	63.17	63.88	63.04	59.42
A 2°								
Y	63.37	65.02	62.95	65.50	66.76	68.26	64.62	59.71
C 2°								
x	0.3017	0.3035	0.3021	0.3033	0.3062	0.3081	0.3018	0.2973
y	0.3406	0.3420	0.3411	0.3419	0.3430	0.3434	0.3409	0.3408
Y	65.26	66.81	64.81	66.87	68.35	69.69	66.55	61.93
λ dom(nm)	527.65	534.54	529.54	533.75	541.86	545.44	528.30	516.18
% Pureza	4.86	5.49	5.04	5.43	6.25	6.06	4.95	4.89

Tabla 5.2 Resultados de fusiones calculadas en base al primer diseño.

5.2 RESULTADOS DEL SEGUNDO DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

La tabla 5.3 presenta los resultados obtenidos de las fusiones realizadas en base al segundo diseño de experimentos, es decir, al acercamiento en la variable % Fe_2O_3 , que se dedujo de los resultados del primer diseño de experimentos y como una medida para resolver la no linealidad de los resultados del mismo. En este segundo diseño se acerco de 0.4 a 0.8 % Fe_2O_3 una vez visualizando que las propiedades del producto buscado se obtenían más cercanas al límite superior de esta variable. Se aprecian las variables de transmisión de radiación ultravioleta, luz, cercano infrarroja y calor total, así como las variables de color a transmisión tal como son requeridas en la norma GMW 01 101 R.

La tabla 5.4 presenta en las fusiones del 25 al 28 los resultados de fusiones realizadas utilizando las ecuaciones de predicción obtenidas con los resultados del segundo diseño de experimentos. Las siguientes fusiones (29 a 32), son resultado de utilizar una de las composiciones pero variando la óxido-reducción del batch, con fines de observar su comportamiento en las variables y el color del vidrio obtenido.

FUSIÓN	17	18	19	20	21	22	23	24
% Fe ₂ O ₃	0.800	0.900	0.800	0.800	0.800	0.900	0.900	0.900
% TiO ₂	0.100	0.100	0.300	0.100	0.300	0.100	0.300	0.300
% Cr ₂ O ₃	0.010	0.010	0.010	0.030	0.030	0.030	0.010	0.030
ESP (mm)	3.52	3.57	3.52	3.51	3.47	3.46	3.47	3.50
PROPIEDADES OPTICAS								
% T UV	36.957	34.873	34.591	36.585	34.597	32.065	29.183	28.082
% T LUZ	73.140	70.908	72.866	70.558	70.260	70.597	70.595	66.674
% T CAL	46.847	42.529	46.375	46.264	45.575	46.325	45.931	43.500
% T IR	28.219	22.470	28.038	31.008	30.349	31.034	29.547	29.455
COLOR								
D65 10°								
L*	88.48	87.43	88.32	87.10	86.93	87.29	87.28	85.34
a*	-8.65	-9.96	-9.09	-11.16	-11.36	-11.77	-9.23	-11.91
b*	3.73	3.30	4.85	7.88	8.88	7.55	5.63	8.67
X	65.36	62.80	64.98	61.67	61.27	61.91	63.00	58.32
Y	73.07	70.89	72.73	70.20	69.86	70.59	70.59	66.67
Z	73.63	71.91	71.90	65.75	64.25	67.49	69.79	62.32
A 2°								
Y	71.51	68.96	71.32	68.81	68.58	69.10	69.36	65.33
C 2°								
x	0.3029	0.3000	0.3046	0.3061	0.3075	0.3075	0.3076	0.3094
y	0.3296	0.3299	0.3322	0.3414	0.3438	0.3399	0.3341	0.3430
Y	73.02	70.77	72.74	70.40	70.10	70.47	70.49	66.55
λ dom(nm)	515.26	508.35	527.63	541.10	545.20	544.82	542.23	549.13
% Pureza	2.68	3.38	3.18	5.81	6.75	5.77	4.18	6.99

Tabla 5.3 Resultados de fusiones del segundo diseño de experimentos.

