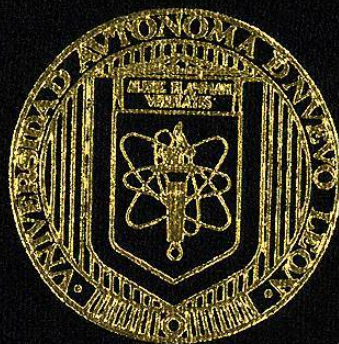


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



ACCION DEL SELENIO Y OXIDOS DE COBALTO,
MANGANESO Y LANTANIDOS,
EN LA DECOLORACION DEL VIDRIO CALIZO

POR:
HECTOR ARIEL ALEJO GARCIA

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en
Cerámica con Orientación al Vidrio

FEBRERO DE 2000

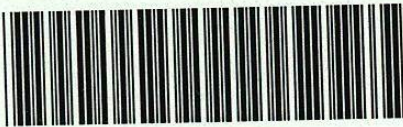
TM

Z5521

FCQ

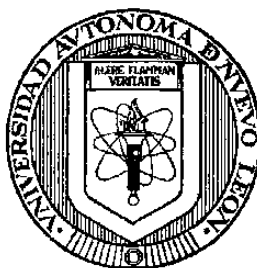
2000

A4



1020129171

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**ACCIÓN DEL SELENIO Y ÓXIDOS DE COBALTO,
MANGANESO Y LANTÁNIDOS,
EN LA DECOLORACIÓN DEL VIDRIO CALIZO**

**Por
HÉCTOR ARIEL ALEJO GARCÍA**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Especialidad en
Cerámica con Orientación al Vidrio**

Febrero de 2000

0133-68360

TM

Z5521

FCQ

2000

A4



FONDO
TESIS

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS SUPERIORES**

Responsable y fundadora del programa UNI-VITRO

Dra. Leticia M. Torres Guerra
Sub-directora de Investigación

Aprobación de la Tesis:

**“ACCIÓN DEL SELENIO Y ÓXIDOS DE COBALTO, MANGANESO Y
LANTÁNIDOS, EN LA DECOLORACIÓN DEL VIDRIO CALIZO”**

Dr. Luis Carlos Torres González
Asesor, Director de tesis y Presidente

Ing. Faustino Villarreal Moreno
Co-asesor y Secretario

Dr. Eduardo Sánchez Cervantes
Revisor, Sinodal y Vocal

Dr. Azael Martínez de la Cruz
Revisor y Suplente

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

Febrero de 2000

TABLA DE CONTENIDOS

TABLA DE CONTENIDOS

	CAPÍTULO	PAG.
	Resumen	1
1.-	Introducción	4
2.-	Antecedentes sobre la coloración y decoloración del vidrio	8
	2.1 Coloración del vidrio	9
	2.2 Decoloración del vidrio	11
	2.2.1 Decoloración química	12
	2.2.1.1 Decolorantes químicos	13
	2.2.1.1.1 Sulfato de sodio	13
	2.2.1.1.2 Óxido de manganeso	14
	2.2.1.1.3 Óxido de arsénico y nitratos alcalinos	14
	2.2.1.1.4 Óxido de cerio	15
	2.2.2 Decoloración física	16
	2.2.2.1 Decolorantes físicos	18
	2.2.2.1.1 Selenio	18
	2.2.2.1.2 Óxido de cobalto	20
	2.2.2.1.3 Óxido de neodimio	21
	2.2.2.1.4 Óxido de manganeso	21
3.-	Fundamento teórico del color	23
	3.1 Métodos de determinación de color	28
	3.1.1 Método L*a*b* (CIELAB)	30
	3.1.2 Método utilizando el diagrama de cromaticidad	31
	3.2 Absorción y transmisión de la luz	34
	3.3 Método de análisis de color utilizado en Vitro Envases	36
	3.3.1 Equipo de análisis	37
	3.3.2 Técnica de análisis colorimétrico	38

TABLA DE CONTENIDOS

CAPÍTULO	PAG.
3.3.3 Características colorimétricas del vidrio incoloro	39
4.- Desarrollo de la investigación	40
4.1 Conformación de la investigación	43
4.1.1 Tipos de decolorantes	44
4.1.3 Número de redox	46
4.1.4 Bases de la experimentación	47
5.- Resultados de la investigación	48
5.1 Prueba I. Decolorante: selenio	49
5.2 Prueba II. Decolorantes: selenio y ox. de cobalto	50
5.3 Prueba III. Decolorante: óx. de manganeso	51
5.4 Prueba IV. Decolorantes: óxs. de manganeso y cobalto	52
5.5 Prueba V. Decolorante: óx. de cerio + selenio	52
5.6 Prueba VI. Decolorantes: óxs. de cerio y cobalto + selenio	53
5.7 Prueba VII. Decolorante: óxs. de cerio y neodimio	54
5.8 Conclusiones primarias	55
5.9 Segunda fase experimental	56
5.9.1 Uso de la carta colorimétrica	56
5.10 Desarrollo de pruebas	58
6.- Conclusiones	65
Bibliografía	68

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA No.		PAG.
3-1.-	Longitud de onda de la luz en el espectro visible	26
3-2.-	Características colorimétricas del vidrio cristalino de Vitro Envases	39
4-1.-	Tipos de decolorantes	44
4-2.-	Valores máximos y mínimos de cada variable	47
5-1.-	Especificaciones colorimétricas vidrio cristalino V.E.	49
5-2.-	Colorimetría. Prueba I.	50
5-3.-	Colorimetría. Prueba II.	51
5-4.-	Colorimetría. Prueba III.	51
5-5.-	Colorimetría. Prueba IV.	52
5-6.-	Colorimetría. Prueba V.	53
5-7.-	Colorimetría. Prueba VI.	54
5-8.-	Colorimetría. Prueba VII.	54
5-9.-	Colorimetría de la tabla 5-6	59
5-10.-	Colorimetría de la tabla 5-7	59
5-11.-	Prueba VI A. Colorimetría. Vidrios con 0.120 % de Fe_2O_3	60
5-12.-	Prueba VII A. Colorimetría. Vidrios con 0.120 % de Fe_2O_3	60
5-13.-	Prueba VI B. Colorimetría. Vidrios con 0.120 % de Fe_2O_3	61
5-14.-	Prueba VII B. Colorimetría. Vidrios con 0.120 % de Fe_2O_3	61
5-15.-	Prueba VII C. Colorimetría. Vidrios con 0.120 % de Fe_2O_3	63
5-16.-	Prueba VII D. Colorimetría. Vidrios con 0.120 % de Fe_2O_3	63

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA No.		PAG.
1.-	Curva de transmitancia del óxido de cerio (Ce^{4+})	16
2.-	Curva lugar en el espectro	17
3.-	Diagrama cromático	19
4.-	Curva de transmitancia del selenio	20
5.-	Curva de transmitancia del óxido de cobalto	20
6.-	Curva de transmitancia del óxido de neodimio	21
7.-	Curva de transmitancia del óxido de manganeso	22
8.-	Espectro electromagnético	25
9.-	Mezcla aditiva de colores	26
10.-	Valores triestímulos	27
11.-	Diagrama cromático o de cromaticidad	29
12.-	Longitud de onda y pureza de un color	33
13.-	Óptica del espectrofotómetro Beckman	37
14.-	Carta cromática. Trazos de la ley de Beer	57
15.-	Detalle de los trazos de la ley de Beer	58

DEDICATORIA

DEDICATORIA

Con amor, admiración y respeto a mi esposa,
Ernestina Cavazos de Alejo,
por el amor, comprensión y apoyo que siempre me ha mostrado,
y por el sacrificio de su tiempo y mi atención hacia ella,
que hizo posible la realización de mis estudios de Maestría,
y la del presente trabajo.

Con todo cariño y amor paternal a mis hijos,
Nadia Lizleth y Héctor Ariel,
para que este documento les sirva de aliciente y motivación,
en la continuación de su formación como profesionales de sus carreras.

Con el amor filial de un hijo agradecido a mi padre,
Aureliano Alejo Arredondo,
y a la memoria de mi amada madre,
Imelda García de Alejo,
por darme la vida, por darme su amor, cuidados y consejos
durante mi niñez y juventud,
y por alentarme con su presencia y pensamiento,
a superarme día a día.

AGRADECIMIENTO

AGRADECIMIENTO

El presente documento representa la etapa final de tres años de estudio y trabajo. En su desarrollo y ejecución intervinieron personas e instituciones, a ellos, quiero expresar mi agradecimiento.

A los Directivos del Grupo Vitro, por darme la oportunidad y facilidades para estudiar la Maestría.

Al personal administrativo de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por su colaboración e interés en la realización de mis estudios y de este trabajo.

A mis maestros de la Maestría, por sus enseñanzas y compartir sus conocimientos conmigo.

A mi asesor de tesis, Dr. Luis Carlos Torres González, por su orientación en el desarrollo experimental de la tesis y en la elaboración del presente documento, al igual que al Dr. Eduardo Sánchez Cervantes y al Dr. Azael Martínez de la Cruz, revisores del mismo.

De manera muy especial a mi co-asesor de tesis, Ing. Faustino Villarreal Moreno, por haberme permitido compartir sus experiencias y conocimientos, y ser mi mentor por más de 20 años en el mundo de ese material, el vidrio, que hizo posible contar con sus consejos y su amistad.

Al Sr. Jesús Pouda Villanueva y al M.C. Antonio López Reyes, por su valiosa colaboración en la elaboración de mi tesis.

RESUMEN

RESUMEN

Hoy en día, van en aumento las exigencias de los consumidores por productos de bajo costo que cumplan estándares de calidad preestablecidos. Lo anterior, presenta un reto para las industrias manufactureras, en donde hay que adecuar constantemente los recursos para cumplir los requerimientos del mercado.

El Grupo Vitro, se preocupa por tener al cliente en el foco de su atención y día a día, se realizan actividades dirigidas a cumplir con objetivos de calidad, de servicio y de economía, que le permiten mantenerse como líder en el mercado de productos de vidrio.

En el presente documento, se muestran los resultados de los trabajos experimentales a escala laboratorio, cuyo fin es el de observar la acción de varios compuestos en la decoloración de vidrios con alto contenido de óxido de hierro, y obtener un método o métodos, que permitan incorporar a la mezcla de fundición, materiales cuyo uso actualmente está limitado o impedido por la cantidad del mencionado óxido que contienen.

Como resultado de la investigación realizada, técnicamente se obtuvieron resultados satisfactorios al lograr producir vidrios cristalinos con contenidos de óxido de hierro superiores a los estándares actuales, propios para el mercado de vidrio estándar, y para el mercado de vidrio especial. Debido al costo de algunos decolorantes, no es posible incorporar de inmediato a los procesos productivos algunos de los métodos explorados, aunque otros, sí se pueden aplicar en la producción del vidrio cristalino en su presentación especial, que va dirigido a mercados como el del tequila.

Se estima que esta aplicación pueda llegar a significar ahorros anuales del orden de \$ 1.5 millones para Vitro Envases. Además, las técnicas estudiadas, son aplicables a la industria de artículos de mesa o a la del vidrio plano.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En la industria manufacturera de envases de vidrio, el costo de producir una tonelada de este material de empaque, se ve afectada entre otros, por dos grandes factores: el costo de los constituyentes de la mezcla para fundición y el costo de los energéticos. Si consideramos sólo estos dos factores, el primero representa el 75 % del total, así, el uso de materias primas más económicas, permite a las empresas, disminuir sus costos operativos y ofrecer sus artículos a precios competitivos.

En Vitro Envases, dos terceras partes de la demanda total de empaques de vidrio, se aplica en la producción de envases de vidrio cristalino o incoloro. Para Vitro, lo anterior representa producir entre 1800 y 2200 toneladas diarias de esta presentación.

Las exigencias del mercado por productos de calidad, crecen cada día. Vitro, es un grupo comprometido con la calidad, por lo que todos los esfuerzos son enfocados a eliminar las causas que la afecten negativamente.

Precisamente, una de esas causas, es el color que el vidrio pueda exhibir, el cual se debe principalmente a la presencia de hierro, que es introducido en la mayoría de los casos, como una impureza de las materias primas que componen la mezcla para fundición, lo que en ocasiones limita o impide el uso de la mismas.

Esta situación, nos empuja a incursionar en la investigación de técnicas que permitan la producción de vidrios incoloros o cristalinos, propios para la industria de empaques de vidrio de sílica-soda-cal, y poder competir con éxito frente a otros materiales de empaque, utilizando para ello materias primas de menor costo, las que invariablemente presentan como impureza, un mayor contenido de óxido de hierro.

El hierro se presenta en el vidrio en dos estados de oxidación, Fe^{2+} y Fe^{3+} que coexisten en un equilibrio difícil de establecer con precisión, pero que se puede predecir. El primero, produce una coloración azul que es 15 veces más intensa que la amarilla propia del segundo. Con el fin de evitar la coloración en el vidrio, es necesario de que la mayor parte del hierro esté presente como Fe^{3+} , por lo cual se debe promover la formación del mismo, a través de la decoloración química que se logra con agentes oxidantes. Para enmascarar el color que se genera con esta acción, se hace uso del método de la decoloración física, agregando así, a la mezcla vitrificable, agentes decolorantes para originar en el vidrio un tinte grisáceo o neutro.

El objetivo del presente trabajo, es mostrar el efecto que tienen esos compuestos sobre el color del vidrio ocasionado por el óxido de hierro, centrandó la investigación en vidrios con contenidos de Fe_2O_3 de 0.060 % y 0.120 %, porcentajes que en la actualidad resultan fuera de contexto en la producción industrial de vidrios para la manufactura de envases que van dirigidos a mercados muy definidos. En el caso de Vitro, esos mercados son el estándar, que cubre por ejemplo, envases para refrescos o alimentos, y el especial, que se ocupa de la industria del tequila. Actualmente el vidrio para producir esos envases, contiene 0.070 % como máximo de óxido de hierro para el primer caso, y 0.045 % para el segundo.

