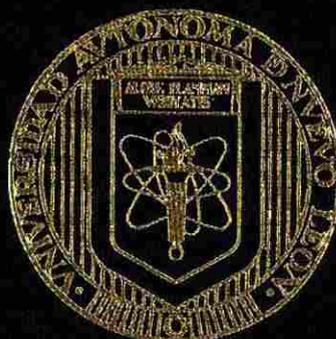


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



ESTUDIO CUANTITATIVO DE LA RETENCION  
DEL AGENTE OPACIFICANTE EN EL  
VIDRIO OPALO DE FLUOR

POR:  
ISMAEL IBARRA RODRIGUEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRIA EN CIENCIAS con especialidad en  
INGENIERIA CERAMICA

FEBRERO DE 2000

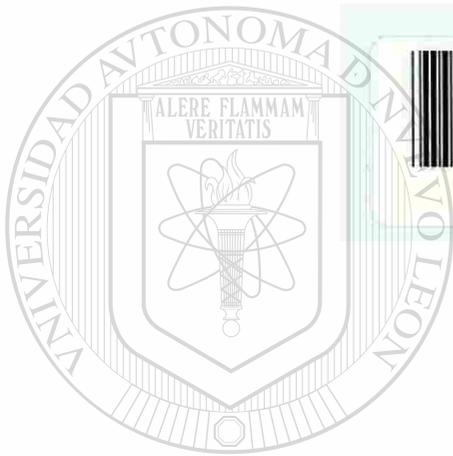
TM

Z5521

FCQ

2000

12



1020129206

# UANL

---

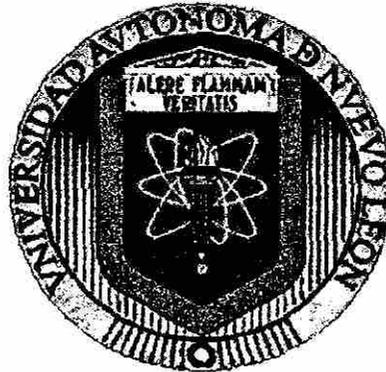
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**ESTUDIO CUANTITATIVO DE LA RETENCIÓN  
DEL AGENTE OPACIFICANTE EN EL  
VIDRIO ÓPALO DE FLÚOR**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Por

**ISMAEL IBARRA RODRÍGUEZ**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS con especialidad en  
INGENIERÍA CERÁMICA**

0133-68660

TM  
Z5521  
FCQ  
2000  
+2



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



FONDO  
TESIS



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

**Responsable y Fundadora del Programa UANL-VITRO  
Dra. Leticia M. Torres Guerra  
Subdirectora de Investigación**

**Aprobación de la Tesis**

**“ESTUDIO CUANTITATIVO DE LA RETENCIÓN DEL AGENTE  
OPACIFICANTE EN EL VIDRIO ÓPALO DE FLÚOR”**

---

**M.C. Alejandro García García  
Asesor, Director de tesis  
y Presidente**

**M.C. Antonio López Reyes  
Co-asesor y Secretario**

---

**Dr. Luis Carlos Torres González  
Revisor, Sinodal y Vocal**

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

---

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

**Monterrey N. L. Febrero del 2000**

---

---

## **DEDICATORIA**

### **A MI ESPOSA:**

*Por su apoyo y paciencia que me ha brindado, todo producto de su amor. Mil gracias cariño por estar a mi lado y compartir esto conmigo.*

### **A MIS PADRES:**

*Por su amor incondicional y los valores que inculcaron en mi. Gracias padres por haber sido ustedes en quien Dios confiara mi vida.*

### **A MIS HERMANOS:**

*Por su cariño e interés que mostraron de que todo terminara a bien. Gracias por que sin tener la oportunidad de elegirlos, tengo unos hermanos maravillosos.*

*Especialmente en quienes siempre pensé y que fueron esa fuerza para seguir adelante. A mis queridos hijos:*

***Ismael***

***Diego***

***y Omar***

*Esto es por ustedes, los amo.*

---

---

## *AGRADECIMIENTOS*

Primeramente quiero agradecer a Dios por darme la oportunidad de vivir y haberme puesto en el espacio y tiempo justo para ser tomado en cuenta para participar en este programa de maestría.

De manera muy especial, agradezco infinitamente a mi familia su apoyo incondicional que me brindaron, como agradezco también el tiempo de convivencia cedido y que a ellos pertenece, todo en aras de llevar a buen término mi estudio.

También extendo un agradecimiento muy especial al Grupo Vitro por tener la visión de que este tipo de programas son de gran utilidad para desarrollar a su personal y buscar con ello que nuestras empresas sigan siendo o busquen un liderazgo en el mercado mundial.

Quiero expresar un profundo agradecimiento a todas aquellas personas que de alguna manera me dieron la oportunidad de estudiar en este proyecto.

Al Ing. Luis G. Miranda Bonilla e Ing. Benito Juárez Carlos por darme la oportunidad de cursar la maestría y darme los recursos necesarios en la realización de este trabajo.

Mi agradecimiento a la Dra. Leticia M. Torres Guerra por ser impulsadora de este programa, pero principalmente por su empuje y apoyo que mostró en todo momento.

Al M.C. Alejandro García García por toda la ayuda y disposición brindada hacia mi persona, pero especialmente por reafirmar esa amistad que llevamos desde hace tiempo y que este programa nos dio la oportunidad de reencontrarnos y trabajar juntos nuevamente.

Al M.C. Antonio López Reyes por todos los consejos, apoyo y disposición que siempre mostró durante el desarrollo de este trabajo, su conducción me ha dejado grandes enseñanzas tanto en lo profesional como en lo personal. Gracias por su amistad la cual valoro.

A CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) por creer en este tipo de programas y su apoyo a través del mismo.

Al Lic. Jorge Loredó Murphy por sus comentarios y disposición de ayuda para la realización de este trabajo.

Al Dr. Luis Carlos Torres González y Dr. Antonio Fernández Fuentes por sus comentarios y correcciones hechas a este trabajo.

A la Lic. Beatriz Martínez Saucedo por su cooperación en la búsqueda bibliográfica realizada.

A mis compañeros de maestría a los cuales tuve la fortuna de conocer y que hicieron posible que este grupo participara con unidad.

Agradezco profundamente a todo aquel personal de Vitrocristal que en determinado momento me brindaron su ayuda durante las diferentes etapas de este proyecto, especialmente al personal del horno M2 y del laboratorio.

Y a quienes halla olvidado, una disculpa y un agradecimiento.

## ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE TABLAS	<i>i</i>
ÍNDICE DE APÉNDICES	<i>ii</i>
ÍNDICE DE FIGURAS	<i>iii</i>
ABREVIATURAS	<i>iv</i>
RESUMEN	<i>vi</i>
OBJETIVO	<i>vi</i>

CAPÍTULO	Página
----------	--------

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
----------	---------------------	----------

	Resumen del capítulo	6
--	----------------------	---

<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS</b>	
----------	--------------------	--

2.1	Importancia económica e industrial del vidrio	8
-----	---	---

2.2	Definición de vidrio	9
-----	----------------------	---

2.3	Clasificación de los vidrios	10
-----	------------------------------	----

2.4	Vidrios opales	13
-----	----------------	----

2.5	Vidrios opacificados por fluoruros	16
-----	------------------------------------	----

2.6	Volatilización de flúor	18
-----	-------------------------	----

2.7	Propiedades ópticas	20
-----	---------------------	----

2.7.1	Reflexión	20
-------	-----------	----

2.7.2	Curvas espectrofotométricas	21
-------	-----------------------------	----

2.7.3	Valores triestímulos	22
-------	----------------------	----

2.7.4	Índice de opacidad	26
-------	--------------------	----

2.8	Resumen del capítulo	26
-----	----------------------	----

<b>3</b>	<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	
----------	-----------------------------------	--

3.1	Diseño del experimento	28
-----	------------------------	----

3.1.1	Factores	28
-------	----------	----

3.1.2	Primera fase experimental	29
-------	---------------------------	----

3.2	Composición de vidrio	30
3.3	Materiales	31
3.4	Mezclas de fusiones	31
3.5	Fusión	32
3.6	Recocido del vidrio	35
3.7	Medición de propiedades ópticas	35
3.8	Técnicas	36
	3.8.1 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (UV-V)	36
	3.8.2 Medición del % fluoruros en vidrio	37
3.9	Segunda fase experimental	38
3.10	Resumen del capítulo	39

#### **4 RESULTADOS**

---

4.1	Primera fase experimental	40
	4.1.1 Fluoruros	40
	4.1.2 Opacidad	44
4.2	Segunda fase experimental	49
4.3	Resumen del capítulo	51

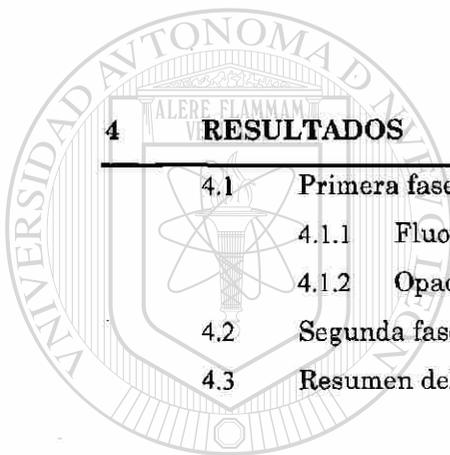
---

#### **5 DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES**

---

#### **6 BIBLIOGRAFÍA**

---



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



58

## ÍNDICE DE TABLAS

---

Tabla I	Clasificación general de vidrios de acuerdo a su composición	11
Tabla II	Tipos de vidrio, componentes principales y productos fabricados	12
Tabla III	Composición de algunos vidrios opales comerciales	18
Tabla IV	Presiones de vapor de algunos compuestos fluorados a 1425°C	20
Tabla V	Algunos estándares de iluminación definidos por la CIE	23
Tabla VI	Variables y niveles de primera fase experimental	29
Tabla VII	Experimentos de primera fase experimental	30
Tabla VIII	Condiciones de medición del valor de reflectancia Y	37
Tabla IX	Segunda fase experimental	38
Tabla X	%F analizado del primer diseño de experimentos	40
Tabla XI	Aproximación, error y falta de ajuste del modelo experimental en % fluoruros	43
Tabla XII	Valores triestímulo bajo fondo blanco y negro de las muestras de vidrio. Primer diseño experimental	44
Tabla XIII	% opacidad de los vidrios obtenidos en la primer fase experimental	45
Tabla XIV	Aproximación, error y falta de ajuste del modelo experimental en % opacidad	48
Tabla XV	Resultados de la segunda fase experimental	49
Tabla XVI	Resultados globales de la experimentación	50

## ÍNDICE DE APÉNDICES

---

### APÉNDICE A

Figura A.1	Vista lateral izquierda del horno de fusión	62
Figura A.2	Vista lateral derecha del horno de fusión	62
Figura A.3	Prensa manual	63
Figura A.4	Horno eléctrico tipo caja	63
Figura A.5	Recocido de pastilla de vidrio	64
Figura A.6	Máquina desbastadora de platos giratorios	64
Figura A.7	Máquina pulidora automática	64

---

### APÉNDICE B

Figura B.1	%Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-1)	65
Figura B.2	%Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-2)	65
Figura B.3	%Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-3)	66
Figura B.4	%Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-4)	66
Figura B.5	%Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-5)	67
Figura B.6	%Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-6)	67
Figura B.7	%Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-7)	68
Figura B.8	%Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-8)	68
Figura B.9	%Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-9)	69
Figura B.10	%Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-10)	69
Figura B.11	%Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-11)	70
Figura B.12	%Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-12)	70
Figura B.13	%Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-13)	71
Figura B.14	%Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-14)	71
Figura B.15	%Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-15)	72
Figura B.16	%Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-16)	72

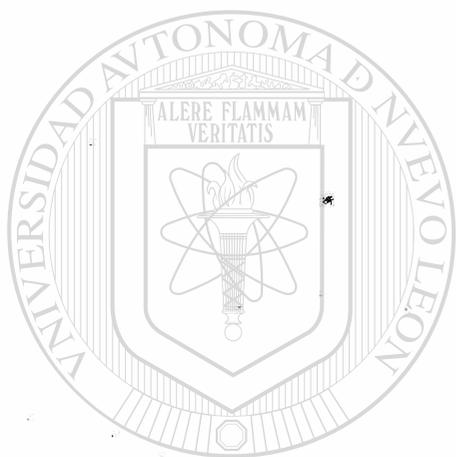
## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Pérdidas de fluoruro del fundido en función del nivel esperado de fluoruros	5
Figura 2	Dispersión de la luz en el vidrio opal	14
Figura 3	Curva de nucleación y crecimiento de cristales de vidrios opales espontáneos y recristalizados	16
Figura 4	Distribución de la energía espectral relativa de los iluminantes patrón A, B y C	23
Figura 5	Curva para cada color primario de los valores específicos de la luces primarias contra longitud de onda, bajo un ángulo estándar	25
Figura 6	Vista completa del horno gas/aire	32
Figura 7	Monitoreo de la temperatura del horno	33
Figura 8	Extracción de crisol del horno	33
Figura 9	Vaciado del vidrio sobre placa de acero	34
Figura 10	Prensado del vidrio	34
Figura 11	Pastilla de vidrio	35
Figura 12	Espectrofotómetro Mcbeth Modelo Color-Eye 7000	36
Figura 13	Curva de probabilidad normal media de los efectos sobre el % fluoruros retenido	41
Figura 14	Gráfica de perturbación de los factores estudiados sobre el % fluoruros retenido	42
Figura 15	Efecto del $Al_2O_3$ sobre el % fluoruros retenido	43
Figura 16	Curva de probabilidad normal media de los efectos sobre el % opacidad	46
Figura 17	Gráfica de perturbación de los factores estudiados sobre el % opacidad	46
Figura 18	Efecto de $ZnO$ sobre el % opacidad	47
Figura 19	Efecto de la temperatura sobre el % opacidad	48
Figura 20	Efecto del $Al_2O_3$ sobre el %F retenido y el % Opacidad	50

## ABREVIATURAS

%	Porcentaje
°	Grado
C	Centígrado
h	Tiempo en horas
g	gramo
\$	Pesos en moneda nacional
p	peso
R	Reflectancia
$I_r$	Intensidad del haz de luz reflejado
$I_o$	Intensidad del haz de luz incidente
n	Índice de refracción del medio reflectante
nm	nanómetro
P	Cantidad de energía relativa
$\lambda$	Longitud de onda
A	Iluminante patrón que simula una lámpara de filamento de tungsteno
B	Iluminante patrón que simula la luz solar del mediodía
C	Iluminante patrón que simula la luz solar diurna o media
K	Kelvin
$\bar{x}$	Valor específico de la luz primaria color rojo
$\bar{y}$	Valor específico de la luz primaria color verde
$\bar{z}$	Valor específico de la luz primaria color azul
mm	milímetros
X, Y, Z	Valores triestímulo
$Y_b$	Reflectancia bajo fondo negro
$Y_w$	Reflectancia sobre fondo blanco
m	metro

**cm** centímetro  
**F** Fluoruros  
**I** Intervalo de confianza del 95% de los puntos graficados



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

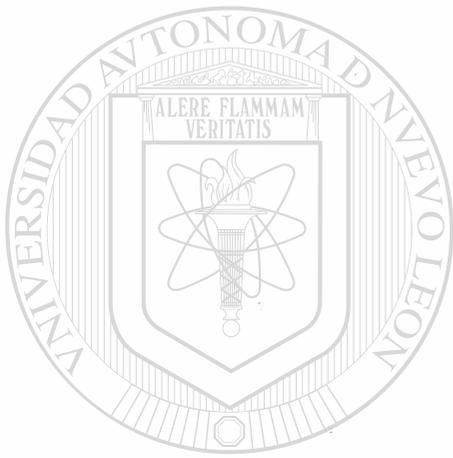
---

## RESUMEN

El presente estudio se realizó con el **objetivo** principal de reducir las pérdidas de fluoruros por volatilización durante la fusión del vidrio ópalo de flúor. El vidrio base de partida para el presente trabajo es en esencia el mismo que se produce industrialmente en Vitrocrista en cuanto a sus óxidos y participación de los mismos se refiere. Para iniciar este trabajo se consideró la importancia de reducir las pérdidas de flúor por volatilización durante la fusión del vidrio por el efecto que tiene en aspectos como ahorro de materiales, vida de horno y contaminación.

Las fusiones de prueba se realizaron en un horno de gas/aire, con los mismos materiales que se utilizan en la producción de vidrio en planta y en crisoles de alta alúmina de las mismas dimensiones. El vidrio obtenido de las fusiones fue analizado por porcentaje en peso de fluoruros mediante una separación por pirohidrólisis y su posterior determinación mediante electrodo ion selectivo; también se determinó la opacidad del vidrio mediante un espectrofotómetro.

Se ha encontrado que existe un efecto del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre la retención de fluoruros durante la fusión del vidrio ópalo de flúor y que el  $\text{ZnO}$  y la temperatura tienen un efecto sobre la opacidad, todos ellos en el rango estudiado. Los resultados obtenidos no pueden ser completamente comparados con los resultados que la literatura reporta por tratarse de un vidrio diferente en composición a los estudiados por otros autores y porque los factores que influyen en este fenómeno no se consideraron de igual forma. De cualquier manera, se logró un porcentaje de retención de fluoruros importante a cierto nivel de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , valor que no se puede comparar con el obtenido industrialmente en Vitrocrista por no tener un dato confiable para ello. En cuanto a opacidad, durante la experimentación se obtuvieron valores individuales por encima del obtenido industrialmente en planta hasta de 3%, lo cual, visualmente, es significativo.



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

***CAPÍTULO***

***1***

***INTRODUCCIÓN***

# 1

## INTRODUCCIÓN

---

El vidrio ha evolucionado a través del tiempo en su desarrollo, usos y aplicaciones; en sus características no ha sido la excepción, tal es el caso de su transparencia, la cual se puede ver alterada, entre otros, mediante procesos químicos y mecánicos. Otra forma y la más importante, de que el vidrio pierda su transparencia es cuando en el seno del vidrio se generan inclusiones heterogéneas obteniéndose así vidrios opales<sup>[1]</sup>.

La opacificación de un vidrio se obtiene provocando en su masa la formación de una fase microheterogénea uniformemente distribuida; esta fase está compuesta por minúsculas inclusiones de distinto índice de refracción que el de la matriz vítrea que las contiene<sup>[1][8]</sup>. El grado de opacificación del vidrio depende de la diferencia entre los índices de refracción de ambas fases, del grado de separación de fases y del número y tamaño de las partículas de la fase dispersa<sup>[1][8][12][13][19][20]</sup>.

Dependiendo de la velocidad del desarrollo de la opacidad, los vidrios opales pueden ser clasificados como vidrios opales espontáneos y vidrios opacificados térmicamente o por recristalización<sup>[5][6]</sup>. Los primeros comprenden las composiciones que desarrollan la opacidad cuando el fundido es enfriado hasta el producto final; los segundos incluyen composiciones que pueden o no presentar opacidad cuando el fundido es enfriado, pero que al someter el artículo de vidrio a temperaturas ligeramente arriba del punto de recocido, desarrollan su opacidad. La opacidad de un vidrio es producto del desarrollo de los fenómenos de crecimiento de cristales o de separación de fases y éstos

pueden ser cuidadosamente controlados en el recalentamiento de vidrios opales.

En la industria del vidrio existen diferentes tipos de vidrios opales, y varios son los agentes opacificantes usados comúnmente hasta ahora; entre éstos se encuentran los fluoruros, fosfatos, sulfatos y mezcla de cloruros y sulfatos<sup>[5][20]</sup>. Los más utilizados son los fluoruros. Muchos vidrios opales fluorados comerciales están basados en el sistema Sílice-Calcio-Sodio con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  presentes. Las fases cristalinas formadas son usualmente  $\text{NaF}$  y  $\text{CaF}_2$ <sup>[2]</sup>, aunque otros cristales pueden formarse. La formación de cristales de fluoruro es una manifestación secundaria que tiene su origen en un proceso primario de separación de fases, cuando se adiciona un fluoruro alcalino a un vidrio, los iones fluoruro, por su similitud de tamaño con los iones oxígeno, entran a la red del vidrio ocupando los mismos lugares que estos. Ahora bien, debido a su carácter monovalente, por cada ion fluoruro que se incorpora, se destruye un puente de oxígeno y se crea una discontinuidad estructural, en cuyas inmediaciones se sitúa el ion alcalino. La apertura de estos enlaces produce localmente una relajación estructural y una disminución de la tensión superficial. De esta manera, por efecto de la creciente adición de fluoruros se van definiendo dos zonas de distinta composición, una más rica en sílice y otra más rica en álcali e iones fluoruros, que llegan a separarse formando dos fases líquidas inmiscibles, una de las cuales puede evolucionar ulteriormente hasta la forma cristalina<sup>[1]</sup>.

Durante el proceso de fusión del vidrio ópalo de flúor en un horno de gas, la volatilización del flúor es un grave problema. Flannary y Wexell<sup>[5]</sup> comentan que en la industria vidriera es bien sabido que existen serios problemas de volatilización cuando el flúor o el boro son incluidos en la composición del vidrio y esta situación se agrava cuando ambos están presentes; esto debido a

que el boro remueve los fluoruros del vidrio durante la fusión<sup>[17]</sup>. Esta pérdida de flúor va en detrimento de la opacidad final que pueda adquirir el vidrio<sup>[3]</sup>, aunque Callow<sup>[4]</sup> concluye en su trabajo que no encontró diferencias en el contenido de fluoruros a pesar de la diferencia en la opacidad. En general, diferentes autores<sup>[3][4][6][12][19][34][37]</sup>, en sus estudios cuando se ha involucrado la composición del vidrio, la temperatura y el tiempo de fusión, reportan una pérdida de fluoruros aproximadamente del 40 - 60% de la cantidad originalmente incluida en la formulación.