FUSION	25	26	27	28	29	30	31	32
% Fe ₂ O ₃	0.860	0.880	0.860	0.880	0.870	0.870	0.870	0.870
% TiO ₂	0.100	0.100	0.150	0.150	0.150	0.150	0.150	0.150
% Cr ₂ O ₃	0.010	0.010	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Rel Carbón	5.9	5.9	5.9	5.9	3.5	3.9	7.8	9.8
Rel Sulfato	2.9	2.9	2.9	2.9	4.9	4.4	2.9	2.9
ESP (mm)	3.51	3.52	3.52	3.53	3.51	3.48	3.51	3.50
PROPIEDADES OPTICAS								
% T UV	35.503	34.456	34.905	34.141	33.995	34.470	35.113	35.227
% T LUZ	72.813	71.944	72.801	72.411	74.708	74.032	72.375	70.154
% T CAL	45.499	43.606	44.098	43.779	48.472	46.676	42.883	40.630
% T IR	26.213	23.595	23.299	23.362	29.890	27.059	21.404	19.068
COLOR D65 10°								
L*	88.31	87.91	88.36	88.14	89.21	88.91	88.16	87.11
a*	-9.10	-9.64	-8.90	-9.26	-7.69	-8.16	-9.29	-9.77
b*	4.05	4.02	2.86	3.59	4.12	3.51	2.47	1.78
X	64.85	63.84	65.01	64.45	67.20	66.41	64.47	62.29
Y	72.73	71.88	62.81	72.38	74.61	73.98	72.40	70.23
Z	72.88	72.04	74.46	73.09	74.73	74.84	74.54	73.11
A 2°								
Y	71.11	70.14	71.02	70.64	73.32	72.48	70.45	68.09
C 2°								
X	0.3028	0.3018	0.3010	0.3017	0.3052	0.3034	0.2996	0.2975
Y	0.3306	0.3310	0.3277	0.3296	0.3296	0.3286	0.3271	0.3260
Y	72.68	71.81	72.67	72.28	74.59	73.91	72.22	70.01
λ dom(nm)	516.79	514.22	507.05	511.63	526.02	515.11	503.96	500.46
% Pureza	2.84	3.02	3.02	2.93	2.63	2.48	3.44	4.17

Tabla 5.4 Resultados de fusiones calculadas en base al segundo diseño.

CAPITULO VI

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1 PRIMER DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

Los resultados obtenidos del primer diseño de experimentos (ver tabla 5.1), sirvieron como base para determinar los efectos más significativos de cada una de las variables consideradas.

Se observó una clara influencia del Fe_2O_3 sobre todas las propiedades físicas: transmisión de radiación ultravioleta, luz, infrarrojo y calor. Además se aprecia una influencia dominante hacia el favorecer el color verde (a^* en la zona negativa), que crece en relación directa al incremento del hierro en el vidrio.

El óxido de hierro es sin duda el factor fundamental de este desarrollo, sin embargo, con la finalidad de probar una configuración diferente de componentes se utilizaron el óxido de titanio y cromo para mejorar las propiedades físicas, permitiendo la reducción en las regiones ultravioleta e infrarroja cercana, manteniendo una alta visibilidad.

El efecto que tiene el óxido de cromo es principalmente en la región del visible, absorbiendo en los picos característicos de este elemento. En el caso del óxido de cromo el grado de influencia en la región del ultravioleta existe, aunque se aprecia con baja absorción en el espectro de transmitancia.

En el caso del óxido de titanio claramente se aprecia el impacto en la región ultravioleta y visible, tal como se indica en la literatura y comprobando la selección de este elemento para el vidrio buscado.