Como parte de la investigación deberán observarse diferentes técnicas de decoloración para al final contar una cartera de métodos que de acuerdo a las

circunstancias y al entorno económico, se puedan aplicar de inmediato en los procesos de producción del vidrio para los envases mencionados, o quizá depurar algunos para aplicaciones futuras.

Lo anterior deberá redituarse en un beneficio técnico-económico para Vitro, ya que se podrán emplear materias primas que en la actualidad no se pueden utilizar en las formulaciones debido a su contaminación con hierro, y se contará además, con el conocimiento tecnológico de la acción de varias especies decolorantes aplicadas al vidrio calizo y de las técnicas utilizadas para obtener vidrios cristalinos. Se deja a un lado el nicho del vidrio propio para el envase de perfumería el cual debe ser objeto de un estudio aparte.

La puerta está abierta para investigaciones futuras en la decoloración de vidrios con contenidos de óxido de hierro comprendidos entre 0.060% y 0.120%, y que también pueden representar un ahorro potencial para VITRO, no sólo en la división de Envases, sino también en la de Crisa y Vidrio Plano.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES SOBRE LA DECOLORACIÓN Y COLORACIÓN DEL VIDRIO

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES SOBRE LA COLORACIÓN Y DECOLORACIÓN DEL VIDRIO

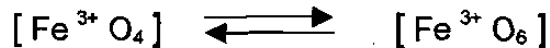
En el presente capítulo se explicará el origen de la coloración de un vidrio, y el de la decoloración o presencia de no-color en el mismo, así como la acción o efecto de los compuestos que actúan en este proceso.

2.1 Coloración del vidrio

La coloración natural que puede adquirir un vidrio, se debe principalmente a la presencia de óxidos de hierro, cromo y titanio, contenidos como impurezas, en los minerales que componen la mezcla vitrificable como las arenas, calizas y feldespatos. Dependiendo del óxido contaminante, la coloración puede ser más o menos tolerante, así, por ejemplo, el color debido al hierro, es cincuenta veces más tolerable que el del cromo. El primero es quizá el más importante, no por su tolerancia, sino por ser hasta cierto punto, inevitable.

El hierro está presente en el vidrio en dos estados de oxidación, Fe^{2+} y Fe^{3+} . El primero, produce, en igualdad de concentración, un color azul que es 15 veces más intenso que el amarillo producido por el segundo (1). Ambos iones, coexisten en diferente proporción dentro de un equilibrio oxidación - reducción, que es muy difícil desplazar de un sentido a otro. La coloración que adquiera el vidrio, variará entre la gama de tonalidades que van del azul al amarillo, con los consecuentes tonos verdosos intermedios debidos a la combinación de los dos colores.

El hierro representa un importante óxido colorante con una absorción selectiva del espectro de la luz en el rango visible, en el ultra violeta y en el infrarrojo. La absorción dependerá no sólo de la concentración de este elemento, sino del equilibrio de dos centros de color de diferente coordinación.



El ión trivalente, participa en la estructura del vidrio de dos maneras, como formador de red y como modificador. Como formador con coordinación 4, crea grupos tipo $[\text{FeO}_4]$ (ferritas), que corresponden a los tetraedros de SiO_2 . Por otro lado, como modificador de la red, forma cationes que llenan los espacios intersticiales de la estructura de la sílica y es rodeado al menos de 6 oxígenos. El primero tiene una fuerte absorción en la región ultravioleta que se prolonga dentro del azul dando como resultado un color café. El segundo (ión férrico NC = 6), es prácticamente incoloro o ligeramente rosa.

Al aumentar el contenido de hierro y de álcalis en la composición del vidrio base, se forman nuevos grupos de color (2). Vidrios con bajo contenido de álcalis contienen al hierro con estructura de silicato, mientras que un aumento en los álcalis, favorecen una unión más cercana entre óxido de hierro - álcalis, dando lugar a la formación de las ferritas mencionadas anteriormente (1).

El punto de vista de algunos investigadores como G. R. McCarthy (3), es que el color es causado por la presencia simultánea de dos estados de oxidación en la misma molécula. Los vidrios no contienen moléculas en el sentido estricto de la palabra, pero como forman una estructura continua, debe ocurrir una interacción muy cercana entre el Fe^{2+} y el Fe^{3+} , condicionada a que el primero sea un modificador de la red y el segundo forme parte de la estructura. El grupo cromóforo $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{2+}$, requiere, por lo tanto, que el hierro Fe^{3+} tome el lugar del silicio Si^{4+} .

En la práctica existen otros factores que intervienen en el equilibrio ferroso - férrico, como son, la temperatura y atmósfera del horno, el tiempo de fundición, la fórmula química del vidrio y la composición de la mezcla vitrificable.

Veamos, entre mayor sea la temperatura, se promueve la formación de Fe^{2+} , debido a la más fácil disociación del Fe_2O_3 en FeO con la liberación de oxígeno, como lo cita W. Weyl (1), en trabajos realizados por R.B. Sosman y J.C. Hostetter (4). De igual forma, el tiempo en el que se logre la fusión de la mezcla y/o el tiempo que permanezca el vidrio en el horno, favorecerá la formación de iones Fe^{3+} , o de iones Fe^{2+} . A mayor tiempo de permanencia en el horno, la cantidad de iones Fe^{2+} irá en aumento.

El reciclado del vidrio también favorece la formación de estos iones, debido a la pérdida de oxígeno que sufre el Fe_2O_3 , cada vez que es sometido a una nueva fundición.

La presencia de agentes oxidantes o reductores en la mezcla, influye indudablemente en el equilibrio entre el Fe^{2+} y el Fe^{3+} , y ya mencionamos anteriormente, del efecto que tienen los álcalis en el desarrollo del color.

2.2 Decoloración del vidrio

La decoloración del vidrio, se basa en técnicas o métodos con los cuales se logra evitar o disminuir el color en el vidrio provocado por el hierro.

Existen tres métodos para decolorar el vidrio. El primero, es la decoloración mecánica, que consiste en retirar el hierro presente en los minerales o materia primas que componen la mezcla vitrificable, por medio de métodos físico-

químicos-mecánicos de beneficio, como la flotación, separación magnética, atrición, etc. Aplicar un método de beneficio al mineral, trae como consecuencia incrementar el costo del mismo, por lo que esta técnica fue descartada ya que debe ser de interés exclusivo de la industria minera.

Como la acción colorante del Fe^{3+} es menor a la del Fe^{2+} , es necesario que el vidrio contenga la mayor cantidad de esa especie, por lo que se deberán agregar a la mezcla, promotores de la formación de la misma. En segundo lugar, y aprovechando el principio físico del color complementario el cual se comentará en el capítulo siguiente (punto 3.2), se deben agregar compuestos que enmascaren el tinte residual verde-amarillo del Fe^{3+} - Fe^{2+} para proporcionar al vidrio, un color neutro o un tinte menos notorio. La primera técnica se conoce como decoloración química y la segunda como decoloración física. Así, la decoloración química, promueve el desarrollo de un color, y la física agrega color, para lograr en el vidrio, un efecto más atractivo a la vista.

Como bien lo menciona Galanti (5), el problema técnico de la decoloración, se resuelve con:

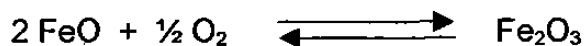
- 1.- Una estabilización del estado de oxidación del hierro para dar un color lo más leve posible.
- 2.- Una compensación de este tinte final con un tinte complementario, ambos estables y de la concentración más baja posible.

2.2.1 Decoloración química.

Objetivo : promover el desarrollo de la especie Fe^{3+} en el vidrio.

2.2.1.1 Decolorantes químicos.

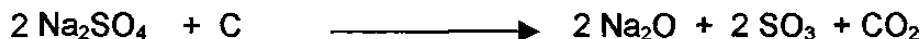
La forma más directa de promover la formación de iones Fe^{3+} , es agregar a la mezcla vitrificable agentes oxidantes que obliguen a que el equilibrio de la ecuación de la formación de Fe_2O_3 se desplace hacia la derecha.



Dentro de los compuestos oxidantes que se pueden utilizar, están los que a continuación se mencionan.

2.2.1.1.1 Sulfato de sodio

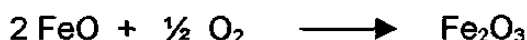
En la actualidad el compuesto oxidante de mayor uso, es el sulfato de sodio (Na_2SO_4), el que además en combinación con el carbón, constituye el método de afinación más popular debido al desprendimiento gaseoso que se forma al reaccionar (2). Las burbujas formadas son de un tamaño mayor que aquellas presentes en el vidrio lo que les permite atraparlas y subir con ellas. La ecuación que nos muestra esta reacción es :



Parte del sulfato que no reacciona con el carbón, se disocia a partir de los 1300°C , según la reacción :



El oxígeno libre, es el que actúa sobre el hierro, transformando parte de él, a su estado férrico.

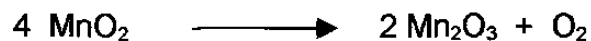


Sin embargo, dentro del horno de fundición, en la superficie del vidrio, parte del sulfato de sodio es reducido a sulfuro que actúa como agente reductor sobre el propio Fe_2O_3 reduciéndolo a su vez a FeO .

Así, el sulfato de sodio juega un papel primordial en la mezcla de fundición, ya que además de ser un regulador del estado de oxidación de la misma, es un agente afinante y actúa como digestor de las partículas de sílica presentes en el horno de fundición.

2.2.1.1.2 - Óxido de manganeso (Mn^{4+})

El óxido de manganeso (MnO_2) se descompone a temperaturas superiores a 600°C , desprendiendo oxígeno y generando el Mn_2O_3 de color púrpura (2):



El Mn_2O_3 , es el que actúa sobre el hierro (Fe^{2+}), pasando a la forma MnO .



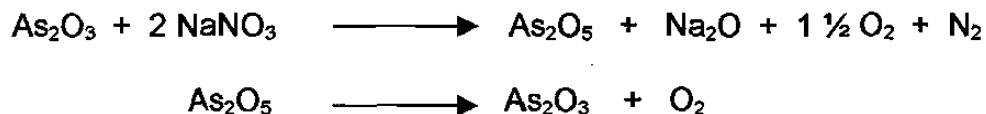
El MnO es de un ligero color amarillo que puede encubrirse posteriormente con un colorante azul, que puede ser el óxido de cobalto.

Por su acción oxidante y por el color que desarrolla, el óxido de manganeso (Mn^{4+}), es considerado como un decolorante químico y físico.

2.2.1.1.3 Óxido de arsénico (As^{3+}) y nitratos alcalinos

Una de las formas más eficaces de oxidar al hierro y de afinar al vidrio, se logra con la acción combinada del óxido de arsénico (As_2O_3) y un nitrato alcalino (2),

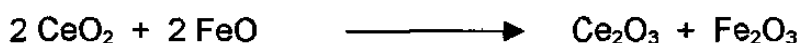
generando As_2O_5 , el que posteriormente por la acción de la energía calorífica, se descompone en As_2O_3 y oxígeno, que es el elemento que actúa sobre el hierro para obtenerlo en su forma más oxidada.



2.2.1.1.4 Oxido de cerio

La combinación de As_2O_3 y nitratos alcalinos antes mencionada no es recomendable por el efecto negativo que produce al medio ambiente, razón por la cual el uso del óxido de cerio (CeO_2), ha cobrado importancia como una opción más en la oxidación del fundido (5, 6).

El óxido de cerio se disocia a altas temperaturas con desprendimiento de oxígeno, pasando a la forma de Ce^{3+} que es incolora y muy estable. El CeO_2 además de ser un oxidante efectivo, facilita notablemente el afinado del vidrio.



Según Schutt y colaboradores (7, 8), el cerio se combina con el hierro para dar compuestos complejos del tipo CeFeO_3 incoloros, que hacen que preexista menos hierro colorante y que disminuyan la cantidad de decolorantes físicos empleados. La dosificación del óxido de cerio en la mezcla para fundición (2, 9), es de 3 a 3.5 veces la cantidad de Fe_2O_3 presente.

La curva de transmitancia del cerio (Ce^{4+}) en el rango de la luz visible, se muestra en la figura 1.

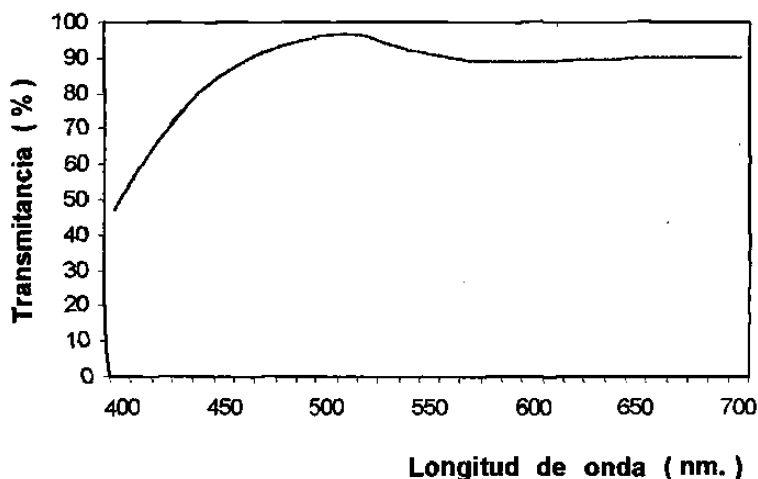


Fig.1.- Curva de transmittancia del cerio 4^+

2.2.2 Decoloración física.

La decoloración química por sí sola, resulta insuficiente para lograr una ausencia de color total en el vidrio debido al color que pueda impartir el mismo decolorante químico, y al color residual verde - amarillo que se obtiene como consecuencia de la presencia del Fe_2O_3 . Para eliminar o minimizar el efecto de esta coloración residual, se precisa utilizar procedimientos físicos que compensen ópticamente esa tonalidad mediante el desarrollo del color complementario de la misma. Esta no es una decoloración propiamente dicha, ya que se agregan compuestos colorantes a la mezcla, para neutralizar el color formado químicamente.

