

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



EVALUACION CUANTITATIVA DE LA OXIDACION-  
REDUCCION EN VIDRIO CALIZO CRISTALINO  
Y SU EFECTO SOBRE EL COLOR

POR  
TOMAS HERNANDEZ NIÑO

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

MONTERREY, NUEVO LEON

JULIO DE 2000

TM

Z5521

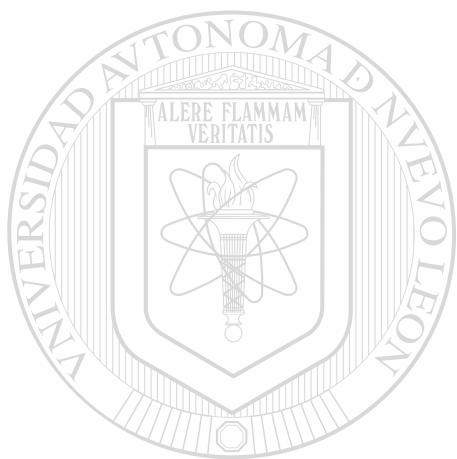
FCQ

2000

H47



1020136707



# UANL

---

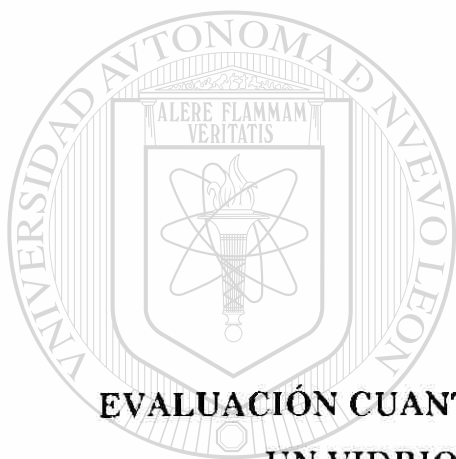
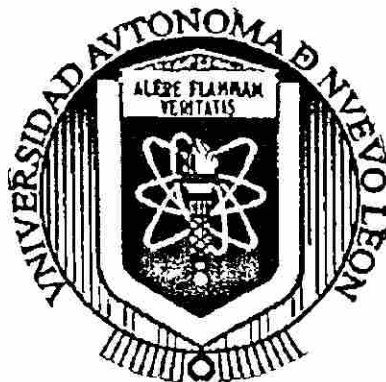
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



EVALUACIÓN CUANTITATIVA DE LA OXIDACIÓN-REDUCCIÓN EN  
UN VIDRIO CALIZO CRISTALINO Y SU EFECTO

SOBRE EL COLOR

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Por

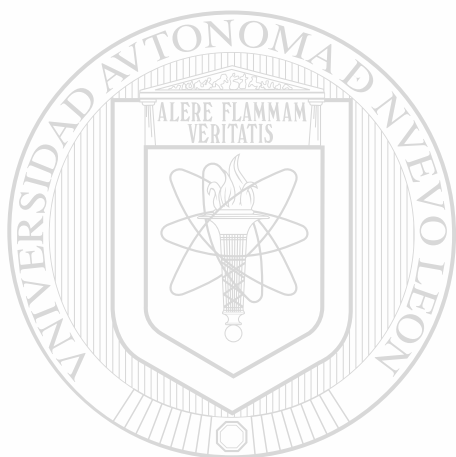
TOMÁS HERNÁNDEZ NIÑO

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



0141-44160

TM  
25521  
FQ2  
2000  
H47



UANL



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FONDO  
TESIS

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®



**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**

**“EVALUACIÓN CUANTITATIVA DE LA OXIDACIÓN-REDUCCIÓN  
EN UN VIDRIO CALIZO CRISTALINO Y SU EFECTO SOBRE EL  
COLOR”**

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

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

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

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

**Dr. Azael Martínez de la Cruz  
Revisor y Suplente**

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

**Monterrey N. L. Julio del 2000**

---

---

## *DEDICATORIA*

*A Dios por su infinita grandeza*

*En memoria de Donaciano Hernandez y Margarita Niño mis queridísimos padres*

*A mi esposa Silvia por ser la persona a quien amo y con quien felizmente comparto mi vida*



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

*A mi queridísimo hijo Adrian un regalo de Dios para nosotros*

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



*A Jesus Gerardo mi querido hermano*

---

---

## AGRADECIMIENTO

Mi agradecimiento a Vitrocrsa en donde como institución me he formado profesionalmente a través de 20 años de trabajo en esta gran empresa

Agradezco al Ing Sergio Alanis Vargas por las facilidades otorgadas en mi formación profesional y por sus enseñanzas en planta

Mi profundo agradecimiento para con la gente que hoy retirada y con más de 40 años de laborar en Vitro tuve la fortuna de trabajar y aprender, entre ellos



Ing Jesus Lankenau Cuéllar

Ing Jesus Gonzalez Macias

Ing Mario Balderas López

Sr Bernardino Amaya Varela

Sr Juan Enrique Lozano

---

A todos ellos muchas gracias y perdon si me olvido de alguno

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS  
Agradezco a la Dra Leticia Miriam Torres Guerra por ser la promotora de este programa de maestría

Mi profundo agradecimiento a los asesores de este trabajo

MC Alejandro García García

MC Antonio López Reyes

Dr Luis Carlos Torres Gonzalez

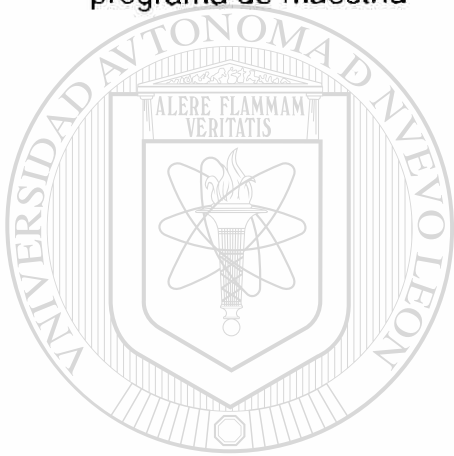
Dr Azael Martínez de la Cruz

A todos e los muchas grac as por sus va iosas enseñanzas

Mi agradecimiento al MC Ismael barra Rodriguez por su valiosa ayuda sin la cual no hubiera sido posible llevar a cabo este trabajo

A la Lic Beatriz Martínez por su valiosa ayuda en la búsqueda bibliográfica realizada

A CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) por su apoyo al programa de maestria



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





# CONTENIDO

INDICE DE TABLAS	<i>i</i>
INDICE DE APÉNDICES	<i>ii</i>
INDICE DE FIGURAS	<i>iii</i>
ABREVIATURAS	<i>iv</i>
RESUMEN	<i>v</i>

CAPITULO	PÁGINA
----------	--------

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	
1 1	Antecedentes	1
1 2	Definición del problema	8
1 3	Objetivo de la investigación	9
1 4	Hipotesis	9
1 5	Justificación y alcance de la investigación	10
<b>2</b>	<b>Fundamentos del proceso de fusión de vidrio</b>	
2 1	Definición y tipos de vidrio	13
2 2	Fusión de vidrio	16
2 3	Afinado de vidrio	17
2 4	Coloración de vidrio	18
2 5	Decoloración de vidrio	18
2 6	Caracterización del estado redox	22
<b>3</b>	<b>Desarrollo experimental</b>	
3 1	Estrategia experimental	27
3 2	Materias primas utilizadas en la experimentación	29
3 3	Composición química del vidrio	30
3 4	Preparación de mezclas	31
3 5	Fusión y obtención de muestras	32