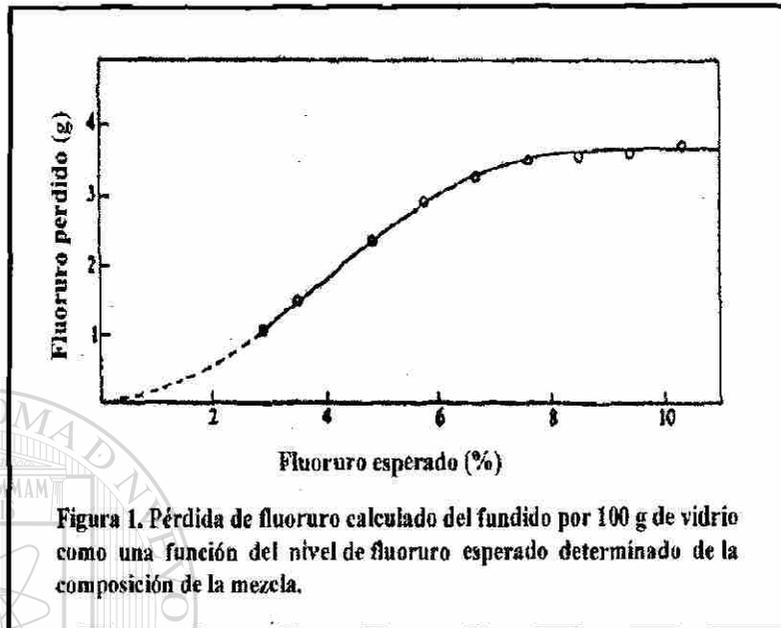
Son varios los factores que tienen influencia en la cantidad y en la velocidad con que se pierden los fluoruros por volatilización durante la fusión del vidrio ópalo de flúor, dentro de los que se incluyen las materias primas fluoradas<sup>[3][15][17]</sup>, la composición del vidrio<sup>[3][15]</sup>, la temperatura<sup>[3][6][15][17][19]</sup>, el tiempo<sup>[6][19]</sup>, la atmósfera del horno<sup>[3][17]</sup>, presión de vapor de agua<sup>[15]</sup>, velocidad local de los gases<sup>[15]</sup> y diseño del fundidor<sup>[15]</sup>.

El fenómeno de volatilización que se presenta en la fusión de este vidrio en planta es importante, por lo tanto, se debe considerar el reducir las pérdidas de fluoruro por diferentes razones: (i) los componentes volátiles causan corrosión en el horno, restándole vida útil, (ii) las pérdidas deben compensarse en la fórmula para no afectar el diseño de ésta y esto aumenta su costo, (iii) los fluoruros son fuente de contaminación a nuestro ecosistema<sup>[3][18]</sup>. Por esto, el objetivo de este trabajo es reducir las pérdidas de fluoruros por volatilización durante la fusión del vidrio ópalo de flúor, examinando el efecto de la composición de la mezcla al sustituir ciertos componentes de la fórmula por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  todas ellas en un rango definido, estos rangos se definieron en base a que este estudio pueda implantarse al proceso de producción de este vidrio ya existente en planta, además, examinando la temperatura de fusión en un rango acorde a la temperatura de fusión utilizada en planta y a tiempos de fusión menores a los de residencia del vidrio en el horno industrial, debido a la imposibilidad

de experimentar a esos tiempos, ya que, los recursos limitan tiempos largos de fusión en el horno de pruebas. Los factores restantes que están involucrados en la volatilización de fluoruros durante la fusión no fueron tomados en cuenta por el alcance mismo del trabajo o porque las condiciones de prueba no son las propias para el control de esos factores.

En cuanto al efecto de la composición del vidrio sobre la retención de fluoruros existen conclusiones encontradas en la literatura, el efecto de esta ha sido estudiada anteriormente por varios autores sustituyendo parcialmente algunos componentes por otros que pueden favorecer la retención de flúor, por ejemplo, Parker, Al-Dulaimy y Juma'a<sup>[3]</sup> reportan que el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{ZnO}$  incrementan la retención y el  $\text{K}_2\text{O}$  no presenta cambios significativos en la retención de flúor, mientras que Callow<sup>[4]</sup> concluye que no detecta un efecto de la composición ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) sobre la retención de fluoruros y para Das<sup>[37]</sup> el efecto de la composición sobre todo del  $\text{ZnO}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es relevante sobre la retención. Callow<sup>[33]</sup> estudió el efecto de la cantidad de fluoruros agregados a una mezcla Sílice-Calcio-Sodio sobre la retención de fluoruros y propone que la cantidad de fluoruros retenidos por el vidrio fue una función lineal de la cantidad presente en la mezcla cuando esta no excedió un cierto valor, el cual, a las condiciones empleadas de  $1450^\circ\text{C}$  y 4 horas, fue aproximadamente de 7%. Cuando este valor fue excedido, la cantidad de fluoruros perdidos tendió a un valor constante. Esto se puede observar en la figura 1. Posteriormente, Callow y Lawson<sup>[34]</sup> en un estudio de la influencia del contenido de fluoruro añadido y de la temperatura y tiempo de fusión sobre el contenido de fluoruros final en un vidrio base Sílice-Calcio-Sodio mostraron que existe una concentración de equilibrio de fluoruros en el fundido y que fluoruros en exceso de esta cantidad son rápidamente perdidos bajo condiciones de fusión de  $1350\text{-}1450^\circ\text{C}$  y 4-24 h. Además concluyen que la temperatura afecta el contenido de fluoruros, mientras que hay una

interacción entre el tiempo de fusión y el contenido de fluoruro agregado a la fórmula.



Por otro lado, en cuanto a la opacidad se refiere, el mismo Callow<sup>[4]</sup> estudió la influencia del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  sobre la opacidad en vidrios Sílice-Calcio-Sodio opacificados con Flúor, reportando un incremento de 25% en la opacidad cuando se sustituye arriba de 6% de  $\text{ZnO}$  por  $\text{CaO}$ . Así mismo se publica que la sustitución de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por  $\text{SiO}_2$  produce efectos pequeños y fueron inapreciables en presencia de 6% de  $\text{ZnO}$ , lo mismo ocurrió cuando se sustituyó  $\text{K}_2\text{O}$  por  $\text{Na}_2\text{O}$  y no se detecta un efecto de la composición sobre el contenido de fluoruros. A niveles de 3% de  $\text{ZnO}$  o en ausencia de este, el comportamiento del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{K}_2\text{O}$  sobre la opacidad mantiene otro patrón, donde el efecto de estos componentes es más significativo sobre la opacidad. Por ejemplo, con 3% de  $\text{ZnO}$ , la adición de 2.5% de  $\text{K}_2\text{O}$  mejora la opacidad, pero con 5% de  $\text{K}_2\text{O}$  no produce mejoría; con 2.5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no hay ningún efecto, pero con 5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  disminuye la opacidad. Sin  $\text{ZnO}$ , el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  incrementa la opacidad en presencia de  $\text{K}_2\text{O}$  pero no en su ausencia, y el  $\text{K}_2\text{O}$  no tiene efecto. Es importante remarcar que los estudios anteriores fueron realizados a partir de un vidrio base de Sílice-Calcio-Sodio.

El presente estudio parte de la hipótesis de que la cantidad de fluoruros que se pierde por volatilización en un vidrio ópalo de flúor base durante su fusión, depende de la composición química del vidrio y de las condiciones de fusión del mismo tales como temperatura y tiempo. En resumen, el trabajo experimental desarrollado para la elaboración de la presente tesis, tuvo como objetivos los siguientes puntos:

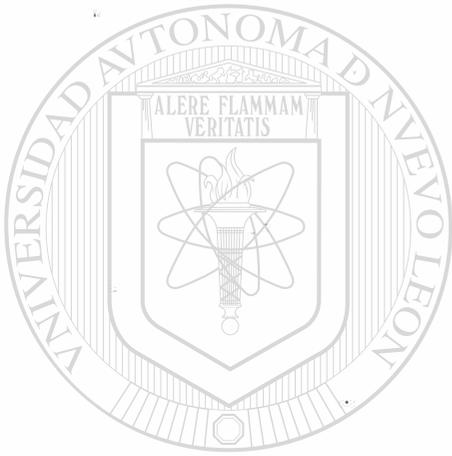
1. Determinar si el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  en una fórmula base de vidrio ópalo de flúor tienen influencia sobre la retención de fluoruros y la opacidad en los rangos estudiados, además, de ser así, conocer en que valores de concentración de estos óxidos se logra disminuir la pérdida de fluoruros.
2. Determinar si las condiciones de temperatura y tiempo de fusión de este vidrio ópalo de flúor, tienen efecto sobre la retención de fluoruros y opacidad dentro de un rango establecido de experimentación antes mencionado.

---

## RESUMEN DEL CAPÍTULO

En este capítulo se presentaron aspectos generales de los procesos de pérdida de la transparencia del vidrio y como se provoca su opacificación, así como, de que factores depende el grado de opacificación de un vidrio, se menciona una clasificación de los vidrios opales en función de la velocidad del desarrollo de la opacificación, además de mencionar los agentes opacificantes usados y el fenómeno de formación de los cristales de fluoruro. Por otro lado, se hace mención de las pérdidas por volatilización del flúor durante la fusión del vidrio y lo que los autores estiman de estas pérdidas, además de los factores

asociados con este fenómeno. Se menciona también lo concluido por otros autores en cuanto al efecto de la composición del vidrio, la temperatura y tiempo de fusión. Se establecen las variables y sus rangos a estudiar, así como, las razones de este estudio, el objetivo que se pretende alcanzar y las hipótesis planteadas en este trabajo. En el siguiente capítulo se verán algunos puntos básicos teóricos para introducir al lector en el tema estudiado.



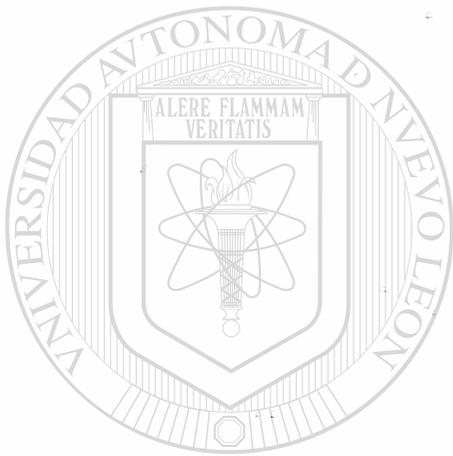
# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

***CAPÍTULO***

***2***

***FUNDAMENTOS***

# 2

## FUNDAMENTOS

---

### 2.1 IMPORTANCIA INDUSTRIAL Y ECONÓMICA DEL VIDRIO

La importancia del vidrio ha crecido a través de los años, cada vez son más los tipos de vidrio que existen en el mercado y sus aplicaciones son cada vez más diversas. Muchos y valiosos son los servicios que este material presta en sus múltiples aplicaciones. Hoy en día, el vidrio en todas sus manifestaciones se halla ligado cada vez más a la tecnología.

Cualquiera que sea el ramo de productos de vidrio, la competencia es y será cada día más fuerte. Tal es el caso del ramo de la cristalería, que ha llevado a los productores de vidrio de este tipo de artículos a crear e innovar productos que sean atractivos al consumidor en calidad y precio y buscar una buena posición en el mercado. Continuando con el ramo de la cristalería y especialmente en el segmento de vajillas, existen productos de cerámica y vidrio que cubren las necesidades de todos los niveles socioeconómicos. Los productores de vidrio para vajillas están creando productos de similares características a la cerámica para poder competir con ella. Según un estudio de mercado realizado en Vitrocrisa, las marcas Corelle, Arcopal y Santa Anita están dirigidas al nivel socioeconómico alto y la tendencia en Vitrocrisa es competir también en ese mercado.

En 1998 la participación en valor del mercado nacional de vajillas fue de \$719 millones de pesos, de los cuales el 36% del valor corresponde a Santa Anita y el 23% a Vitrocrisa, entre los más importantes, según un estudio de mercado realizado en Vitrocrisa<sup>[29]</sup>.

El vidrio opacificado con flúor uno de cuyos usos principales es para la fabricación de vajillas, viene a ser una oportunidad importante para buscar posicionamiento y competencia con los grandes productores de vajilla, tanto de vidrio como de cerámica, por lo cual el interés de Vitrocrisa por este vidrio es un hecho.

## 2.2 DEFINICIÓN DE VIDRIO

El estado vítreo es un estado intermedio entre el estado líquido y el estado sólido. El comportamiento de los vidrios y las peculiaridades de su estado físico, si bien les proporciona cierta analogía con los sólidos cristalinos, les asemeja mucho más a los líquidos, debido, entre otras cosas, a su grado de ordenación estructural (o de desorden) que presentan y que se asemejan más a este estado, es por eso que no permite enunciar con rigor una definición basada en conceptos físicos y estructurales. Por otra parte, la complejidad de la mayoría de los vidrios y la diferente naturaleza química de los mismos impiden definirlos atendiendo a su composición. En el aspecto tecnológico sus campos de aplicación son tan diversos que tampoco es fácil llegar a una definición. Por lo anterior, todas las definiciones propuestas hasta ahora resultan más o menos incompletas<sup>[1]</sup>.

### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Así por ejemplo, si solo se consideran sus principales propiedades técnicas, el vidrio puede definirse como un producto inorgánico amorfo, constituido predominantemente por sílice, duro, frágil y transparente, de elevada resistencia química y deformable a altas temperaturas.

Por otro lado, si consideramos solo la naturaleza química del vidrio podría definirse como una sustancia inorgánica fundida en una condición análoga a la de su estado líquido y continua con éste, que, como consecuencia de un cambio reversible en su viscosidad durante el enfriamiento, ha alcanzado un

grado de viscosidad tan elevado como para poder considerarse rígida a efectos prácticos y que no ha experimentado cristalización alguna durante este enfriamiento. Definición que resulta incompleta, debido a que existen vidrios de naturaleza orgánica y vidrios que no necesariamente se obtienen por fusión, además de que en algunos vidrios la cristalización es provocada<sup>[1]</sup>.

Bajo la denominación de vidrio se designan todos los sólidos amorfos obtenidos por enfriamiento de una masa fundida, cualquiera que sea su composición química y la zona de temperatura en la que tiene lugar la solidificación. Debido al aumento de viscosidad durante el enfriamiento, los vidrios adquieren algunas propiedades de los sólidos. La transición del estado líquido al estado vítreo ha de ser reversible.

La condición de obtención por fusión no puede constituir actualmente un carácter limitativo de la naturaleza del vidrio, ya que se pueden obtener vidrios inorgánicos mediante reacciones de hidrólisis y policondensación de alcóxidos y compuestos metal orgánicos. Estas ideas sirvieron después como base para el desarrollo de preparación de vidrios especiales por el método conocido como Sol-Gel.

En resumen, los vidrios son termodinámicamente inestables, estructuralmente desordenados, químicamente complejos y heterogéneos y tecnológicamente diversos.

### 2.3 CLASIFICACIÓN DE LOS VIDRIOS

Muchos y diferentes son los tipos de vidrio que existen actualmente, para clasificarlos se puede adoptar de acuerdo a su naturaleza o composición química, una clasificación general se muestra en la tabla I.

**Tabla I. Clasificación general de vidrios de acuerdo a su composición<sup>[1]</sup>.**

Inorgánicos	Elementos	<i>No metálicos (S, Se)</i> <i>Metálicos (Au-Si, Pt-Pd, Cu-Au)</i>
	Óxidos	SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO
	Calcogenuros	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , GeSe <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
	Halogenuros	BeF <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub> , AgI, ZnF <sub>4</sub>
	Oxisales	HKSO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O, Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Oxinitruros	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , AlN-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
Orgánicos mixtos	Algunas siliconas	
Orgánicos	Glicoles, azúcares, polímeros (polietileno, poliestireno, poliamidas, etc.	

Sin duda, el grupo más importante de compuestos que dan lugar a vidrios forman parte del grupo de los óxidos, ya que dentro de él están comprendidos los principales formadores de vidrio de interés técnico e industrial. Aunque son varios los óxidos que pueden congelarse en estado vítreo, solo unos pocos tienen verdadera importancia práctica. Estos son principalmente el SiO<sub>2</sub> y el B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Todos ellos poseen la aptitud de formar vidrio no sólo aisladamente, sino mezclados con otros óxidos metálicos, como los alcalinos, alcalinotérreos y la alúmina, que por sí mismos no son susceptibles de ser congelados en estado vítreo, pero que pueden reaccionar con aquéllos formando una fase vítrea continua<sup>[1][11]</sup>.

Los vidrios comerciales más importantes de acuerdo a su composición y a la cantidad en que participan sus óxidos pueden agruparse en diferentes tipos

de vidrio. La tabla II muestra algunos de estos y sus componentes más importantes en cuanto a su presencia y cantidad de participación.

**Tabla II. Tipos de vidrio, componentes principales y productos fabricados.**

TIPOS DE VIDRIO	COMPONENTES PRINCIPALES	PRODUCTOS
Vidrios calizos	$\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$	Vidrio plano Envases Ornato, mesa y cocina
Vidrios borosilicatos	$\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$	Fibras de vidrio y ópticas Farmacéutico Termómetros Mesa y cocina Material de laboratorio Vidrios ópticos
Vidrios de plomo	$\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{PbO}$	Cristal

Unas de las tantas características de todos los tipos de vidrio es que este puede ser sin color o coloreado, y transparente a opaco. Los vidrios pasan de transparentes a opacos cuando se generan en su seno inclusiones heterogéneas, cuando se producen alteraciones químicas o mecánicas en su superficie o cuando se imprimen relieves o rugosidades en la misma. En el primer caso se obtienen vidrios opales, y en los otros dos, vidrios mates y vidrios impresos respectivamente<sup>[1]</sup>.

## 2.4 VIDRIOS OPALES

Los términos opal, opacificado, opalino u opalescente son usados en esto con la intención de referirse a la facultad de ciertos vidrios de dispersar una considerable cantidad de luz que pasa a través de ellos para dar una visibilidad esencialmente nula<sup>[16][24]</sup>.

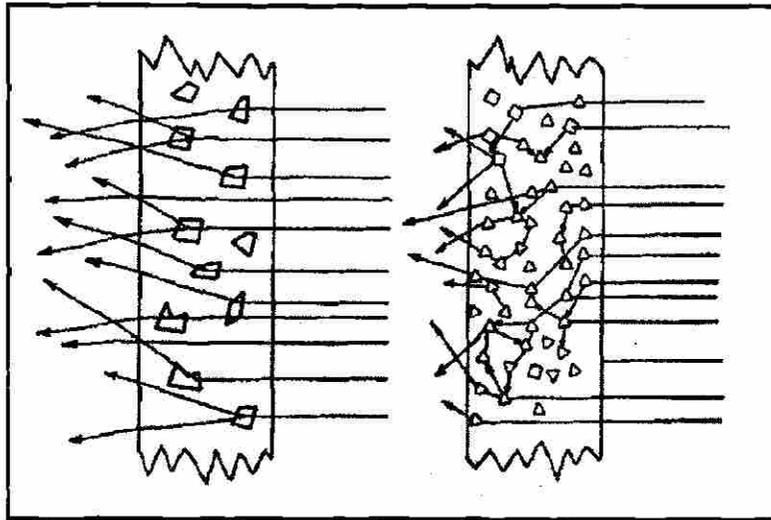
Desde el siglo XVII se conoce que la introducción de ciertas sustancias, principalmente Criolita, tiende a producir vidrios los cuales difunden o dispersan una considerable cantidad de luz que incide sobre ellos<sup>[9]</sup>.

La principal característica distintiva de los vidrios opales sobre otros vidrios es su capacidad de dispersar la radiación luminosa, de manera que produzca la mayor difusión de la luz con las menores pérdidas posibles, esta capacidad de difusión se denomina translucencia.

La opacificación de un vidrio se obtiene provocando en su masa la formación de una fase microheterogénea uniformemente dispersa, constituida por minúsculas partículas las cuales mediante el fenómeno de separación de fases se separan del resto de la matriz vítrea<sup>[1]</sup>, esta fase separada pueden ser cristalina o amorfa<sup>[5][26]</sup> y ambas fases pueden ser líquido-líquido o líquido-cristal<sup>[13]</sup>, estos últimos son más comunes comercialmente. Estas partículas tienen un índice de refracción diferente al resto del vidrio y actúan como centros dispersantes de los rayos luminosos desviándolos de su dirección incidente por reflexión, refracción y difracción. Algunos autores reportan entre un 3 y un 10% en volumen de fase cristalina en estos vidrios <sup>[13]</sup>.

La opacidad de un vidrio es causada, como ya se mencionó por la dispersión de la luz y es controlada por tres factores<sup>[8][12][13][20]</sup>:

1. La diferencia en el índice de refracción entre las dos fases en el vidrio.
2. El grado de separación de fases.
3. El número y tamaño de la fase dispersa.



**Figura 2. Dispersión de la luz en el vidrio opal.**

La figura 2 ilustra el efecto de estos factores. Incrementando el tamaño y/o el número de cristales o gotículas de la fase separada incrementa la dispersión interna de la luz, y así, la opacidad.

La opacidad de un vidrio se produce cuando el diámetro de las partículas dispersas es mayor o del mismo orden que la longitud de onda de la luz incidente<sup>[1][17]</sup>. Al chocar los rayos luminosos contra las partículas sufren una serie de reflexiones parciales y de refracciones sucesivas, dispersándose en múltiples y distintas direcciones, dando como resultado un aspecto lechoso al vidrio.

De acuerdo a la naturaleza de la fase opacificante los vidrios opales pueden clasificarse en tres grupos principales<sup>[1]</sup>:

1. Vidrios opacificados por una dispersión de partículas microcristalinas de diversa génesis.
2. Vidrios opacificados por una emulsión de gotículas segregadas por inmiscibilidad líquida.