La Comisión Internacional de Iluminación, C.I.E. por sus siglas en francés (Commission International de l'Eclairage), convino en expresar los colores en función de tres números llamados *coeficientes tricromáticos* que resultan de los componentes de las longitudes de onda de cada color (10). Con dos de esos componentes se forma la curva lugar del espectro conocida también como

diagrama de cromaticidad, que es una curva en forma de lengua que se representa en la figura 2.

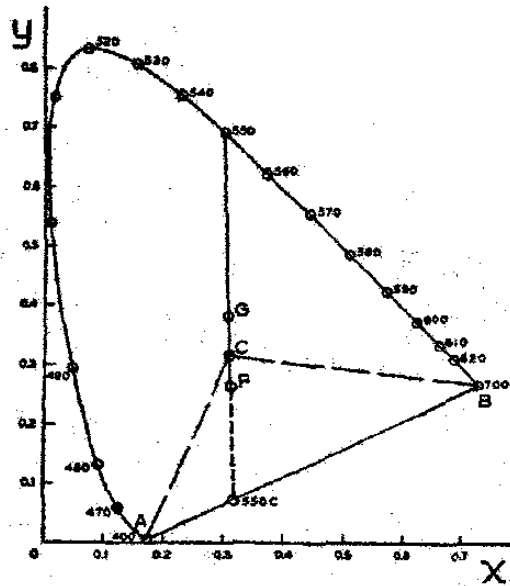


Fig. 2.- Curva lugar del espectro.

Las mezclas de colores que tienen cromaticidades comprendidas en el interior del triángulo ABC de la figura anterior, se describen como púrpuras o magentas. Debido a que las rectas que parten del punto blanco C y pasan por los puntos de este triángulo no cortan la curva lugar del espectro, los colores púrpura no pueden obtenerse por una mezcla de blanco y de un color del espectro, y se denominan *colores no espectrales*.

La longitud de onda de un color púrpura se obtiene prolongando la recta que partiendo de su punto representativo pasa por el punto blanco hasta cortar la curva lugar del espectro. La longitud de onda dominante del color P es de 550 nm. y corresponde a la del punto G. Las superficies púrpuras reflejan más fuertemente el rojo y el azul y menos el verde, y pueden describirse como colores menos verdes.

El color púrpura representado por el punto **P** (Fig. 2) y el color espectral correspondiente al punto **G**, pueden ser combinados en proporciones adecuadas para obtener el iluminante **C** o luz blanca. Cuando dos colores pueden combinarse aditivamente para obtener blanco se denominan *colores complementarios*. El color del espectro correspondiente al punto **G** es verde, y su complementario púrpura, o menos verde, está en **P**. El color complementario es el fundamento de la decoloración física del vidrio, ya que, como se ha mencionado, el color que proporciona al vidrio el hierro Fe^{3+} es de color verde amarillento, entonces se debe complementar con colores azules, púrpuras y/o magentas para lograr el blanco o neutro. Estos colores son proporcionados por los decolorantes descritos anteriormente en este mismo capítulo.

Como la coloración del vidrio toma tintes comprendidos del verde amarillento al amarillo verdoso, que ocupan la curva superior del diagrama de cromaticidad, (figura 3). Los decolorantes físicos serán aquellos compuestos que produzcan una tonalidad entre el azul y el rojo pasando por el magenta, que ocupan la parte baja del mismo diagrama.

2.2.2.1 Decolorantes físicos

Objetivo : Enmascarar el color que adquiere el vidrio debido a la acción de los decolorantes químicos.

2.2.2.1.1 Selenio

En la actualidad el selenio es el decolorante de uso más extendido, aunque su aplicación presenta algunos problemas debido a los diferentes estados de oxidación que puede adquirir, y a las tonalidades que desarrolla en cada uno de

ellos (1, 2, 8, 11). Así, por ejemplo el selenio oxidado (Se^{4+}) presente en los selenitos o selenatos, es incoloro, al igual que el selenio reducido (Se^{2-}) que forma los selenuros, el selenio elemental, es de color rosa y los poliselenuros de color marrón o pardo. Así, la presencia del Se^0 es en combinación con el azul, el factor necesario para actuar sobre el verde - amarillento del hierro.

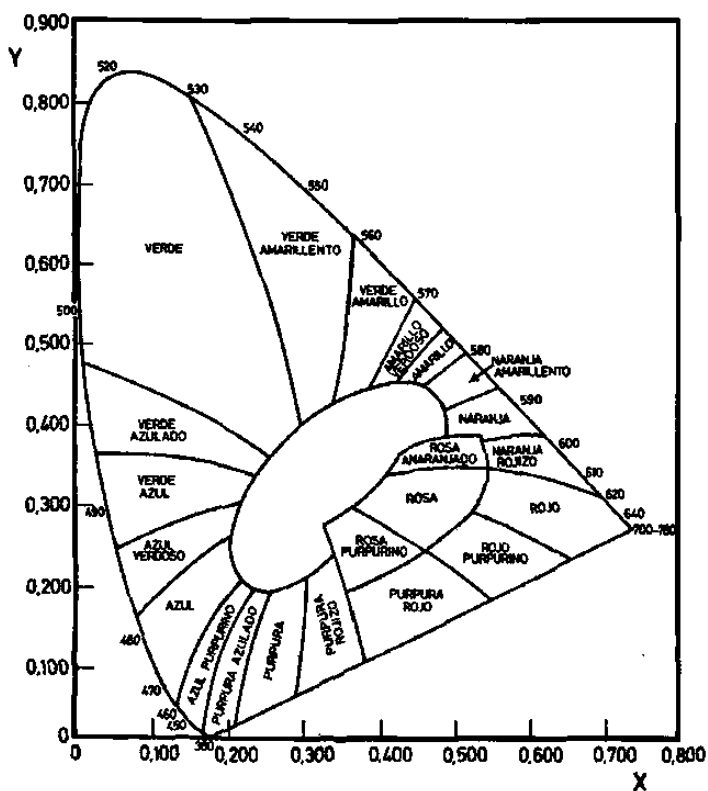


Fig. 3.- Diagrama cromático

A partir de los 600 °C, el selenio, es altamente volátil, y sólo alrededor del 25 % se fija en el vidrio, el restante 75 %, se pierde en el medio ambiente. Actualmente el selenio está considerado como un elemento de alto riesgo en su manejo. Su dosificación (8), (12), es del orden del 1 % al 3 % del Fe_2O_3 total de la mezcla.

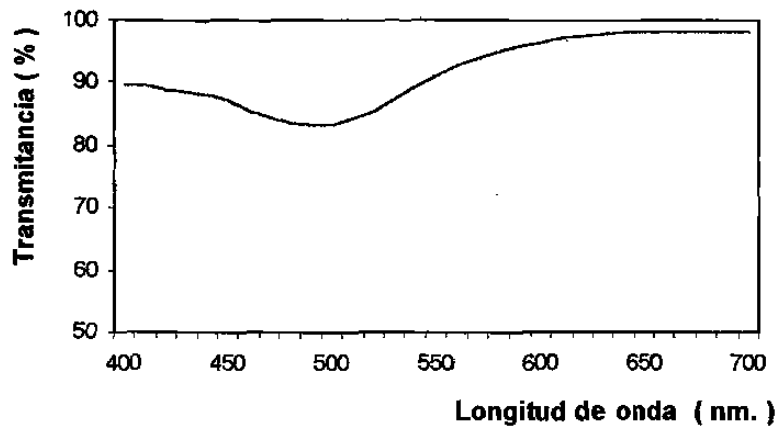


Fig. 4.- Curva de transmittancia del selenio (Se⁰)

2.2.2.1.2 Óxido de cobalto

El óxido de cobalto es un colorante muy intenso que imparte color azul al vidrio, aún en pequeñas cantidades como 5 ppm (2). El óxido de cobalto se emplea en combinación con el selenio y con los óxidos de manganeso y de cerio, para corregir y/o reforzar los colores desarrollados por éstos. Este óxido es muy estable a las condiciones de operación del horno y su dosificación es del 0.01 % al 0.03 % de la cantidad de hierro como Fe₂O₃ presente en la mezcla.

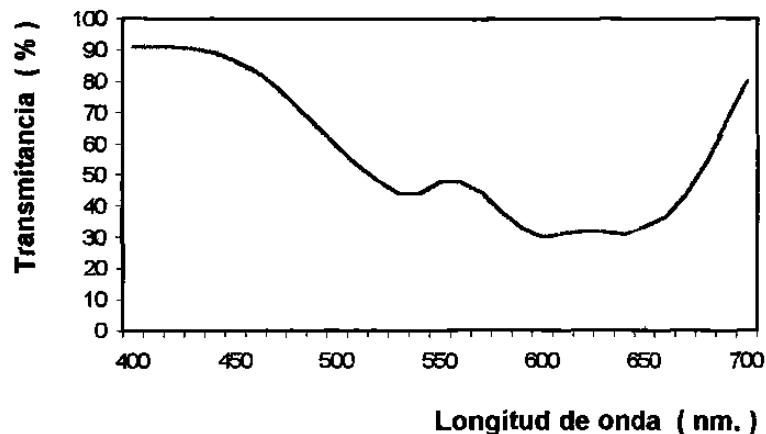


Fig. 5.- Curva de transmittancia del óxido de cobalto (Co²⁺ / Co³⁺)

2.2.2.1.3 Óxido de neodimio.

El óxido de neodimio (Nd_2O_3), produce una tonalidad que va desde el rojo hasta el azul que no compensa por sí sólo al color del hierro, por lo que es obligado a utilizarse junto con otros óxidos como el de cerio, para lograr el efecto deseado, (13). Químicamente este óxido es muy estable por lo que difícilmente variará su estado de oxidación durante el proceso de producción. Su dosificación (2, 9), es de un 30 % a un 40 % de la cantidad de Fe_2O_3 total.

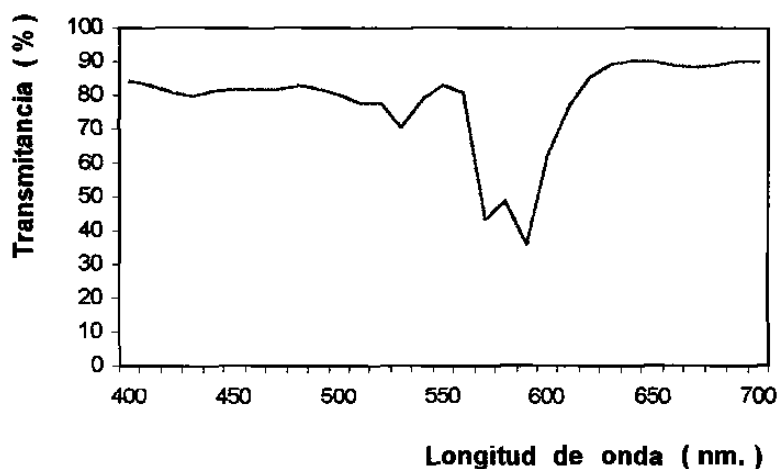


Fig. 6.- Curva de transmittancia del óxido de neodimio (Nd^{3+})

2.2.2.1.4 Óxido de manganeso

Como se mencionó anteriormente, este óxido actúa tanto como decolorante químico por su poder de oxidación, o como decolorante físico por el color púrpura que desarrolla. Su curva de transmittancia se muestra en la figura 7,

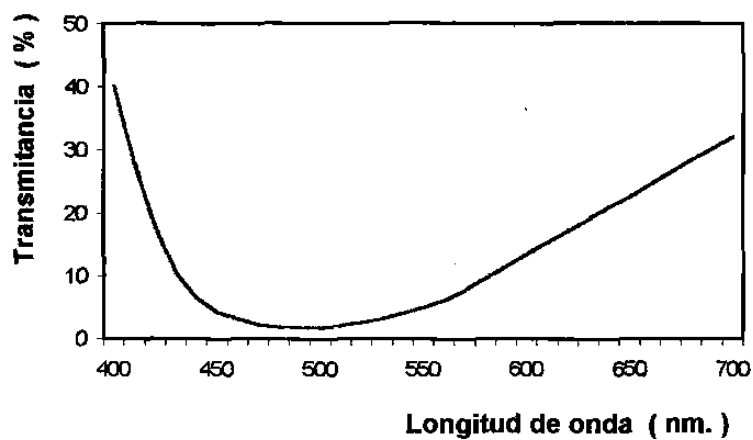


Fig. 7.- Curva de transmittancia del óxido de manganeso (Mn^{3+})

La dosificación del óxido de manganeso (2), suele ser del 0.05 % al 0.10 % con respecto a la arena, para contenidos de Fe_2O_3 de los 0.050 % a los 0.100 %.

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTO TEÓRICO

DEL COLOR

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTO TEÓRICO DEL COLOR

El color tiene su base en la física, aunque lo conocemos a través de nuestra experiencia visual y psicológica. La forma y color de un objeto al ser captados por nuestros ojos, responden a su interacción con la luz. Esta información se registra y se interpreta en nuestro cerebro.

La apariencia de un objeto, se divide en dos categorías principales :

1. Cromática. Son los atributos relativos al color, tales como el tono y la cromaticidad o intensidad de color.
2. Geométrica. Son los atributos asociados con la distribución de luz en un objeto tales como brillo y opacidad.

Para describir el color, se necesitan tres elementos: una muestra iluminada, una fuente de luz y un observador.

La muestra u objeto, se describe por su interacción con la luz a través de la llamada curva espectral. Estas curvas muestran la fracción de la luz reflejada o transmitida a cada longitud de onda. Esta sola medida del espectro no representa por sí sola el color que vemos.

El segundo elemento lo forma la luz con la cual es iluminado el objeto o muestra. La luz es una forma de energía radiante y representa una pequeña porción del espectro de radiación electromagnética que va de los 400 nm. a los 700 nm., región que es conocida como *espectro de luz visible*, a la cual somos sensibles y resulta en la percepción visual del color.

El tercer elemento es el observador con su propia sensibilidad en la percepción de los objetos y su color.

Longitud de onda (nm.)