Este es el caso de las fusiones 9, 10, 11 y 12 que se realizaron en base al cálculo utilizando las ecuaciones de predicción arrojadas por los resultados de

las fusiones del primer diseño de experimentos. Dichas fusiones se esperaba que resultaran con valores cercanos a los requeridos por la especificación buscada, de acuerdo con los cálculos realizados utilizando las ecuaciones de predicción, sin embargo, todas las fusiones presentaron valores de transmisión de luz y calor muy por debajo de lo aceptado. En la Tabla 6.1 se puede apreciar el cálculo del porcentaje de error, de cada una de estas fusiones y un porcentaje de error promedio, donde se aprecia que estos valores oscilan entre el 5.3 y el 17.3 % de error, lo que para cualquier sistema de estimación está muy lejano a poder cumplir con las expectativas del usuario.

La variable con mayor diferencia contra el valor calculado es el calor solar, que presenta un % de error promedio del 17.4 %, mientras que la luz presentó un 9.5 % y la transmisión ultravioleta 5.3 %, el color presentó diferencias significativas del 17.3 y 15.3 % para a^* y b^* respectivamente.

Dentro de este primer diseño de experimentos, también se determinaron cuales fusiones presentaban más cercanía con la especificación, determinándose la necesidad de realizar un nuevo diseño más cerca de estos límites que favorecieran la linealidad de su comportamiento, que aunque dicha linealidad no exista, por el simple hecho de estar más cerca en distancia, la aproximación a dicha linealidad aumenta, reduciendo el porcentaje de error involucrado.

Así, como se puede apreciar en la tabla 5.1, las fusiones 2, 6 y 7 se acercan al cumplimiento de las propiedades físicas del producto buscado, sin embargo, el color se encuentra fuera de la especificación, por lo que el nuevo diseño (ver tabla 4.2) busca el acercamiento de todas las variables incluyendo color, para la realización de esto, se consideró más adecuado el acercar el valor de óxido de hierro (Fe_2O_3), cambiándose de 0.4 a 0.8 %, es decir, reduciendo el volumen del cubo a un cuarto del que había considerado anteriormente.

FUSIÓN 9				
VARIABLE	CALCULO EN BASE A ECUACIONES	VALOR EXPERIMENTAL OBTENIDO	DIFERENCIA	% ERROR
% T UV	31.524	30.243	-1.281	-4.24
% T LUZ	70.181	63.377	-6.804	-10.74
% T CAL	45.015	37.985	-7.03	-18.51
a *	-10.34	-12.65	-2.31	18.26
b*	5.41	6.87	0.96	13.97
FUSIÓN 10				
VARIABLE	CALCULO EN BASE A ECUACIONES	VALOR EXPERIMENTAL OBTENIDO	DIFERENCIA	% ERROR
% T UV	31.268	31.035	-0.233	-0.75
% T LUZ	70.088	65.021	-5.067	-7.79
% T CAL	44.798	39.955	-4.843	-12.12
a *	-10.23	-12.39	-2.16	17.43
b*	6.27	7.62	1.25	16.40
FUSIÓN 11				
VARIABLE	CALCULO EN BASE A ECUACIONES	VALOR EXPERIMENTAL OBTENIDO	DIFERENCIA	% ERROR
% T UV	32.749	28.586	-4.163	-14.56
% T LUZ	70.513	62.956	-7.557	-12.00
% T CAL	46.793	37.389	-9.404	-25.15
a *	-10.67	-12.62	-1.95	15.45
b*	6.2	7.10	0.8	11.27
FUSIÓN 12				
VARIABLE	CALCULO EN BASE A ECUACIONES	VALOR EXPERIMENTAL OBTENIDO	DIFERENCIA	% ERROR
% T UV	31.383	30.899	-0.484	-1.57
% T LUZ	69.945	65.052	-4.893	-7.52
% T CAL	45.332	39.810	-5.522	-13.87
a *	-10.19	-12.46	-2.27	18.22
b*	6.11	7.59	1.48	19.50
VARIABLE	% ERROR PROMEDIO			
% T UV	-5.28			
% T LUZ	-9.51			
% T CAL	-17.41			
a *	17.34			
b*	15.29			

Tabla 6. 1 Cálculo del porcentaje de error del modelo predictivo del primer diseño de experimentos.

