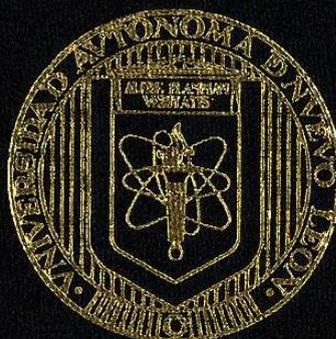


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



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

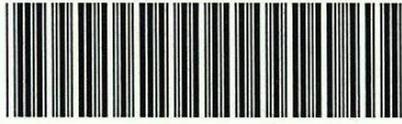
TM

Z5521

FCQ

2000

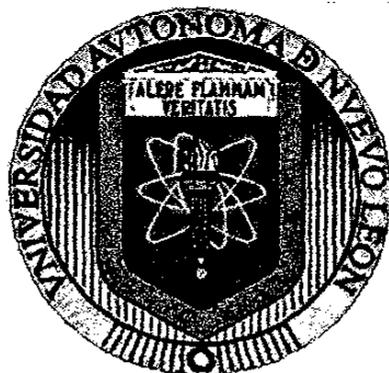
I2



1020129206

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



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

**Por**

**ISMAEL IBARRA RODRÍGUEZ**

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

0133-68600

TM  
Z5521  
FCQ  
2000  
+2



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 extiendo 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**

---

## 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

---

## 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 Vitrocrisa 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 Vitrocrisa 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.

*CAPÍTULO*

*1*

*INTRODUCCIÓN*

# I

## 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][3]</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.

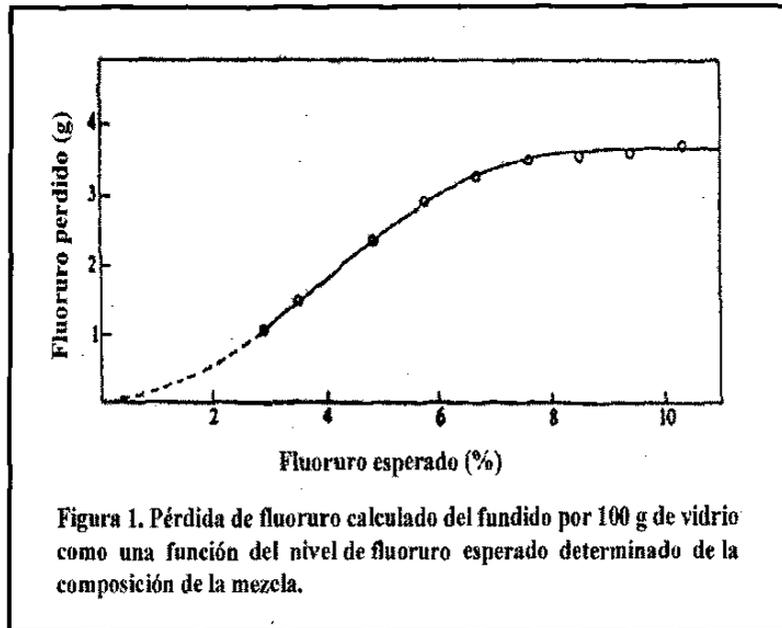
Son varios los factores que tienen influencia en la cantidad y en la velocidad con que se pierden los fluoruros por volatilización durante la fusión del vidrio ópalo de flúor, dentro de los que se incluyen las materias primas fluoradas<sup>[3][15][17]</sup>, la composición del vidrio<sup>[3][15]</sup>, 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.

*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>.

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>[11]</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</i> (S, Se) <i>Metálicos</i> (Au-Si, Pt-Pd, Cu-Au)
	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> S <sub>6</sub> O <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.