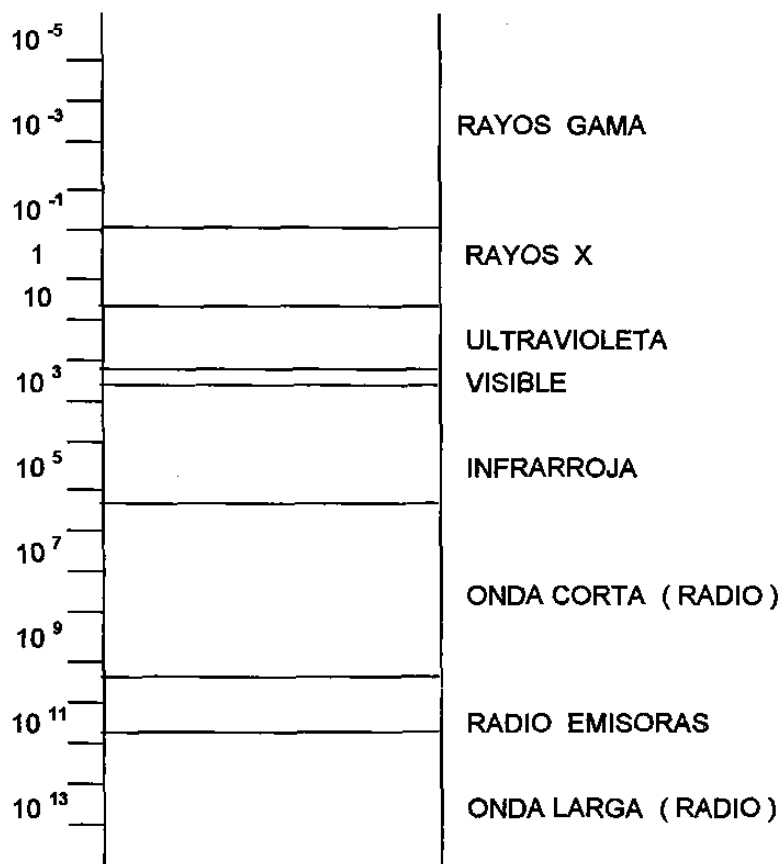


Fig. 8.- Espectro electromagnético

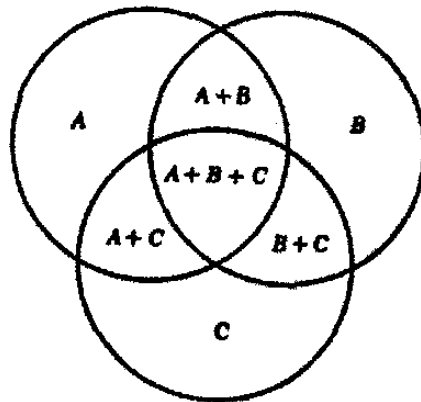
Los colores primarios del rango visible (400 nm. a 700 nm.), tienen una longitud de onda que se muestra en la tabla 3-1.

Generalmente el color de un objeto está compuesto por una mezcla de los colores antes mencionados, cada mezcla difiere de las otras en color como difiere cada uno de los componentes que lo forman.

Tabla 3-1. Longitudes de onda (nm.) de la luz en el espectro visible

<u>Color</u>	<u>Rango</u>
Violeta	390 - 430
Índigo	430 - 460
Azul	460 - 500
Verde	500 - 570
Amarillo	570 - 590
Naranja	590 - 650
Rojo	650 - 770

Supongamos que se tiene tres colores representados por los círculos A, B, y C. Si estos colores se superponen en forma aditiva como se muestra en la figura 9, se pueden tener las combinaciones A+B, B+C, A+C y A+B+C. Esta última se denomina mezcla de colores y está formada por las fracciones de los componentes A, B, C.

**Fig. 9.-** Mezcla aditiva de colores

Cuando un color no puede ser igualado por una mezcla aditiva de tres componentes (10,13), es posible obtener dos colores iguales con una mezcla del desconocido y uno de los componentes por una parte, y una mezcla de los otros dos componentes por la otra, de tal manera, que aun cuando no se pueda

igualar el color inicial con tres componentes, es posible determinarlo indicando la cantidad del componente o componentes que añadidos a él, originan un color que puede ser igualado con cantidades determinadas de los restantes componentes. De este modo, todos los colores pueden medirse en función de tres componentes cualesquiera, y los resultados de la medida quedan expresados en tres números. Entonces, puesto que cualquier color es una mezcla de colores del espectro, las cantidades de los componentes para obtener un color dado pueden calcularse si se conoce el flujo radiante para cada longitud de onda presente en ese color.

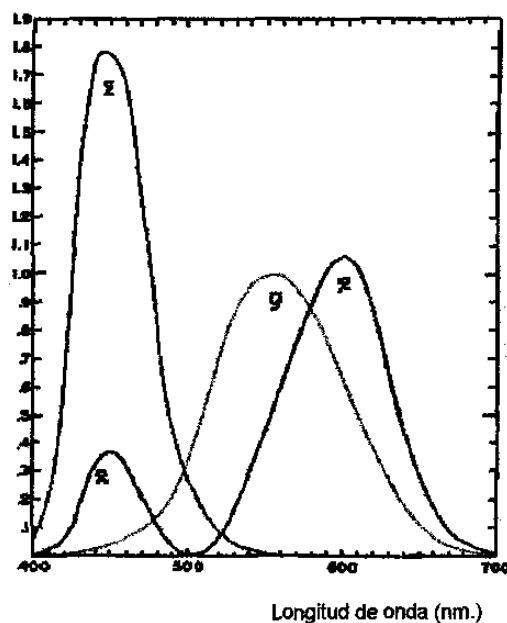


Fig. 10.- Valores triestímulo para varios colores del espectro

La Comisión Internacional de Iluminación (C.I.E.), convino en 1931 expresar todos los datos de las mezclas de colores en función de tres componentes (10). En la figura 10, se representan las curvas de mezclas de colores estándar C.I.E.. Los valores \bar{x} , \bar{y} y \bar{z} en cualquier longitud de onda, se denominan valores triestímulo de un color del espectro de dicha longitud de onda (eje de las "y" en la figura 10)

Dado que se requieren tres números para determinar un color, es necesario un diagrama tridimensional para representar los colores en forma gráfica. Otra forma es la hacer uso de tres magnitudes denominadas coeficientes tricromáticos. Estos coeficientes representan las fracciones parciales de los valores triestímulo. El valor $X(\bar{x})$ en el caso de los colores del espectro) representa la cantidad de rojo primario de una saturación mayor a cualquiera obtenida en un color con este tinte. El valor de $Y(\bar{y})$ representa la cantidad de verde primario más saturado que aquel color del espectro correspondiente a 520 nm. El valor de $Z(\bar{z})$ representa la cantidad de azul primario que es considerablemente más saturada que el color del espectro cuya longitud de onda es 477 nm. Entonces:

$$x = X / X + Y + Z$$

$$y = Y / X + Y + Z$$

$$z = Z / X + Y + Z$$

Donde x , y y z , son los coeficiente tricromáticos de tal manera que

$$x + y + z = 1$$

Cada color del espectro puede quedar representado en un sistema de dos ejes coordinados rectangulares por un punto de coordenadas x , y (coeficientes tricromáticos), generando de esta manera la curva lugar del espectro también conocido como *diagrama cromático o de cromaticidad* (figura 11).

3.1 Métodos de determinación del color

Particularmente en Vitro, existen dos métodos para determinar el color del vidrio, ambos aceptados por la C.I.E. y que se describen a continuación.

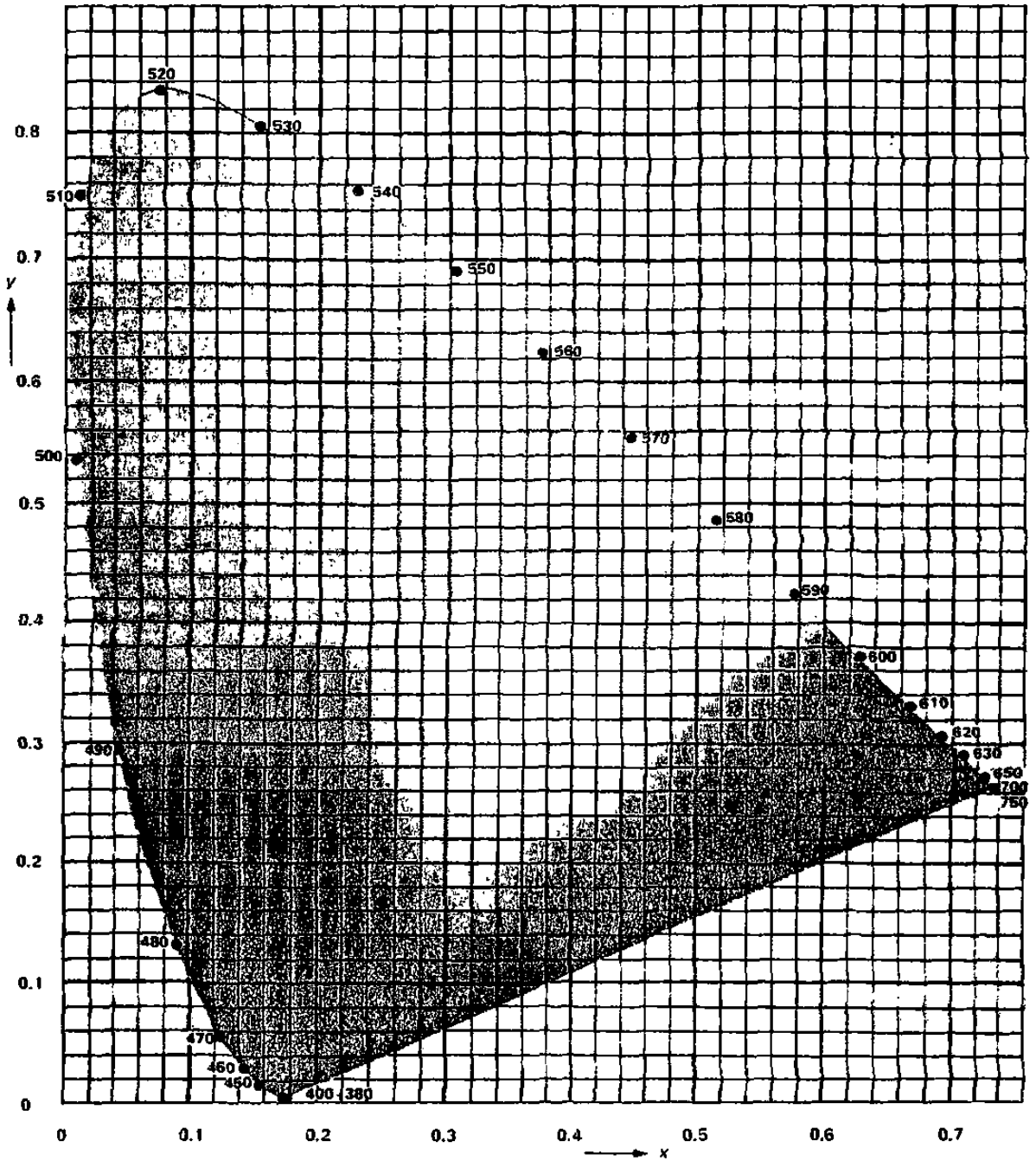


Fig. 11.- Diagrama cromático o de cromaticidad

3.1.1 Método L^* , a^* , b^* (CIELAB)

El primer método se debe a A.H. Munsell el cual se basa en dos principios, como lo apunta Stanziola (15).

1.- Todos los colores pueden ser descritos en tres dimensiones o coordenadas, que son el tono, la luminosidad y la cromaticidad o saturación del color.

2.- Estas dimensiones forman un espacio propio para cada color (espacio CIELAB).

El tono determina el color que se percibe, azul, rojo, naranja, verde, etc.. La cromaticidad, es la "cantidad" o intensidad del color, es decir, es la desviación del color gris. La luminosidad, se relaciona a una escala del gris entre el blanco y el negro.

El espacio de color se genera por dos ejes, el a y el b . El eje a o eje rojo-verde, cuyo valor positivo indica el tono rojo, y su valor negativo, el tono verde. El eje b , o amarillo - azul, con valores positivos que indican el tono amarillo y valores negativos, el tono azul. La escala de luminosidad " L ", esta situada en el centro del plano $a - b$ y es perpendicular a él.

Los valores de L^* , a^* , y b^* , fueron definidos por la C.I.E. en 1976, y de acuerdo a la ASTM (16) están dados por:

$$\begin{aligned} L^* &= 116 (Y/Y_n)^{1/3} - 16 \\ a^* &= 500 [(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \\ b^* &= 200 [(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \end{aligned}$$

Donde :

$$X/X_n ; Y/Y_n ; Z/Z_n > 0.01$$

Los valores de los triestímulos X_n , Y_n y Z_n , son los triestímulos de los iluminantes estándares, y definen el color del estímulo de un objeto normalmente blanco, por ejemplo, el del iluminante estándar C.I.E. o D_{65} . Bajo estas condiciones, los valores de los triestímulos son los del iluminante estándar con Y_n igual a 100 obtenido por el mismo método empleado para obtener X , Y y Z .

Este método de cálculo se corrige cuando cualquiera de las relaciones X/X_n , Y/Y_n o Z/Z_n , es igual o menor de 0.01. Las ecuaciones antes mencionadas para calcular L^* , a^* , b^* se aplican para valores de X/X_n , Y/Y_n o Z/Z_n , mayores a 0.008856, para valores iguales o menores a este número, se emplean las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} L^* &= 116 F (Y / Y_n) - 16 \\ a^* &= 500 [f (X / X_n) - f (Y / Y_n)] \\ b^* &= 200 [f (Y / Y_n) - f (Z / Z_n)] \end{aligned}$$

Donde f tiene diferentes valores de acuerdo a propios de las relaciones X/X_n , Y/Y_n o Z/Z_n .