3 6	Determinacion del número redox y color de vidrio	33
3 6 1	Determinación del numero redox	33
3 6 2	Determinacion del color	34

#### **4 Resultados de la experimentación**

4 1	Primera corrida experimental	37
4 1 1	Analisis de los efectos de los decolorantes quimicos	38
4 2	Segunda corrida experimental	40
4 2 1	Analisis de los efectos de los decolorantes quimicos	42

#### **5 Discusión de resultados y conclusiones**

5 1	Principales efectos en color y redox	45
5 2	Comparación de los sistemas $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-As}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-C}$	49
5 3	Efecto del redox sobre la coloración residual en el parámetro $a^*$	53
5 3	Conclusiones	55

<b>6</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>56</b>
----------	---------------------	-----------

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## ÍNDICE DE TABLAS

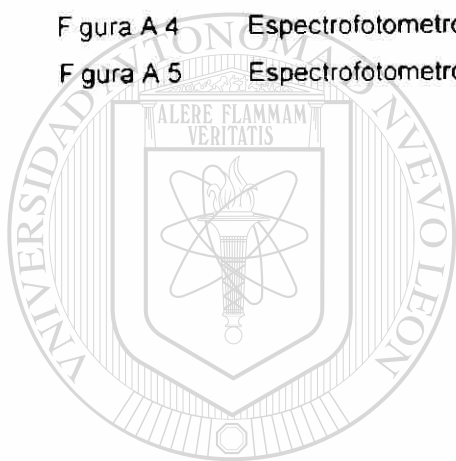
		Página
Tabla 1	Composiciones de vidrio caizo para diferentes tipos de producto	1
Tabla 2	Composiciones de diferentes tipos de vidrio	14
Tabla 3	Materias primas utilizadas en el proceso de fabricación de vidrio	15
Tabla 4	Colores de varios elementos presentes en vidrio caizo	19
Tabla 5	Decorantes químicos utilizados en la industria de vidrio	21
Tabla 6	Decorantes físicos utilizados en la industria de vidrio	21
Tabla 7	Materias primas y sus factores de oxidación reducción	23
Tabla 8	D.Q.O. para algunas materias primas	24
Tabla 9	Variables y niveles de experimentación	27
Tabla 10	Materias primas utilizadas en la experimentación	29
Tabla 11	Composición química teórica de vidrio para arena sílica de 0.028 de $Fe_2O_3$ para producir una tonelada de vidrio	30
Tabla 12	Composición química teórica de vidrio para arena sílica de 0.017 de $Fe_2O_3$ para producir una tonelada de vidrio	31
Tabla 13	Porcentajes de óxidos variables de acuerdo al diseño de experimentos	31
Tabla 14	Diseño de experimento $2^4$ utilizado en las dos corridas experimentales para estudiar el efecto de decoloración química	35
Tabla 15	Matriz experimental donde se muestran los valores obtenidos de redox y color de la primera experimentación	37
Tabla 16	Matriz experimental donde se muestran los valores obtenidos de redox y color de la segunda experimentación	41
Tabla 17	Efectos predominantes para color y redox en vidrio con diferentes porcentajes de $Fe_2O_3$	45
Tabla 18	Comparación de los valores obtenidos de color y redox en experimentación y horno continuo	47
Tabla 19	Mediciones de color redox y uniformidad para vidrios recocidos con diferente grado de contaminación principalmente materia orgánica aceite lubricante	48
Tabla 20	Tabla de experimentos 2 y 7 en los distintos tipos de arenas en niveles de sulfato de sodio	50
Tabla 21	Comparación de los experimentos 1 y 15 con los distintos tipos de arena en niveles de sulfato de sodio	50

## ÍNDICE DE APÉNDICE

---

### APÉNDICE A

	Página	
Figura A 1	Horno de fusión	60
Figura A 2	Pastilla de vidrio	60
Figura A 3	Discos de vidrio para medición de color y redox	61
Figura A 4	Espectrofotómetro Beckman DU-640 UV Visible	61
Figura A 5	Espectrofotómetro Macbeth Modelo Color Eye 7000	62



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



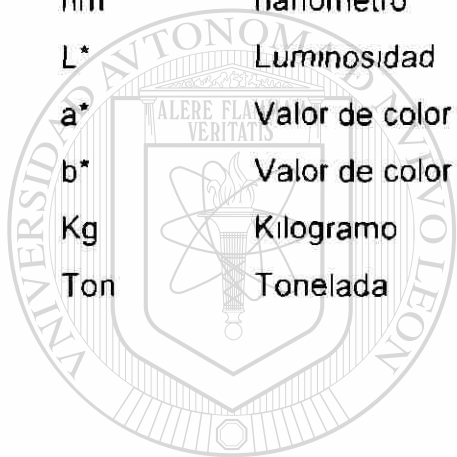
## INDICE DE FIGURAS

		Pag na
Figura 1	Diagrama de flujo para la fabricación de vidrio caído	2
Figura 2	Diagrama de flujo que muestra los factores que determinan el redox y la coloración residual	11
Figura 3	Curva de espectro de transmisión para 3 diferentes vidrios	20
Figura 4	Perfil temperatura-tiempo para la fusión de vidrio caído cristalino	32
Figura 5	Representación gráfica de los resultados de coloración primera experimental	38
Figura 6	Gráfica de probabilidad normal para los efectos de los decolorantes químicos sobre el color en el eje $a^*$ de sistema $L^*a^*b^*$	39
Figura 7	Gráfica de probabilidad normal para los efectos de los decolorantes químicos sobre el redox	40
Figura 8	Representación gráfica de los resultados de coloración segunda corrida experimental	42
Figura 9	Gráfica de probabilidad normal para los efectos de los decolorantes químicos sobre el color en el eje $a^*$ de sistema $L^*a^*b^*$	43
Figura 10	Gráfica de probabilidad normal para los efectos de los decolorantes químicos sobre el redox	44
Figura 11	Representación gráfica en el sistema $L^*a^*b^*$ de los vidrios obtenidos con diferente grado de contaminación de pedacera de vidrio	49
Figura 12	Gráfica de dispersión redox $or a^*$ para la primera corrida experimental	53
Figura 13	Gráfica de dispersión redox $or a^*$ para la segunda corrida experimental	54



## ABREVIATURAS

	Porcentaje
	Grado
C	Centigrado
>	Mayor que
mm	milimetro
nm	nanometro
L*	Luminosidad
a*	Valor de color en el eje verde-rojo
b*	Valor de color en el eje amarillo-azul
Kg	Kilogramo
Ton	Tonelada



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

---

## RESUMEN

El presente estudio tiene como objetivo la evaluación del estado redox de un vidrio calizo incoloro expresado por la relación  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  y el efecto que dicho parámetro tiene sobre la coloración residual

Se seleccionó un vidrio calizo incoloro con base en el sistema  $SiO_2 - Na_2O - CaO$  donde se variaron las condiciones de oxidación - reducción y el porcentaje de  $Fe_2O_3$  en el vidrio

Las condiciones de oxidación - reducción fueron variadas utilizando agentes oxidantes y reductores. Los agentes oxidantes utilizados en este trabajo son el  $Na_2SO_4$ ,  $NaNO_3$  y  $As_2O_3$ . Como agente reductor se utilizó carbón.