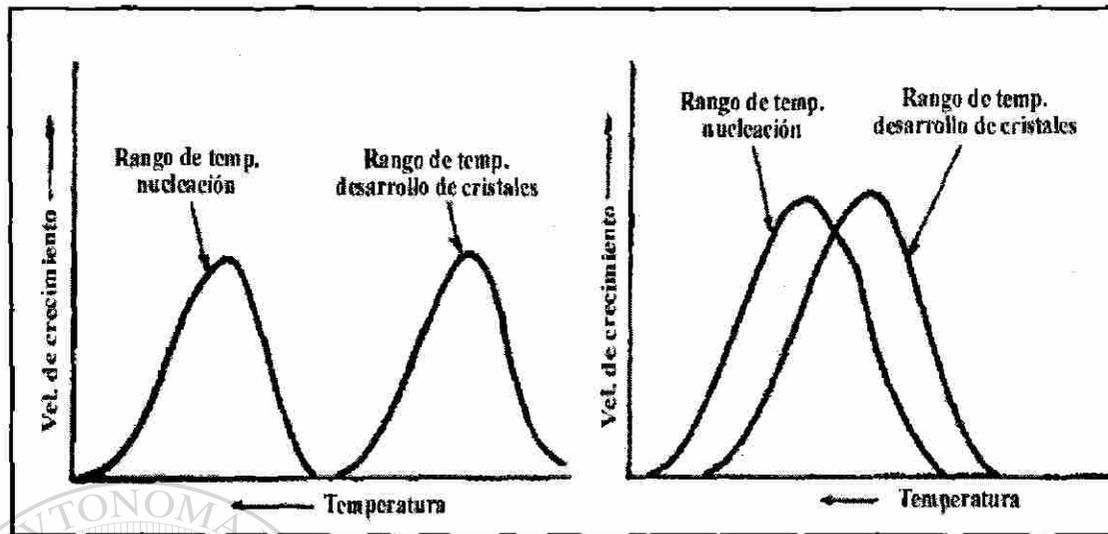
3. Vidrios opacificados por burbujas microscópicas formadas por oclusión de gases desprendidos en el vidrio fundido.

Los vidrios opacificados mediante la dispersión de partículas son los que tienen interés para nosotros.

Los vidrios opales pueden también ser clasificados como vidrios opales espontáneos y vidrios opales por recristalización<sup>[5][6][26]</sup>. Los primeros comprenden composiciones que desarrollan su opacidad desde el enfriamiento inicial hasta la formación de artículo final, y no incrementan substancialmente esta propiedad al someterlos a un tratamiento térmico posterior<sup>[5][6][17][19][23][25][26]</sup>. En estos vidrios, los fenómenos de nucleación y crecimiento de cristales ocurren simultáneamente. Gráficamente las curvas se traslapan<sup>[13]</sup>.

Los vidrios opales por recristalización comprenden composiciones las cuales no presentan opacidad o si acaso pequeña translucencia cuando son enfriados desde su estado fundido al artículo final; la opacidad se obtiene con un tratamiento térmico<sup>[6][23]</sup> posterior. Generalmente, los vidrios opales cuya fase cristalina es  $\text{CaF}_2$  son espontáneos, mientras los de  $\text{NaF}$  como fase cristalina son por recristalización<sup>[13]</sup>. La figura 3 ilustra las curvas de nucleación y crecimiento de cristales de ambos tipos de vidrio.

El campo de aplicación más importante de este vidrio es dentro de los vidrios para iluminación, en envases de uso muy específico, en vajillas y servicio de mesa y para fines decorativos.



**Figura 3. Curvas de nucleación y crecimiento de cristales de vidrios opales espontáneos y recristalizados.**

## 2.5 VIDRIOS OPACIFICADOS POR FLUORUROS

Existen varios agentes opacificantes, en el pasado compuestos de titanio y estaño fueron utilizados<sup>[22]</sup>, los más comúnmente usados para opacificar son los fluoruros, sulfatos, cloruros y fosfatos<sup>[5][16][20][22]</sup>. Desde que se empezaron a emplear como opacificantes a finales del siglo pasado, los compuestos de flúor han pasado a ocupar el lugar principal en la producción de vidrios opales. Su acción opacificante se debe a la formación de microcristales de fluoruros alcalinos y alcalinotérreos<sup>[7]</sup> a partir del vidrio fundido. No ha sido detectada la presencia de otros fluoruros, como los de aluminio y plomo<sup>[1]</sup>, la explicación de esto es que éstos cationes, que actúan como formadores de red en el vidrio, están mucho más rígidamente unidos y no tienen la movilidad necesaria para segregarse y entrar a formar parte de la fase cristalina.

La formación de cristales de fluoruro es una manifestación secundaria que tiene su origen en un proceso primario de separación de fases. Cuando se agrega fluoruro a un vidrio, los iones fluoruro por su similitud de tamaño con los iones oxígeno, entran a la red ocupando los mismos lugares que éstos, por cada ion fluoruro que se incorpora, se destruye un puente de oxígeno y se crea una discontinuidad estructural, en cuyas inmediaciones se coloca un ion alcalino. La apertura de estos enlaces crea una relajación estructural y una disminución de la tensión superficial. De esta manera, a medida que aumenta la concentración de fluoruros se van definiendo dos zonas de distinta composición, una más rica en sílice y otra más rica en álcali e iones fluoruro, que llegan a separarse formando dos fases líquidas inmiscibles, una de las cuales evoluciona hasta la forma cristalina<sup>[1]</sup>.

Si bien el principal factor determinante en la opacificación es la proporción de fluoruros, el catión que le acompaña ejerce una acción indirecta sobre los procesos de separación de fases y cristalización; estos fenómenos resultan más favorecidos cuanto mayor sea la intensidad de campo del catión presente<sup>[1]</sup>.

Generalmente las fases cristalinas formadas son entre otras<sup>[7]</sup> NaF y CaF<sub>2</sub><sup>[8][10]</sup>, como se demostró con una difracción de rayos X del vidrio producido en Vitrocrisa<sup>[2]</sup>.

Algunos vidrios opales fluorados comerciales y su composición son mostrados en la tabla III.

Tabla III. Composición de algunos vidrios opales comerciales.

%p	GEMCO*	DripCut <sup>†</sup>	Durand Table <sup>†</sup>	Durand Arcopal <sup>‡</sup>	Code 6720 <sup>&amp;</sup>	Wheaton <sup>#</sup>	Bormioli <sup>^</sup>
SiO <sub>2</sub>	68	67.4	71.5	75.25	58.9	66.52	69.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.3	7.8	5.6	3.2	10.54	6.28	6.85
Na <sub>2</sub> O	13.9	11.8	13	6.55	8.4	13.03	14.1
CaO	5.8	6.2		0.7	5.8	1.4	5.63
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.6		13.45	1.35		
F	5.2	5.2	3.7	0.8	4.2	7.25	4.31
BaO			6.3				
ZnO					8.65	0.55	

\*General Machine Co. of N. J., Middlesex, N. J.

†Jeanette Glass Co., Wheeling, WV.

‡Durand Equipment and Mfg. Co., Durand, MI.

§Durand Equipment & Mfg. Co.

&Corning Glass Work, Corning, NY.

#Wheaton Glass Co., Millville, NJ.

^Bormioli.

En la producción de vidrio son muchos los problemas que se enfrentan, en particular, en el caso de elaboración del vidrio opacificado con flúor, uno de los principales problemas es la volatilización de flúor, este fenómeno es muy importante no sólo por su influencia en la opacidad del producto final, sino por los efectos económicos que su pérdida puede ocasionar, por sus graves repercusiones como enérgico agente agresivo del refractario y como peligroso contaminante atmosférico.

## 2.6 VOLATILIZACIÓN DE FLÚOR

La volatilización es la evaporación de los componentes del vidrio de la superficie del fundido. Los factores que determinan la velocidad de evaporación de los componentes volátiles en un horno de vidrio según Beerkens y Van Limpt<sup>[15]</sup> son:

- a) La temperatura de la superficie del fundido de vidrio.
- b) La velocidad local de los gases.
- c) La presión de vapor de agua.
- d) La composición del vidrio fundido.

Donde el orden dado de cada uno de ellos no tiene que ver con su importancia en la evaporación.

A altas temperaturas, la volatilización de la superficie del vidrio fundido y de la capa de espuma causa una disminución de los componentes del vidrio en el fundido. Diferentes tipos de fenómenos de volatilización en el vidrio fundido pueden distinguirse.<sup>[15]</sup>

- I. Volatilización directa de los componentes del vidrio fundido, sin reacción de estos componentes con los gases de la cámara de combustión.
- II. Volatilización en la superficie del vidrio fundido de los productos de la reacción entre los componentes del vidrio y los gases generados de la combustión.
- III. Volatilización de componentes en las burbujas formadas durante el proceso de afinación.

En la fusión de vidrio ópalo de flúor, los principales componentes del vidrio fundido que son perdidos por volatilización como fluoruros son  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ <sup>(14)</sup>, que tienen una alta presión de vapor a las temperaturas de fusión<sup>[3]</sup>, la volatilización de  $\text{CaF}_2$  es insignificante por su baja presión de vapor. Algunos datos de presión de vapor se pueden observar en la tabla IV. También ocurre volatilización de productos de reacción entre los fluoruros y los gases generados de la combustión, tal es el caso de la

reacción de los fluoruros con el vapor de agua produciéndose HF mediante la siguiente reacción<sup>[15]</sup>.



El NaF y SiF<sub>4</sub> volatilizan a 1200 y 1300°C, pero la proporción de NaF incrementa a altas temperaturas. Las pérdidas de CaF<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub> y AlF<sub>3</sub> a estas temperaturas son insignificantes<sup>[3]</sup>.

**Tabla IV. Presiones de vapor de algunos compuestos fluorados a 1425°C <sup>[32]</sup>**

Compuesto volátil	P. de vapor (mm)
SiF <sub>4</sub>	4.0E+07
AlF <sub>3</sub>	8100
NaF	98
CaF <sub>2</sub>	0.1

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 2.7 PROPIEDADES ÓPTICAS

#### 2.7.1 REFLEXIÓN

Cuando un haz de radiación de intensidad  $I_0$  incide sobre un medio transparente o semitransparente, como es el vidrio, parte de esa luz experimenta una reflexión, sufre una absorción y finalmente una cantidad de luz es transmitida.

La relación entre la intensidad del haz reflejado  $I_r$  y la del haz incidente  $I_o$  se denomina reflectancia y viene dada por la expresión 2.1<sup>[1]</sup>:

$$R = \frac{I_r}{I_o} \quad [2.1]$$

Este coeficiente de reflexión  $R$  es una característica propia del medio reflectante y depende de su índice de refracción. Cuando la incidencia tiene lugar perpendicularmente a la superficie y uno de los medios es aire, se cumple, la relación de Fresnel:

$$R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad [2.2]$$

## 2.7.2 CURVAS ESPECTROFOTOMÉTRICAS

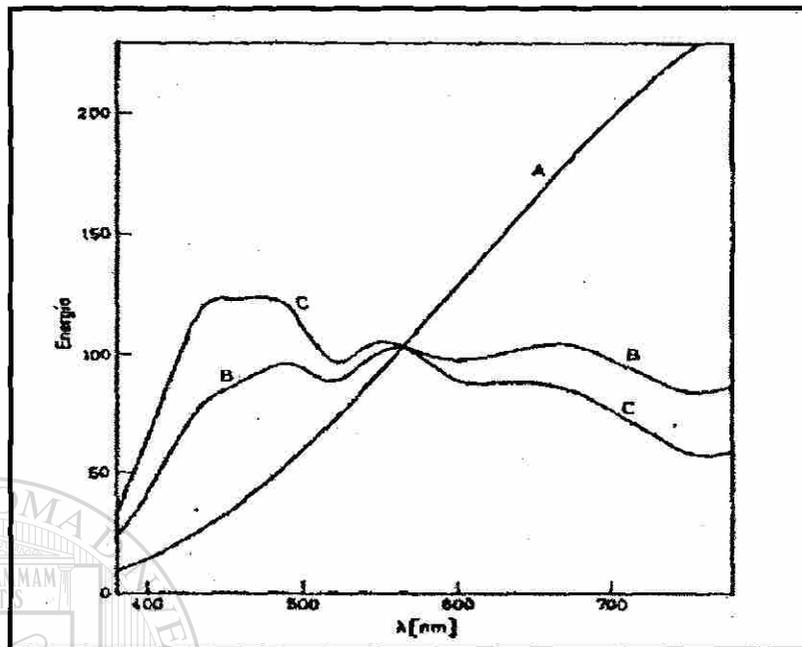
Una curva espectral o espectrofotométrica es el resultado de la interacción de la luz con una muestra u objeto<sup>(27)</sup>. Esta curva nos proporciona la cantidad de luz que se refleja o transmite a cada longitud de onda del espectro visible aproximadamente de 400 a 700 nm, región a la que es sensible el ojo humano. La curva para muestras transparentes es denominada curva de transmitancia, y para muestras opacas, curva de reflectancia. Estas curvas son obtenidas, en la mayoría de los casos, mediante el uso de un espectrofotómetro.

En esencia, un espectrofotómetro consta de una fuente luminosa, un sistema monocromador y un sistema de detección y registro. La luz emitida por la fuente se hace incidir con la ayuda de una lente sobre el monocromador, consistente en un prisma o en una red de difracción, que permite seleccionar de forma continua todas las radiaciones del intervalo espectral que se desea explorar. El haz monocromático seleccionado pasa a través de la muestra y la intensidad luminosa resultante se compara con la intensidad de un haz de referencia, de la misma longitud de onda. La luz que atraviesa la muestra o la que refleja, cuando se estudia su reflectancia, es recogida por un fototubo que transforma en una señal eléctrica el porcentaje de la intensidad de luz transmitida o reflejada a cada longitud de onda. Los datos obtenidos pueden representarse gráficamente o almacenarse en una computadora para su tratamiento posterior.

### 2.7.3 VALORES TRIESTÍMULOS

Una curva espectrofotométrica no es suficiente para describir completamente el color, para esto se necesitan otros elementos además de la muestra, estos elementos son: La fuente de luz y el observador.

**La fuente de luz:** El color que nosotros percibimos depende de las características de la fuente de luz bajo la cual la muestra es vista. La luz de cualquier fuente puede ser descrita en términos de la cantidad de energía relativa ( $P$ ) emitida a cada longitud de onda, cada iluminante posee su propia curva espectral. La representación de estas curvas espectrales para algunos iluminantes se observan en la figura 4.



**Figura 4.** Distribución de la energía espectral relativa de los iluminantes patrón A, B y C.

La Comisión Internacional de Iluminación CIE definió algunos estándares de iluminación, los más usados se muestran en la tabla V.

**Tabla V.** Algunos estándares de iluminación definidos por la CIE.

ILUMINANTE	DESCRIPCIÓN	TEMPERATURA DEL COLOR
A	Luz incandescente. Esta fuente simula una lámpara de filamento de tungsteno.	2856 °K
C	Iluminación que simula luz solar diurna o media.	6770 °K
D65	Iluminante que representa la mejor distribución de energía espectral típica de la luz del día.	6500 °K
F2	Luz blanca fluorescente.	4250 °K

Para describir numéricamente al observador, la Comisión Internacional de Iluminación CIE diseñó un experimento que partió del principio de que la combinación en diferentes proporciones de los tres colores primarios nos dan toda la gama de colores que conocemos. La CIE definió un método en el que un punto de luz de una fuente de prueba ilumina una pantalla, y junto a este hay otro punto, formado de una combinación de luces verde, rojo y azul. Ajustando la intensidad de éstos, el observador, bajo un ángulo de visión dado debe de hacer una combinación de color en la pantalla para igualar el color que se emite de la lámpara de prueba. Por lo tanto, el color que produce la lámpara de prueba sobre la pantalla, puede ser descrito en términos de las cantidades de luz de los tres colores primarios, es decir, se describe en términos de la cantidad de luz roja, verde y azul que se requieren para igualar el color de la muestra de prueba. Este experimento fue ampliado y hecho más preciso separando la luz blanca en su espectro visible a cada longitud de onda y separando tres longitudes de onda sencillas de luz. Con esto se podía calcular la cantidad promedio de los tres colores primarios necesarios para igualar el color a cada longitud de onda. Finalmente se obtuvo una curva para cada color primario de los valores específicos de las luces primarias contra longitud de onda, bajo un ángulo estándar, la cual se representa en la figura 5. Los valores fueron denominados " $\bar{x}$ " para el color rojo, " $\bar{y}$ " para el color verde y " $\bar{z}$ " para el color azul.

**El Observador.** Al igual que se ha estandarizado las fuentes de luz, también se han establecido observadores estándares los cuales son clasificados de acuerdo al ángulo de visión.

Observador 2° Ángulo correspondiente a la región central de la retina (área foveal). Este observador es equivalente a ver una moneda de 17 mm de diámetro a una distancia de 18 pulgadas.

Observador 10° Con este ángulo de visión, el tamaño de la muestra es equivalente a 3 pulgadas de diámetro, vista de una distancia de 18 pulgadas.

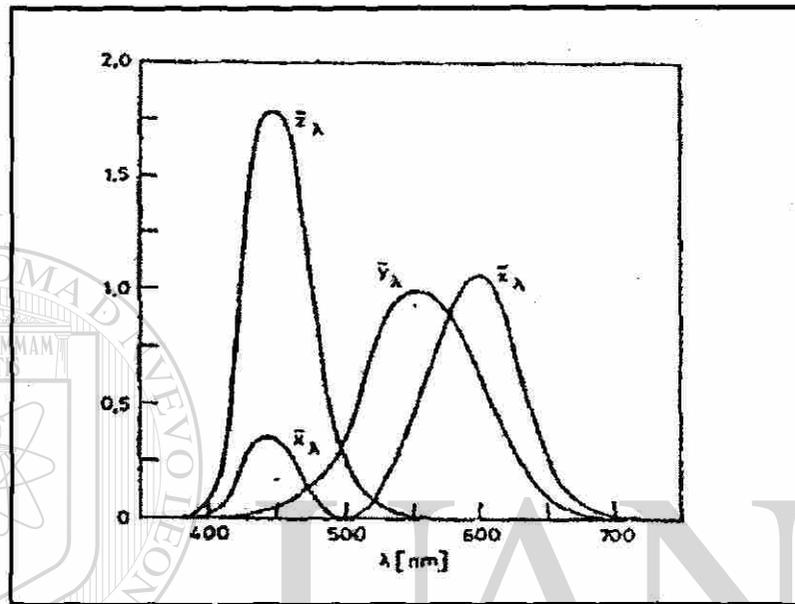


Figura 5. Curva para cada color primario de los valores específicos de las luces primarias contra longitud de onda, bajo un ángulo estándar.

### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**Valores Triestímulos.** Los valores triestímulos son obtenidos multiplicando la reflectancia ( $R$ ) de la muestra, la energía relativa del iluminante ( $P$ ) y los valores específicos de las luces primarias ( $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$ ) a cada longitud de onda. Los productos en cada columna ( $RP_x$ ,  $RP_y$ ,  $RP_z$ ) son sumados para todas las longitudes de onda y nos proporcionan los valores triestímulos  $X$ ,  $Y$ , y  $Z$  calculado para un iluminante y observador estándar en particular.

### 2.7.4 ÍNDICE DE OPACIDAD

Haciendo una medición colorimétrica de una muestra opaca bajo un fondo blanco y un fondo negro, se puede establecer un valor relativo, que es directamente proporcional al grado de opacidad de la muestra. La relación de contraste u opacidad viene dada por la relación<sup>(31)</sup>:

$$\text{Relación de contraste} = Y_b/Y_w \quad [2.3]$$

Donde:

$Y_b$  = Reflectancia sobre fondo negro.

$Y_w$  = Reflectancia sobre fondo blanco.

A manera de interpretar los resultados, cuando se hace la medición de un cuerpo completamente opaco, los resultados de reflectancia  $Y_b$  y  $Y_w$  son iguales, por lo tanto la relación de contraste tiene un valor de 1, y este valor es equivalente a tener un 100% de opacidad. Todas las mediciones deben ser realizadas bajo las mismas condiciones y bajo el mismo espesor.

### 2.8 RESUMEN DEL CAPÍTULO

En este capítulo se mencionó la importancia del vidrio hoy en día y la participación de Vitrocristal en el mercado de vajillas, y con el propósito de introducir al lector en algunos puntos teóricos sobre el tema, también se trataron de manera general puntos como la definición de vidrio y su clasificación de acuerdo a su composición. Se habló sobre los vidrios opales en general y opacificados por fluoruros, se vieron algunas composiciones de

varios opales fluorados que existen en el mercado. Se mencionó el tema de la volatilización del flúor durante la fusión del vidrio y la reflexión como una propiedades ópticas de ellos, además, puntos como curvas espectrofotométricas, valores triestímulos e índice de opacidad también fueron explicados. En el siguiente capítulo se presenta la parte experimental de la tesis.

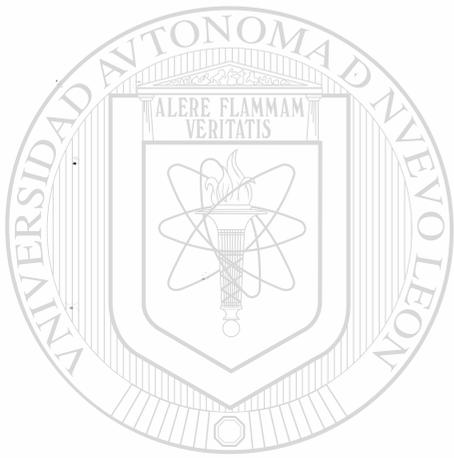


# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

***CAPÍTULO***

***3***

***PROCEDIMIENTO  
EXPERIMENTAL***

# 3

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.1 DISEÑO DEL EXPERIMENTO

#### 3.1.1 FACTORES

La volatilización de fluoruros durante la fusión de los vidrios opales fluorados es de gran importancia para el éxito de la opacidad, por lo cual, la pérdida de flúor debe ser estudiada con el propósito de aumentar su retención y lograr entre otras cosas, la mejor calidad en cuanto a su opacidad.

Estudiar el comportamiento de la volatilización de fluoruros y por ende la opacidad final del producto, experimentando con la composición y con algunas condiciones de fusión, bajo la hipótesis de que estos factores determinan la cantidad perdida de fluoruros durante la fusión de este vidrio, resulta interesante.

En cuanto a la composición del vidrio, los constituyentes que participan en la experimentación son los mismos que componen el vidrio en producción en planta y su porcentajes de participación contienen algunas variaciones propias del objetivo que se persigue en este trabajo. El planteamiento inicial fue estudiar el efecto de los componentes como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ , sustituyendo en la misma proporción a ciertos óxidos de la fórmula base, sobre la retención de flúor en el vidrio. Además de factores como la temperatura y tiempo de fusión como parte de las condiciones de fusión del vidrio.