6.2 SEGUNDO DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

En base al segundo diseño de experimentos (fusiones 17 a 24, tabla 5.3), se tuvo la posibilidad de realizar un nuevo cálculo de efectos y de ecuaciones para predecir propiedades, para poder localizar la región o regiones que las que pudieran cumplir con la especificación buscada.

En base a estas ecuaciones se realizaron los cálculos necesarios para la realización de las fusiones 25 a 28, las que se pretendía estuviesen en la región de cumplimiento de todos los parámetros.

El grado de cumplimiento utilizando las ecuaciones de predicción del segundo diseño de experimentos es bastante positivo, ya que el porcentaje de error de la medición real contra las calculadas es menor a 1.5 %, encontrándose dentro de lo aceptable para un sistema de predicción.

La tabla 6.2 presenta el cálculo del porcentaje de error de las fusiones 25 a 28, así como un porcentaje de error promedio. Como se puede apreciar en dicha tabla, la variable que presenta un mayor grado de desviación es el color b^* (azul-amarillo), que presenta un rango de variación de $\pm 11.7\%$, por lo que la ecuación de esta variable no es confiable, ya que el color b^* está fuertemente influenciado por variables no consideradas dentro del diseño de experimentos como es la óxido-reducción y que se estuvo manteniendo constante a lo largo de la experimentación.

Cómo se puede apreciar en la tabla 5.4, la fusión 27 cumple perfectamente con cuatro de las variables, manteniéndose ligeramente fuera de especificación la variable a^* , sólo 0.4 unidades de color hacia la izquierda, zona más verde.

FUSIÓN 25				
VARIABLE	CALCULO EN BASE A ECUACIONES	VALOR EXPERIMENTAL OBTENIDO	DIFERENCIA	% ERROR
% T UV	34.618	35.503	0.885	2.49
% T LUZ	71.659	72.813	1.154	1.58
% T CAL	43.966	45.499	1.533	3.37
a *	-9.596	-9.1	0.496	5.45
b*	4.002	4.05	0.048	1.19
FUSIÓN 26				
VARIABLE	CALCULO EN BASE A ECUACIONES	VALOR EXPERIMENTAL OBTENIDO	DIFERENCIA	% ERROR
% T UV	34.201	34.456	0.255	0.74
% T LUZ	71.211	71.944	0.733	1.02
% T CAL	43.102	43.606	0.504	1.16
a *	-9.858	-9.64	0.218	2.26
b*	3.916	4.02	0.104	2.59
FUSIÓN 27				
VARIABLE	CALCULO EN BASE A ECUACIONES	VALOR EXPERIMENTAL OBTENIDO	DIFERENCIA	% ERROR
% T UV	34.457	34.905	0.448	1.28
% T LUZ	72.096	72.801	0.705	0.97
% T CAL	44.302	44.098	-0.204	0.46
a *	-8.901	-8.9	0.001	0.01
b*	3.194	2.86	-0.334	-11.68
FUSIÓN 28				
VARIABLE	CALCULO EN BASE A ECUACIONES	VALOR EXPERIMENTAL OBTENIDO	DIFERENCIA	% ERROR
% T UV	33.979	34.218	0.239	0.70
% T LUZ	71.579	72.411	0.832	1.15
% T CAL	43.488	43.779	0.291	0.66
a *	-9.126	-9.26	-0.134	1.45
b*	3.178	3.59	0.412	11.48
VARIABLE	% ERROR PROMEDIO			
% T UV	1.30			
% T LUZ	1.18			
% T CAL	1.41			
a *	2.29			
b*	0.89			

Tabla 6.2 Cálculo del porcentaje de error del modelo predictivo del segundo diseño de experimentos.