El porcentaje de  $Fe_2O_3$  en el vidrio fue variado utilizando dos tipos de arena sílica con porcentajes de  $Fe_2O_3$  de 0.028 y 0.017

Se compararon formulaciones donde se adicionaron los tres agentes oxidantes ( $Na_2SO_4$ ,  $NaNO_3$ ,  $As_2O_3$ ) y formulaciones donde se utilizó solamente un agente oxidante ( $Na_2SO_4$ ) en combinación con un agente reductor (C). Demostrándose que es factible la utilización de un sistema sulfato de sodio-carbón en la fabricación de un vidrio calizo cristalino incoloro para fabricar artículos para servicio de mesa manteniendo una coloración residual aceptable

La experimentación efectuada comprueba que el  $As_2O_3$  es un decolorante químico muy importante y que su sustitución solamente puede ser efectuada disminuyendo el porcentaje de hierro en el vidrio si se desea conservar una misma coloración residual



**CAPÍTULO**

**1**  
**INTRODUCCIÓN**

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

---

# 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 Antecedentes

En la manufactura del vidrio las cuatro categorías principales que se fabrican de acuerdo al tipo de producto son

- a) Vidrio plano
- b) Vidrio para envase y vidrio de mesa
- c) Fibra de vidrio
- d) Vidrios especiales

Los productos de las dos primeras categorías se elaboran empleando vidrio calizo<sup>1</sup> el cual puede definirse como aquel en el cual sus principales componentes son  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  con adiciones de otros óxidos como por ejemplo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{MgO}$  para impartirle características específicas como resistencia química y viscosidad entre otras. Algunas composiciones del vidrio calizo<sup>2</sup> se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Composiciones de vidrio calizo para diferentes tipos de producto.

Tipo de vidrio	Componente, % Peso								
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{BaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$
Envases	4.1	1		8	1.5	2	1	4	1
Plano	72	1.3		2	5		14.3	0.3	0.3
Servicio de mesa	74.6	1.2	0.04	5.3	3.8		14.6	2	2

Un diagrama de flujo típico para la manufactura de vidrio calizo se muestra en la figura 1.

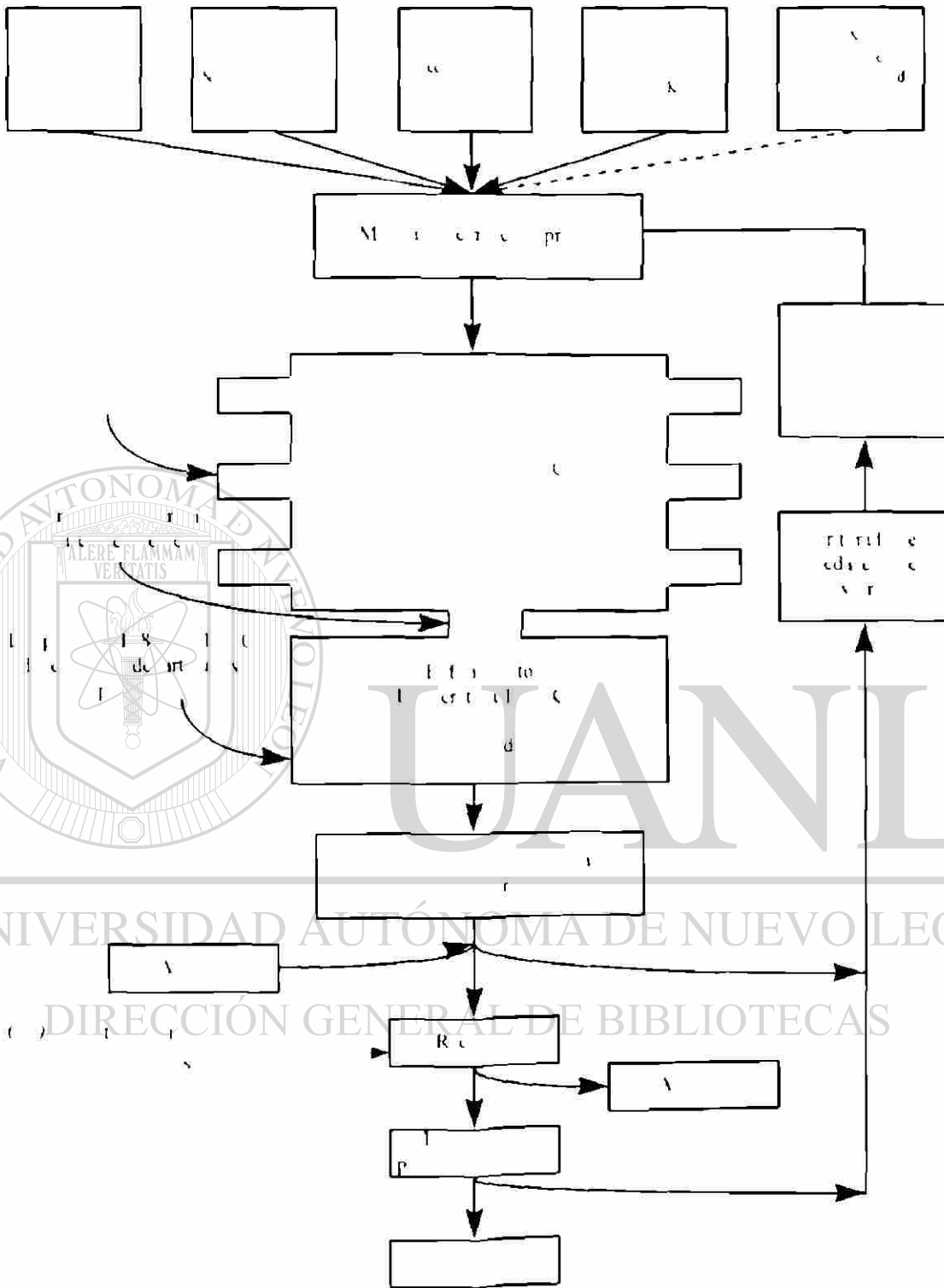


Figura1. Diagrama de flujo para la fabricación de vidrio calizo

Las reacciones de oxidación reducción son frecuentes en la mayoría de los procesos de elaboración de los vidrios industriales toda vez que en la



composicion de ellos intervienen iones que tienden a tomar o a ceder electrones es decir que se reducen o se oxidan con mayor o menor facilidad

El equilibrio de las reacciones redox influye en muchas propiedades del fundido y del producto final<sup>8</sup> Algunos ejemplos son

- ◆ El afinado del vidrio
- ◆ El color tanto en el fundido como en el producto final
- ◆ La viscosidad del fundido
- ◆ La cristalización
- ◆ El comportamiento viscoelástico del vidrio durante el formado del producto