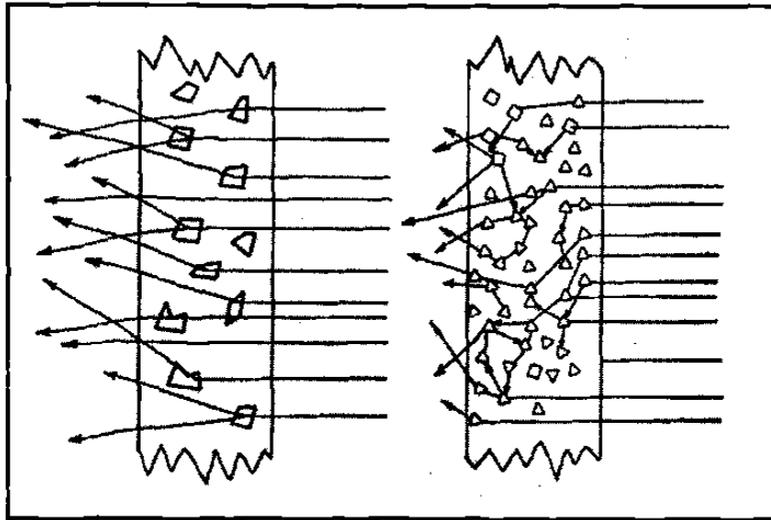


Figura 2. Dispersión de la luz en el vidrio opal.

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.

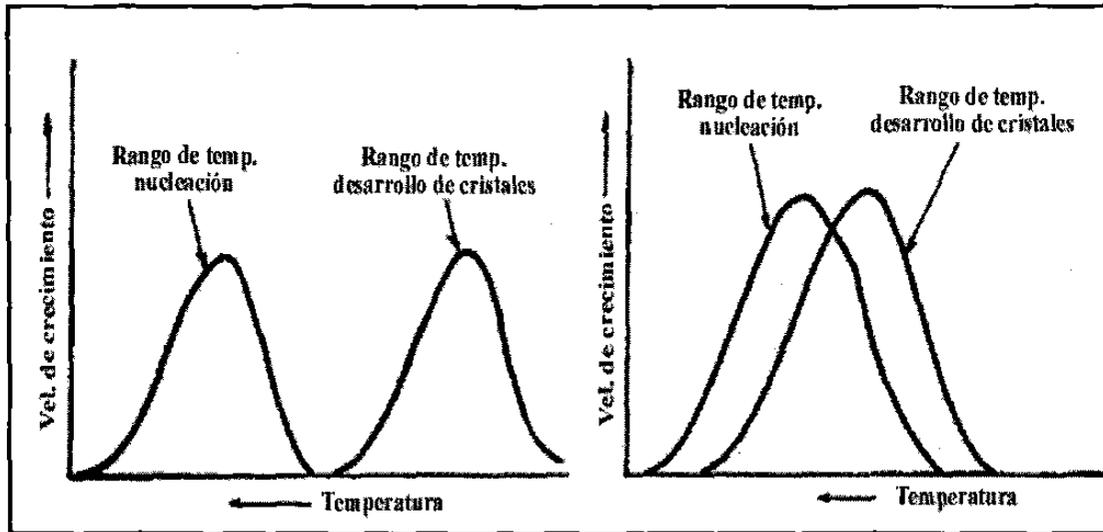


Figura 3. Curvas de nucleación y crecimiento de cristales de vidrios opales espontáneos y recristalizados.

## 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	7.3	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.

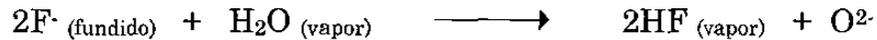
Donde el orden dado de cada uno de ellos no tiene que ver con su importancia en la evaporación.