6.3 INFLUENCIA DEL ÓXIDO DE HIERRO EN LAS PROPIEDADES DEL PRODUCTO.

En general todas las propiedades disminuyen su valor al incrementar el óxido de hierro. La variable que presenta una menor afectación es el color b^* , ya que la pendiente que presenta es muy baja. Este comportamiento del Fe_2O_3 es el que presenta cuando se encuentra en forma combinada con el Cr_2O_3 y el TiO_2 , ya que el comportamiento que presenta en forma individual es el inverso para esta variable [42].

6.4 INFLUENCIA DEL ÓXIDO DE TITANIO EN LAS PROPIEDADES DEL PRODUCTO.

Al igual que en el punto anterior, las propiedades del producto fueron estimadas en base a las ecuaciones del modelo predictivo del segundo diseño de experimentos, lo que permitió el desarrollo de la influencia que presenta el óxido de titanio en cada una de las variables consideradas.

En el caso del el óxido de titanio se aprecia la influencia que tiene sobre la transmisión ultravioleta, reduciéndola a medida que se incrementa su concentración. El caso de la luz y el calor se ven incrementados en transmisión por el incremento del titanio, mientras que el color se modifica hacia menos verde en a^* y hacia el amarillo para el caso del b^* .

6.5 INFLUENCIA DEL ÓXIDO DE CROMO EN LAS PROPIEDADES DEL PRODUCTO.

La transmisión de radiación ultravioleta y luz se ven reducidas conforme se incrementa el contenido de Cr_2O_3 en el vidrio, mientras que la transmisión de calor se ve desfavorecida incrementándose, es por esta razón y por su alto poder colorante que el Cr_2O_3 se incorpora en este desarrollo en concentraciones muy bajas, menor a 300 partes por millón.

El color desarrollado por el Cr_2O_3 tiende al crecimiento del tono verdoso, lo cual era totalmente esperado y al crecimiento del tono amarillo, por lo que en resultado es el crecimiento del color verde amarillento. En las fusiones 27 y 28 (ver Tabla 5.4), el color verde amarillento es el que impide cumplir con las especificaciones de color.

6.6 COMPORTAMIENTO DE COLOR EN FUNCIÓN DE LOS COMPONENTES.

De acuerdo con los resultados descritos en los puntos 6.3, 6.4 y 6.5, se puede identificar el comportamiento de color que le confiere cada uno de los componentes al vidrio, efecto que no es aislado de cada componente, sino es el resultado de encontrarse los tres en una misma solución y en una estructura vítrea definida.

En base al diagrama de color CIELAB, donde se grafican las variables de color a^* (verde-rojo) en el eje de las abscisas y b^* (azul-amarillo) en el eje de las ordenadas, se puede apreciar el cambio de color que sufre el vidrio si se aumenta un componente y se mantienen los otros dos sin cambio, como ejemplo, en el caso del % Fe_2O_3 , cuando se mantienen la concentración de 0.15 % TiO_2 y 0.05 % de Cr_2O_3 , el aumentar el % de Fe_2O_3 , cambia el color hacia una tonalidad verde ligeramente más azulosa, mientras que la disminución del mismo lo lleva a una tonalidad menos verde y ligeramente más amarillenta.

De igual forma si el Cr_2O_3 se incrementa y se mantiene el vidrio con 0.87 % de Fe_2O_3 y 0.15 % TiO_2 , el vidrio adquiere una tonalidad más amarilla verdosa, mientras que si se reduce la concentración del Cr_2O_3 por abajo de 0.005 %, el color tiende al azul ligeramente rojizo.

En el caso del TiO_2 , el color se desplaza al incrementarlo hacia una tonalidad amarillenta perdiendo el tono verdoso, mientras que si se reduce su contenido se desplaza hacia el azul verdoso.