Una vez definidas las variables de entrada o factores de experimentación, hubo la necesidad de definir los niveles a experimentar, para ello, si se quiere implantar el resultado del presente trabajo en la producción de este vidrio, había que tener cuidado en obtener un vidrio con las propiedades requeridas y acorde al uso del producto final en el mercado. Las mediciones de estas

propiedades no son parte del objetivo de este estudio, por lo cual no fueron cuantificadas. Las variables y sus niveles codificados a experimentar definidas se muestran en la tabla VI.

**Tabla VI. Variables y niveles de experimentación.**

Variable	Nivel	Nivel
$\text{Al}_2\text{O}_3$	bajo(-)	alto(+)
$\text{ZnO}$	bajo(-)	alto(+)
$\text{K}_2\text{O}$	bajo(-)	alto(+)
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	bajo(-)	alto(+)
Tiempo (h)	bajo(-)	alto(+)

### 3.1.2 PRIMERA FASE EXPERIMENTAL

Por encontrarnos en la etapa inicial de una investigación, en la cual estudiar un gran número de variables es aconsejable, determinamos realizar en su primera fase experimental un diseño factorial fraccionado, como una forma de explorar si los factores considerados y sus niveles, realmente tienen efecto sobre las variables de respuesta, ya sea individualmente o por la interacción entre ellos.

El diseño experimental factorial completo es  $2^5$ , consta de 32 experimentos totales, el cual por el objetivo de esta etapa experimental anteriormente expuestos fue fraccionado a  $\frac{1}{4}$ . Los factores y sus niveles de experimentación se introdujeron a un paquete computacional de diseño de experimentos Design-Ease<sup>[38]</sup> dándonos los 8 experimentos ha realizar, los cuales se muestran en la tabla VII. El orden de los experimentos no se realizó de forma aleatoria, debido a que el tiempo y disposición del horno de pruebas no lo

permitían. Estos experimentos se repitieron en cuanto a la forma en que se realizaron y los resultados nos dirán si el fenómeno fue replicado, en base al error experimental obtenido.

**Tabla VII. Experimentos de primera fase experimental.**

Experimento	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	K <sub>2</sub> O	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
1	alto (+)	bajo (-)	alto (+)	bajo (-)	alto (+)
2	bajo (-)	bajo (-)	bajo (-)	alto (+)	alto (+)
3	bajo (-)	alto (+)	bajo (-)	bajo (-)	alto (+)
4	alto (+)	alto (+)	alto (+)	alto (+)	alto (+)
5	bajo (-)	alto (+)	alto (+)	bajo (-)	bajo (-)
6	alto (+)	alto (+)	bajo (-)	alto (+)	bajo (-)
7	alto (+)	bajo (-)	bajo (-)	bajo (-)	bajo (-)
8	bajo (-)	bajo (-)	alto (+)	alto (+)	bajo (-)

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 3.2 COMPOSICIONES DE VIDRIO

La serie de vidrios que se estudiaron se derivaron de una composición base definida y tienen diferentes niveles de: *I*) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *II*) ZnO y *III*) K<sub>2</sub>O, todas las sustituciones se realizaron en dos niveles. Las diferentes composiciones de vidrio resultantes no se muestran por razones de confiabilidad.

Cada una de las composiciones experimentadas se determinó mediante una hoja de cálculo, donde se consideró la composición química de los materiales, la cantidad de vidrio a obtener y por supuesto la composición teórica de los óxidos en el vidrio final que deseamos.

### 3.3 MATERIALES

Las materias primas que se utilizaron en las fusiones, su grado de pureza y su composición química típica son las mismas que se utilizan en la producción de este vidrio a nivel planta, excepto el Carbonato de potasio; el cual se utilizó grado reactivo.

### 3.4 MEZCLAS DE FUSIÓN

Cada una de las mezclas de fusión fueron preparadas de acuerdo a las composiciones calculadas para obtener aproximadamente 250 gramos de vidrio, para lo cual se pesaron las cantidades correspondientes de cada uno de los materiales de acuerdo al cálculo de las composiciones a experimentar. Las pesadas se realizaron en una balanza electrónica de precisión, con una sensibilidad de 0.01 gramo. Esta balanza cuenta con un programa de calibración para asegurar esta medición.

Las mezclas de fusión fueron mezcladas mediante agitación en un recipiente de plástico por un lapso de tiempo de 1 minuto aproximadamente y vaciadas en crisoles de Sílica marca Zedmex, de 11 cm de altura y 7.5 cm de diámetro interno de la boca, a los cuales previamente se les practicó dos cortes en forma de ventana en su parte superior y fueron tapados con un material refractario. Los crisoles fueron colocados en el horno de fusión.

### 3.5 FUSIÓN

Las fusiones se realizaron en un horno de gas/aire que se muestra en la figura 6, el cual tiene las siguientes dimensiones: Exteriores: 1.24 m de ancho, 1.24 m de altura y 1.24 m de profundidad e interiores: 78 cm de ancho, 75 cm altura y 75 cm de profundidad.



Figura 6. Vista completa del horno gas/aire.

La relación aire/gas hacia los quemadores es controlada mediante un sistema de combustión tipo Maxon de premezcla. Este horno cuenta con 4 quemadores de 1 ½ pulgada de diámetro por ambos lados (Ver Apéndice A, figuras A.1 y A.2).

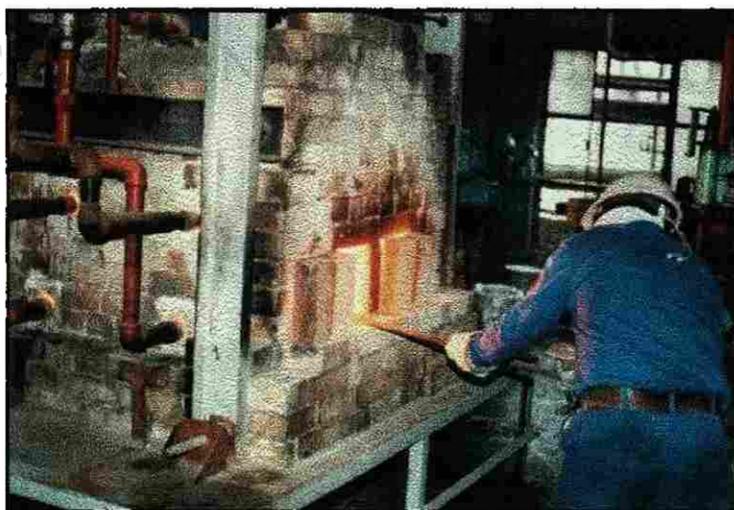
El calentamiento del horno partió de temperatura ambiente y se calentó paulatinamente hasta alcanzar la temperatura deseada. Los crisoles permanecieron a las temperaturas y tiempos estipulados de acuerdo al diseño experimental. La temperatura fue monitoreada frecuentemente mediante un

pirómetro óptico Land Infrared Minolta/Land Cyclops 152 como se muestra en la figura 7.



**Figura 7. Monitoreo de la temperatura del horno.**

Después de transcurrido el tiempo de fusión del experimento, los crisoles fueron retirados con la ayuda de unas pinzas como se muestra en la figura 8, e inmediatamente después el vidrio fundido fue vaciado sobre una placa de acero para su prensado como se observa en la figuras 9.

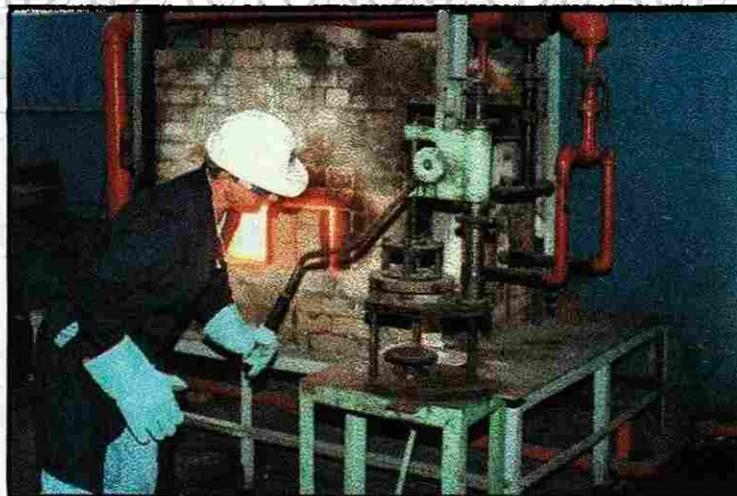


**Figura 8. Extracción de crisol del horno.**

Finalmente mediante una prensa manual con platos de acero (Ver Apéndice A, figura A.3), el vidrio fue prensado como se observa en la figura 10, obteniéndose pastillas de aproximadamente  $\frac{1}{4}$  de pulgada de espesor, figura 11.



**Figuras 9. Vaciado del vidrio sobre placa de acero.**



**Figura 10. Prensado del vidrio.**



**Figura 11. Pastilla de vidrio.**

### **3.6 RECOCIDO DEL VIDRIO**

En un horno eléctrico tipo caja, las pastillas de vidrio obtenidas de la fusión fueron sometidas a un tratamiento térmico de recocido (Ver Apéndice A, figuras A.4 y A.5). El horno fue encendido y colocado a una temperatura de 640°C. El calentamiento del horno eléctrico partió de temperatura ambiente, una vez alcanzada esta temperatura, las pastillas de vidrio permanecieron dentro por espacio de 20 minutos a esta temperatura. Después de este tiempo el horno fue apagado enfriándose lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente.

### **3.7 MEDICIÓN DE PROPIEDADES ÓPTICAS**

Una vez recocidas la pastilla de vidrio, se obtuvo una muestra circular de 1 13/16 de pulgada con la ayuda de un taladro y una broca de diamante. Esta muestra de vidrio fue desbastada por ambas caras con una máquina desbastadora de discos giratorios (Ver Apéndice A, figura A.6). El desbaste fue realizado usando abrasivos tales como, Carburo de Silicio malla 80 y 120

respectivamente y posteriormente con un abrasivo Garnet W-2 malla 500 solo por una de sus caras. El espesor final de la muestra fue de 2.5 cm. y sus caras guardan paralelismo entre si.

La cara desbastada con el grano más fino fue pulida a espejo con una pulidora automática (Ver Apéndice A, figura A.7), usando una mezcla de agua y óxido de cerio como abrillantador. Una vez lista la muestra se procedió a medir el porcentaje de opacidad del vidrio en el laboratorio de Vitrocrisa.

### 3.8 TÉCNICAS

#### 3.8.1 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA (UV-Visible)

Las mediciones de opacidad fueron realizadas mediante un espectrofotómetro Macbeth Modelo Color-Eye 7000, el cual se muestra en la figura 12, usando un paquete computacional de control de calidad Optiview; tanto el espectrofotómetro como el paquete de computo se colocan en el modo de operación por reflectancia.



El método en general, consiste en hacer incidir un haz de luz sobre la muestra sobre un fondo blanco y sobre un fondo negro respectivamente. Se obtiene la curva de reflectancia contra longitud de onda de la muestra bajo ambos fondos, la información es transmitida al paquete computacional y este procesa dicha información calculando los valores triestímulos X, Y y Z bajo los fondos blanco y negro. Donde Y es el valor de reflectancia promedio y nos sirve para calcular la relación de contraste u opacidad bajo ambos fondos. Las condiciones de medición se muestran en la tabla VIII.

**Tabla VIII. Condiciones de medición del valor de reflectancia Y.**

Iluminante	C
Observador	2°

La preparación de la muestra y la medición de opacidad se realizó mediante el procedimiento interno IT-10297 "Determinación de la opacidad en vidrio ópalo"<sup>(28)</sup>.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 3.8.2 MEDICIÓN DEL %FLUORUROS EN VIDRIO

El vidrio obtenido de las fusiones fue analizado con la finalidad de determinar la cantidad de fluoruros presente, y obtener así la cantidad de fluoruros retenidos durante la fusión mediante la diferencia con respecto a lo inicialmente colocado en la formulación. El análisis se realizó en Corning Engineering Laboratory Services y la técnica empleada fue una separación de los fluoruros por pirohidrólisis y su posterior cuantificación mediante un electrodo de ion selectivo.

Se construye una curva de calibración semilogarítmica midiendo el potencial eléctrico en milivolts a soluciones de calibración de diferente concentración de fluoruros, se gráfica en la escala logarítmica la concentración de fluoruros y en la escala lineal el potencial. La muestra es medida de manera idéntica que las soluciones de calibración y su concentración de fluoruros es obtenida de la curva de calibración usando una interpolación entre dos puntos.<sup>(30)</sup>

### 3.9 SEGUNDA FASE EXPERIMENTAL

Con base en los resultados obtenidos en la primer fase experimental, se decidió realizar una segunda fase con el objetivo de reducir las perdidas de fluoruros por volatilización bajo ciertas condiciones de fusión dadas. Se probaron diferentes niveles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre una fórmula base, la cual se derivó de los resultados obtenidos en la primera fase, para observar su efecto sobre la retención de fluoruros en el vidrio. Así, se diseñó el plan experimental que se muestra en la Tabla IX.

Tabla IX. Segunda fase experimental.

Experimento	Nivel de $\text{Al}_2\text{O}_3$
1	bajo
2	medio
3	alto

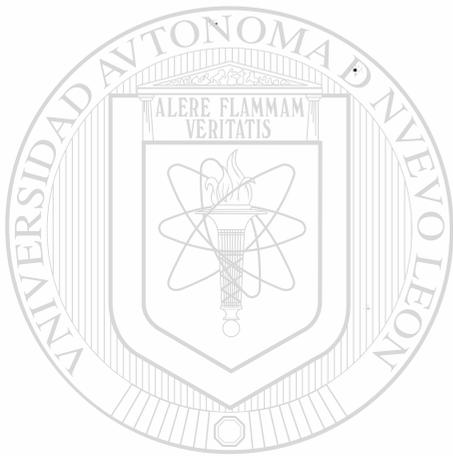
La fórmula base de partida, las formulaciones probadas y las condiciones de fusión no se presentan debido a la confidenciabilidad del estudio.

Los tres experimentos se realizaron en un mismo evento y fueron replicados en una ocasión. Las curvas de calentamiento del horno hasta alcanzar la temperatura experimental fueron similares. El procedimiento del cálculo y preparación de la formulación, mezclado, fusión, extracción, prensado y recocido fueron los mismos que en la primera fase experimental.

Al vidrio obtenido se determinó el contenido de fluoruros, del cual se derivó el porcentaje de retención de fluoruros, además se midió el porcentaje de opacidad, todo lo anterior bajo los mismos procedimientos y en los mismo laboratorios que en la primer fase experimental.

### 3.10 RESUMEN DEL CAPÍTULO

En este capítulo se presentaron la definición y rango de los factores a estudiar sobre la retención de fluoruros y opacidad, las dos fases experimentales realizadas y sus objetivos, además se presentaron las composiciones de vidrio a experimentar, los materiales usados, la realización de las mezclas y fusión de las mismas. También se mencionó el tratamiento térmico de recocido realizado y la preparación de la muestra para la determinación de la opacidad, así como las técnicas empleadas para esta medición y la de fluoruros en vidrio. Finalmente se presentó la segunda fase experimental realizada. Enseguida se realizará la presentación de los resultados obtenidos.



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

***CAPÍTULO***

***4***

***RESULTADOS***

## 4

**RESULTADOS****4.1 PRIMERA FASE EXPERIMENTAL**

La primera fase experimental tuvo como objetivo determinar si los factores composición ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ ), temperatura y tiempo en los rangos experimentados, tienen efecto sobre la retención de fluoruros durante la fusión de un vidrio opal de flúor, en un horno gas/aire de pruebas. Además de conocer si estos factores tienen alguna influencia sobre la opacidad del vidrio. Los resultados de porcentaje de fluoruros analizado en el vidrio que se obtuvieron son los que se muestran en la tabla X.

**4.1.1 FLUORUROS**

Tabla X. %F analizado del primer diseño de experimentos.

Experimento	%F analizado	Replica	%F analizado
1	3.61	10	3.36
2	2.88	12	2.78
3	3.02	16	3.09
4	3.23	8	3.43
5	3.35	14	3.50
6	3.64	7	3.48
9	3.12	13	3.33
11	2.92	15	3.20

El cálculo del porcentaje de retención de fluoruros en cada fusión se determinó mediante la ecuación 4.1, los cuales no son publicados en esta versión. El porcentaje de fluoruros puesto inicialmente en la mezcla es el mismo para todos los casos.

$$\%F_{\text{retenido}} = \frac{\% pF_{\text{analizado}}}{\% pF_{\text{mezcla}}} \times 100 \quad [4.1]$$

Mediante el paquete computacional Design Ease<sup>[38]</sup> se realizó el análisis estadístico de los datos obtenidos del porcentaje de retención de fluoruros, donde se obtuvo la curva de probabilidad normal media de los efectos, figura 13. Esta gráfica nos representa la distribución normal media de los efectos en términos probabilísticos y nos indica que aquellos factores que se encuentre a la derecha de la línea tienen un efecto significativo sobre la variable de respuesta estudiada. En este caso, el único factor distinguible que tiene efecto sobre la retención de fluoruros, en el rango experimentado, es el factor A que corresponde al  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que no puede ser explicado por el azar o la casualidad, sino que algo sucedió con la retención de fluoruros al variar la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

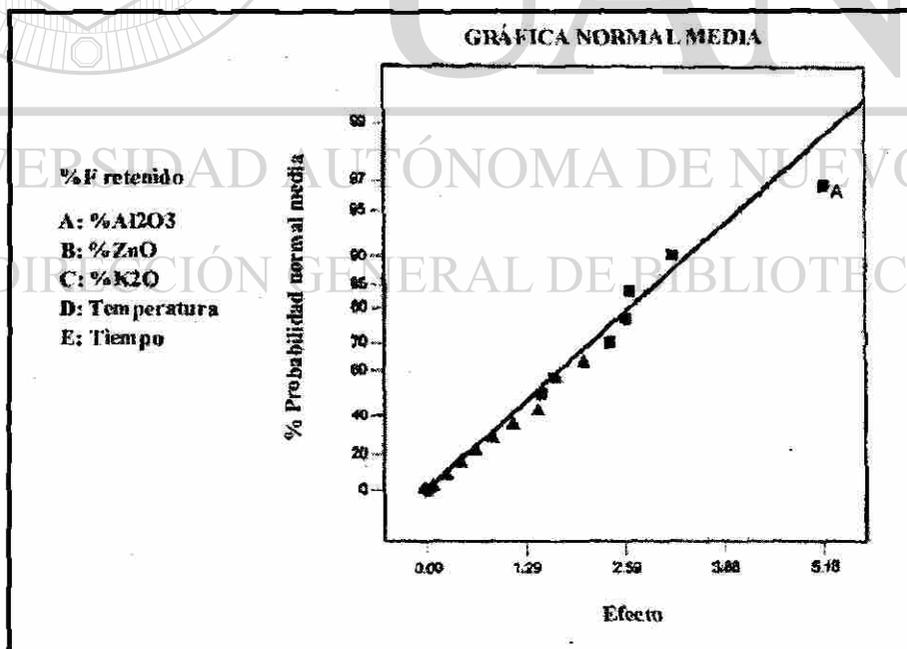


Figura 13. Curva de probabilidad normal media de los efectos sobre el %fluoruros retenido.

Para un diseño factorial, la gráfica de perturbación muestra los cambios de respuesta de cada factor cuando se mueven del punto de referencia seleccionado. La perturbación de cada uno de los factores estudiados sobre el porcentaje de retención de fluoruros se muestra en la figura 14, en la cual se observa que en el caso del factor  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , al pasar del nivel bajo al alto o viceversa, el porcentaje de fluoruros retenido, experimenta una respuesta, mientras que los factores restantes prácticamente no producen efecto sobre la variable de respuesta cuando son cambiados de un nivel a otro.

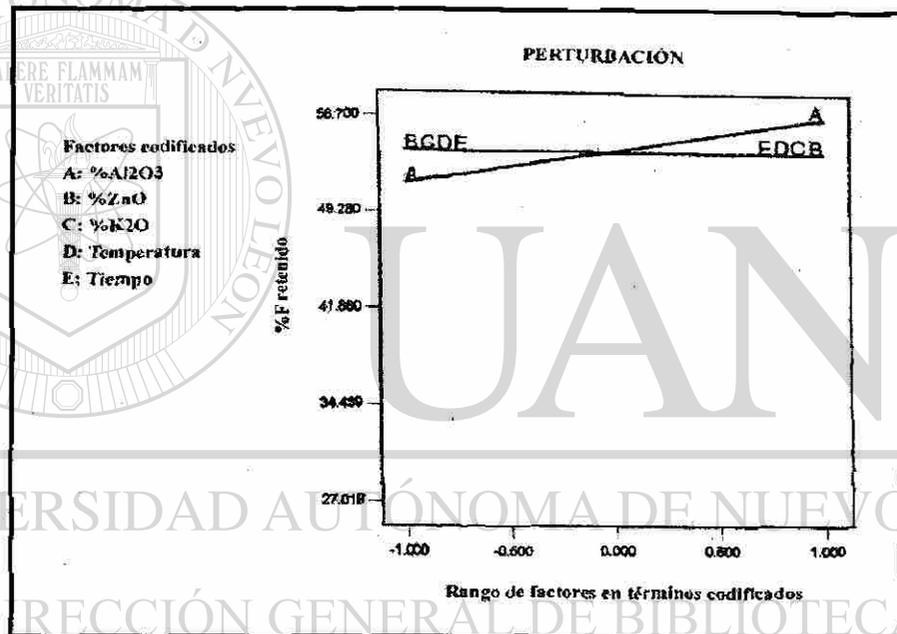


Figura 14. Gráfica de perturbación de los factores estudiados sobre el % fluoruros retenido.

La magnitud del efecto del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre la retención de fluoruros en el rango estudiado se ilustran en la figura 15; los símbolos I representa un intervalo de confianza del 95% de los puntos graficados, si estos símbolos para los niveles alto y bajo no se traslapan, nos indica que el efecto es importante.