3.1.2 Método utilizando el diagrama de cromaticidad.

El segundo método se basa en el hecho de que el color de una superficie iluminada, puede quedar determinado por la estimulación visual que ejercen los colores primarios rojo, verde y azul de donde se derivan los números X , Y y Z conocidos como estímulos primarios o triestímulos. Las fracciones parciales de estos números, son los coeficientes tricromáticos " x ", " y ", " z ". Dos de estas tres cantidades son independientes, por lo tanto :

$$x + y + z = 1$$

Los tres valores triestímulo de una luz cualquiera se definen como las cantidades de los tres componentes estándar C.I.E. que sumados igualarán a luz dada. Estos valores se representan por X , Y y Z y se calculan por medio del flujo radiante en cada longitud de onda. Sea $f(\lambda) d\lambda$ el flujo radiante en la luz dada para la longitud de onda λ . La cantidad del primer componente primario para este intervalo de longitud de onda, es :

$$x f(\lambda) d\lambda,$$

y la cantidad total para producir la igualdad es :

$$X = \int_0^{\infty} x f(\lambda) d\lambda$$

Del mismo modo :

$$Y = \int_0^{\infty} y f(\lambda) d\lambda \quad Z = \int_0^{\infty} z f(\lambda) d\lambda.$$

Para especificar la cromaticidad de una muestra, con obtener dos de estos tres valores es suficiente. Generalmente se seleccionan " x " y " y ". Con esto es posible situar en un mapa bidimensional o diagrama de cromaticidad, el punto que representa al color determinado

Las características para describir un color son :

Longitud de onda dominante (LOD)

Pureza (P)

Brillantez (B)

Sus definiciones y modo de calcularlas se explican a continuación con apoyo de la figura 11.

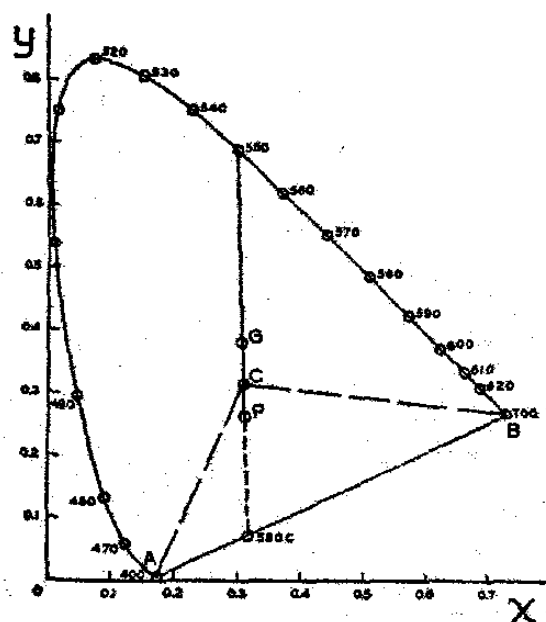


Fig. 12.- Longitud de onda y pureza de un color

La longitud de onda dominante medida en nanómetros (10^{-9} m.), es la longitud de onda representativa o más cercana al color de la muestra, es decir, es el tinte o tono en la cual la recta que parte del punto blanco representado por el punto C en la figura 12, pasa por el punto que representa el color y corta a la curva lugar del espectro en el caso de la figura anterior, la longitud de onda dominante del color es igual a 550 nm. La figura 12 representa a un diagrama de cromaticidad formado por el observador No. 2 de acuerdo a la ASTM E 308 90 (16). La pureza se refiere a la concentración o saturación del color de la muestra, cuantitativamente, la pureza de un color cualquiera se calcula como la distancia de su punto representativo al punto blanco expresada en tanto por ciento de la distancia del punto blanco al lugar del espectro, medida a lo largo de una línea recta que partiendo del punto blanco pasa por el punto dado, la pureza del punto G de la figura 12 es de 20 %. La brillantez, se refiere al porcentaje de la luz original que es capaz de pasar a través de una muestra, después de las pérdidas por absorción y reflexión. Las características de

longitud de onda dominante y pureza constituyen en conjunto, la cromaticidad de un color dado. La determinación de un color en función de estos dos factores, permite apreciar el aspecto del color más fácilmente que lo que se consigue por su descripción en función de los valores triestímulo o de los coeficientes cromáticos.

La estimulación visual de una superficie coloreada, depende del carácter de la luz con que esa superficie sea iluminada. La CIE o Comisión Internacional de Iluminación ha determinado valores de triestímulos para los colores del espectro obtenidos con la luz de diferentes iluminantes llamados iluminantes estándares C.I.E., cada uno con propiedades de iluminación particulares. Estos iluminantes son conocidos como tipo "A", "B" o "C" y más recientemente los iluminantes D_{50} , D_{55} , D_{65} , D_{75} .

El Iluminante A, equivale a la radiación emitida por una lámpara de tungsteno a 2856 °K. El B, equivale a la luz promedio del día o a la radiación de la una lámpara de tungsteno a 4800 °K, y el iluminante C, a la luz del mediodía o el equivalente a la radiación de una lámpara de tungsteno a 6700 °K. De los iluminantes "Ds", el más común es el D_{65} que representa a la luz de día, y que corresponde a la luz de una lámpara de tungsteno a 6500 °K.

3.2 Absorción y transmisión de la luz

Bajo condiciones constantes la absorción de una luz de longitud de onda específica para una muestra de vidrio, varía con el espesor de la muestra (16), de acuerdo a:

$$I_2 = I_1 e^{-\alpha t}$$

Donde I_1 es la intensidad de la luz que incide en la muestra, I_2 la intensidad de la luz que deja la muestra, t es el espesor del vidrio en cm y α es una constante

del material definida como coeficiente de absorción del vidrio en cm^{-1} dada por:

$$\alpha = \ln(I_1/I_2)/t$$

el coeficiente de absorción varía con la temperatura, historia térmica y longitud de onda, y normalmente es independiente del espesor.

La relación I_2/I_1 , es la transmitancia del vidrio tal que

$$T = I_2/I_1 = e^{-\alpha t}$$

Beer encontró que la transmitancia o transmisión de la luz (T) a través de un vidrio coloreado (1), (2), (14), (17) no sólo dependía del espesor del espécimen y del coeficiente de absorción, sino también de la concentración del colorante c en moles por litro, es decir,

$$T = e^{-\alpha t c}$$

En la investigación de la decoloración del vidrio, es de gran interés definir la extensión del comportamiento de la ley de Beer esto es, la relación lineal entre la absorción de la luz y la concentración del hierro (1), lo cual determina el comportamiento del hierro en un vidrio utilizando concentraciones altas y aplicar los resultados a las bajas concentraciones encontradas en la práctica.

T.H. Wang y W.E.S. Turner (18), enfatizan en su trabajo la influencia de la concentración y disociación del Fe_2O_3 sobre la absorción de la luz en los vidrios sílica-soda-cal que contienen este óxido en los cuales la ley de Beer no es válida para el color del hierro. Sus resultados son de particular interés para la decoloración del vidrio, ya que proveen la evidencia de que todas las deducciones basadas en vidrios conteniendo algo más que pequeñas

cantidades de óxido de hierro, no son útiles en las formulaciones de las teorías de decoloración del vidrio.

3.3 Método de determinación de color utilizado en Vitro Envases

En la industria de los envases de vidrio y particularmente en Vitro Envases, el método que se aplica para determinar el color de los vidrios, es el mencionado anteriormente en el punto 3.1.2 y por lo tanto fue el empleado en el presente trabajo. La técnica para obtener los valores de los triestímulos y coeficientes tricromáticos, es ampliamente discutida por Sharp (12) y Villarreal (14 , 19), en sus trabajos.

Debido a la variación de los espesores que pueden tener las muestras que se analizan colorimétricamente, el resultado de cada medición es normalizado refiriéndolo a un espesor estándar definido para cada tipo de color, y así desprejar el efecto del espesor en la transmisión de la luz. La expresión que se utiliza para la normalización, es la siguiente :

$$\% T_2 = [(\% T_1 / k)^{t_2 / t_1}] * k \dots\dots\dots (1)$$

T_1 = Transmisión al espesor t_1 (%)

T_2 = Transmisión al espesor t_2 (%)

t_1 = espesor de la muestra (mm)

t_2 = espesor estándar (mm)

k = factor de corrección.

El valor de k para los vidrios calizos es de 92, que supone una pérdida de luz debido a la reflexión en la interfase aire-vidrio del orden del 4 %, para mediciones efectuadas en el aire.

3.3.1 Equipo de análisis

Los análisis de color fueron realizados utilizando un espectrofotómetro Beckman modelo DU 70 que utiliza una fuente de iluminación de tungsteno y está configurado de la siguiente manera : Fuente de luz, lentes, filtros, porta muestras y lector de la transmisión de luz.

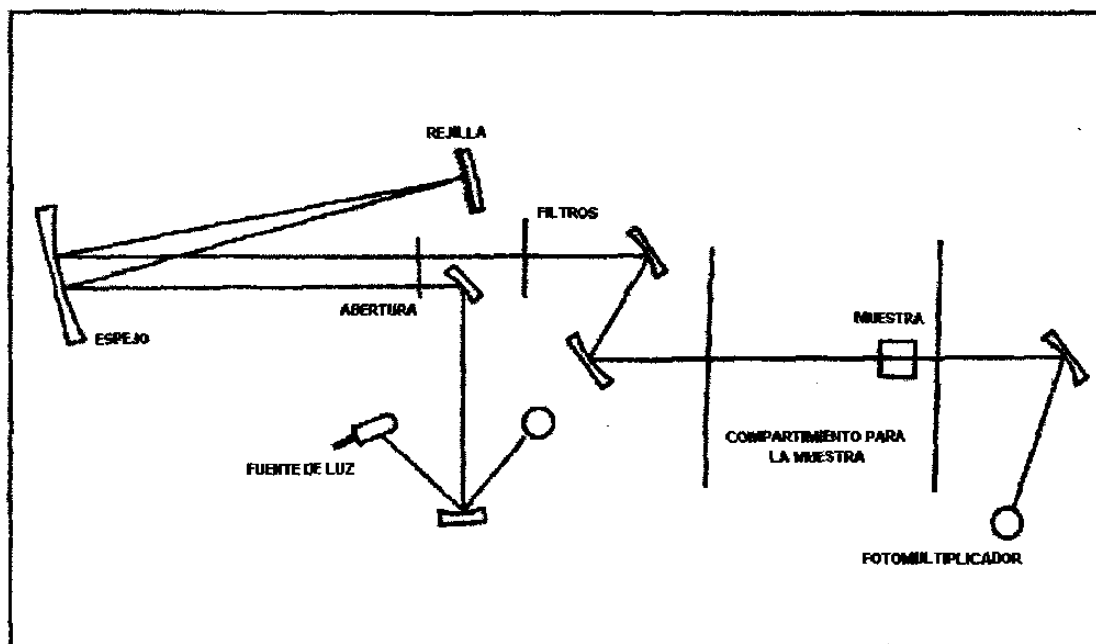


Fig. 13.- Óptica del espectrofotómetro Beckman DU 70

3.3.2 Técnica de análisis colorimétrico

Para obtener los valores "**x**", "**y**", "**z**", y determinar la longitud de onda dominante, pureza y brillantez de cada muestra, fue utilizado el método explicado por Hardy (20), y que consiste en obtener 10 valores de % de transmisión de luz a diferentes longitudes de onda propias para cada triestímulo. Cada % es referido al espesor estándar que para nuestro caso es de 38.1 mm., aplicando la ecuación de normalización No. 1 mencionada en el punto anterior 3.3.

La suma de cada grupo de 10 lecturas, determina los valores X, Y y Z. Cada valor obtenido, se ve afectado por un coeficiente de reflexión. El valor de este coeficiente para X, es de 0.09806, para Y, de 0.10000 y para Z, de 0.11814, los cuales al afectar a cada uno, se obtienen los valores de **x**, **y**, **z**, es decir :

$$X = 0.09806 X$$

$$Y = 0.10000 Y$$

$$Z = 0.11814 Z$$

Estos valores son aplicados en el cálculo de los valores de los coeficientes tricromáticos, **x**, **y**.

$$x = X / (X + Y + Z)$$

$$y = Y / (X + Y + Z)$$

$$z = Z / (X + Y + Z)$$

Los valores de **x** y **y**, se llevan a las cartas colorimétricas (20), donde se pueden obtener con mayor precisión los valores de la longitud de onda dominante y la pureza del color. Estas cartas son representaciones del diagrama cromático el cual se ha dividido en 22 láminas donde se presentan en

forma detallada y a gran escala los valores de longitud de onda y pureza del color. La brillantez como se explicó anteriormente, es el valor de Y corregido, es decir, $0.10000 Y$.

3.3.3 Características colorimétricas del vidrio incoloro o cristalino.

Para que un vidrio sea considerado como vidrio incoloro o cristalino, debe cumplir con características colorimétricas específicas y propias para cada aplicación. De acuerdo a las especificaciones de color establecidas con los clientes, en Vitro Envase se manejan las características de color que se muestran en la tabla 3-2, para los vidrios incoloros o cristalinos, a un espesor estándar de 38.1 mm.

Tabla 3-2. Características colorimétricas del vidrio cristalino de Vitro Envases.

Aplicación	LOD (nm)	Pureza (%)	Brillantez (%)
Perfumero	565 - 575	0 - 4	75 - 100
Especial	565 - 575	0 - 7	65 - 100
Estándar	565 - 575	0 - 9	55 - 100

Como se mencionó anteriormente, las pruebas que se realizaron estuvieron enfocadas a cumplir con las especificaciones del vidrio cristalino especial y del estándar, dejando a un lado al vidrio para perfumería que debe ser objeto de otro estudio, pues ya de por sí tanto las materias primas como el proceso que se utilizan en su producción, son especiales.

CAPÍTULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Ya se ha mencionado que la causa natural de la coloración del vidrio se debe a al contenido de óxido de hierro que generalmente está presente en las materias primas, aunque existen otros factores que intervienen en la coloración del vidrio. Notemos cuales son las causas y factores principales de esa coloración:

1.- Por las materias primas utilizadas

- Tipos de materias primas mayores, arenas, calizas y feldespatos que se clasifican con la letra "A", "B", "C", etc., según su contenido de Fe_2O_3 .
- Porcentaje y calidad de vidrio reciclado foráneo y propio. Por contaminación con hierro metálico, con materiales orgánicos, o con etiquetas de decorado.
- Por contaminación de las materias primas con hierro metálico en su transporte, manejo y almacenamiento

2.- Por las mezclas

- Formulación incorrecta - Número de redox de la mezcla no adecuado
- Contaminación de la mezcla con hierro durante el proceso de mezclado
- Contaminación con hierro en el transporte y almacenamiento de la mezcla para fundición

3.- Por el horno de fundición

- Operación del horno. Relación aire-combustible.
- Disolución de refractarios
- Cantidad de agua agregada a la mezcla
- Temperatura de operación
- Tiempo de residencia del vidrio en el horno

De acuerdo a estos tres puntos, se plantea la hipótesis siguiente:

“ El contenido de óxido de hierro presente en las materias primas y el estado de oxido-reducción de la mezcla, afectan a la coloración del vidrio”

En este enunciado no se menciona la afectación que en el color del vidrio tiene el horno y su operación. Este es un tema de otra rama de la producción de vidrio que no es de la competencia del presente trabajo, y que siendo una variable importante en el proceso industrial, se trató como una constante en el laboratorio al establecer condiciones invariables de fundición de las mezclas con las que se elaboraron las muestras para análisis.

Al identificar los factores causales de la coloración del vidrio, y teniendo en mente que una de las metas establecidas es poder utilizar en las mezclas materias primas más económicas, pero de un mayor contenido de óxido de hierro, surge la necesidad de obtener vidrios incoloros o cristalinos, que cumplan características definidas de calidad, con contenidos de hierro mayores a los actuales, por lo cual, es necesario de alguna manera, minimizar o neutralizar el efecto colorante de este elemento.

Con las materias primas que se utilizan actualmente en las plantas de Vitro Envases, y aplicando la fórmula utilizada en la investigación, se pueden obtener vidrios con contenidos de Fe_2O_3 0.057 % a 0.062 %. Además, existen otros materiales, sobre todo arenas, que por su composición, pueden producir vidrios con 0.110 % a 0.125 % de Fe_2O_3 . Bajo este contexto, se planteó el siguiente requerimiento:

“ Decolorar vidrios calizos con contenidos de óxido de hierro entre 0.060% y 0.120 %”.

Para enfrentar la problemática de la decoloración, analicemos cómo podemos decolorar un vidrio.

Si la causa de la coloración de los vidrios es la cantidad de Fe_2O_3 que contienen y el estado de oxido-reducción de la mezcla, podemos inferir que controlando estos dos factores también se afecta a la decoloración; falta sólo considerar un tercero que es muy importante, y es el tipo y la cantidad de decolorante que se va a utilizar, dependiendo del porcentaje de óxido de hierro presente en el vidrio.

Con lo anterior, podemos establecer, que manteniendo las condiciones de fundición constantes, los tres principales factores que afectan la decoloración del vidrio son: el contenido de óxido de hierro presente en las materias primas, el estado redox de la mezcla y la cantidad y tipo de decolorante utilizado.

Para establecer la acción que cada decolorante tiene en la producción de vidrios calizos incoloros o cristalinos, se conformó una investigación que tuvo por objeto observar la acción que tienen diferentes tipos de compuestos decolorantes sobre el Fe_2O_3 en el vidrio. En líneas anteriores se explicó que los niveles experimentados de este óxido en el vidrio fueron 0.060 % y 0.120 % y cual fue el motivo por el cual se escogieron esos valores. Junto con éstos, también se determinó la cantidad y tipo de decolorantes que se utilizaron, así como los números de redox que se probaron en la investigación.

4.1 Conformación de la experimentación

La investigación se conformó de acuerdo a las variables del proceso que se determinaron como la causa más probable de la coloración y decoloración del vidrio y que son :

- 1.- Contenido de óxido de hierro
- 2.- Cantidad y tipo de decolorantes
- 3.- Número de redox de la mezcla.

4.1.1 Tipos de decolorantes

La bibliografía (2, 6, 5, 7, 8, 9, 17, 20, 21), muestra la posibilidad de utilizar una amplia gama de compuestos decolorantes, y de esa gama fueron escogidos los que se muestran en la tabla 4-1 y que por sus características químicas y físicas, fueron considerados como los más adecuados para llevar a cabo la experimentación, tanto por su carácter oxidante, como por el color que desarrollan y que complementa al color del Fe^{2+} - Fe^{3+} presente en el vidrio.

Estas especies decolorantes fueron definidas en el capítulo 2 y son: el selenio y los óxidos de cobalto, manganeso, cerio y neodimio, aplicándolos en forma aislada, o en combinada entre ellos.

Los decolorantes fueron agrupados según se muestra en la tabla 4-1

Tabla 4-1.- Tipos de decolorantes

- a- Selenio (Se)
- b- Selenio (Se) - Óxido de cobalto (Co_3O_4)
- c- Óxido de manganeso (MnO_2)
- d- Óxido de manganeso (MnO_2) + óxido de cobalto (Co_3O_4)
- e- Óxido de cerio (CeO_2) + selenio (Se)
- f- Óxido de cerio (CeO_2) + selenio + óxido de cobalto (Co_3O_4)
- g- Óxido de cerio (CeO_2) + óxido de neodimio (Nd_2O_3)

Con el uso de estos decolorantes se persigue lo siguiente:

a.- Selenio. Su color rosa en combinación con el azul del FeO, que como ya se explicó está presente en todos los vidrios, forma el color complementario del verde del Fe₂O₃.

b.- Selenio + óxido de cobalto.- El efecto que se busca es el mismo del punto anterior, sólo que se acentúa con la presencia del color azul del cobalto.

c.- Óxido de manganeso.- Su color violeta combinándolo con el azul del Fe²⁺, complementa al verde del Fe³⁺. Se debe tomar en cuenta la mayor formación de esta especie debido a la oxidación del hierro por la acción del oxígeno libre que se obtiene al reaccionar el MnO₂.

d.- Óxido de manganeso + óxido de cobalto.- El mismo efecto que en el punto anterior, sólo que como en el caso del selenio-cobalto, se acentúa el color azul con este último por la menor presencia de FeO debido a la acción oxidante del MnO₂.

e.- Óxido de cerio + selenio.- Aprovechar el poder oxidante del óxido de cerio y el color complementario del selenio + FeO.

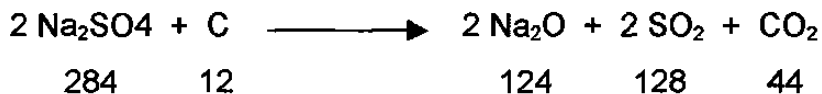
f.- Óxido de cerio + selenio + óxido de cobalto.- Como el óxido de cerio es un agente oxidante por excelencia, se tiene asegurada la formación de una mayor cantidad de Fe₂O₃, cuyo color se complementa con el magenta del selenio-cobalto.

g.- Óxido de cerio + óxido de neodimio.- Dupla decolorante muy activa. Oxidación del hierro con el óxido de cerio y coloración azul complementaria del óxido de neodimio.

4.1.3 Número de redox

Uno de los factores que afecta el equilibrio $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ en el vidrio, es el carácter oxidante o reductor de la mezcla debido a la presencia de agentes que le confieren esa característica.

Existen diferentes formas de calcular el número de redox de una mezcla, y para evitar complicaciones del uso de diversos factores a veces no comprendidos del todo, la experiencia nos ha dictado que la manera más sencilla de cálculo se basa en la reacción entre el sulfato de sodio y carbón (23, 24):



Esta representación indica que el carbón es 23.7 veces más "reactivo" que el sulfato de sodio ($284 / 12$), de esta manera se le asigna un valor de -23.7 al carbón, para indicar que su afectación al número redox es de carácter negativo. Al sulfato de sodio se le asigna el de 1.0 (positivo), por su carácter oxidante.

Para calcular el número de redox, basta multiplicar la cantidad en kilogramos por tonelada de sulfato de sodio en la mezcla por su factor 1.0, y sumarlo a la cantidad que resulte de multiplicar la cantidad en kilogramos / tonelada de carbón, por su factor de -23.7 , por ejemplo, si en una mezcla se emplean 6.0 kg. de sulfato de sodio y 0.300 kg de carbón, el número de redox es

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Sulfato de sodio} & = & 6.0 * 1.0 & = & 6.0 \\
 \text{Carbón} & = & 0.300 * -23.7 & = & - 7.1 \\
 \textbf{Redox de la mezcla} & & & = & \textbf{- 1.1}
 \end{array}$$

Calculado de esta manera, el rango de número de redox para un vidrio calizo cristalino es de 2.5 a -3.5

4.1.4 Bases de la experimentación

Basándose en los contenidos de óxido de hierro que se determinaron como los de mayor interés para realizar la investigación, los valores de la cantidad de decolorantes, se ajustaron al contenido de Fe_2O_3 de la muestra. Los valores del número de redox corresponden a los que en la práctica a escala industrial se tienen en las unidades de fundición que producen vidrio cristalino.

Las pruebas para conocer la acción de cada decolorante, se conformaron combinando la acción de cada grupo de decolorantes mencionados en la tabla 4-1, con los porcentajes bajos y altos de Fe_2O_3 (0.060 % y 0.120 %), a un redox definido. Otro grupo de pruebas se efectuó variando el número de redox de la mezcla con otras combinaciones de decolorantes.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS EXPERIMENTALES

CAPÍTULO 5

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Recordemos las especificaciones que las presentaciones especiales y estándares del vidrio cristalino, deben cumplir a un espesor de 38.1 mm:

Tabla 5-1.- Especificaciones colorimétricas del vidrio cristalino.

Aplicación	LOD (nm)	Pureza (%)	Brillantez (%)
Especial	565 - 575	0 - 7	65 - 100
Estándar	565 - 575	0 - 9	55 - 100

En las siguientes hojas, se presentan las tablas 5-2 a 5-8, donde se muestran los resultados de los análisis colorimétricos de los experimentos realizados. En cada tabla se menciona el tipo de decolorante utilizado, así como los valores de color obtenidos, además, se anota una apreciación visual personal de cada muestra, que aunque no forma parte de las especificaciones, da una idea del color desarrollado en cada prueba.

5.1 Prueba I. Decolorante: Selenio.

Los resultados de este experimento, nos muestran vidrios de un color muy constante aunque fuera del tono esperado, lo que indica la falta de acción del color del selenio sobre el verde-amarillo del hierro. La apreciación visual de las muestras, confirma los resultados colorimétricos, ya que prevalecen los tonos verdosos. La tabla y la gráfica de los resultados se muestran a continuación.

Tabla 5-2.- Colorimetría. Prueba I. Decolorante: Selenio

Parámetro de color	Número de Prueba							
	1	2	3	4	5	6	7	8
L.O.D. (nm.)	554	556	548	556	558	558	554	551
Pureza (%)	3	5	6	8	6	5	8	7
Brillantez (%)	56	72	49	49	64	45	66	58
Apreciación visual	Verde tenue	Verde tenue	Verdoso	Verdoso	Verde tenue	Verde tenue	Verdoso	Verdoso

5.2 Prueba II. Decolorantes: Selenio y óxido de cobalto

La acción del cobalto se ve reflejada de inmediato en los resultados de esta prueba. Las longitudes de onda obtenidas así lo indican, pues sus valores cambian hacia el azul. Los vidrios están fuera del tono deseado, y no obstante que la concentración de óxido de hierro y el decolorante tiene sus valores mayores en las pruebas 3, 4 y 7, la pureza es baja debido al complemento del color azul del cobalto con el color verde del hierro. Las muestras 1 y 8, son las más cercanas al color cristalino estándar. De lo anterior, el comentario sería que a los valores más bajos y altos de las tres variables, el vidrio se acerca más al color cristalino estándar. Los dato numéricos se presentan en la tabla 5-3, en forma ilustrativa podemos ver los resultados en la gráfica No. 2, que se muestra en la hoja siguiente.

Tabla 5-3.- Colorimetría. Prueba II. Decolorantes: Selenio + óxido de cobalto

Parámetro de color	Número de Prueba							
	1	2	3	4	5	6	7	8
L.O.D. (nm.)	564	527	533	550	557	526	540	569
Pureza (%)	9	3	4	5	4	3	4	10
Brillantez (%)	46	54	65	56	57	57	62	49
Apreciación visual	Verde tenue	Azul tenue	Verdoso	Verde gris	Verde tenue	Azuloso	Verdoso	Grisáceo

5.3 Prueba III. Decolorante: Óxido de manganeso

El efecto del color complementario púrpura propio del Mn^{3+} para contrarrestar el color verde del óxido de hierro (3+), se pone de manifiesto en los muestras con bajo contenido de esta especie (1, 2, 5, 6) correspondiente a las pruebas III, pues se logró obtener un vidrio que podría considerarse dentro de las especificaciones requeridas para las dos presentaciones del vidrio cristalino, la estándar y la especial, pues los valores de LOD están muy cercanos a los 565 nm. mínimos requeridos. La mayor pureza de las pruebas 2 y 6 anteriores, se debe a la mayor concentración del decolorante.

Tabla 5-4.- Colorimetría. Prueba III. Decolorante: Óxido de manganeso

Parámetro de color	Número de Prueba							
	1	2	3	4	5	6	7	8
L.O.D. (nm.)	562	564	549	556	564	563	560	558
Pureza (%)	6	7	6	8	4	7	9	9
Brillantez (%)	65	70	68	61	65	71	53	56
Apreciación visual	Verde tenue	Cristalino	Verdoso	Verdoso	Verde tenue	Cristalino	Verdoso	Verdoso

5.4 Prueba IV. Decolorantes: Óxidos de manganeso y de cobalto

La combinación del óxido de cobalto y el óxido de manganeso, produce el color magenta que al complementarse con el verde del óxido de hierro, hace que la pureza de los vidrios haya bajado de valor, aunque el tono del color no es el del vidrio cristalino, pues como se puede observar acusa la presencia del cobalto (azul). En forma aislada la prueba 5 del experimento IV (tabla 5-4), cumple con las especificaciones del cristalino estándar.