6.7 CUMPLIMIENTO DE ESPECIFICACIONES.

De acuerdo a los resultados presentados en la tabla 5.4, donde se pueden ver las fusiones que cumplen con la especificación de GM. En este sentido, se puede mencionar que el producto obtenido en base a pruebas de fusión cumple las especificaciones en cuanto a las propiedades físicas de transmisión de radiación ultravioleta, luz y calor, sin embargo, están cerca de la región de color, pero fuera de especificación del color requerido por la norma GMW 01 101 R.

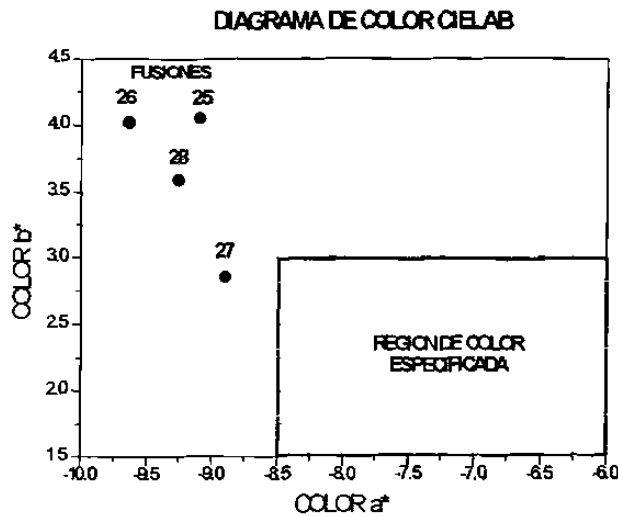


Figura 6.1 Color obtenido mediante pruebas de fusión.

En base a los comportamientos descritos en el presente capítulo es posible definir la región de composición donde el producto cumple la especificación en todas las variables consideradas.

En este sentido, la posibilidad de que GM esté interesado en tener un producto con mejores propiedades que un color en especial es alta, ya que estos aspectos en forma tan específica y detallada son negociables a un nivel industrial donde el desempeño de los productos tiene una mayor significancia que los aspectos estéticos como lo son el color de un vidrio.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

En base a los resultados presentados a lo largo de la presente tesis se puede concluir que es factible técnicamente la realización de un vidrio de control solar de 3.5 mm de espesor que cumpla con las especificaciones requeridas por la norma GMW 01 101 R, utilizando los componentes óxido de hierro, titanio y cromo. Se puede concluir también que se tiene una región de composición que cumple con todas las propiedades.

El color del producto es una variable que se cumple con el rango de composición propuesto, sin embargo, no es una variable principal del producto, como lo pueden ser la transmisión de luz que es especificada por las normas federales, o como las transmisiones de radiación ultravioleta o calor. Por lo que, durante el desarrollo se encontraron composiciones que mejoran el desempeño del producto, pero en las que el color del vidrio está fuera del rango de especificación. Esta situación toma relevancia dentro del concepto de patentabilidad, ya que un desarrollo es factible de ser protegido en un rango de aplicación más amplio, cumpliendo expectativas no sólo de un cliente como es el caso de GM , sino que se puede aplicar para otros fabricantes automotrices como Ford, Chrysler, Honda, Mercedes Benz, etc.

Finalmente queda concluir, que los objetivos perseguidos por la tesis presente se cumplieron y se comprobó que la hipótesis planteada en un inicio es verdadera y que se corroboró mediante la aplicación del método científico.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Button, D., Pye, B.
Glass in building. Editorial Butterwoth Architecture, Londres, 1993.
2. Drake, Leroy E., Jr.
How solar control glass products are made and how they perform. Glass Digest , Jun, 15, 1982, pp. 66-70.
3. Szcrybowski, Joachim.
Effect of solar control window glass on thermal heat balance in cars. Glass International, Jun 1989, pp. 64-65.
4. Laczka, M., Cholewa, K.
Chromium, cobalt, nickel and copper as pigments of sol-gel glasses. Journal of Alloys and compounds 218 (1995), pp. 77-85.
5. Torres, Luis Carlos
Fabricación de vidrio vía sol-gel a baja temperatura. Cerámica y Materiales, Oct. 1987, Monterrey, México.
6. Schmidt, Helmut
Sol-gel processing for inorganic and organic composites. Institut für Neue Materialien GmbH, pp. 198-201.
7. Atkinson, A., Segal, D.
Sol-gel processing of ceramics. Pp. 187-190.
8. Atkarskaya, A.B., Borul'ko, V.I., Dudnik, T.A., Kamanova, N.N., Popovich, S.A.
Properties of sol-gel thin films of the $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system. Science in the Glass Industry, (UDC 666.1.056:539.23), Avstosteklo Scientific Reseach Institute. Ene. 1993, pp. 8-9.
9. Paul, Amal
Chemistry of Glasses. Chapman and Hall, Londres, U.K., 1982.
10. Weyl, Woldemar A.
Coloured Glasses. Society of Glass Technology. U.K., 1976.
11. Bamford, C.R.
Colour generation and control in glass. Glass science and technology. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam, 1977.