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

## 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.

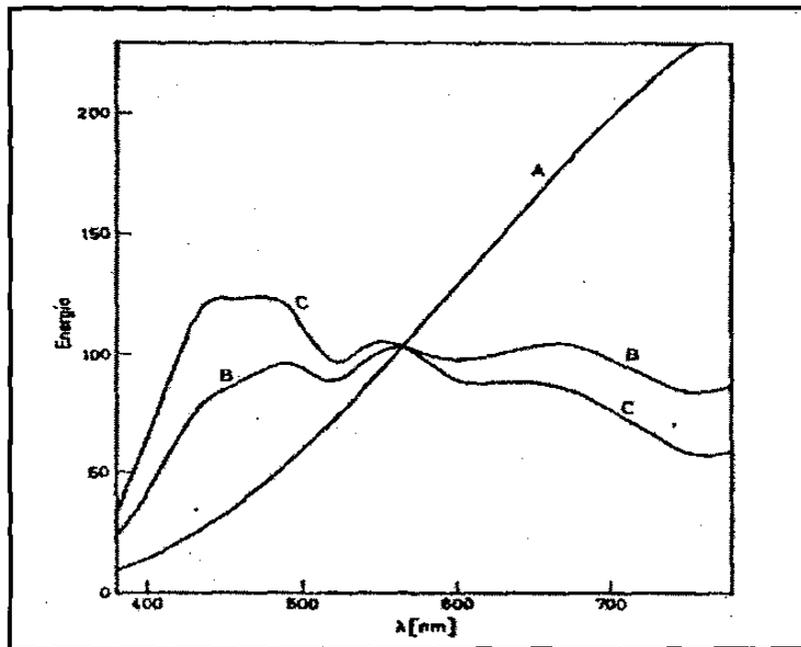


Figura 4. Distribución de la energía espectral relativa de los iluminantes patrón A, B y C.

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.

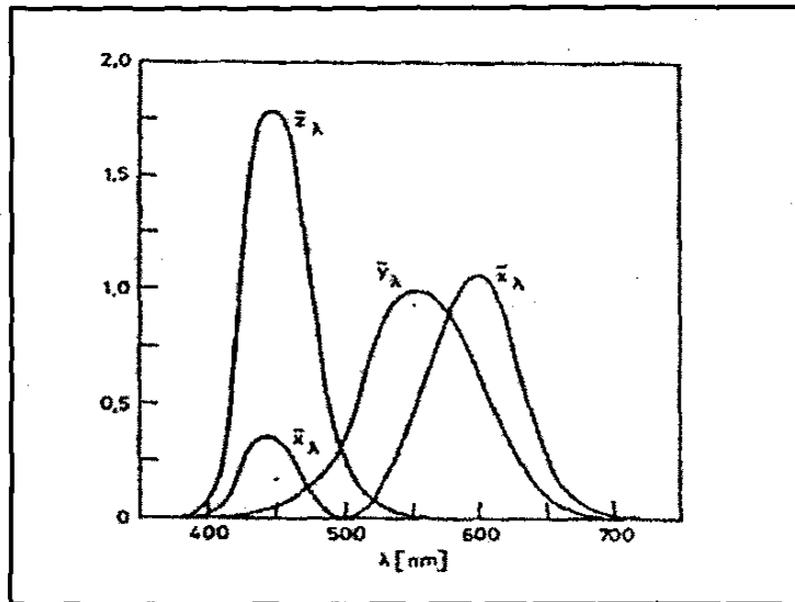
ILUMINANTE	DESCRIPCIÓN	TEMPERATURA DEL COLOR
A	Luz incandescente. Esta fuente simula una lámpara de filamento de tungsteno.	2856 °K
C	Iluminación que simula luz solar diurna o media.	6770 °K
D65	Iluminante que representa la mejor distribución de energía espectral típica de la luz del día.	6500 °K
F2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

**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 Vitrocrista 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.