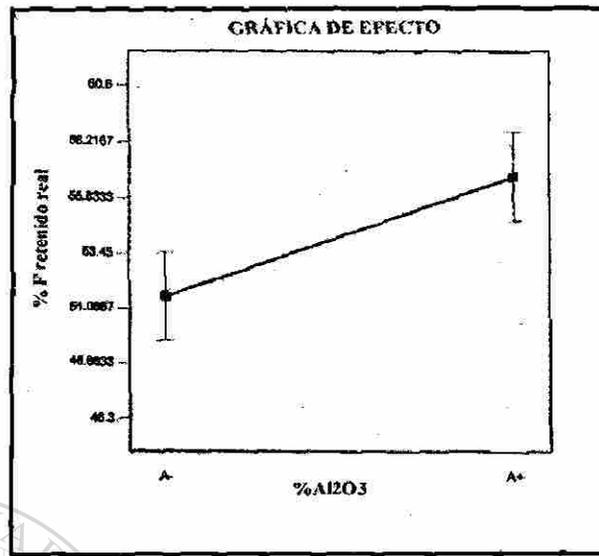


Figura 15. Efecto de  $Al_2O_3$  sobre el %fluoruros retenido.

El análisis de varianza ANOVA del modelo factorial seleccionado arroja la información que se presenta en la tabla XI. La ecuación final de predicción para el porcentaje de fluoruros retenido durante la fusión para el rango estudiado es la siguiente:

$$\% \text{Fretenido} = 48.94 + 2.59 \times \% Al_2O_3 \quad [4.2]$$

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tabla XI. Aproximación, error y falta de ajuste del modelo experimental en cuanto a retención de fluoruros.

Aproximación del modelo experimental	Error del modelo experimental	Falta de ajuste del modelo experimental	Variación debida al azar
37.4%	62.6%	48.9%	13.7%

## 4.1.2 OPACIDAD

Para el cálculo del porcentaje de opacidad de los vidrios obtenidos de las fusiones experimentales, se obtuvieron las curvas de reflectancia bajo fondo blanco y negro, las cuales son utilizadas para el cálculo de los valores triestímulos; en el Apéndice C se encuentran las curvas de reflectancia de cada vidrio obtenido. El cálculo de los valores triestímulo para cada muestra de vidrio son calculados multiplicando la reflectancia de la muestra (R), la energía relativa del iluminante (P) y los valores específicos de las luces primarias (x, y, z) a cada longitud de onda. Los productos en cada columna (RPx, RPy, RPz) son sumados para todas las longitudes de onda y nos proporciona los valores triestímulo (X, Y y Z) calculado para un iluminante y observador estándar en particular. Estos valores son calculados bajo fondo blanco y negro y se presentan en la tabla XII.

**Tabla XII. Valores triestímulos bajo fondo blanco y negro de las muestras de vidrio.**

VALORES TRIESTIMULOS BAJO FONDO BLANCO Y NEGRO								
PRIMER DISEÑO EXPERIMENTAL								
	VF-R1 / BCO	VF-R1 / NEG	VF-R2 / BCO	VF-R2 / NEG	VF-R3 / BCO	VF-R3 / NEG	VF-R4 / BCO	VF-R4 / NEG
X	69.518	42.448	63.896	24.552	76.953	59.461	69.098	39.987
Y	72.435	44.040	65.484	25.229	79.973	61.892	71.898	41.577
Z	86.525	59.010	77.136	40.452	94.634	81.966	85.224	56.063
	VF-R5 / BCO	VF-R5 / NEG	VF-R6 / BCO	VF-R6 / NEG	VF-R7 / BCO	VF-R7 / NEG	VF-R8 / BCO	VF-R8 / NEG
X	82.392	66.279	80.018	66.638	79.523	65.370	73.802	45.215
Y	84.576	68.216	83.018	68.956	82.378	67.396	76.267	46.760
Z	98.718	86.852	98.903	87.955	96.499	84.208	88.885	62.720
	VF-R9 / BCO	VF-R9 / NEG	VF-R10 / BCO	VF-R10 / NEG	VF-R11 / BCO	VF-R11 / NEG	VF-R12 / BCO	VF-R12 / NEG
X	65.005	28.249	69.318	38.169	63.228	21.891	61.030	26.540
Y	66.684	29.168	71.480	39.752	64.670	22.344	62.530	27.243
Z	78.898	47.078	84.564	58.329	75.029	36.390	73.412	42.679
	VF-R13 / BCO	VF-R13 / NEG	VF-R14 / BCO	VF-R14 / NEG	VF-R15 / BCO	VF-R15 / NEG	VF-R16 / BCO	VF-R16 / NEG
X	70.402	42.483	81.618	68.299	69.628	34.617	82.759	65.764
Y	72.705	44.067	84.378	70.401	71.779	36.070	85.041	67.853
Z	84.647	59.372	99.535	88.432	86.438	54.732	99.461	87.212

Mediante el uso de la ecuación [2.3] se calculó el porcentaje de opacidad de los vidrios obtenidos haciendo uso del valor triestímulo Y bajo ambos fondos. Los resultados de los porcentajes de opacidad son mostrados en la tabla XIII.

**Tabla XIII. %Opacidad de los vidrios obtenidos en la primer fase experimental.**

Experimento	%Opacidad	Replica	%Opacidad
1	61	10	56
2	39	12	44
3	77	16	80
4	58	8	61
5	81	14	83
6	83	7	82
9	44	13	61
11	35	15	50

Mediante el mismo paquete computacional se realizó el análisis estadístico de los datos obtenidos de porcentaje de opacidad, donde se obtuvo la curva de probabilidad normal media de los efectos, figura 16, la cual indica que de las variables estudiadas, los únicos efectos distinguibles en el rango experimentado sobre la opacidad es el efecto B y D que corresponde al ZnO y Temperatura.

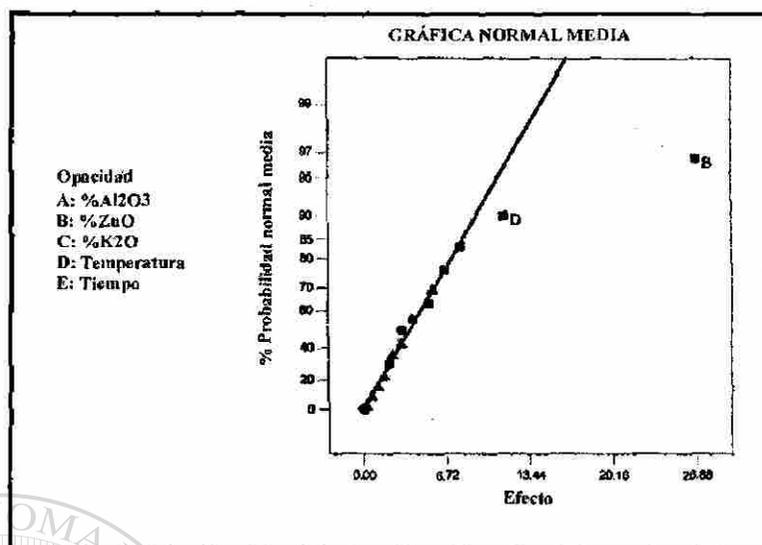


Figura 16. Curva de probabilidad normal de los efectos sobre el %opacidad.

La perturbación de cada uno de los factores estudiados sobre la opacidad se muestra en la figura 17.

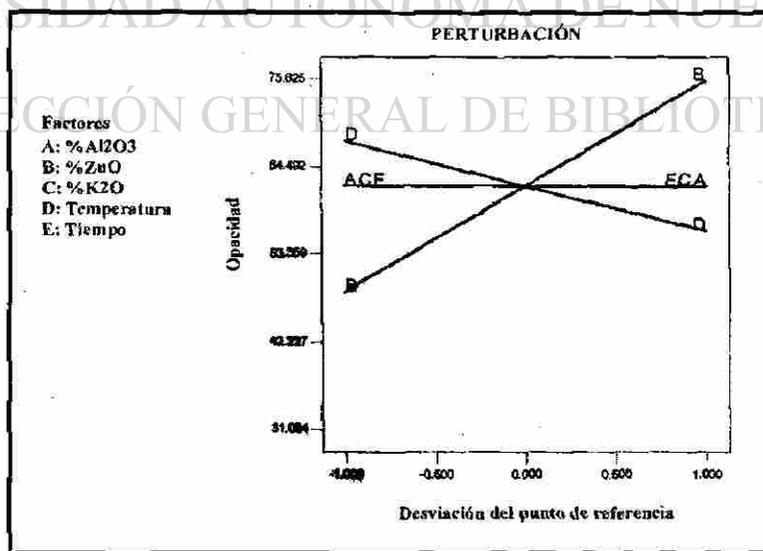


Figura 17. Gráfica de perturbación de los factores estudiados sobre el %opacidad.

En la gráfica anterior se observa que los factores ZnO y Temperatura al pasar del nivel bajo al alto o viceversa experimentan una respuesta, mientras que los factores restantes prácticamente no producen efecto sobre la variable de respuesta cuando son cambiados de un nivel a otro.

La magnitud del efecto del ZnO y de la Temperatura sobre el porcentaje de opacidad en el rango estudiado se ilustran en la figuras 18 y 19 respectivamente, las cuales nos indican que el efecto de estos factores es importante sobre la variable de respuesta estudiada.

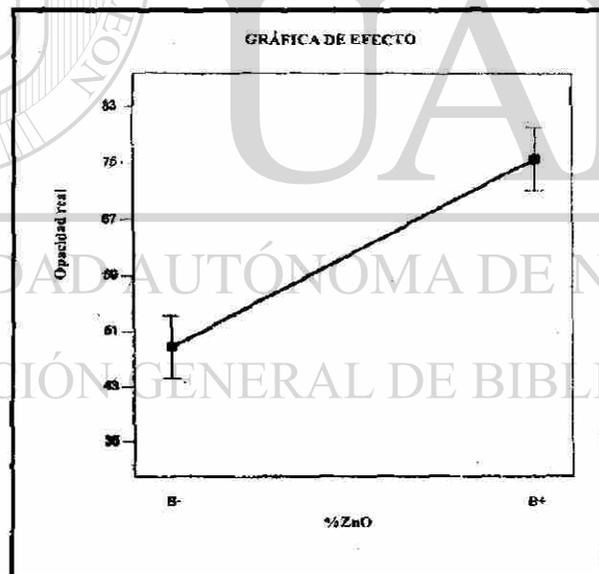
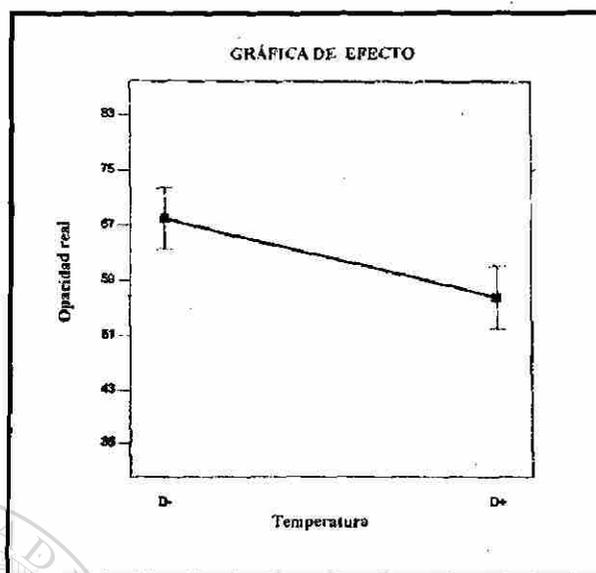


Figura 18. Efecto de ZnO sobre el %opacidad.



**Figura 19. Efecto de la temperatura sobre el %opacidad.**

El análisis de varianza ANOVA del modelo factorial seleccionado arroja la información que se presenta en la tabla XIV. La ecuación final de predicción para la opacidad en el rango estudiado es la siguiente.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

$$\%Opacidad = 860 + 13.44 \times \%ZnO - 0.57 \times Temperatura \quad [4.3]$$

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

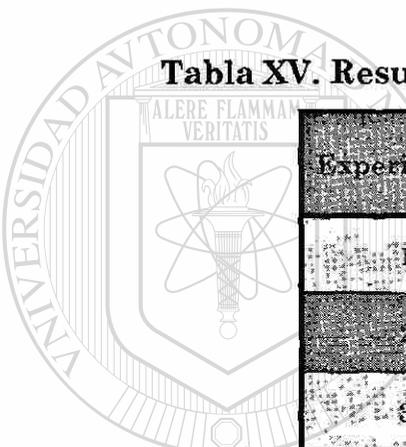
**Tabla XIV. Aproximación, error y falta de ajuste del modelo experimental en cuanto a Opacidad.**

Aproximación del modelo experimental	Error del modelo experimental	Falta de ajuste del modelo experimental	Variación debida al azar
79.3%	20.7%	13.9%	6.8%

## 4.2 SEGUNDA FASE EXPERIMENTAL

La segunda fase experimental tuvo como objetivo reducir las pérdidas de fluoruros durante la fusión a diferentes niveles de porcentaje en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre una fórmula base. Los resultados de esta fase experimental se muestran en la tabla XV.

Tabla XV. Resultados de la segunda fase experimental.



Experimento	%F analizado	%Opacidad
1	3.65	73
2	3.95	57
3	4.19	61

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

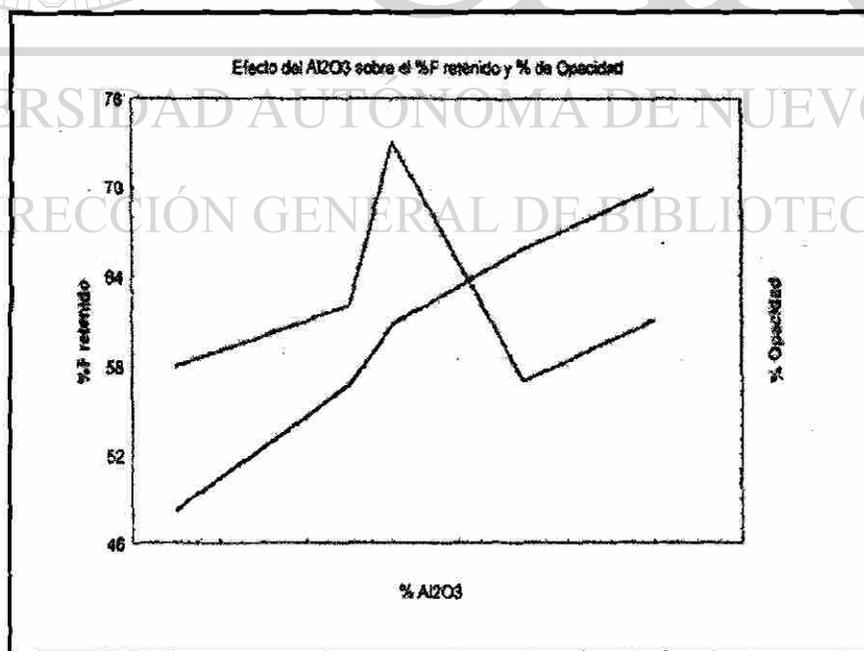
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Los resultados globales de la fase experimental de este trabajo, en cuanto al efecto del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre la retención de fluoruros durante la fusión de un vidrio base y el porcentaje de opacidad resultante del vidrio, se pueden ver en la tabla XVI. Tomando en cuenta solo los resultados originales de la experimentación y promediando los efectos de los factores estudiados de la primera fase experimental se obtuvieron los datos restantes.

Tabla XVI. Resultados globales de la experimentación.

	%F analizado	%Opacidad
1	3.10	58
2	3.40	62
3	3.65	73
4	3.95	57
5	4.19	61

Graficamente estos resultados globales se presentan en la figura 20 donde se observa una el efecto del  $Al_2O_3$  sobre el fluoruro retenido y la opacidad; además se muestra el porcentaje de opacidad comercial que se presentó durante la producción de este vidrio en Vitrocrisa.

Figura 20. Efecto del  $Al_2O_3$  sobre el %F retenido y el % Opacidad.

### 4.3 RESUMEN DEL CAPÍTULO

En este capítulo se presentaron los resultados obtenidos durante la experimentación, principalmente el efecto o no de las variables estudiadas en un rango dado, sobre el porcentaje de fluoruros retenidos durante la fusión de un vidrio base, así como su magnitud. Alternamente, como una variable de respuesta secundaria, se presentaron los resultados del efecto y magnitud de esas variables sobre la opacidad final del vidrio. A continuación se realizará una discusión de los resultados, conclusiones y recomendaciones para futuros trabajos.

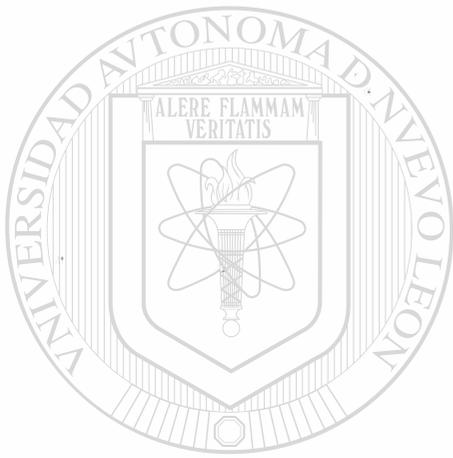


# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

***CAPÍTULO***

***5***

***DISCUSIÓN Y  
CONCLUSIONES***

# 5

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

### DISCUSIÓN

Recordando la hipótesis planteada al inicio de este trabajo: La cantidad de fluoruros que se pierde por volatilización en un vidrio ópalo de flúor base depende de la composición química del vidrio y de las condiciones de fusión del mismo tales como temperatura y tiempo.

Con base en esta hipótesis, podemos decir que la participación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la formulación base y a las cantidades probadas, es relevante para mejorar la retención de fluoruro durante la fusión de este vidrio, no así la participación del  $\text{ZnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , temperatura y tiempo de fusión. Alternamente con ello, la participación del  $\text{ZnO}$  y la temperatura de fusión son importantes en la opacidad final del vidrio.

Existen un número considerable de trabajos de investigación previos al presente en los que se ha intentado determinar la influencia de los factores composición, y algunas condiciones de fusión del vidrio como temperatura y tiempo sobre la pérdida de fluoruros por volatilización así como su efecto en la opacidad del vidrio.

No obstante es importante considerar que, a pesar de ese número relativamente elevado de trabajos previos, no existe, en esencia, uno de ellos en donde se haya tomado como punto de partida una mezcla de materias primas equivalente a la que se utiliza en Vitrocrisa y las composiciones de vidrio base estudiadas por ellos no contemplan la participación de ciertos óxidos que nuestro vidrio si lo hace, además de que los porcentajes de los óxidos alcalino y alcalinotérreos presente en sus fórmulas son mayores.

Como se menciona en el capítulo de resultados, el principal factor a considerar en la retención de fluoruros lo constituye el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; sin embargo, Callow<sup>[4][33]</sup> no reporta un efecto importante al sustituir un 5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

cuando fundió a 1450°C por 2 h., condiciones semejantes a las empleadas en este trabajo. No existe aquí contradicción alguna, simplemente el vidrio base que él usó no fue igual al usado por nosotros, adicionalmente empleó una sola materia prima fuente de fluoruros a la vez, que según Paoletti<sup>[12]</sup> la retención de fluoruros depende de la materia prima fuente de fluoruros utilizada. En cuanto a la opacidad, el mismo autor reporta que el ZnO incrementa marcadamente la opacidad, hecho que se corrobora en este estudio y que la adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>O tiene efectos no uniformes de pequeña magnitud, resultados que para nosotros no se presentaron, y en los cuales observamos que el K<sub>2</sub>O no tiene efecto sobre la opacidad y que esta incrementa con la cantidad de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente hasta cierto valor a partir del cual la opacidad disminuye.

Por su parte, Parker, Al-Dulaimy, Juma'a<sup>[3]</sup> comentan que el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el ZnO incrementan ligeramente la retención de fluoruros sobre una composición base SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hecho que según nuestros resultados el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incrementa la retención de manera importante y el ZnO no tiene el efecto que ellos comentan, al menos en el rango en el que se experimentó. En su trabajo realizaron la sustitución de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a niveles de hasta 8%, la cual presentó una retención de fluoruros del 70%, en nuestro estudio esto se logró a niveles más bajos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos autores dicen que una posible explicación para el efecto de la alúmina sobre la retención de fluoruros es el incremento de la viscosidad del fundido por la adición de este material, debido a que los iones Al<sup>3+</sup> tienden a atrapar a los iones Na<sup>+</sup> para preservar la neutralidad eléctrica reduciendo la actividad del NaF y su tendencia a volatilizarse. Con respecto a la sustitución de ZnO, ellos demostraron en su experimentación que el porcentaje de retención de fluoruros incrementa con el número atómico del catión añadido.

Las diferencias de nuestros resultados con respecto a Parker, Al-Dulaimy, Juma'a<sup>[3]</sup> creemos que estriban principalmente en la diferencia del vidrio base de partida y en los porcentajes de participación de los óxidos.

Para Das<sup>[37]</sup>, en su estudio reporta que la sustitución de  $Al_2O_3$  mejora ligeramente la retención de fluoruros y la opacidad, también esto sobre un vidrio base de  $SiO_2$ -CaO-Álcalis, mientras que al sustituir  $K_2O$  y  $ZnO$  encontró una gran mejoría sobre la retención de fluoruros y la opacidad, esta mejoría en la retención de fluoruros no se presenta en la experimentación realizada por nosotros, pero sí en la opacidad cuando se sustituyó el  $ZnO$ . Su experimentación fue realizada a una temperatura inferior a la utilizada en nuestra experimentación y con un nivel de fluoruros de 7.5% provenientes de  $Na_2SiF_6$ , como único material fluorado usado. Además, Das<sup>[37]</sup> reporta que un incremento en el tiempo de fusión disminuye el porcentaje de retención de fluoruros y la opacidad para tiempos de hasta 24 h., lo cual para nosotros no tuvo importancia, probablemente debido a lo angosto del rango estudiado. Por otro lado, él concluye que la viscosidad del fundido no es el único factor que controla la pérdida de fluoruros, esto a través de experimentos donde sustituye ciertos óxidos los cuales no favorecen el aumento de la viscosidad del vidrio fundido, ampliando con esto la explicación expuesta por Parker, Al-Dulaimy, Juma'a<sup>[3]</sup> de la relación viscosidad del fundido con la retención de fluoruros.