12. Reiser, Ralph J.
New technology moves industry ahead in solar control automotive glass. U.S. Glass, Metal & Glazing, Oct. 1990, pp. 50-52.
13. Swarts, Lowell E.
Solar control through glass. The Glass Industry, Dic. 1964, pp. 670-675.
14. Goodman, Ronald D.
Comparisons of solar control coated glass & absorbing glass. U.S. Glass, Metal & Glazing, Ene. 1992, pp. 40-41.
15. Dietrich, A., Hartig, K, Schaefer, C., Szczyrbowski, J.
Heatable automotive windows with solar control properties. U.S. Glass, Metal & Glazing, Dic. 1987, pp. 41-45.
16. Flyes, K.M.
Modern automotive glasses. Glass Technology, Vol 37, Feb. 1996, pp. 2-6.
17. Henderson, J.
Colour-controlling composition to obtain the desired shade and hue. Glass Technology, Vol. 36, No. 3, Jun. 1995, pp. 68-69.
18. Simpson, H.E.
The effect of various iron compounds on the transmission and color of soda-lime-silica glass. The Glass Industry, May. 1956, pp. 257-261.
19. Eppler, R.A., Eppler, D.R.
Which colors can and cannot be produced in ceramica glazes. Ceramic Engineering Society, 1994, pp. 281-288.
20. Duffie, John A., Beckman, William A.
Solar Energy Thermal Processes. Wiley-Interscience Publication. New York, 1974, Pp. 1-7.
21. Guttman, Paul.
Assessment of Batch Raw Materials for US Glassmaking. The Glass Researcher. The NSF Industry-University Center for Glass Research. Vol. 5 No.2, 1996. Pp. 6-9.
22. Cid Aguilar, José G., Pinto Negroe, Rafael E.

- Procedimiento para el desarrollo de pruebas de fusiones a nivel laboratorio. Procedimiento de trabajo, Tecnología de Productos, Vitro Vidrio Plano, Noviembre 1997. Pp 1-18.
23. Fernández Navarro, José M.
El Vidrio. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Segunda Edición, Madrid, 1991. Pp. 127-147.
24. Vogel, Werner.
Glass Chemistry. Springer-Verlag, segunda edición, Berlín, 1985. Pp. 230-279.
25. Schreiber, Henry D., Martin, Justin D., Riethmiller, Margaret W.
Electron Exchange and Interdiffusion of Redox Couples in a Glass Melt. Ceramic Transactions. Advances in fusion and processing of glass. American Ceramic Society, Westerville, Ohio, USA, 1993. Pp. 267-274.
26. Cutler, M.J., Shaw, C.M., Shelby, J.E.
Coloration Effects Due to Hydrogen Reduction of Transition Metal Ions in Silicate Glasses. Ceramic Transactions. Advances in fusion and processing of glass. American Ceramic Society, Westerville, Ohio, USA, 1993. Pp. 275-282.
27. Wondergem-de Best, A. Wilhelmina M.
Redox Behaviour and Fining of Molten Glass. Tesis de Doctorado de la Universidad Técnica de Eindhoven, Bélgica, 1994. Pp. 43-70.
28. Brewster, Gordon F., Kreidl, Norbert J.
The Colour of Iron Containing Glasses of Varing Compositions. Journal of the Society of Glass Technology, New York, USA, April, 1950, Pp. 332- 406.
29. Densem, N.E., Turner, W.E.S.
The Equilibrium between Ferrous and Ferric Oxides in Glasses. Journal of the Society of Glass Technology, Glasgow, England, May 1937, Pp. 374-389.
30. Hostetter, J.C., Roberts, H.S.
Note on the Dissociation of Ferric Oxide Dissolved in Glass and its Relation to the Color of Iron-Bearing Glasses. Journal of the American Ceramic Society, USA, September, 1921. Pp. 927-938.
31. Striple, J.H.