Atendiendo solamente a los dos primeros conceptos que son los de interés para este trabajo podemos mencionar que el afinado que consiste en la eliminación de burbujas resultantes del proceso de fusión y el color están de tal manera relacionados debido a que algunos de los agentes afinantes comúnmente utilizados en la fabricación de vidrio calizo incoloro como son el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{As}_2\text{O}_3$  son también utilizados como decolorantes químicos. Debido a lo anterior en la fabricación de vidrio calizo incoloro se distinguen dos sistemas de afinación-decoloración dependiendo del tipo de producto fabricado

I Sistema  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $\text{NaNO}_3$   $\text{As}_2\text{O}_3$  comúnmente utilizado para la fabricación de artículos para servicio de mesa

II Sistema  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Carbon comúnmente utilizado para fabricación de envases y vidrio plano

En el sistema  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Carbon este último es utilizado para acelerar la descomposición del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y eficientar el proceso de afinación

El mecanismo de afinado por sulfato de sodio se basa principalmente en el desprendimiento de anhídridos de azufre por diferentes mecanismos. En el caso más sencillo se produce un desprendimiento de anhídrido sulfúrico como consecuencia de la descomposición del sulfato por reacción con la sílice libre de la mezcla mediante la siguiente reacción:



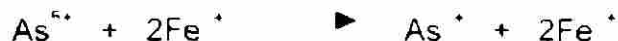
Simultáneamente tiene lugar a alta temperatura una disociación del sulfato según la reacción:



Esta disociación determina un importante desprendimiento gaseoso que engrosa las pequeñas burbujas existentes y facilita su eliminación.<sup>3</sup> Bajo condiciones oxidantes los sulfatos se disocian a temperaturas arriba de 1350 °C. En condiciones reductoras la temperatura de disociación del sulfato puede llegar a disminuir en 150 °C acelerando con esto el proceso de afinación.<sup>8</sup>

En la fusión del vidrio calizo incoloro afinado con sulfato de sodio y utilizando agentes reductores como carbono para acelerar el proceso de afinación, el vidrio se vuelve menos oxidado, y la relación  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  se incrementa dando al vidrio un tinte azulado por lo que se requeriría de ajustes en decolorantes o una disminución del hierro total si esto fuera posible.<sup>10</sup>

En el sistema  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-As}_2\text{O}_3$  el óxido de arsénico es añadido con dos propósitos: primero como afinante debido a su intenso desprendimiento de oxígeno que produce en el vidrio fundido, y segundo como decolorante del vidrio ya que en presencia de hierro reacciona de la manera siguiente:



La razon que justifica que el  $As_2O_3$  se introduzca siempre en la mezcla acompañado de otra sustancia oxidante en este caso el nitrato de sodio, es debido a que este último disminuye las pérdidas por vaporización del óxido de arsenico

El sistema  $Na_2SO_4$ -Carbon ha sido estudiado por diversos autores (3) (9) (11), (12) (13) los cuales estan principalmente enfocados a optimizar el proceso de afinación en la fabricación de vidrio para envases y plano. Donde el parámetro de la coloración residual no es tan importante como en la fabricación de vidrio para servicio de mesa. El interes por utilizar un sistema  $Na_2SO_4$ -Carbón en la fabricación de vidrio para servicio de mesa radica en la posibilidad de reducir temperaturas de fusión, incrementar la vida del horno y disminuir emisiones a la atmosfera así como dejar de utilizar un compuesto altamente toxico en la formulación de vidrio como es el  $As_2O$

La tonalidad residual mas o menos acentuada que indeseablemente puede adquirir un vidrio calizo incoloro durante su fabricación es siempre consecuencia de una contaminación producida bien por las impurezas colorantes que acompañan a las materias primas, o bien, aunque de manera menos frecuente por los productos de corrosión de los materiales refractarios de horno. Como es logico, la coloración remanente de un vidrio no reviste siempre la misma gravedad, su importancia depende de varios factores

Desde el punto de vista del tipo de producto y hecha la salvedad que distingue al vidrio optico, son las piezas puramente ornamentales o las destinadas al servicio de mesa las que mas resienten en su calidad y en su transparencia por el efecto nocivo de una coloración accidental. Asimismo, tan importante como obtener un bajo nivel de coloración, lo es el mantener una tonalidad uniforme, lo cual por lo general es muy difícil de conseguir. Al comparar piezas iguales procedentes de distintas series de fabricación, resultan visibles a simple vista, pequeñas desviaciones en el matiz dominante

En un vidrio caizado no colorado la sustancia que comunica color es en general, el ion fierro el cual incluso en proporciones de centesimas por ciento colorea, segun su grado de reduccion en verde azulado verde amarillento o incluso pardo oscuro cuando esta en presencia de azufre. El proceso en la industria del vidrio para eliminar o reducir el color verde es llamado decoloración, distinguiendose dos tipos la física y la química<sup>4</sup>

**Decoloración química:** Consiste en añadir agentes oxidantes en la mezcla vitrificable y mantener la atmosfera del horno ligeramente oxidante para convertir tanto ion fierro como sea posible a la forma ferrica ( $Fe^{3+}$ )

**Decoloración física:** Consiste en añadir agentes colorantes que producen un color complementario al amarillo verdoso del  $Fe^{2+}$

Todos los vidrios contienen fierro. En estado divalente ( $Fe^{2+}$ ), el fierro produce una coloración azul diez veces mas intensa que el color amarillo producido por el ion trivalente  $Fe^{3+}$ <sup>4</sup>

El proposito de la decoloración es producir un color 'gris claro' en el vidrio pasando primeramente el fierro de  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  por adición principalmente de nitrato de sodio ( $NaNO_3$ ) y de oxido de arsenico ( $As_2O_3$ ) para posteriormente producir el color deseado añadiendo oxidos de selenio y cobalto<sup>5</sup>. Algunos autores minimizan el papel que desempeña el  $As_2O_3$  y el  $NaNO_3$  en la decoloración química. Shutt et al<sup>5</sup> concluyen que independientemente de otros beneficios que pueda traer el  $As_2O_3$  no parece ser determinante en el proceso de decoloración química. Además una serie de experimentos donde se midió la reacción  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  a 3 niveles de  $NaNO_3$  que fueron 0.0454 y 4.54 kilogramos por cada 908 kilogramos de arena utilizada demuestran la ineffectividad del nitrato de sodio en la reacción de la reacción  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$

La conclusion a la que legan estos autores<sup>5</sup> es que el color de vidrio se debe al contenido de fierro en las materias primas utilizadas la composicion de la mezcla vitrificable y las condiciones de fusion. Para concluir esto utilizaron datos de 20 plantas de 8 diferentes paises fuera de Estados Unidos de Norteamerica, donde reportan contenidos de  $Fe_2O$  en arena que variaron entre 0.010 y 0.060 porciento en peso ademas de los gramos utilizados por cada 908 kilogramos de arena en la mezcla vitrificable de  $As_2O$  que vario de 189 a 1400 gramos. La medicion de color presentada en este trabajo fue realizada visualmente.