Callow y Lawson<sup>[34]</sup> reportan que la temperatura afecta la retención de fluoruros cuando ésta se varió de  $1350^{\circ}C$  a  $1450^{\circ}C$  y que el principal efecto ocurre a  $1400^{\circ}C$ , efecto que no se evidenció en este trabajo, debido quizá al menor rango de temperatura experimentado. Con respecto al tiempo, este solo influye a concentraciones de fluoruros del orden del 10%, que en nuestro caso y a las condiciones experimentadas no se presentó, lo cual podría deberse a que la concentración de fluoruros que utilizamos fue menor.

De acuerdo a nuestros resultados, podemos decir que la hipótesis planteada fue confirmada, en ella medimos el efecto de la composición del vidrio, así como la temperatura y tiempo de fusión sobre un vidrio base de partida y encontramos con base a la experimentación realizada que la magnitud del efecto sobre la retención de fluoruros y la opacidad es importante en algunos de los factores estudiados.

Debido al poco tiempo de experiencia en la producción de este vidrio en planta y a los diferentes problemas que se han ido sorteando en el transcurso de su fabricación, la información que de aquí surge puede ser importante para la mejora en su producción y en la calidad en su grado de opacificación. Además el conocimiento que se va adquiriendo con este tipo de estudios, nos permite entender los fenómenos que ocurren durante el proceso de producción del vidrio y procesos subsecuentes.

Lograr una retención mayor de fluoruros y una mejor opacidad del producto final impactaría en un ahorro de materias primas si se quiere establecer un cierto valor de retención de fluoruros y que solo se lograría compensando las pérdidas, además estaríamos hablando de incrementar la vida del horno al disminuir la corrosión del refractario debida a los productos de volatilización generados. Por otro lado, el cumplimiento de las normas ecológicas establecidas en la emisión de gases a la atmósfera, cuidando con ello nuestro ecosistema.

## CONCLUSIONES

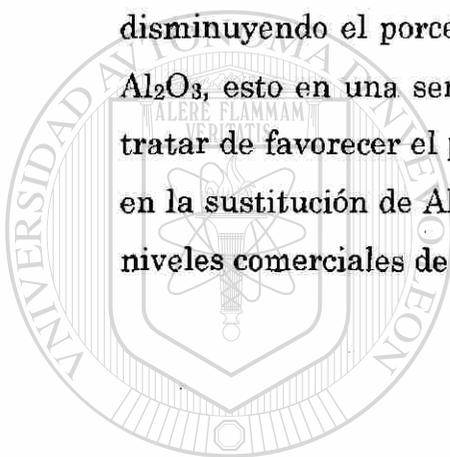
Del presente trabajo se generan las siguientes conclusiones:

- \* La participación del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  favorece la retención de fluoruros durante la fusión de la formulación base de partida de vidrio ópalo de flúor, esto en el rango estudiado y a las condiciones de fusión experimentadas. El efecto del  $\text{ZnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , temperatura y tiempo no es apreciable.
- \* En la gráfica del porcentaje de fluoruros retenido y la opacidad a diferentes niveles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 20) podemos observar que al variar el porcentaje de participación de este óxido en el vidrio a los niveles realizados se puede lograr una mejoría en la retención de fluoruros y que aproximadamente a partir de cierto valor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la retención de fluoruros y la opacidad tienen un comportamiento inverso.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

- \* Para un vidrio donde la volatilización del flúor es un problema más grave comparado con la volatilización en un vidrio  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ , se lograron obtener niveles de retención de fluoruros comparables a los obtenidos en vidrios calizos.

- \* Sin ser el objetivo principal de este trabajo pero igual de importante, se encontró que la participación del ZnO y la temperatura favorecen el porcentaje de opacidad sobre un vidrio base en el rango estudiado y a las condiciones de fusión experimentadas, por otro lado, no se observó un efecto apreciable del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , y tiempo.
  
- \* En otro rango de estudio la sustitución de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentó un efecto notable disminuyendo el porcentaje de opacidad en 16% en un rango de 1.5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , esto en una serie de vidrios con ZnO. Con esto se concluye que al tratar de favorecer el porcentaje de retención de flúor en base al aumento en la sustitución de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  disminuimos la opacidad del vidrio abajo de los niveles comerciales de Vitrocrisa.

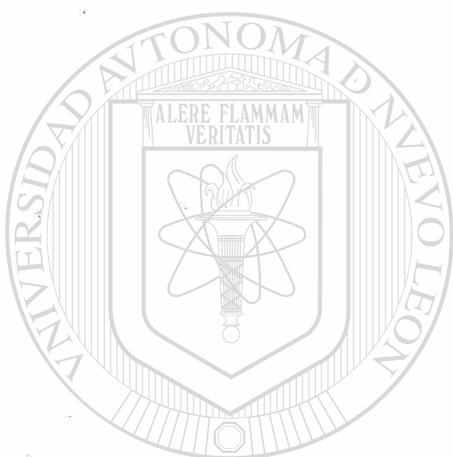


# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

***CAPÍTULO***

***6***

***BIBLIOGRAFÍA***

## 6

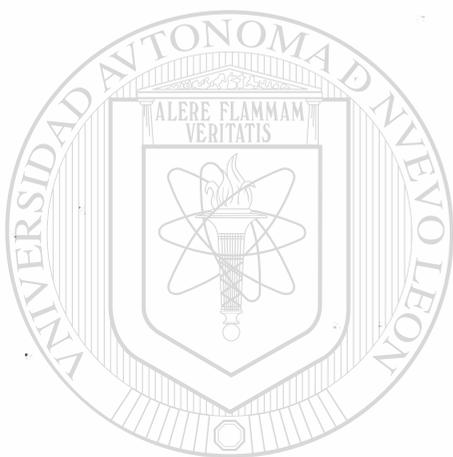
**BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Fernández Navarro J. M. "El Vidrio" Constitución, Fabricación y Propiedades. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Instituto de Cerámica y Vidrio. Madrid, 1985.
- [2] Difracción de Rayos X de muestra en polvo de vidrio ópalo de flúor producido en Vitrocrisa. Realizado en la Facultad de ciencias Químicas. UANL. Febrero 1999.
- [3] J. M. Parker, J. A. M. Al-Dulaimy & Q. A. Juma'a "Volatilisation from Fluoride Opal Melts". Glass Technology, Vol. 25, No. 4. August 1984, England, pp 180-187.
- [4] R. J. Callow "Influence of  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ , and  $K_2O$  on the Opacity of Fluoride-Opacified". Journal of The American Ceramic Society, Vol. 35, No. 5. Mayo 1952. England, pp 120-122.
- [5] J. E. Flannery and D. R. Wexell "Spontaneous Opal Glasses". Patente #3912524. Corning Glass Works, Corning N.Y. Octubre 1975.
- [6] W. H. Dumbaugh, Jr. "Easily Meltable Dense Opal Glasses". Patente #4469799. Corning Glass Works, Corning N.Y. Septiembre 1984.
- [7] G. Rothwell "The Crystalline Phase in Fluoride Opal Glasses". Journal of The American Ceramic Society. Vol. 39, No. 12. Diciembre 1956. England, pp407-414.
- [8] G. J. Fine "Consumer Houseware Applications". Engineered Materials Handbook. Vol. 4. Ceramic and Glasses. Corning, N.Y. 1991, p 1101.
- [9] J. W. Ryde and D. E. Yates "Opal Glasses". Journal of The Society of Glass Technology. Junio 1926. 10. England, pp 274-295.
- [10] R. J. Callow "The Precipitation of Fluoride in Glass Systems". Journal of The Society of Glass Technology. 1952, Vol. 36, No. 172, England, pp 266-269.
- [11] F. V. Tooly "The Handbook of Glass Manufacture". Vol. 1. Department of Ceramic Engineering University of Illinois. U.S.A, 1974, pp 3-7.

- [12] G. Paoletti "Studio sulle possibilita di diminuzione delle perdite del fluoro nel corso della produzione di un vetro opale. Rivista Staz. Sper. Vetro. No. 6 ,Nov-Dic 1974. Italy, pp 241-247.
- [13] J. E. Flannery and D. R. Wexell "Opal Glasses". Corning Glass Works, Corning N.Y. pp 141-150.
- [14] Q. A. Juma'a and J. M. Parker "Crystal Growth in Fluoride Opal Glasses. Department of Ceramic, Glasses and Polymers. England, pp 218-236.
- [15] R. G. C. Beerkens and J. van Limpt "Volatilisation in GlassFurnaces". TNO-Institute of Applied Physics Eindhoven, Marzo 1998. Holanda, pp 9-19.
- [16] H. P. Hood "Opal Glasses and Method of Control Ling Fire Thereof". Patente #2571242. Corning Glass Works, Corning N.Y. Julio 1948.
- [17] S. D. Stookey "Opal Glasses". Patente #2921860. Corning Glass Works, Corning N.Y. Diciembre 1954.
- [18] J. L. Herbert, "Opal Glass with a Low Coefficient of Thermal Expansion". Patente #3275492. Societé des Verreries Industrielles Réunies du Laing, Paris, France. Febrero 1961.
- [19] W. H. Dumbaugh, Jr, J. E. Flannery and G. B. Hares "Opal Glass Compositions Comprising Calcium Fluoride". Patente #3681098. Corning Glass Works, Corning N.Y. Enero 1970.
- [20] G. B. Carriers and J. E. Flannery "Durable Borosilicate Opal Glasses". Patente #3728139. Corning Glass Works, Corning N.Y. Diciembre 1970.
- [21] A. Andrieu "Method for Improving the Chemical Durability of Opal Glasses". Patente #3741861. Corning Glass Works, Corning N.Y. Enero 1974.
- [22] E. C. Hagedorn "Opalizable Glass Compositions and Methods of Making Articles Therefrom". Patente #3764283. Owens-Illinois, Inc. Julio 1967.
- [23] R. E. Ahlgren, D. W. Schwoerer and B.H.Lundstrom "Process for Opalizing Glass". Patente #4050947. Bullseye Glass Co. Portland Oreg. Marzo 1976.

- [24] D. W. Rinehart "Chemically Strengthened Opal Glass". Patente #4053679. PPG Industries, Inc. Pittsburgh, Pa. Julio 1976.
- [25] Kun-Er Lu, W. H. Tarcza "Method for Improving the Durability of Spontaneous NaF Opal Glassware". Patente #4187094. Corning Glass Works, Corning N.Y. Mayo 1978.
- [26] R. M. Wiker "Zinc Borosilicate Opal Glasses". Patente #4376178. Corning Glass Works, Corning N.Y. Marzo 1982.
- [27] R. Stanziola "Colorimetry and the Calculation of Color Difference". Industrial Color Technology. Neshanic Station, N.J.
- [28] "Determinación de la Opacidad en Vidrio Ópalo". Instrucción de Trabajo IT-10297. Vitrocrisa, S. A.
- [29] "Presentación del Mercado Nacional de Vajillas". Vitrocrisa 1998.
- [30] Annual Book of ASTM Standards "Separación de Fluoruros por Pirohidólisis y Determinación por Electrodo Ion Selectivo". 1991, Sección 15, Vol. 15.02.
- [31] Munsell "Colorimetry". Munsell Color Science Laboratory. Rochester Institute of Technology. Rochester, N.Y.
- [32] H. H. Blau, A. Silverman and V. Hicks "Opal Glass. II, Silicon, Calcium, Sodium, Aluminium, Oxygen, and Fluorine Series". Journal American Ceramic Society. Vol. 19, No. 3, 1936, pp 63-66.
- [33] R. J. Callow "The Solubility of Fluorides in Glass". Parte I. Journal of the Society of Glass Technology. Vol. 33, No. 153. Agosto 1949, pp 255-266.
- [34] R. J. Callow and G. Lawson "The Influence of Founding Time and Temperature on the Fluorine Content of an Opal Glass". Journal of the Society of Glass Technology. Vol. 34, 1952, pp 270-274.
- [35] A. M. Kruithof, C. M. La Grouw and J. de Groot "Volatilization of Glass". Symposium Sur La Fusion Du Verr. Union Scientifique Continentale du Verre. Belgiva, 1958, pp 515-527.
- [36] D. Kumar, R. G. Ward and D. J. Williams "Effect of Fluorides on Silicates and Phosphates". The Structure and Properties of Ionic Melts. Discussions of the Faraday Society. No. 32. Escocia 1961, pp 147-154.

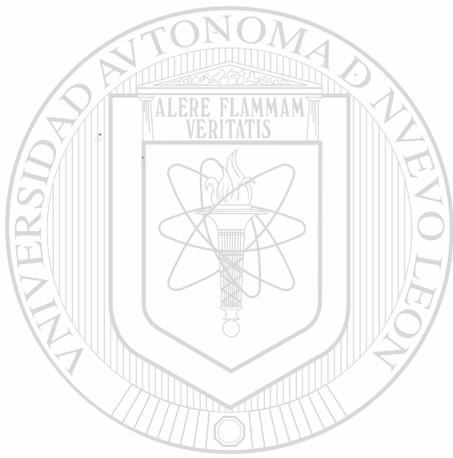
- [37] E. R. Das "Study of the Effect of Glass Composition on the Retention of Fluorine and on Opacity". Glass and Ceramic Bulletin. Vol. 13. No. 4, 1996, pp 101-107.
- [38] Design-Ease Software, Versión 5.0 "User's Guide". Stat-Ease Inc.



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**APÉNDICE**

**A**



**Figura A.1 Vista lateral izquierda del horno de fusión.**



**Figura A.2 Vista lateral derecha del horno de fusión.**

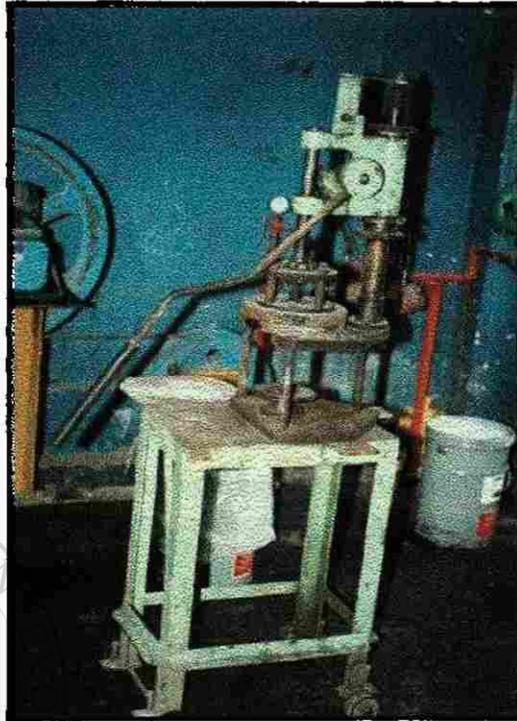


Figura A.3 Prensa manual.



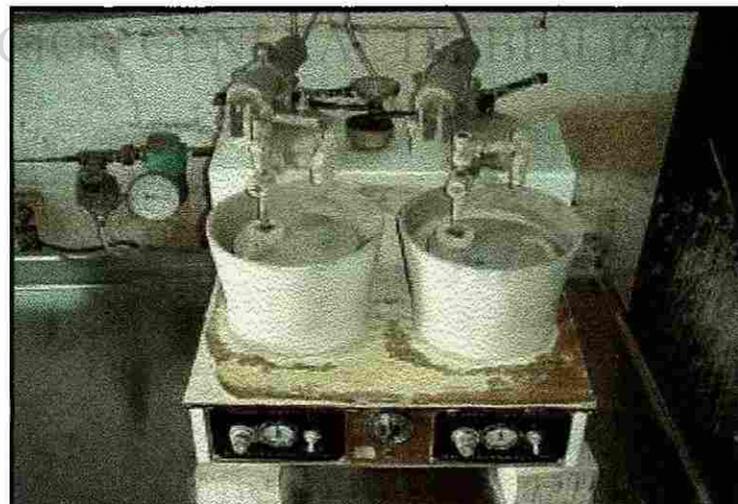
Figura A.4 Horno eléctrico tipo caja.



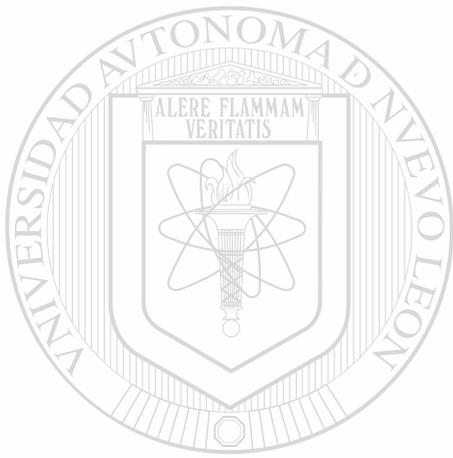
**Figura A.5 Recocido de pastilla de vidrio.**



**Figura A.6 Máquina desbastadora de platos giratorios.**



**Figura A.7 Máquina pulidora automática.**



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

***APÉNDICE***

***B***

$\lambda$ (nm)	R	R
360	62.210	51.933
370	65.227	53.207
380	66.771	52.948
390	69.312	53.338
400	70.660	53.108
410	71.261	52.513
420	71.739	51.844
430	72.098	51.184
440	72.515	50.578
450	73.130	50.142
460	73.612	49.656
470	73.996	49.199
480	74.177	48.649
490	74.366	48.113
500	74.517	47.596
510	74.557	47.048
520	74.437	46.539
530	74.189	45.893
540	74.007	45.372
550	73.528	44.676
560	73.051	44.055
570	72.471	43.381
580	71.777	42.657
590	71.084	41.974
600	70.225	41.226
610	69.302	40.442
620	68.438	39.697
630	67.501	38.944
640	66.565	38.151
650	65.675	37.428
660	64.677	36.633
670	63.601	35.866
680	62.584	35.129
690	61.440	34.322
700	60.385	33.571
710	59.392	32.832
720	58.270	32.048
730	57.296	31.338
740	56.202	30.543
750	55.111	29.778

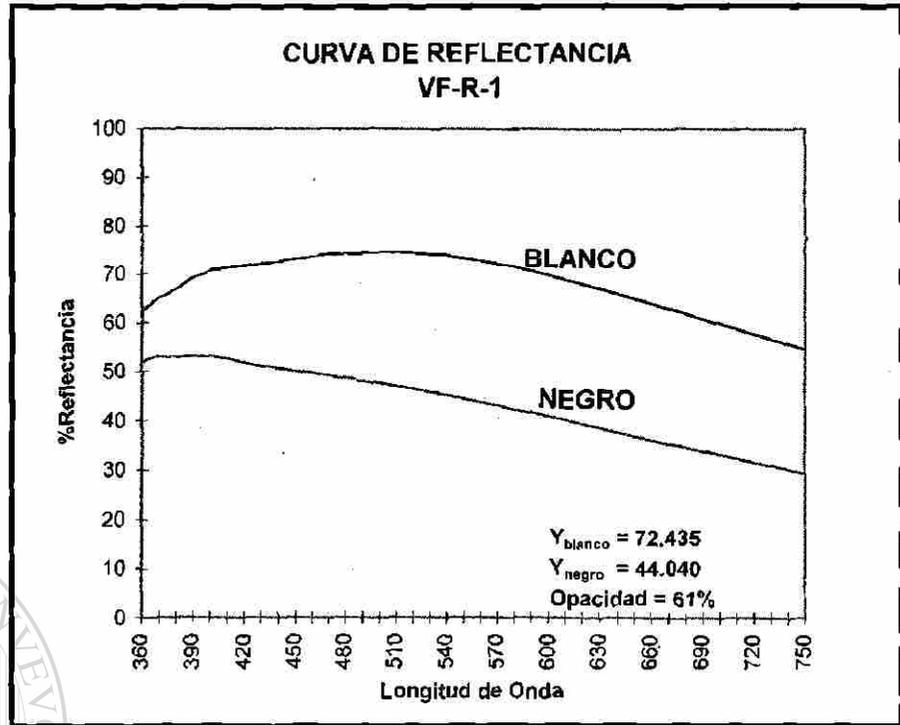


Figura B.1 %Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-1)

$\lambda$ (nm)	R	R
360	56.355	41.455
370	58.826	42.054
380	60.003	41.314
390	62.674	41.284
400	63.998	40.580
410	64.395	39.527
420	64.621	38.361
430	64.759	37.143
440	64.839	35.945
450	65.211	34.901
460	65.507	33.898
470	65.664	32.876
480	65.683	31.800
490	65.731	30.803
500	65.798	29.853
510	65.892	28.938
520	65.874	28.045
530	65.833	27.162
540	65.835	26.339
550	65.675	25.490
560	65.581	24.749
570	65.442	23.994
580	65.298	23.278
590	65.206	22.658
600	65.057	21.933
610	65.886	21.369
620	64.815	20.787
630	64.737	20.241
640	64.703	19.776
650	64.700	19.343
660	64.605	18.903
670	64.541	18.545
680	64.491	18.243
690	64.408	17.919
700	64.346	17.657
710	64.305	17.423
720	64.203	17.164
730	64.152	16.958
740	64.005	16.753
750	63.790	16.513

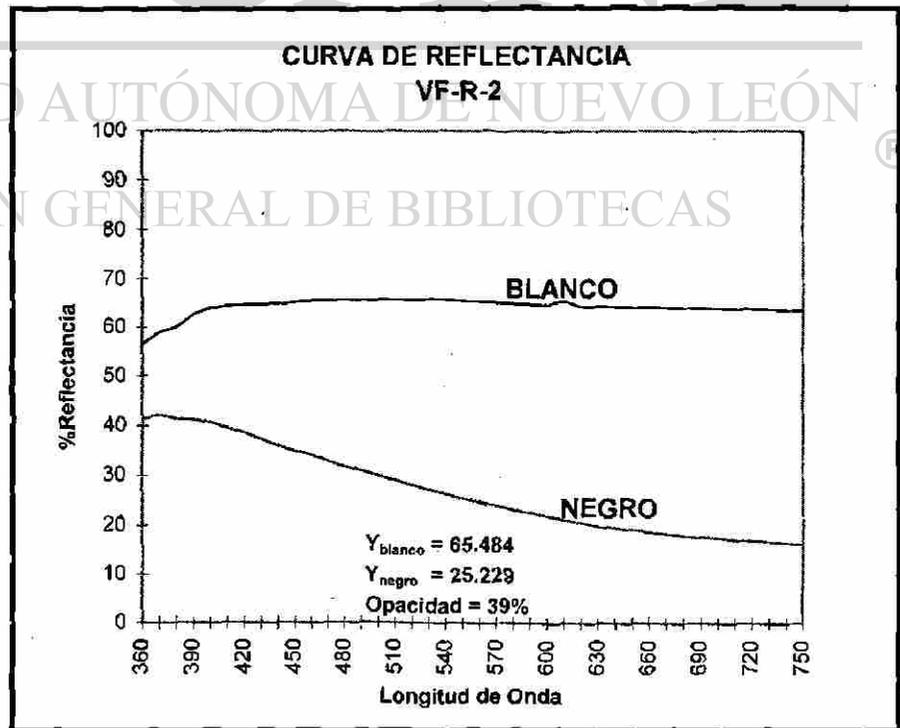


Figura B.2 %Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-2)