En los experimentos III y IV donde interviene el óxido de manganeso como decolorante, se manifestó su poder oxidante ya que la cantidad de FeO presente en el vidrio final, disminuyó en un 20 % con respecto a los porcentajes analizados en las pruebas anteriores I y II.

Tabla 5-5.- Colorimetría. Prueba IV. Decolorantes : Óxidos de manganeso y cobalto

Parámetro de color	Número de Prueba							
	1	2	3	4	5	6	7	8
L.O.D. (nm.)	520	550	520	532	566	530	556	556
Pureza (%)	2	3	3	4	7	2	8	8
Brillantez (%)	69	67	66	63	57	65	53	53
Apreciación visual	Verde tenue	Verde tenue	Verdoso	Verdoso	Verde tenue	Gris tenue	Verdoso	Verdoso

5.5 Prueba V. Decolorantes: Óxido de cerio + selenio

En este grupo de pruebas, empieza a parecer el color amarillo característico del óxido de cerio, lo cual se puede observar en las muestras que contienen los

niveles altos de decolorante (2, 4, 6 y 8) y de óxido de hierro (3, 4, 7 y 8), y a pesar de que la longitud de onda se incrementa con respecto a lecturas anteriores, sigue correspondiendo a la del vidrio cristalino (565 nm. – 575 nm.). La concentración de color (pureza) es mayor al 7 % o al 9 permitido % en la mayoría de los casos. Las muestras 1 y 5, cumplen con las características de un vidrio cristalino estándar, aunque son de bajo porcentaje de hierro. En la hoja siguiente se presentan la tabla y gráfica de los resultados.

Tabla 5-6.- Colorimetrías. Prueba V. Decolorantes : Óxido de cerio + selenio

Parámetro de color	Número de Prueba							
	1	2	3	4	5	6	7	8
L.O.D. (nm.)	571	574	568	570	566	569	565	569
Pureza (%)	9	17	13	13	7	10	11	13
Brillantez (%)	74	55	66	73	61	70	66	50
Apreciación visual	Crista - lino	Amarillo tenue	Amarillo verdoso	Amari - llento	Amarillo tenue	Amari - llento	Amarillo verdoso	Amari - llento

5.6 Prueba VI. Decolorantes: Óxidos de cerio y cobalto + selenio

Una vez mas la presencia del cobalto en combinación con otro decolorante se hace notar, ya que las purezas de los vidrios baja en comparación a los resultados del experimento anterior, aún cuando los valores de este parámetro, están arriba de lo permitido. Las muestras con bajo hierro 2 y 6, dan valores dentro de especificaciones del vidrio estándar, y en forma muy cercana la número 1 y la 7. Los valores más altos de pureza corresponden a las muestras de mayor contenido de óxido de hierro.

Tabla 5-7.- Colorimetría. Prueba VI. Decolorantes : Óxidos de cerio y cobalto + selenio

Parámetro de color	Número de Prueba							
	1	2	3	4	5	6	7	8
L.O.D. (nm.)	563	571	568	567	572	567	561	568
Pureza (%)	6	8	12	10	11	8	7	12
Brillantez (%)	71	62	65	73	65	77	56	72
Apreciación visual	Amarillo tenue	Amarillo tenue	Amarillo verdoso	Amari - llento	Amarillo tenue	Amarillo tenue	Amarillo verdoso	Amari - llento

5.7 Prueba VII. Decolorantes: Óxidos de cerio y de neodimio

La dupla óxido de cerio - óxido de neodimio, es una de las combinaciones más eficaces para decolorar, aunque algunas de las muestras obtenidas colorimétricamente están fuera de especificaciones estrictamente hablando, los colores desarrollados con excepción de la muestra 3, son del tono del cristalino, aunque sus demás características no son las de este color. Otras sí cumplen perfectamente con las especificaciones del vidrio cristalino estándar y especial (muestras 2, 5, 6).

Tabla 5-8.- Colorimetría. Prueba VII. Decolorantes : Óxidos de cerio y neodimio

Parámetro de color	Número de Prueba							
	1	2	3	4	5	6	7	8
L.O.D. (nm.)	575	572	561	570	566	566	554	572
Pureza (%)	8	7	7	11	6	7	5	12
Brillantez (%)	49	69	70	62	74	66	48	58
Apreciación visual	Crista - lino	Verde tenue	Verde - amarillo	Verde - amarillo	Crista - lino	Verde tenue	Verde - amarillo	Verde - amarillo

5.8 Conclusiones primarias.

En esta primera fase de la investigación se obtuvieron resultados que permiten efectuar conclusiones precisas, y tener bases sólidas para poder sustentar una aplicación industrial.

Los resultados que presentan mayor interés, son los obtenidos con las pruebas III, V, VI y VII, pues se lograron producir vidrios que están muy cercanos a cumplir con las especificaciones del vidrio cristalino estándar. Si recordamos la definición de brillantez o eficiencia visual (no confundir con el brillo), como la cantidad de luz que pasa a través de una muestra después de las pérdidas por absorción y reflexión, quizá sea el valor menos importante de un color debido al amplio margen para su aceptación o rechazo. De esta manera, algunos resultados adquieren importancia cuando su longitud de onda y su pureza cumplen con los requisitos del color, y el valor de la brillantez, aunque fuera de ellos, tenga un valor cercano al mínimo permitido.

Las pruebas números 3, 4, 7 y 8 de los grupos VI y VII (tablas 5-VI y 5-VII), muestran resultados alentadores de aplicación industrial para producir vidrios "incolores" con alto contenido de Fe_2O_3 . Estos valores son susceptibles a mejorarse aplicando otros conceptos de la coloración y decoloración del vidrio.

Con las pruebas realizadas hasta ahora, se puede concluir que técnicamente es posible producir vidrios incoloros o cristalinos con contenidos de Fe_2O_3 de 0.060 % y 0.120 %, y que cumplen con las especificaciones requeridas, para las presentaciones especiales y estándares. La reproducibilidad a escala industrial, dependerá en gran parte de que se respeten las técnicas y formulaciones con las que se realizó la investigación, así como las mezclas de decolorantes obtenidas en el laboratorio, y que estos factores sean la base del proceso productivo para ajustar las condiciones operativas del mismo.

5.9 Segunda fase experimental

La evaluación colorimétrica de los vidrios producidos en esta etapa, nos indicaba que en algunos experimentos el color se podía mejorar física y visualmente, y con este fin fueron realizadas otra serie de pruebas tomando como base las condiciones en que fueron realizadas las anteriores, y los resultados obtenidos.

El foco principal de atención fue el alto valor de la pureza mayor al 9 % del vidrio estándar, que presentaban algunos vidrios con alto contenido de óxido de hierro. Esta pureza se atribuye en parte, a la concentración del óxido de cerio cuyo tinte amarillento característico se manifestó en casi todos los vidrios de las pruebas de los grupos V, VI y VII. La apreciación visual de las muestras en las tablas 5-V, 5-VI y 5-VII, nos da una idea del tinte que se desarrolla.

El objetivo de esta segunda fase experimental se centró en la decoloración de los vidrios con 0.120 % de Fe_2O_3 , ya que en la fase anterior se habían tenido resultados satisfactorios de decoloración de vidrios con 0.060 % de este óxido aplicables en la elaboración de vidrios especiales. La base de este nuevo grupo de experimentos, fueron las pruebas 3, 4, 7 y 8 de los grupos VI y VII.

En el desarrollo de esta segunda sesión de pruebas, como principal herramienta, se hizo uso de la carta colorimétrica y de los trazos de la ley de Beer (19), que se pueden observar en la figura 14, aplicando además otros conceptos de la decoloración del vidrio.

5.9.1 Uso de la carta colorimétrica y de los trazos de la ley de Beer

En el capítulo 3, punto 3.3, se mencionó que la ley de Beer no era aplicable al vidrio que contiene óxido de hierro, aunque si a otros colorantes, y

principalmente a aquellos que pueden desarrollar los colores complementarios necesarios para la decoloración.

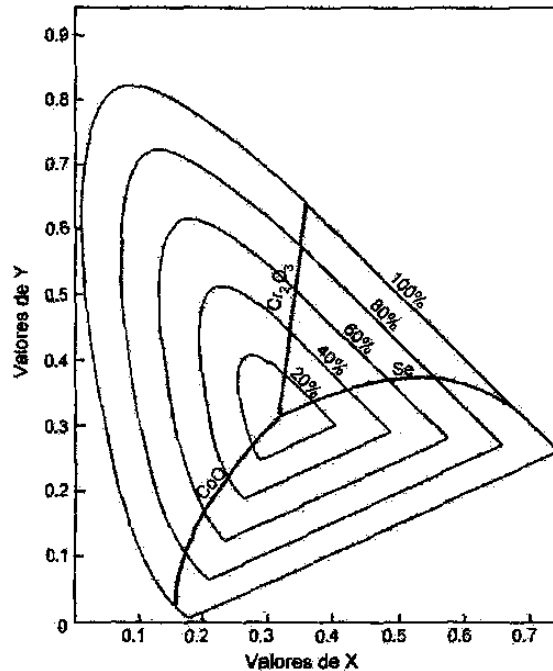


Fig. 14.- Carta cromática. Trazos de la ley de Beer

Si en la carta colorimétrica se tiene un punto que representa un color, éste, se puede trasladar a otro lugar de la carta siguiendo los trazos de la ley de Beer. Así por ejemplo, si el color de un vidrio está dado por una longitud de onda de 570 nm. y una pureza de 14 % representado por el punto **A** en la figura 15, que es una figura a detalle de los trazos de la ley de Beer, y se desea que ese vidrio cumpla con las especificaciones de un cristalino estándar delimitadas por el área gris de la figura, se procede a dibujar líneas paralelas a los trazos de la ley de Beer a manera de vectores, que hagan que el final del vector resultante, se encuentre en el área definida. Este final se representa por **A'** en la figura 15. Para este ejemplo, las líneas discontinuas indican las líneas que siguen los trazos de la ley de Beer y la línea gruesa de color azul claro (vector resultante), el camino a seguir para que el punto **A** se coloque en el área de las

principalmente a aquellos que pueden desarrollar los colores complementarios necesarios para la decoloración.

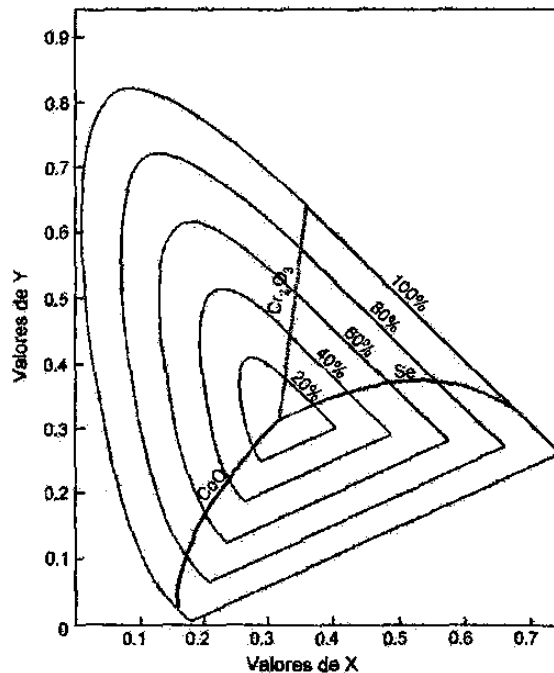


Fig. 14.- Carta cromática. Trazos de la ley de Beer

Si en la carta colorimétrica se tiene un punto que representa un color, éste, se puede trasladar a otro lugar de la carta siguiendo los trazos de la ley de Beer. Así por ejemplo, si el color de un vidrio está dado por una longitud de onda de 570 nm. y una pureza de 14 % representado por el punto **A** en la figura 15, que es una figura a detalle de los trazos de la ley de Beer, y se desea que ese vidrio cumpla con las especificaciones de un cristalino estándar delimitadas por el área gris de la figura, se procede a dibujar líneas paralelas a los trazos de la ley de Beer a manera de vectores, que hagan que el final del vector resultante, se encuentre en el área definida. Este final se representa por **A'** en la figura 15. Para este ejemplo, las líneas discontinuas indican las líneas que siguen los trazos de la ley de Beer y la línea gruesa de color azul claro (vector resultante), el camino a seguir para que el punto **A** se coloque en el área de las

especificaciones. Para lograr este efecto, es necesario aumentar el color azul, y disminuir el color verde, para lo cual se puede agregar a la mezcla óxido de cobalto o hacer más negativo el redox .

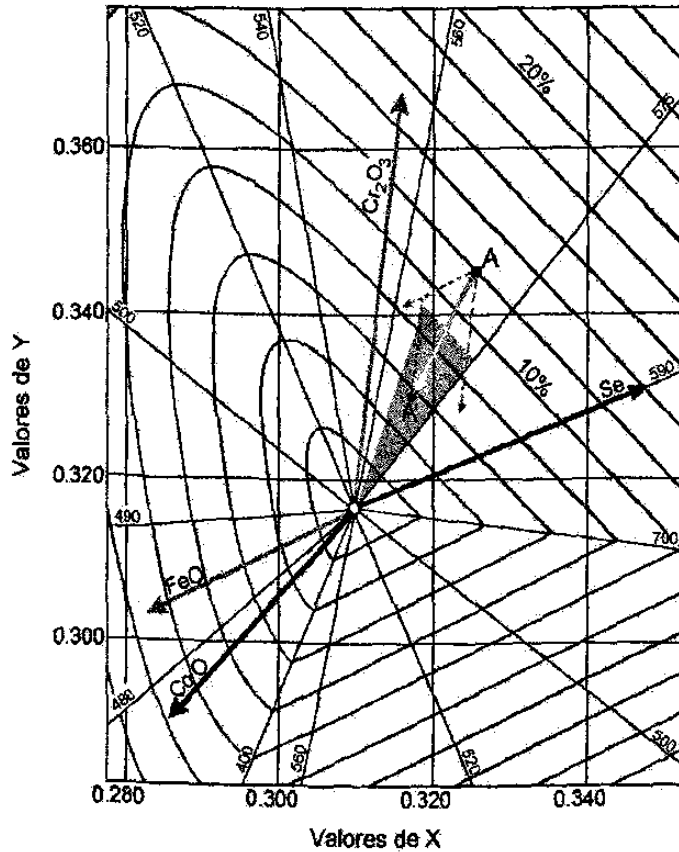


Fig. 15.- Detalle de los trazos de la ley de Beer

5.10 Desarrollo de las pruebas

En un primer grupo de pruebas, y con el fin de amortiguar el tinte amarillento que presentaba el vidrio en su apreciación visual, se disminuyó el contenido de óxido

de cerio conservándose invariables las cantidades de óxido de cobalto y selenio, al igual que el mismo número de redox.