Simpson B<sup>6</sup> menciona que el  $As_2O$  fue usado en el pasado, para oxidar al fierro teniendo tambien el efecto de oxidar parte del selenio usado para producir el color complementario por esta razón se requería usar una mayor cantidad de selenio en el proceso<sup>6</sup>. Alternativamente una mezcla vitrificable puede oxidarse usando sulfato de sodio adicional. Los nitratos tambien han sido usados en el pasado usualmente junto con  $As_2O$  pero no son tan efectivos como los sulfatos y su uso ha sido descontinuado<sup>6</sup>. El autor no presenta datos cuantitativos.

En un vidrio calizo incoloro el fierro presente en el vidrio en condiciones oxidantes se presenta como  $Fe^{3+}$  y en condiciones reductoras como  $Fe^{2+}$ , cada uno de ellos impartiendo un color especifico al producto final. El estado redox del vidrio determina la relación entre estas dos especies ( $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ ) y por lo tanto el color del vidrio<sup>8</sup>.

Se requiere un control cuidadoso del estado redox en la mezcla vitrificable y en el vidrio fundido para que el proceso de producción de vidrio sea estable debido a que este parametro tiene influencia en el proceso de fusion y en el color del vidrio.



## 1.2 Definición del problema

En la fabricación de vidrio caízo incoloro para servicio de mesa el control de la coloración residual resulta de mantener dentro de cierto intervalo de valores parámetros tales como <sup>4</sup>

- a) El contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}$  en las materias primas utilizadas
- b) Condiciones de fusión de vidrio
- c) Decolorantes físicos y químicos utilizados
- d) Porcentaje de vidrio reciclado y calidad del mismo

El problema de la decoloración es un parámetro muy importante a controlar que consiste en reducir a un mínimo la intensidad de la coloración residual y esto se logra estabilizando el estado de oxidación del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y compensando el tono residual con un tinte complementario a las más bajas concentraciones posibles <sup>15</sup>

El control del proceso desde la recepción de materias primas preparación de la mezcla vitrificable y fusión del vidrio es de suma importancia debido a que, cuando la coloración residual cambia drásticamente se requieren varios días para normalizarla <sup>14</sup> provocando pérdidas de producción considerables

Dentro de los decolorantes químicos utilizados se encuentran el  $\text{As}_2\text{O}$   $\text{NaNO}_3$   $\text{CeO}_2$  y  $\text{Sb}_2\text{O}$  En particular el  $\text{As}_2\text{O}$  es considerado un excelente decolorante químico y es usado en combinación con el nitrato de sodio, debido a que su adición disminuye considerablemente la evaporación de  $\text{As}_2\text{O}_3$  durante la fusión <sup>16</sup> Algunos autores <sup>5</sup> (6) (17) cuestionan la efectividad del óxido de arsenico y el nitrato de sodio como decolorantes químicos

La sustitución de óxido de arsenico y nitrato de sodio en las fórmulas de vidrio caízo incoloro se lleva a cabo utilizando sufato de sodio <sup>5</sup> añadiendo además

agentes reductores como carbón que promueven la descomposición del sulfato de sodio a bajas temperaturas mejorando con esto la afinación del vidrio<sup>18</sup>

El hecho de que el óxido de arsénico sea altamente tóxico y la tendencia a incrementar la eficiencia energética en los hornos de fundición acelerando el proceso de afinado ha llevado a la industria de envases y vidrio plano a utilizar el sistema sulfato de sodio – carbono estando aún limitado su uso en la industria de vidrio para servicio de mesa debido a que los requerimientos de coloración residual son muy importantes en la calidad final del producto

### 1.3 Objetivo de la investigación

El objetivo de esta investigación es llevar a cabo una evaluación cuantitativa del número Redox expresado como la relación  $Fe^{+} / Fe^{2+}$  y el efecto que tiene en la coloración residual de un vidrio calizo incoloro. Tratando de encontrar las condiciones para la utilización de un sistema sulfato de sodio – carbono en la industria del vidrio para servicio de mesa

### 1.4 Hipótesis

Para la realización de esta tesis se han formulado la siguiente hipótesis

***La limitación que existe para la sustitución del sistema sulfato de sodio – nitrato de sodio – arsénico, por el sistema, sulfato de sodio – carbono, en la fabricación de artículos para servicio de mesa, está dada por la disminución en el número redox al utilizarse el sistema sulfato de sodio – carbono y por el porcentaje de  $Fe_2O_3$  en la arena sílica utilizada.***

## 1.5 Justificación y alcance de la investigación

La determinación del estado de oxidación-reducción se puede realizar por los cuatro métodos siguientes

- I Numero redox de la mezcla vitrificable
- II Analisis de la demanda química de oxígeno de la mezcla vitrificable
- III Relacion  $Fe^{+}$   $Fe^{2+}$  en el producto final
- IV Mediciones in-situ en el fundido mediante un sensor de oxígeno

El estado de oxidación-reducción tiene influencia tanto en el proceso de fusión como en el color del vidrio por lo que se requiere un control cuidadoso de este parámetro

La proporción y tipo de decolorantes químicos en la mezcla vitrificable, el porcentaje de  $Fe_2O_3$  en las materias primas utilizadas, las condiciones de fusión del vidrio y la calidad del vidrio reciclado determinan el estado de oxidación-reducción en el producto final, así como la coloración residual en un vidrio calizo incoloro. En la figura 2 se muestra un diagrama de flujo que explica lo anterior

### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El presente estudio relaciona la influencia que tiene la proporción y tipo de los decolorantes químicos y el carbono como reductor sobre el redox y la tonalidad residual en dos tipos de arena sílica con porcentaje en peso de  $Fe_2O_3$  de 0.017 y 0.028

Este estudio no toma en cuenta la influencia de la pedacería de vidrio reciclado en el redox y la tonalidad residual, ni los efectos de los decolorantes físicos. Asimismo tampoco mide el efecto en la afinación de los decolorantes químicos y el carbono