*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 (°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 (-)

### 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.

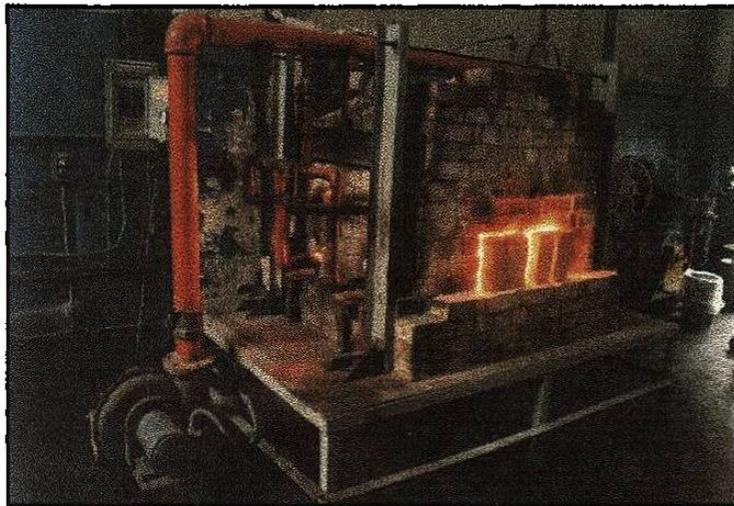
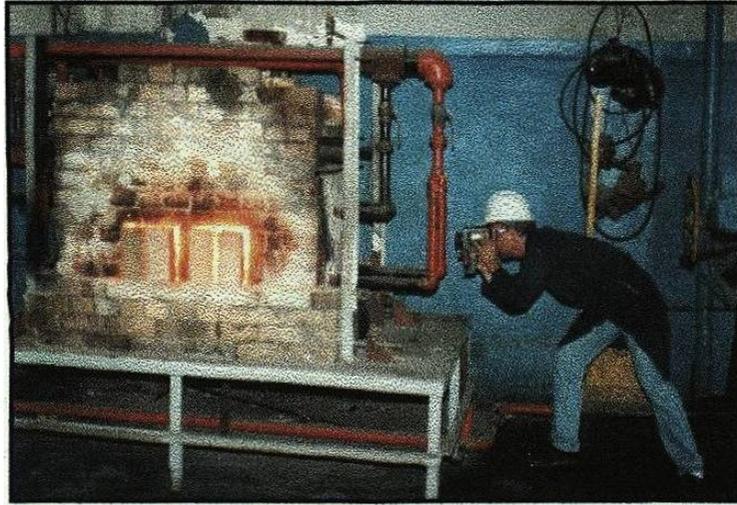


Figura 6. Vista completa del horno gas/aire.

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).

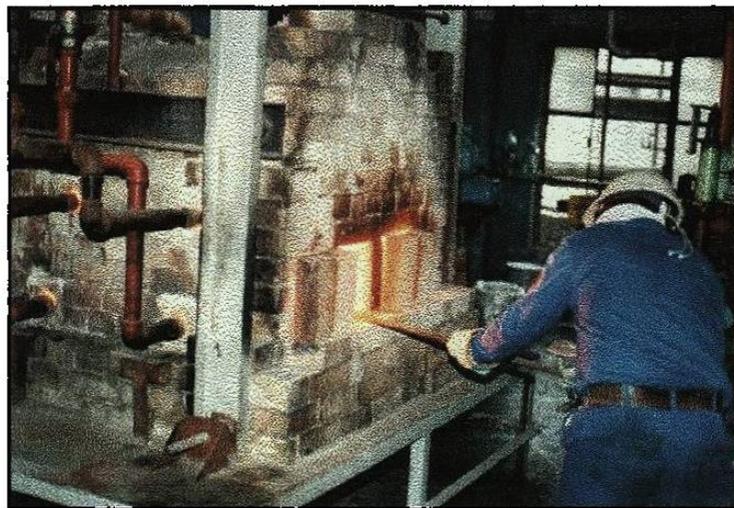
El calentamiento del horno partió de temperatura ambiente y se calentó paulatinamente hasta alcanzar la temperatura deseada. Los crisoles permanecieron a las temperaturas y tiempos estipulados de acuerdo al diseño experimental. La temperatura fue monitoreada frecuentemente mediante un