- Effects of Titanium Dioxide in Glass (Part One). The Glass Industry, September, 1963. Pp. 495-531.
32. Striple, J.H.
Effects of Titanium Dioxide in Glass (Part Two). The Glass Industry, October, 1963. Pp. 569-573.
33. Striple, J.H.
Titanium Dioxide. It's effect on the Transmission of Various Glasses. The Glass Industry, April, 1964. Pp. 193-196.
34. Pecoraro, G., A., Shelestak, L.J.
Transparent infrared absorbing glass and method of making. Patente americana No. 4,792,536 emitida el día 20 de diciembre de 1988, asignada a PPG Industries Inc.
35. Cheng, J.J.
Infrared and ultraviolet radiation absorbing green glass composition. Patente americana No. 5,077,133 emitida el día 31 de diciembre de 1991, asignada a Libbey Owens Ford Co.
36. Cheng, J.J, Snow, R.R., Evans, G., Bamford, Ch., Milnes, H.
Batch compositions for making infrared and ultraviolet radiation absorbing green tinted glass. Patente americana No. 5,112,778 emitida el día 12 de mayo de 1992, asignada a Libbey Owens Ford Co.
37. Beckwith, S., Yankovich, W.
High visible, low UV and low IR transmittance green glass composition. Patente americana No. 5,214,008 emitida el día 25 de mayo de 1993, asignada a Guardian industries Corp.
38. Gullota, J.A, Shelestak, L.J.
Ultraviolet absorbing tinted glass. Patente americana No. 5,240,886 emitida el día 31 de agosto de 1993 asignada a PPG industries, Inc.
39. Baker, R. G., Higby, P L.
Neutral, low transmittance glass Patente americana No. 5,308,805 emitida el día 3 de mayo de 1994, asignada a Libbey Owens Ford Co.
40. Boulos, E.N., Jones, J. V.
High transmittance green glass with improved UV absorption. Patente americana No. 5,776,845 emitida el día 7 de julio de 1998, asignada a Ford Motor Company.
41. Shelestak, L.J., Calabrese, A.

Infrared and ultraviolet radiation absorbing green glass composition.
Patente americana No. 5,830,812 emitida el día 3 de noviembre de 1998, asignada a PPG industries, Inc.

42. Bravo, J., Cabrera R., Cid, J., García, A., Pinto, R., Scheffler, H., Vera, A.
Sistema de estimación de propiedades físicas de vidrio.
Reconocimiento el desarrollo tecnológico Vitro, septiembre 1995.
43. Comisión Internacional de Iluminación (CIE).
Colorimetry, Publication CIE No. 15.2 segunda edición, 1986, Viena Austria.
44. American Society for Testing and Materials (ASTM).
Standard Testing Methods for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System. ASTM E-308 (1990), Philadelphia, USA, 1990.
45. General Motors (GM)
GMW 011101 R General Specification Automotive Safety Glazings Requirements, Febrero 1999.
46. Society of American Engineers ,SAE
SAE J 1796 Surface Vehicle Standard, Society of American Engineers, Inc. , Mayo 1995, USA.