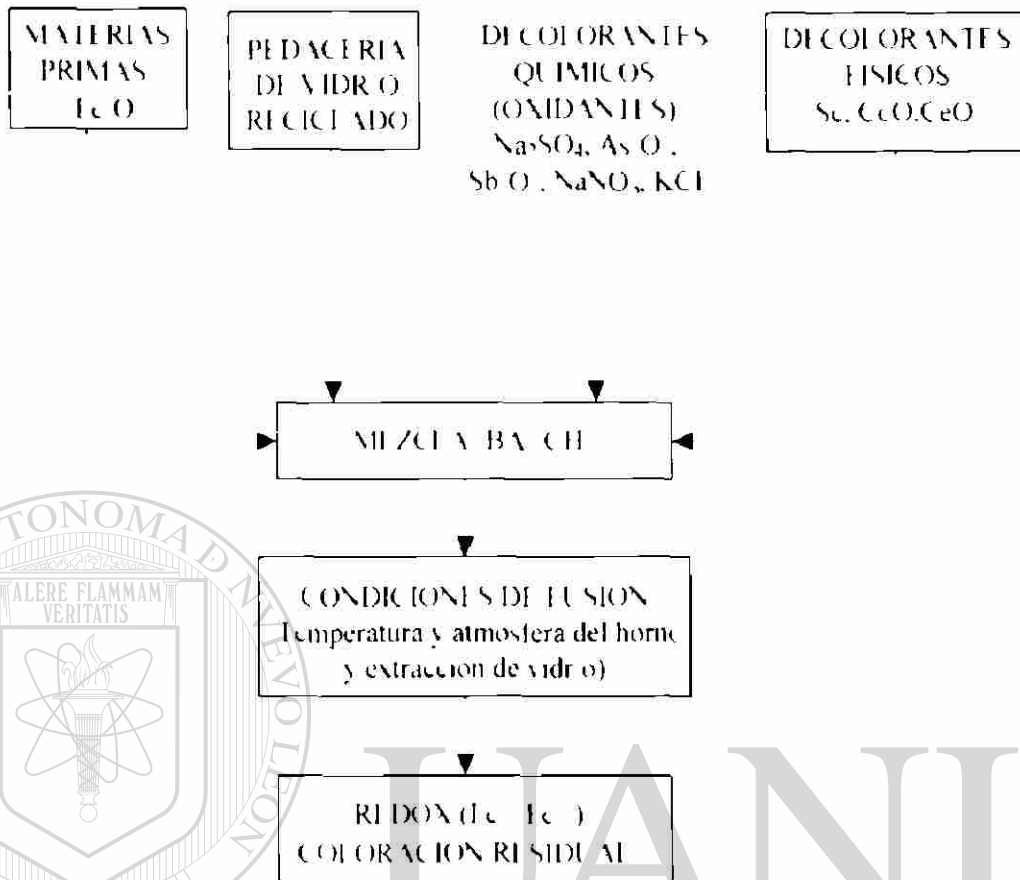
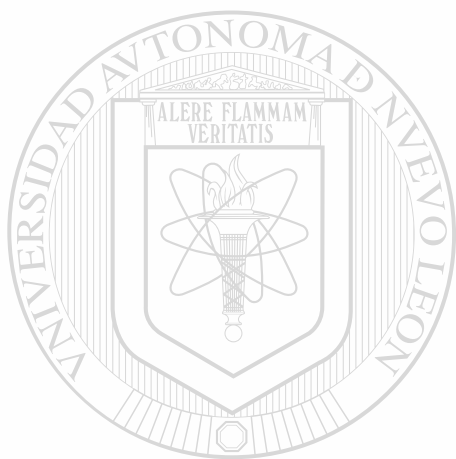


Figura 2. Diagrama de flujo que muestra los factores que determinan el redox y la coloración residual.

Para el propósito de esta tesis se fijaron los siguientes alcances

- A Realizar fusiones de una composición química para vidrio calizo incoloro con diferentes proporciones de decolorantes químicos y de reductores de acuerdo a un diseño factorial  $2^4$  para la obtención de muestras
- B Determinar el estado redox de las muestras expresado como  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$
- C Determinar el color de vidrio resultante (tonalidad residual) en el sistema  $L^*a^*b^*$

- D Determinar la influencia de los decolorantes químicos y el carbón en el redox y la tonalidad residual.

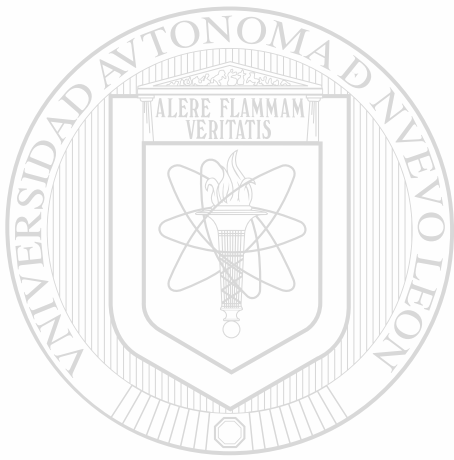


# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



**CAPÍTULO**

**2**

**FUNDAMENTOS**

**DEL PROCESO DE  
FUSIÓN DE VIDRIO** ®

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

---

## 2 FUNDAMENTOS DEL PROCESO DE FUSIÓN DE VIDRIO

### 2.1 Definición y tipos de vidrio

La definición generalmente aceptada para la mayoría de los vidrios industriales de silicato queda suficientemente caracterizada por la American Society For Testing Materials (ASTM)

Un vidrio es un producto inorgánico de fusión que se ha enfriado hasta una condición rígida sin llegar a cristalizar <sup>2</sup>

El proceso de fabricación de vidrio consta de las siguientes etapas

- 1 - Composición del vidrio a fabricar
- 2 - Selección de las materias primas
- 3 - Transportación y almacenamiento de materias primas
- 4 - Pesaje y mezclado de materias primas
- 5 - Fusión, afinado y acondicionamiento de vidrio

- 1 - La composición de vidrio a fabricar determina las materias primas que van a ser usadas. Algunas composiciones típicas de vidrio se muestran en la tabla 2

Las composiciones enlistadas pudieran contener pequeñas cantidades de otros óxidos para impartirle ciertas características al vidrio de acuerdo al uso y al proceso de fabricación <sup>9</sup>

Tabla 2. Composiciones de diferentes tipos de vidrio.

Tipos de vidrio	Componentes • Peso							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	PbO
Calizo	70		15	10				
Borosilicato	8	22	38			130	04	
Vidrio plomo	6	3	12				11	228
Aluminio S i ato	5	25	1	55	12	4		

2 Selección de las materias primas

Los criterios de selección incluyen

- Pureza
- Tamaño y forma de partícula
- Constancia en composición química
- Precio

Algunas materias primas utilizadas en el proceso de fabricación de vidrio se encuentran en la tabla 3

3 La transportación y almacenamiento de materias primas tiene como objetivo mantener niveles de inventario adecuados de acuerdo a los programas de producción



Tabla 3. Materias primas utilizadas en el proceso de fabricación de vidrio.

Materia Prima	Óxido deseado en la composición	Algunos otros óxidos que aportan
Ae a a a		A Fe
a b at d	N	
a za	CaO	Mg
D m ta	Mg	CaO
Fe despat	A O	Na <sub>2</sub> O K O
Á do b r B rax Co emant a raz r ta ex ta	B O	Na O K <sub>2</sub> O
Sufat de s d Bar ta	SO	Na O H O
Ar enc Nt at de d uf t de a		Na O BaO CaO
r at de p ta		Na S
Se en m ta	e	
a b n E a de at h n	C	A Fe O S

4 Pesaje y mezclado de materias primas

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Criterios de operación y control

- ◆ Composición química de materias primas
- ◆ Cálculo de fórmula
- ◆ Pésaje correcto
- ◆ Tiempos de mezclado
- ◆ Humedad de la mezcla
- ◆ Segregación
- ◆ Tamaño de grano

## 2.2 Fusión de vidrio

Criterios de operación y control

- I Mezcla homogénea para evitar problemas de calidad de vidrio tales como burbuja, cuerdas y color.
- II Temperatura de fusión y afinación para evitar problemas de burbuja y piedra: Por ejemplo para vidrio caizo 1500 a 1550 °C y para vidrio borosilicato 1600 a 1650 °C son valores típicos.
- III Temperatura de acondicionamiento de vidrio para evitar problemas de afinación. Para vidrio caizo 1250 a 1300 °C y para vidrio borosilicato 1500 a 1550 °C.
- IV Nivel de vidrio dentro del horno. El nivel de vidrio es un parámetro importante dentro del horno debido a que las variaciones en el mismo provocan problemas en la estabilidad de las temperaturas.
- V La presión interna del horno es importante porque puede provocar un excesivo consumo de combustible cuando la presión es más baja de un valor preestablecido y desgaste prematuro del refractario cuando la presión es elevada. Un valor de presión interna normalmente aceptado para vidrio caizo es de 0.05 mm de Hg.

### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En el tanque de fusión se llevan a cabo el afinado y la homogeneización del vidrio. Durante el proceso de fusión las partículas de la mezcla vitrificable reaccionan para formar fases líquidas donde los flujos de convección, las altas temperaturas y los tamaños uniformes de grano en la arena sílica aceleran la disolución.

Los gases disueltos en el fundido se forman durante el proceso de fusión, como resultado de

- \* Reacciones de los materiales de la mezcla vitrificable
- \* Inclusiones de aire
- Interacción del vidrio fundido con los materiales refractarios del horno

Los gases generados de esta manera se eliminan del vidrio fundido por el proceso de afinado

### 2.3 Afinado de vidrio

La expresión general de un equilibrio redox en un vidrio fundido puede formularse en los siguientes términos



Donde  $n$  representa el número de electrones intercambiados en la reacción<sup>12</sup>

La etapa más crítica de la fusión de vidrio, la operación de afinado, está casi siempre regida por mecanismos redox. El afinado de vidrio consiste en la eliminación de inclusiones gaseosas resultantes del proceso de fusión, donde típicamente el 15% en peso de una mezcla vitrificable de vidrio calizo se convierte en gas.<sup>1</sup>

Los principales componentes gaseosos que pueden ser liberados durante la fusión, dependiendo de la composición de la mezcla vitrificable, son el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2$  y  $\text{F}_2$ .

Existen compuestos químicos que se adicionan a la mezcla vitrificable para promover los mecanismos básicos de afinado. Algunos agentes afinantes entre los más comunes podemos mencionar a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  y  $\text{NaCl}$ . El  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  es el agente afinante más comúnmente usado en un vidrio calizo no coloreado. La liberación de  $\text{SO}_2$  durante la descomposición de los sulfatos forma burbujas de gran tamaño que recogen en

su ascenso todas las pequeñas burbujas formadas durante la fusión de la mezcla vitrificable. En los vidrios caños no colorados con sulfatos para aclarar la descomposición de mismo se utilizan agentes reductores principalmente carbono dando como resultado un vidrio menos oxidado y una disminución en la relación  $Fe^{+} / Fe^{2+}$ .

## 2.4 Coloración de vidrio

Se sabe que el proceso de afinado constituye un ejemplo generalizado de las reacciones redox en los vidrios. Entre las más representativas son las que afectan a los procesos de coloración y de decoloración. El tono y la intensidad de color de un vidrio resultan fuertemente afectados por la proporción en que intervienen los diferentes estados de oxidación de un mismo elemento, es decir por la relación  $Fe^{2+} / Fe^{+} / Cr^{+} / Cr^{2+} / Mn^{2+} / Mn^{+} / Cu^{+} / Cu^{2+}$ , etc.<sup>12</sup> El color del vidrio es determinado por el estado de valencia de algún elemento de transición.

En la tabla 4 se muestran los colores que se obtienen por varios elementos polivalentes en vidrio calizo a temperatura ambiente. Los colores pueden diferir por desviaciones en la composición debido a la diferencia en el estado de coordinación.<sup>8</sup>

## 2.5 Decoloración del vidrio

La base para la decoloración es adicionar pequeñas cantidades de colorantes en adición al ion existente. Los agentes decolorantes que se seleccionan son aquellos que absorben radiación en la región del espectro visible donde las especies de hierro transmiten. La finalidad del proceso de decoloración es establecer un balance de transmisión de principio a fin de espectro visible es

decir consiste en lograr que el espectro de la transmisión sea lo más lineal posible. Un ejemplo de una curva del espectro de transmisión para tres diferentes tipos de vidrio se muestra en la figura 3.

**Tabla 4. Colores de varios elementos polivalentes en vidrio calizo.**

ION	VALENCIA	ESTADO DE COORDINACION	COLOR
Fe	3	Tetraédrico	Amarillo
	2	Octaédrico	Verde Azulado
Ni	2 <sup>+</sup>		Café
Co	2 <sup>+</sup>	Tetraédrico	Azul
Cr	6 <sup>+</sup>	Tetraédrico	Amarillo
	4 <sup>+</sup>		Azul
	3 <sup>+</sup>	Octaédrico	Verde
	2 <sup>+</sup>		Azul Violeta
Cu	2		Azul Turquesa
	1 <sup>+</sup>		
Mn	3 <sup>+</sup>	Tetraédrico	Púrpura
	2 <sup>+</sup>	Tetraédrico	
Se	4 <sup>+</sup>		
	3 <sup>+</sup>		
FeS	Fe <sup>+</sup> S <sup>2-</sup>	Tetraédrico	Ambar

Un aspecto muy importante es que todo el sistema de colorantes debe permanecer en niveles de concentración lo suficientemente bajos para conservar la apariencia transparente del vidrio ya que cuando el nivel de hierro es muy alto se requiere de concentraciones altas de decolorantes lo que hace que la curva de transmisión del espectro vs  $\lambda$  decremente considerablemente con lo cual resulta un vidrio grisáceo.