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



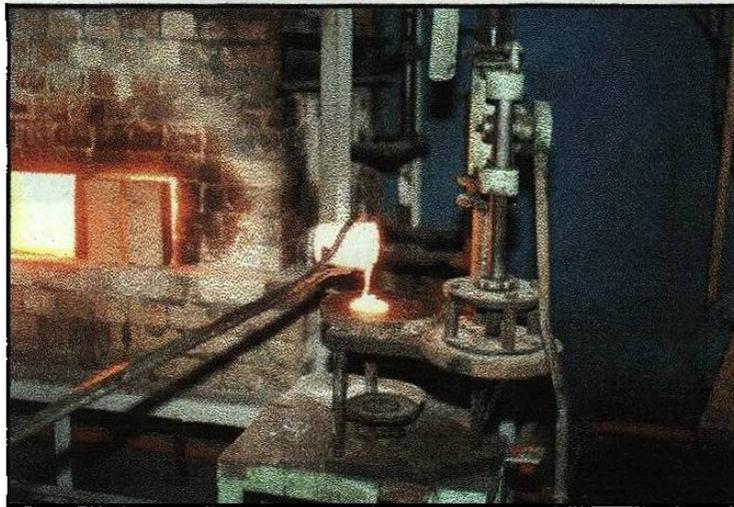
**Figura 7. Monitoreo de la temperatura del horno.**

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.

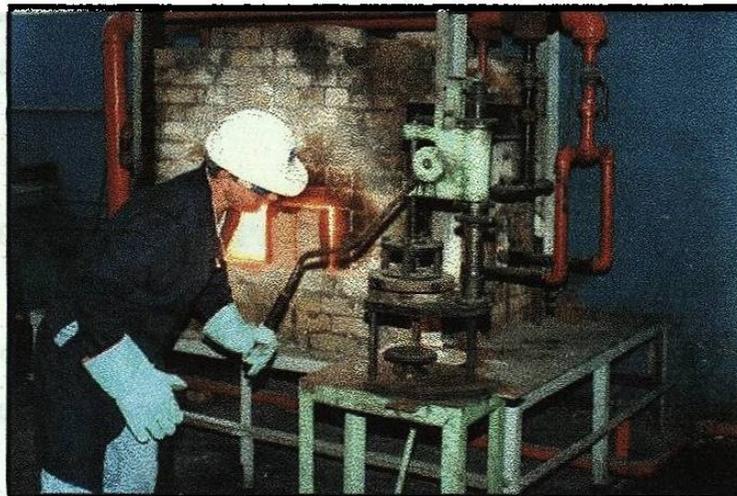


**Figura 8. Extracción de crisol del horno.**

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

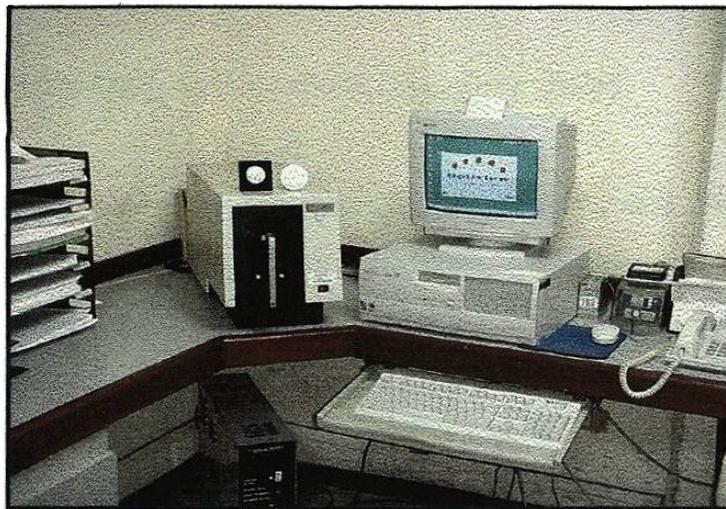
respectivamente y posteriormente con un abrasivo Garnet W-2 malla 500 solo por una de sus caras. El espesor final de la muestra fue de 2.5 cm. y sus caras guardan paralelismo entre si.

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 las 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>.

### 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  $Al_2O_3$  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 $Al_2O_3$
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.