$\lambda$ (nm)	R	R
360	73.484	70.656
370	75.928	72.352
380	76.435	72.320
390	77.635	72.560
400	78.318	72.412
410	78.650	71.877
420	78.930	71.311
430	79.123	70.652
440	79.393	70.059
450	79.839	69.564
460	80.353	69.116
470	80.700	68.602
480	81.035	68.049
490	81.247	67.440
500	81.482	66.770
510	81.659	66.113
520	81.689	65.405
530	81.517	64.566
540	81.450	63.854
550	81.105	62.912
560	80.718	61.998
570	80.238	61.054
580	79.594	60.026
590	78.935	59.020
600	78.081	57.901
610	77.157	56.772
620	76.288	55.714
630	75.302	54.576
640	74.315	53.436
650	73.419	52.396
660	72.352	51.262
670	71.253	50.138
680	70.202	49.072
690	68.946	47.862
700	67.859	46.792
710	66.796	45.752
720	65.800	44.532
730	64.525	43.580
740	63.351	42.458
750	62.122	41.349

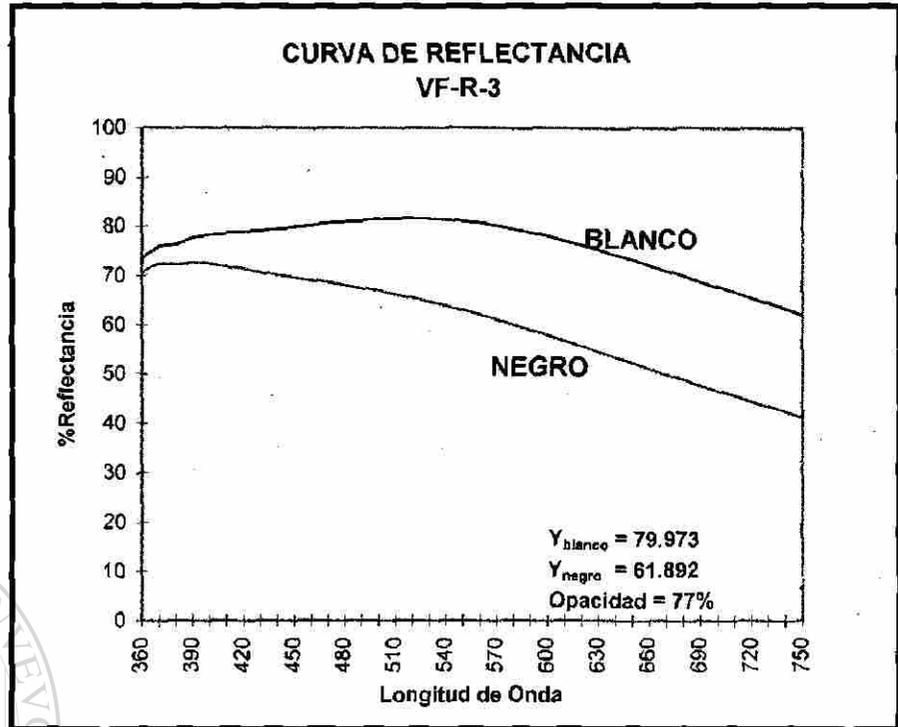


Figura B.3 %Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-3)

$\lambda$ (nm)	R	R
360	62.467	49.522
370	64.808	50.394
380	66.119	50.271
390	68.201	50.464
400	69.425	50.167
410	69.988	49.716
420	70.527	49.221
430	70.987	48.651
440	71.400	48.072
450	72.009	47.625
460	72.493	47.198
470	72.873	46.730
480	73.154	46.243
490	73.380	45.714
500	73.566	45.180
510	73.668	44.682
520	73.588	44.105
530	73.471	43.501
540	73.303	42.925
550	72.877	42.243
560	72.512	41.592
570	72.034	40.913
580	71.425	40.183
590	70.803	39.498
600	70.002	38.677
610	69.189	37.915
620	68.353	37.146
630	67.532	36.353
640	66.663	35.571
650	65.837	34.843
660	64.910	34.068
670	63.941	33.298
680	63.001	32.578
690	61.968	31.814
700	60.993	31.082
710	60.064	30.388
720	58.989	29.639
730	58.074	28.941
740	57.077	28.229
750	56.046	27.497

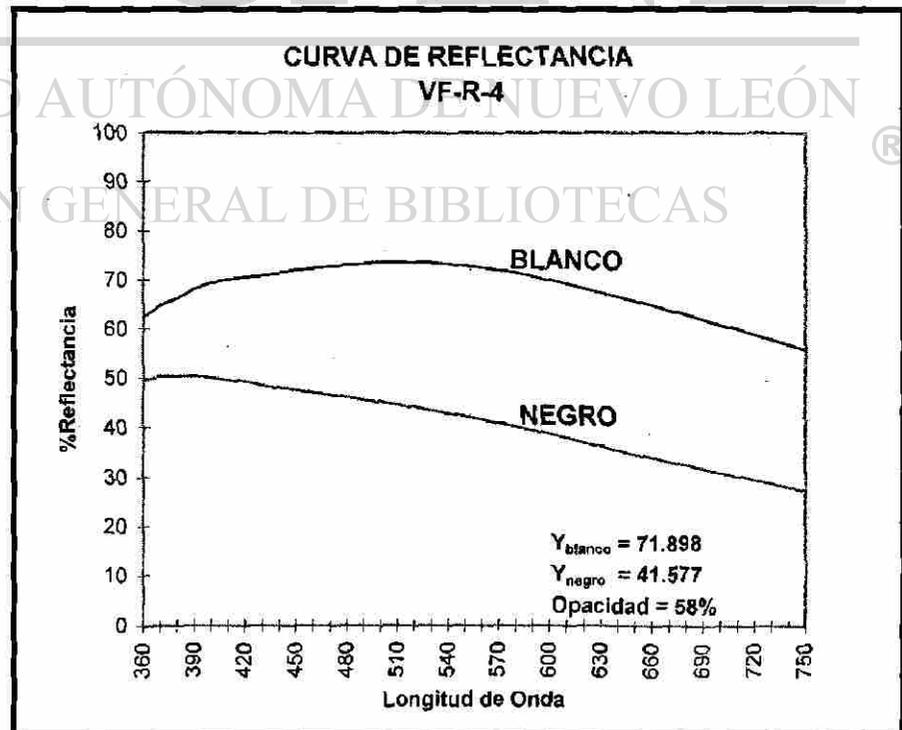


Figura B.4 %Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-4)

$\lambda$ (nm)	R	R
360	77.321	73.758
370	78.800	75.043
380	79.175	74.897
390	81.630	76.217
400	82.500	76.194
410	82.593	75.688
420	82.597	75.058
430	82.762	74.554
440	82.898	74.050
450	83.322	73.654
460	83.789	73.286
470	84.101	72.903
480	84.247	72.374
490	84.397	71.851
500	84.572	71.346
510	84.809	70.902
520	84.892	70.343
530	84.943	69.826
540	85.101	69.362
550	85.013	68.784
560	84.912	68.191
570	84.769	67.600
580	84.627	66.977
590	84.453	66.397
600	84.120	65.894
610	83.893	65.070
620	83.639	64.445
630	83.402	63.798
640	83.138	63.196
650	82.971	62.581
660	82.740	61.993
670	82.399	61.341
680	82.143	60.744
690	81.785	60.107
700	81.457	59.511
710	81.128	58.906
720	80.625	58.211
730	80.257	57.614
740	79.730	56.921
750	79.202	56.214

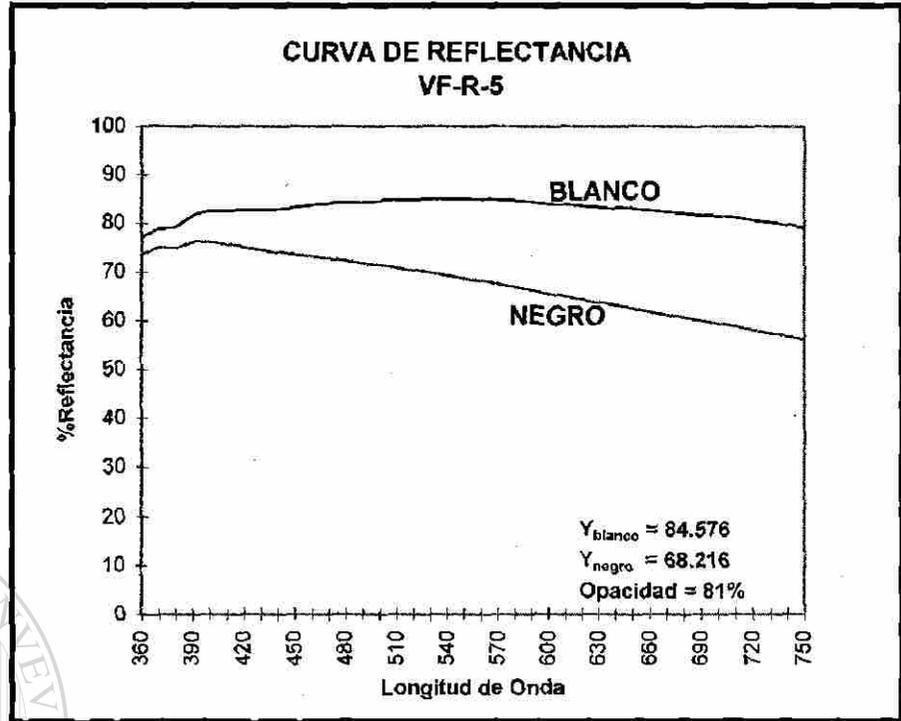


Figura B.5 %Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-5)

$\lambda$ (nm)	R	R
360	77.788	74.575
370	80.011	76.333
380	83.624	76.367
390	81.821	76.743
400	82.432	76.717
410	82.703	76.303
420	82.910	75.942
430	83.029	75.386
440	83.192	74.931
450	83.556	74.621
460	83.808	74.178
470	84.112	73.797
480	84.342	73.461
490	84.619	73.051
500	84.719	72.590
510	84.815	72.080
520	84.708	71.551
530	84.588	70.994
540	84.406	70.418
550	84.119	69.796
560	83.717	69.117
570	83.250	68.438
580	82.603	67.636
590	81.900	66.835
600	81.092	65.985
610	80.148	65.063
620	79.264	64.214
630	78.304	63.276
640	77.336	62.356
650	76.330	61.444
660	75.213	60.447
670	74.070	59.498
680	72.911	58.520
690	71.638	57.529
700	70.388	56.518
710	69.215	55.525
720	67.903	54.531
730	66.648	53.510
740	65.325	52.462
750	63.963	51.400

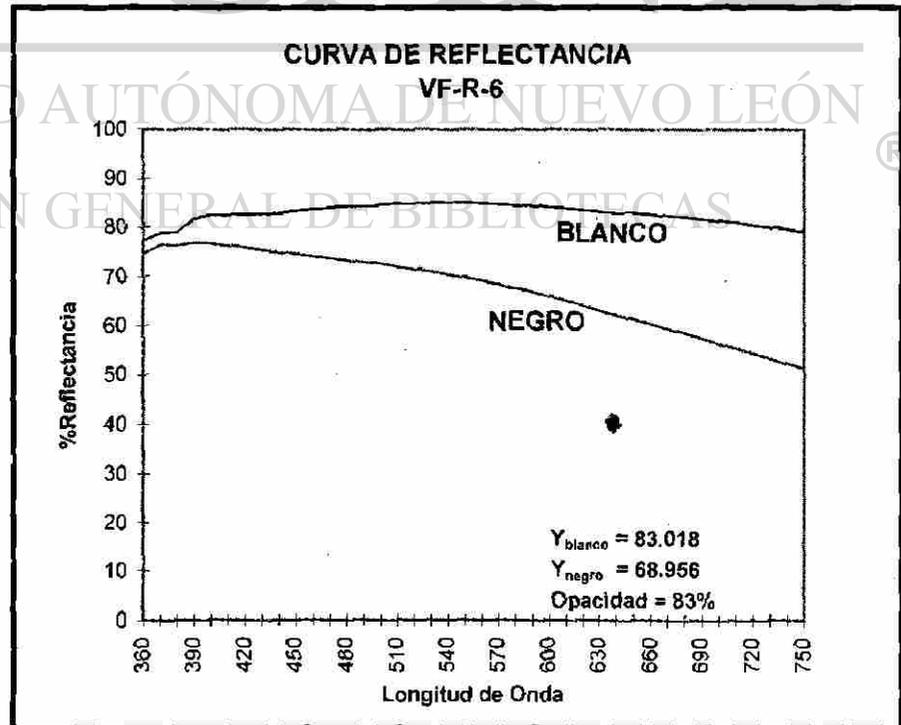


Figura B.6 %Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-6)

$\lambda$ (nm)	R	R
360	73.991	70.865
370	76.118	72.482
380	77.128	72.616
390	78.555	73.026
400	79.517	73.100
410	79.841	72.720
420	80.146	72.276
430	80.541	71.929
440	80.947	71.583
450	81.520	71.387
460	81.910	71.059
470	82.353	70.839
480	82.706	70.573
490	82.945	70.187
500	83.253	69.897
510	83.482	69.592
520	83.538	69.229
530	83.513	68.830
540	83.519	68.485
550	83.343	68.037
560	83.118	67.558
570	82.780	67.073
580	82.306	66.498
590	81.732	65.925
600	81.058	65.271
610	80.310	64.620
620	79.560	63.937
630	78.673	63.218
640	77.907	62.590
650	77.012	61.852
660	76.069	61.138
670	75.047	60.378
680	74.047	59.649
690	72.942	58.839
700	71.884	58.085
710	70.807	57.312
720	69.673	56.482
730	68.569	55.633
740	67.396	54.855
750	66.201	53.997

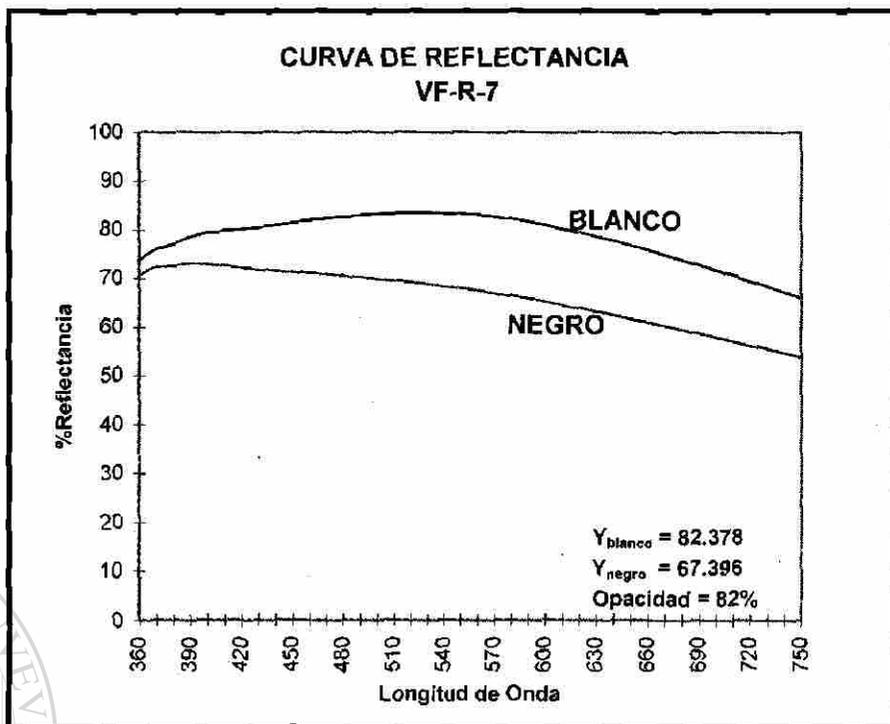


Figura B.7 %Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-7)

$\lambda$ (nm)	R	R
360	64.472	55.299
370	66.307	56.200
380	67.237	55.650
390	70.694	56.510
400	71.441	56.496
410	72.760	55.753
420	73.183	55.022
430	73.778	54.424
440	74.212	53.729
450	75.066	53.329
460	75.801	52.845
470	76.232	52.328
480	76.483	51.671
490	76.755	51.072
500	76.989	50.429
510	77.193	49.845
520	77.168	49.239
530	77.134	48.619
540	77.098	48.005
550	76.962	47.347
560	76.678	46.646
570	76.413	45.991
580	76.081	45.304
590	75.693	44.640
600	75.253	43.903
610	74.845	43.220
620	74.394	42.528
630	73.886	41.765
640	73.484	41.103
650	73.016	40.431
660	72.507	39.754
670	71.958	39.071
680	71.411	38.442
690	70.847	37.739
700	70.282	37.102
710	69.781	36.511
720	69.169	35.789
730	68.593	35.219
740	67.953	34.509
750	67.237	33.873

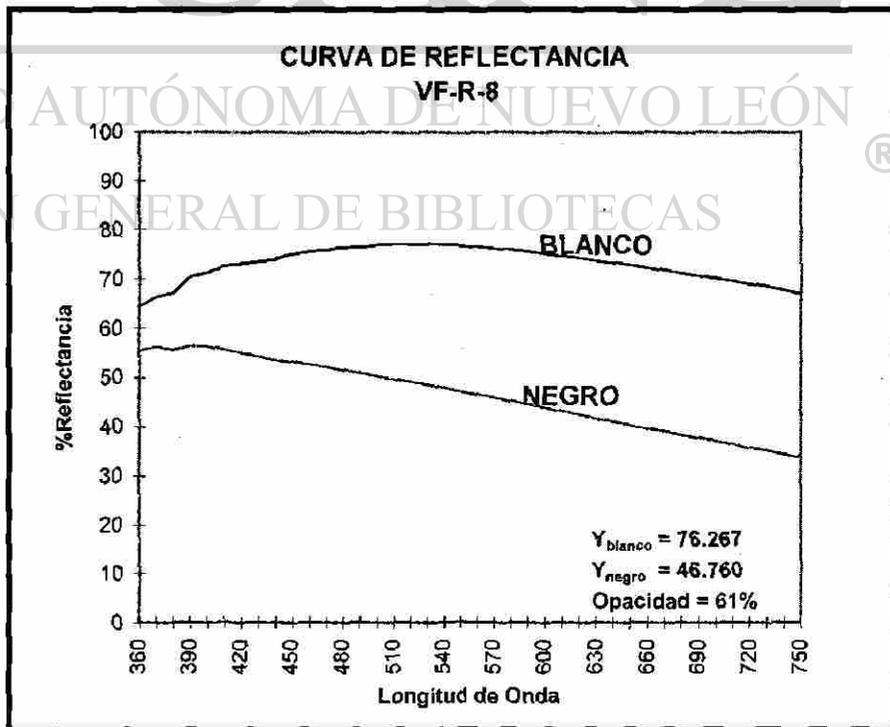


Figura B.8 %Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-8)

$\lambda$ (nm)	R	R
360	57.506	46.253
370	59.712	47.221
380	60.783	46.532
390	63.716	46.713
400	65.188	46.074
410	65.641	45.130
420	65.867	43.873
430	66.102	42.656
440	66.326	41.428
450	66.760	40.358
460	67.087	39.240
470	67.243	38.264
480	67.221	36.956
490	67.232	35.799
500	67.248	34.661
510	67.287	33.619
520	67.223	32.586
530	67.134	31.533
540	67.111	30.569
550	66.960	29.697
560	66.778	28.643
570	66.579	27.725
580	66.393	26.863
590	66.250	26.029
600	66.031	25.182
610	65.862	24.460
620	65.732	23.749
630	65.631	23.067
640	65.569	22.454
650	65.525	21.879
660	65.484	21.348
670	65.367	20.843
680	65.349	20.400
690	65.282	19.994
700	65.260	19.639
710	65.303	19.284
720	65.208	18.953
730	65.233	18.673
740	65.141	18.356
750	65.030	18.068

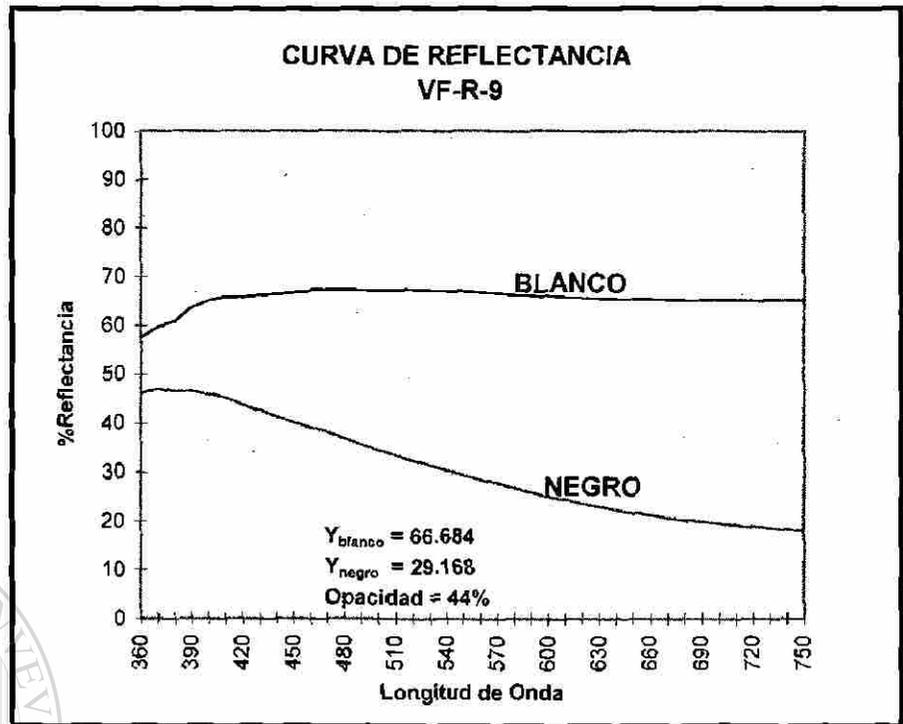


Figura B.9 %Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-9)