Los resultados de este primer bloque, se presentan en las tablas 5-11 y 5-12. A manera de comparación, se muestran las tablas 5-9 y 5-10 con los análisis de color tomados de la tabla 5-6 y 5-7 correspondientes a las muestras 3, 4, 7 y 8, que son las que contienen 0.120 % de Fe_2O_3 .

Tabla 5-9.- Colorimetrías de la tabla 5-6 de vidrios con 0.120 % de Fe_2O_3

Parámetro de color	Número de Prueba			
	3 - VI	4 - VI	7 - VI	8 - VI
L.O.D. (nm.)	568	567	561	568
% Pureza	12	10	7	12
% Brillantez	65	62	56	72

Tabla 5-10.- Colorimetrías de la tabla 5-7 de vidrios con 0.120 % de Fe_2O_3

Parámetro de color	Número de Prueba			
	3 - VII	4 - VII	7 - VII	8 - VII
L.O.D. (nm:)	561	570	554	572
% Pureza	7	11	5	12
% Brillantez	62	62	48	58

Tabla 5-11. Prueba VI A . Colorimetrías con menor contenido de CeO_2

Parámetro de color	Número de Prueba			
	3 – VIA	4 –VIA	7 – VIA	8 - VIA
L.O.D. (nm:)	566	569	568	567
% Pureza	8	11	11	9
% Brillantez	68	69	62	70
Apreciación visual	Amarillento tenue	Amarillento tenue	Amarillento tenue	Amarillento tenue

Tabla 5-12. Prueba VII A. Colorimetrías con menor contenido de CeO_2

Parámetro de color	Número de Prueba			
	3 – VIIA	4 – VIIA	7 – VIIA	8 - VIIA
L.O.D. (nm.)	565	572	567	571
% Pureza	8	11	9	10
% Brillantez	70	64	64	60
Apreciación visual	Verdoso tenue	Verdoso tenue	Verdoso tenue	Verdoso tenue

Una evaluación de los resultados anteriores nos indica que el color del vidrio mejoró comparándolo con los resultados de las pruebas originales. Se puede apreciar que las pruebas 3-VIA, 8-VIA, 3-VIIA y 7-VIIA, cumplen con las especificaciones de color del vidrio estándar, aunque de acuerdo a la apreciación visual, se obtiene aún un color ligeramente amarillento y verdoso.

De acuerdo a estudios realizados por Jabsen-Marwedel (24), según nos explica Fernández Navarro (3), la acción del sulfato de sodio en la decoloración del vidrio puede ser negativa si se utiliza en exceso, debido a que en las capas

superficiales del fundido dentro del horno, el sulfato se reduce a sulfuro el cual actúa directamente sobre el hierro, pasándolo a la forma Fe^{2+} .

Con este enfoque, un segundo grupo de fusiones, fue realizado reduciendo el contenido de SO_3 , conservando la relación sulfato-carbón. El % de CeO_2 , se mantuvo en el mismo valor que en la prueba anterior.

Los resultados de las colorimetrías se muestran a continuación en la tablas 5-13 y 5-14.

Tabla 5-13. Prueba VI B. Colorimetrías menos CeO_2 y SO_3 .

Parámetro de color	Número de Prueba			
	3 - VIB	4 - VIB	7 - VIB	8 - VIB
L.O.D. (nm.)	566	567	572	566
% Pureza	10	10	17	9
% Brillantez	53	53	44	58
Apreciación visual	Verdoso tenue	Verdoso tenue	Verdoso tenue	Verdoso tenue

Tabla 5-14. Prueba VII B. Colorimetrías con 20 % menos CeO_2 y SO_3 .

Parámetro de color	Número de Prueba			
	3 - VIIB	4 - VIIB	7 - VIIB	8 - VIIB
L.O.D. (nm.)	567	575	572	573
% Pureza	9	16	13	10
% Brillantez	67	42	55	54
Apreciación visual	Verdoso tenue	Verdoso tenue	Verdoso tenue	Verdoso tenue

Los resultados del experimento VI B, con el selenio y los óxidos de cerio y cobalto como decolorantes, se mejoraron con respecto a los valores iniciales en el % de pureza, obteniéndose en general valores más cercanos a las especificaciones (pruebas 3-VIB y 4-VIB). El tinte del color permaneció prácticamente sin variar, ya que la longitud de onda dominante se mantuvo dentro del rango de los 565 - 575 nm. Se pudo apreciar además, la influencia del redox de la mezcla, pues el mejor color se logró con el valor del redox más negativo en la prueba 8-VIB.

En el experimento VII B ($\text{CeO} + \text{Nd}_2\text{O}_3$ como decolorantes), se mejoró el tinte del color con respecto al original, pues se obtuvieron todos los valores de longitud de onda dominante, dentro de especificaciones, aunque no la pureza y brillantez. La muestra que cumplió con los requerimientos de color fue la 3-VIIB y en forma muy cercana la 8-VIIB.

Tratando de mejorar aún mas el color del vidrio, los esfuerzos se centraron en el grupo de pruebas VII. Haciendo uso del diagrama de cromaticidad que presenta a detalle los trazos de la ley de Beer ya discutido, los valores de la longitud de onda y la pureza de la prueba VII, fueron colocados dentro de esa figura. Con la localización de los puntos en el diagrama, se observó que el tinte así delimitado demandaba la adición de color azul para mover esos valores hacia el área neutra siguiendo los trazos de la ley de Beer como se explicó anteriormente y según lo menciona Villarreal F. (13). En el diagrama mostrado en la figura 22, se puede notar un área gris que marca los límites de las especificaciones del vidrio cristalino estándar.

Con esta base fueron diseñadas otra serie de pruebas provocando la producción de la coloración azul a través de la acción del redox a valores más negativos para obtener una mayor cantidad de FeO , conservando el contenido de SO_3 en el valor bajo. Los resultados de colorimetrías se muestran en la tabla 5-15 .

Tabla 5-15. Prueba VII C. Colorimetrías con menos CeO_2 y SO_3 , con redox de más negativo.

Parámetro de color	Número de Prueba			
	3 - VIIC	4 - VIIC	7 - VIIC	8 - VIIC
L.O.D. (nm.)	565	572	566	573
% Pureza	8	12	10	13
% Brillantez	57	63	58	59
Apreciación. visual	Verdoso tenue	Verdoso tenue	Verdoso tenue	Verdoso tenue

En la tabla anterior, podemos observar resultados positivos, ya que el vidrio de las muestras 3-VIIC y muy cercana la del 7-VIIC, dan valores del color del cristalino estándar. Observemos las curvas de colorimetría de esta prueba.

Los valores de longitud de onda y de pureza, obtenidos en la prueba anterior, fueron colocados de nuevo en el diagrama de cromaticidad, ahora se observó que el color que se debería agregar para colocar el tinte en el área del cristalino, era el magenta (azul+rojo) por lo que en el siguiente grupo de pruebas, se agregó selenio . Los resultados de los análisis colorimétricos se muestran en la tabla 5-16.

Tabla 5-16. Prueba VII D. Colorimetrías con CeO_2 y Nd_2O_3 , + selenio, con menos SO_3 . Redox igual al experimento VII C.

Parámetro de color	Número de Prueba			
	3 - VIID	4 - VIID	7 - VIID	8 - VIID
L.O.D. (nm.)	572	568	565	568
% Pureza	14	19	7	8
% Brillantez	48	52	61	56
Apreciación visual	Verdoso tenue	Verdoso tenue	Verdoso tenue	Verdoso tenue

Los resultados de la tabla 5-16, indican que el tinte del color cristalino se logró, ya que la longitud de onda está dentro de los estándares requeridos, el valor de la pureza y de la brillantez de la muestra 7-VIIC que eran 10 % y 58 % respectivamente mejoraron obteniéndose valores de 7 % de pureza y 61 % de brillantez. Los valores de color de la muestra 8-VIID están dentro de especificaciones, por lo que se considera que estos dos vidrios son de la presentación correspondiente al cristalino estándar.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

En la investigación realizada, se pudo observar la aplicación de diferentes técnicas en la decoloración de vidrios que deben cumplir con los requerimientos de calidad de los mercados a que van dirigidos.

Los resultados obtenidos a nivel crisol, nos indican que es posible producir vidrios cristalinos o incoloros con contenidos de óxido de hierro de 0.060 % y de 0.120%, dentro de las especificaciones de color de las presentaciones clasificadas como estándar y especial, utilizando para ello técnicas de decoloración que actualmente no se aplican en Vitro como son el uso del óxido de manganeso y de las combinaciones del óxido de cerio con óxidos de cobalto y neodimio.

Los vidrios obtenidos con contenidos de Fe_2O_3 de 0.060 % que cumplen con las especificaciones del cristalino especial, actualmente se producen con 0.045 % de ese óxido, factor que obliga al uso de materias primas tipo "A" de bajo contenido de hierro, pero de un costo elevado.

Aplicando las técnicas de decoloración investigadas se puede producir la presentación especial utilizando materias primas con un mayor contenido de óxido de hierro, pero de un precio menor que las actuales. Lo anterior significa tener un ahorro potencial del orden de los \$ 1.58 millones anuales.

Por otro lado, queda la puerta abierta para futuras investigaciones tomando como base las técnicas ya experimentadas, por ejemplo, investigar la

aplicación de otros compuestos de los mismos elementos decolorantes (selenio, cobalto, manganeso, etc.,) que puedan quizá tener otro nivel de decoloración. Además, continuar con el uso de la carta colorimétrica para efectuar combinaciones de decolorantes que pueden resultar más económicas, y explorar también el campo de los vidrios comprendidos entre 0.060 % y 0.120 % de Fe_2O_3 , y poder utilizar materias primas que en la actualidad no se emplean por sus características químicas y que puede resultar de interés para VITRO, no sólo en el área de Envases, sino también en la de Cristalería o Vidrio Plano.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Weyl, W.A. *Coloured Glasses*. Society of Glass Technology. Sheffield.
- 2.- Fernández N., J.M. *El Vidrio. Constitución, Fabricación, Propiedades*. Instituto de Cerámica y Vidrio. Madrid, España. 1985
- 3.- McCarthy, G.R. *American Journal Scientific*. 1926, 10, 16-36.
- 4.- Roberts, H.S.– Hostetter, J.C. *Journal of American Ceramic Society*. 1921
- 5.- Galanti, M. *Contribution to the study of the decolorization of glasses for tableware by the use of the oxides of cerium and neodymium*. *Glass*, 12-16, Jan. 1966
- 6.- Rhone-Poulenc. Literatura diversa sobre la decoloración del vidrio
- 7.- Schut, T.C.- Barlow, G. *Practical Aspects of Cerium Decolorization of Glass* Am. Cer. Soc. Vol. 51, No. 2. 1951
- 8.- Schut, T.C. – Herring, A.P.- Drobnick, J.L. *Technology and Economics of Decolorizing Systems*. 31st Annual Conference of Glass Problems. 1970
- 9.- Herring, A.P.- Dean, R.W. – Drobnick, J.L. *Use of Cerium Concentrates for Decolorizing Soda Lime Glasses*. Books for Industry. A.G. Pinkus. New York, 1985
- 10.- Sears, F.W. *Fundamentos de Física III. Óptica*. Madrid, 1958
- 11.- Wirth, J.F.C. *La decoloración del vidrio con selenio*. Circular No. 3. Laboratorio de Investigaciones de Vidriera Monterrey, S.A. 1960
- 12.- Villarreal M., F.J. *Determinación del Color del Vidrio por Medida de su Trasmisión*. Manual CATVE-Vitro Envases. 1970
- 13.- Sears, F.W. – Semansky, M.W. *Física General*. Madrid, España. 1957
- 14.- Sharp. D.C. *On the Spectral Transmission of Colored Container Glasses*. The Glass Industry. Vol. 23, No. 9, sep., 1942
- 15.- Stanziola, R. *Colorimetry and Calculations of Color Difference*. Industrial Color Technology, N.J.

- 16.- ASTM E 309-90. *American Estandar for Testing and Materials*. 1990
- 17.- Tooley, F. *Handbook of Glass Manufacture*. Books for Industry Inc. New York, N.Y. 1974
- 18.- Wang, T.H. – Turner, W.E.S. *Journal of Society of Glass Technology*. 1942, 26, 272
- 19.- Villarreal. M., F.J. *El Vidrio Cristalino y su Control de Color*. Manual CATVE- Vitro Envases. 1970
- 20.- Hardy, A.C. *Handbook of Colorimetry*. M.I.T. 1936.
- 21.- Doyle, P.J. *Decolorizing Glass*. Literature review No. 12. USA
- 22.- Jabsen-Mardwedel, H. *Einblick inder mechanismus des einschmelzen von gläsern*. Glastech, Ber. 1948
- 23.- Barrera, M.T. – Villarreal, F. *Número de Afinación*. Segunda Reunión Técnica de Vitro Envases. 1987.
- 24.- Manring, W. *Role of Sulfur in Fining of Container Glasses*. Cuarta Reunión Técnica de Vitro Envases. 1989.

***Gracias Señor por tus bendiciones,
por permitirme llegar a este momento de mi vida,
por ver realizado uno de mis anhelos
al superarme como hijo, esposo y padre,
pero también como ser humano,
y ahora, como profesional de mi carrera.***