$\lambda$ (nm)	R	R
360	60.067	51.871
370	62.402	53.130
380	63.336	52.720
390	67.335	53.944
400	69.378	53.960
410	69.774	53.196
420	70.122	52.278
430	70.597	51.446
440	70.790	50.481
450	71.509	49.777
460	72.059	49.028
470	72.312	48.183
480	72.425	47.227
490	72.465	46.255
500	72.504	45.295
510	72.507	44.365
520	72.510	43.420
530	72.345	42.405
540	72.230	41.447
550	72.019	40.490
560	71.713	39.467
570	71.458	38.522
580	71.102	37.522
590	70.721	36.524
600	70.340	35.530
610	69.986	34.609
620	69.577	33.669
630	69.223	32.794
640	68.955	31.948
650	68.644	31.139
660	68.323	30.334
670	67.995	29.573
680	67.738	28.861
690	67.440	28.192
700	67.154	27.525
710	66.913	26.906
720	66.640	26.297
730	66.430	25.713
740	66.124	25.125
750	65.759	24.515

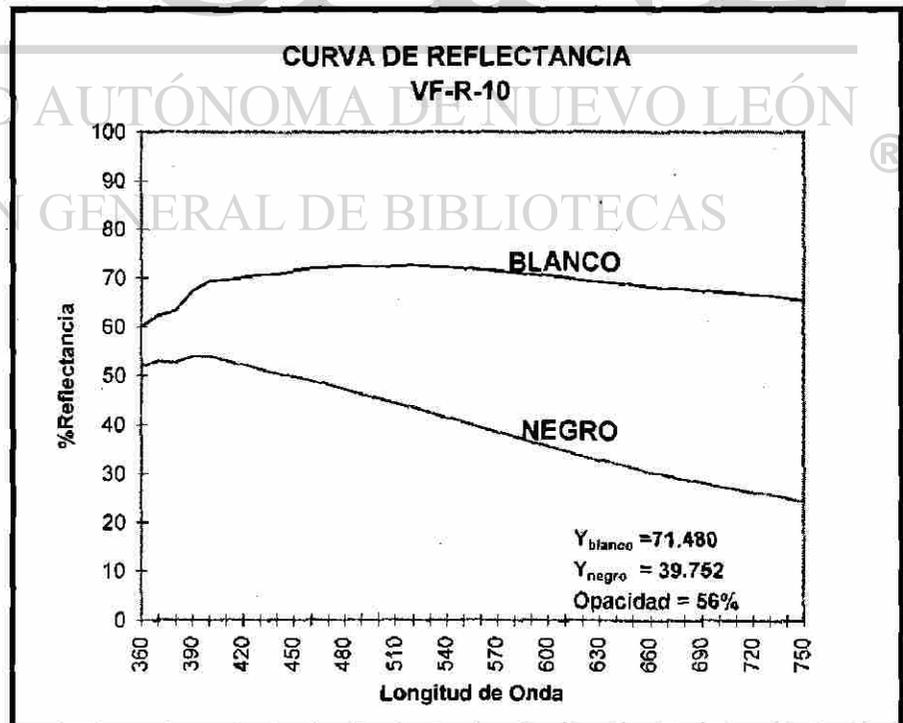


Figura B.10 %Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-10)

$\lambda$ (nm)	R	R
360	53.651	38.225
370	56.115	38.889
380	57.379	37.846
390	60.219	37.742
400	61.713	37.009
410	62.123	35.818
420	62.448	34.601
430	62.743	33.374
440	62.971	32.260
450	63.445	31.180
460	63.765	30.145
470	63.957	29.213
480	64.129	28.157
490	64.249	27.302
500	64.366	26.359
510	64.531	25.470
520	64.573	24.657
530	64.665	23.933
540	64.733	23.229
550	64.784	22.511
560	64.789	21.891
570	64.808	21.230
580	64.771	20.676
590	64.765	20.101
600	64.753	19.550
610	64.671	19.065
620	64.739	18.628
630	64.740	18.218
640	64.811	17.841
650	64.855	17.535
660	64.847	17.227
670	64.875	16.947
680	64.919	16.692
690	64.924	16.470
700	64.915	16.294
710	64.937	16.125
720	64.919	15.965
730	64.879	15.819
740	64.809	15.672
750	64.683	15.503

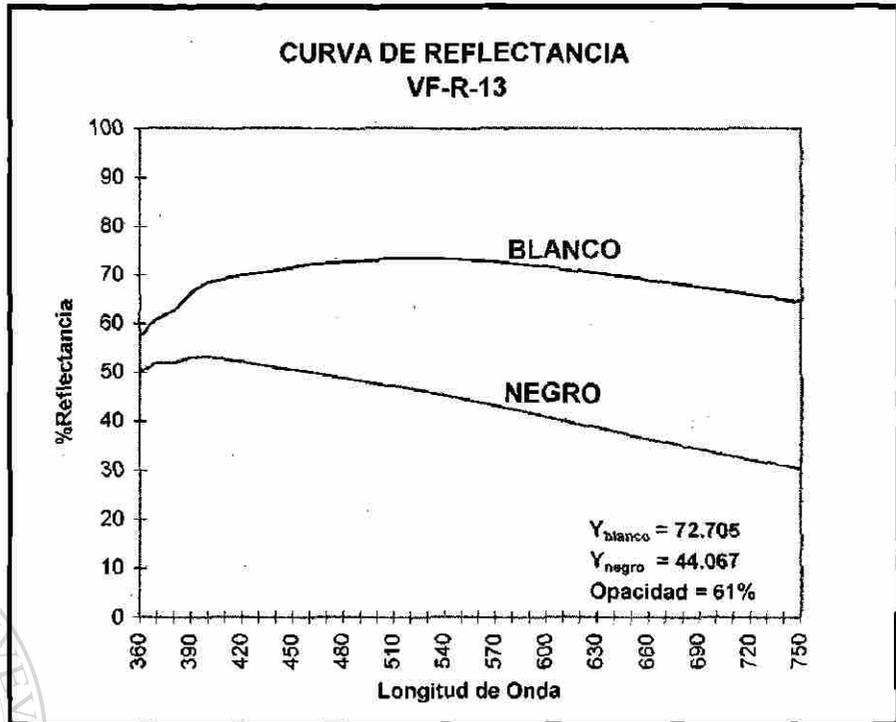


Figura B.11 %Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-11)

$\lambda$ (nm)	R	R
360	50.835	40.778
370	53.968	42.349
380	55.828	42.016
390	58.705	42.252
400	60.208	41.757
410	60.913	40.892
420	61.258	39.776
430	61.516	38.634
440	61.717	37.522
450	62.083	36.538
460	62.410	35.577
470	62.545	34.590
480	62.609	33.506
490	62.612	32.578
500	62.667	31.624
510	62.776	30.800
520	62.746	29.905
530	62.733	29.065
540	62.752	28.270
550	62.723	27.514
560	62.632	26.771
570	62.652	26.131
580	62.494	25.423
590	62.397	24.774
600	62.282	24.106
610	62.106	23.566
620	61.968	22.986
630	61.855	22.469
640	61.787	21.959
650	61.717	21.512
660	61.633	21.079
670	61.513	20.716
680	61.415	20.363
690	61.318	20.048
700	61.217	19.727
710	61.092	19.470
720	60.977	19.187
730	60.832	18.935
740	60.648	18.675
750	60.627	18.413

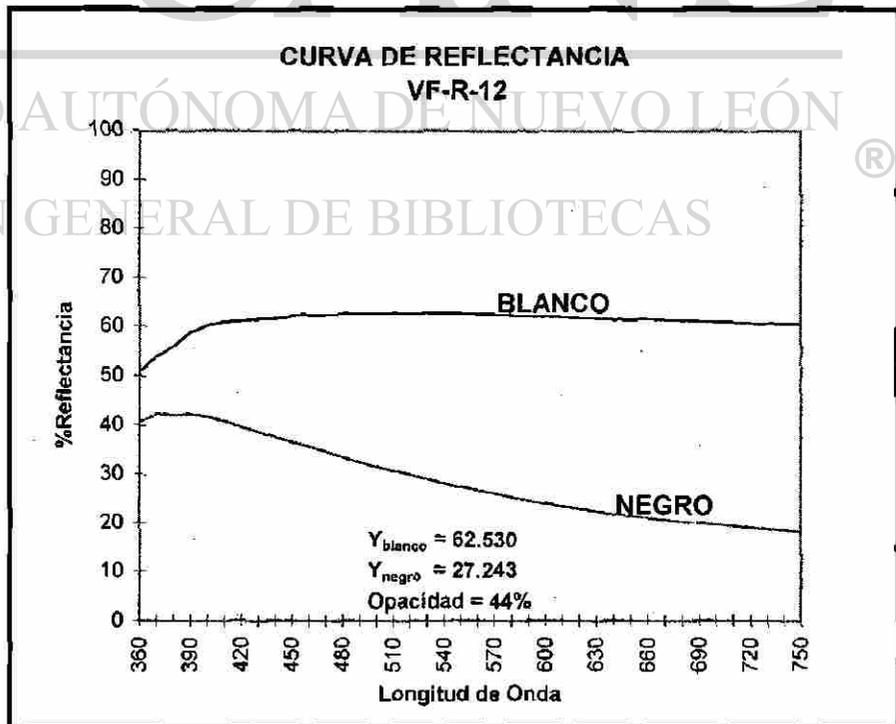


Figura B.12 %Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-12)

$\lambda$ (nm)	R	R
360	57.507	50.152
370	60.689	51.874
380	62.535	51.826
390	66.314	52.993
400	68.426	53.110
410	69.184	52.706
420	69.793	52.063
430	70.339	51.480
440	70.780	50.884
450	71.489	50.479
460	72.167	50.060
470	72.521	49.503
480	72.758	48.942
490	72.969	48.330
500	73.218	47.764
510	73.406	47.198
520	73.418	46.576
530	73.455	46.000
540	73.446	45.374
550	73.319	44.725
560	73.134	44.027
570	72.975	43.371
580	72.632	42.642
590	72.278	41.917
600	71.899	41.151
610	71.411	40.379
620	70.981	39.628
630	70.507	38.862
640	70.076	38.113
650	69.652	37.380
660	69.205	36.654
670	68.704	35.914
680	68.236	35.207
690	67.745	34.544
700	67.253	33.894
710	66.746	33.141
720	66.221	32.459
730	65.727	31.781
740	65.182	31.075
750	64.584	30.372

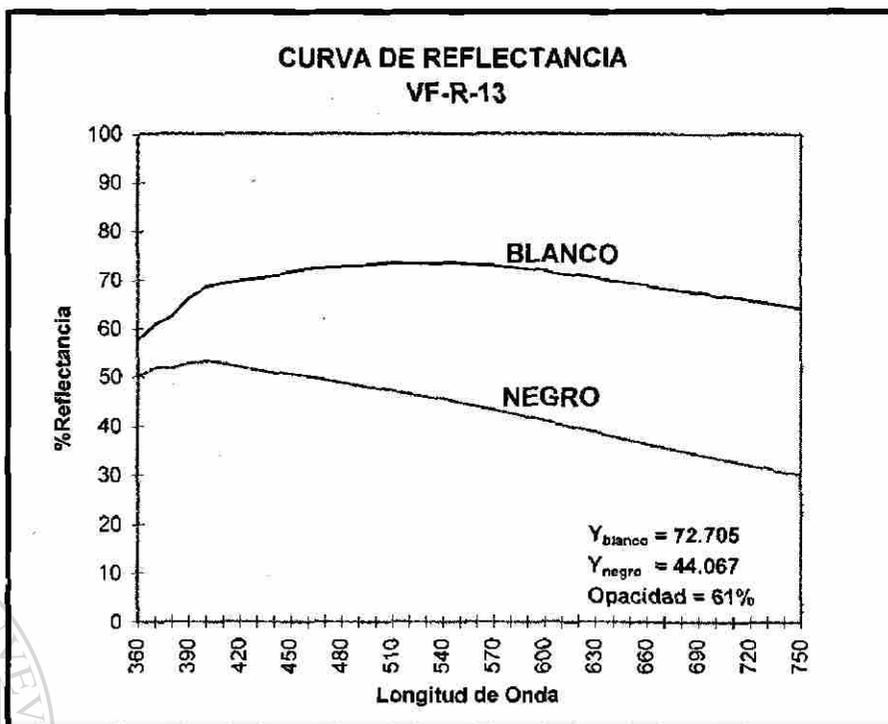


Figura B.13 %Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-13)

$\lambda$ (nm)	R	R
360	78.232	74.771
370	80.430	76.506
380	80.987	76.486
390	82.235	76.892
400	82.899	76.797
410	83.122	76.491
420	83.259	76.058
430	83.504	75.677
440	83.705	75.260
450	84.034	74.961
460	84.389	74.667
470	84.681	74.271
480	84.956	73.941
490	85.117	73.556
500	85.355	73.206
510	85.548	72.850
520	85.560	72.404
530	85.528	72.008
540	85.463	71.562
550	85.249	71.053
560	84.963	70.477
570	84.705	70.017
580	84.224	69.383
590	83.697	68.787
600	83.069	68.075
610	82.323	67.383
620	81.620	66.664
630	80.840	65.919
640	80.059	65.186
650	79.277	64.461
660	78.383	63.690
670	77.450	62.892
680	76.477	62.120
690	75.418	61.273
700	74.400	60.458
710	73.313	59.628
720	72.195	58.733
730	71.066	57.879
740	69.888	56.960
750	68.645	56.049

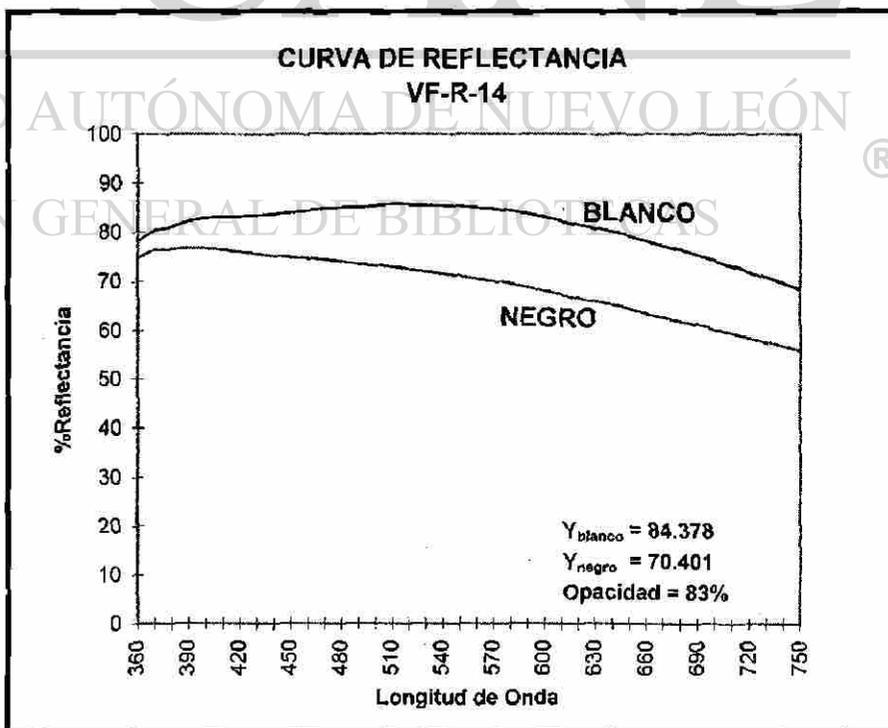


Figura B.14 %Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-14)

$\lambda$ (nm)	R	R
360	62.619	50.298
370	65.013	51.224
380	66.350	50.989
390	69.788	51.530
400	71.530	51.365
410	71.858	50.497
420	72.146	49.535
430	72.477	48.579
440	72.666	47.623
450	73.228	46.832
460	73.526	45.875
470	73.663	44.993
480	73.625	43.963
490	73.523	42.891
500	73.471	41.855
510	73.368	40.870
520	73.153	39.812
530	72.956	38.792
540	72.651	37.775
550	72.312	36.768
560	71.926	35.729
570	71.544	34.754
580	71.087	33.712
590	70.609	32.723
600	70.205	31.703
610	69.785	30.799
620	69.395	29.865
630	69.008	28.945
640	68.774	28.169
650	68.477	27.346
660	68.219	26.595
670	67.940	25.875
680	67.744	25.198
690	67.547	24.582
700	67.374	23.963
710	67.190	23.403
720	67.016	22.856
730	66.881	22.330
740	66.702	21.837
750	66.488	21.313

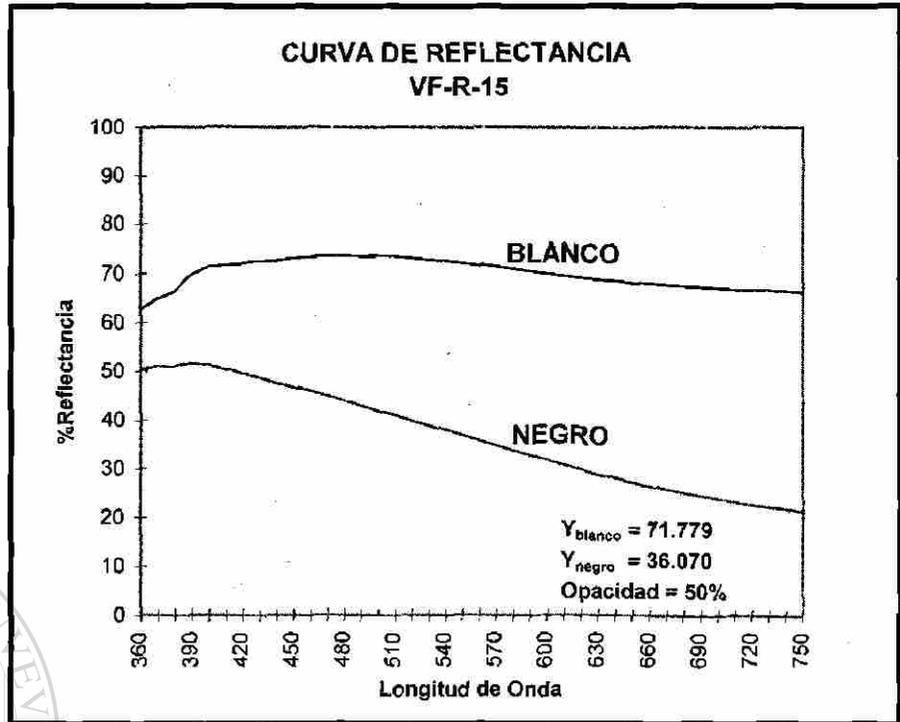


Figura B.15 %Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-15)

$\lambda$ (nm)	R	R
360	76.747	73.546
370	78.631	75.045
380	79.019	74.814
390	81.667	76.302
400	82.992	76.552
410	83.019	75.966
420	83.109	75.444
430	83.340	74.939
440	83.445	74.304
450	83.965	74.001
460	84.483	73.647
470	84.785	73.175
480	84.933	72.630
490	85.100	72.056
500	85.245	71.465
510	85.436	70.940
520	85.559	70.414
530	85.530	69.775
540	85.613	69.205
550	85.552	68.543
560	85.381	67.825
570	85.257	67.170
580	85.012	66.451
590	84.725	65.704
600	84.433	64.902
610	84.164	64.181
620	83.832	63.407
630	83.519	62.639
640	83.293	61.946
650	82.982	61.195
660	82.681	60.463
670	82.301	59.689
680	81.993	58.991
690	81.568	58.193
700	81.129	57.439
710	80.721	56.756
720	80.225	55.935
730	79.828	55.259
740	79.231	54.396
750	78.614	53.562

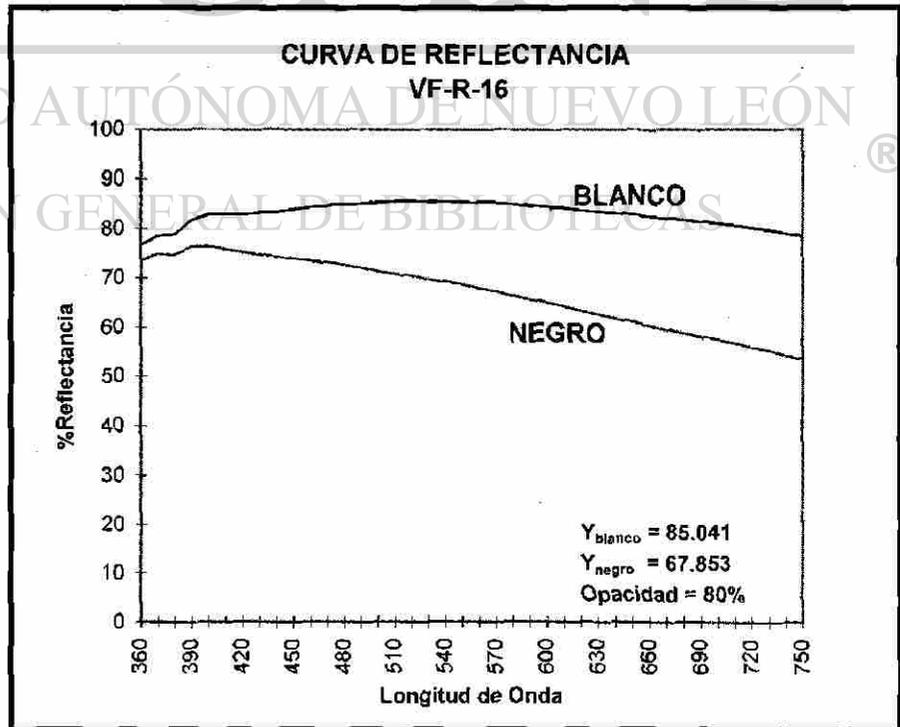


Figura B.16 %Reflectancia vs Longitud de onda (VF-R-16)