## CURVA DE TRANSMITANCIA

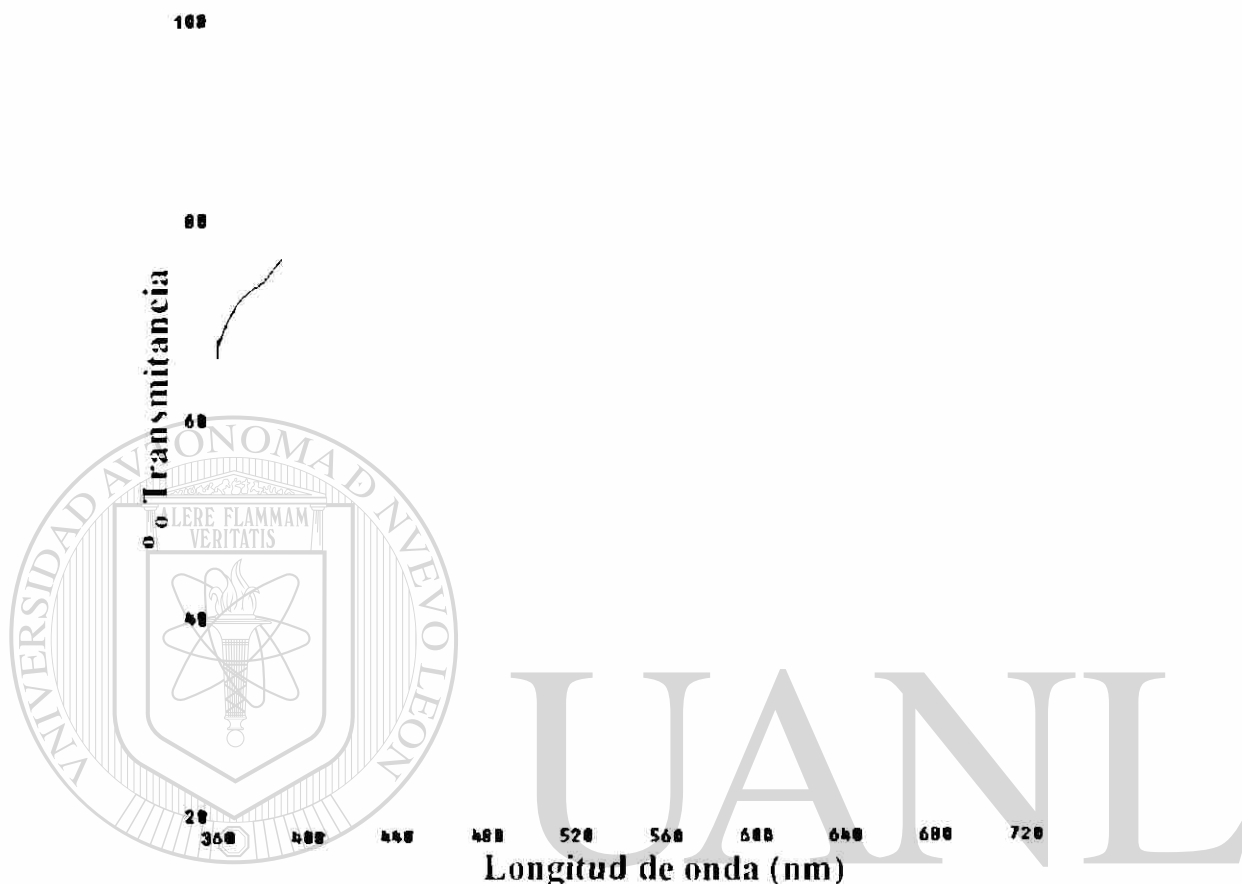


Figura 3. Curva del espectro de transmisión para 3 diferentes vidrios.

Numerosos estudios demuestran que el ion ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) tiene una máxima absorbancia en el infrarrojo cercano (1050 nm) mientras que el ion ferrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) presenta una banda de absorción centrada en 380 nm<sup>18</sup>

La mayoría de los sistemas de decoloración consisten en añadir agentes oxidantes para mantener la mayor parte posible del hierro en su estado oxidado  $\text{Fe}^{3+}$  (los agentes oxidantes más comunes son el nitrato de sodio y el óxido de arsénico) Para compensar el tono amarillo verdoso residual se adicionan pequeñas cantidades de decolorantes siendo las más comunes el selenio y el óxido de cobalto Este último decolorante absorbe fuertemente en la región del azul en tanto que el selenio absorbe en la región del rojo<sup>21</sup>

Si consideramos a absorcion del fierro en sus dos estados de oxidacion y la del selenio y cobalto tenemos un sistema de colorantes que cubre todo el espectro visible de tal manera que si combinamos selenio y el cobalto de acuerdo a la relacion férrico-ferrosa redox del vidrio) se puede obtener un proceso de decoloracion eficiente <sup>8</sup> Las tablas 5 y 6 muestra los decolorantes quimicos y fisicos respectivamente mas comunmente utilizados <sup>14</sup>

**Tabla 5. Decolorante quimicos utilizados en la industria del vidrio.**

Decolorantes quimicos	
Componentes	Compuesto como se introduce en el vidrio
Nitrat	NaNO <sub>2</sub>
Arsenic	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Antimonio	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NaSbO <sub>3</sub>
Manganes	MnO <sub>2</sub> KMnO <sub>4</sub>
Cerico	CeO <sub>2</sub> Ce(OH) <sub>4</sub>
Peróxido	BaO <sub>2</sub>
Sulfato	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> MgSO <sub>4</sub>
Carbonato	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Carbonuro	NaC <sub>2</sub> KC <sub>2</sub> MgC <sub>2</sub> BaC <sub>2</sub>

Los decolorantes quimicos utilizados dependen de tipo de vidrio a fabricar

**Tabla 6. Decolorante fisicos utilizados en la industria del vidrio.**

Decolorantes fisicos	
Componentes	Compuesto como se introduce en el vidrio
Nitrogeno	NO
Cobalto	CoO
Selenio	Se Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> ZnSeO <sub>3</sub>
Niobio	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Manganes	MnO <sub>2</sub> KMnO <sub>4</sub>
Erbio	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

## 2.6 Caracterización del estado redox

### a) El número redox en la mezcla vitrificable.

En la industria del vidrio se han desarrollado algunos métodos para estimar los efectos oxidantes o reductores de algunos componentes. El concepto de número redox da una indicación del efecto en el fundido de algunos componentes de la mezcla vitrificable. Los números son basados en la experiencia. El número redox del fundido puede ser ajustado añadiendo cierta cantidad de agentes oxidantes o reductores a la mezcla<sup>12</sup>

En la tabla 7 se da una lista de agentes de reducción y oxidación y sus factores, estos pueden emplearse en el cálculo de redox para cualquier vidrio<sup>18</sup>

El número redox total está dado por

$$\text{Número redox} = \sum (p_i) (R_i)$$

Donde  $R_i$  es el factor redox del componente  $i$  y  $p_i$  es la masa en kg del componente  $i$  en una mezcla de materia prima y pedacera de vidrio conteniendo 2000 kilogramos de  $\text{SiO}_2$ <sup>8</sup>



Tabla 7. Materias primas y sus factores de oxidación – reducción.

MATERIA PRIMA	COMPUESTO QUIMICO	FACTOR REDOX (RI)
SILFATO EN CAL MTE	SO	1.20
DIOXIDO DE MANGANESO	MnO <sub>2</sub>	1.09
OXIDO DE ARSENICO V	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.93
ANHIDRATA	CaSO <sub>4</sub>	0.70
SULFATO DE SODIO	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.67
DICROMATO DE POTASIO	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.65
YES	Ca(OH) <sub>2</sub>	0.56
BARITA	BaO	0.40
NITRATO DE SODIO	NaNO <sub>3</sub>	0.32
OXIDO DE HIERRO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25
MAGNETITA	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.19
CARBONATO DE SODIO*	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0
ARENA SILICA*	SiO <sub>2</sub>	0
FELDESPATO*		0
CALZA*	CaCO <sub>3</sub>	
CALUMITE		-0.073
OXIDO DE ARSENICO III	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.93
CROMATO DE HIERRO	FeCrO <sub>4</sub>	1
PIRITA	FeS <sub>2</sub>	-1.20
SULFURO FERROSO	FeS	-1.60
CARBONETE	65 C	-4.36
COQUE	85 C	5.70
CARBÓN	100 C	6.70
SILFURO EN CAL MTE	S	-9.00

\* as e m te p a p as e c t ne age tes ed ct e

**b) Demanda química de oxígeno en la mezcla vitrificable.**

Este procedimiento mide la cantidad de los componentes de una muestra en estado reducido pero los resultados no proporcionan información de la temperatura o la razón de oxidación de estos materiales reducidos. En otras palabras si un material se oxida rápidamente a bajas temperaturas y otro se oxida lentamente a elevadas temperaturas esto no puede ser distinguido por un análisis de demanda química de oxígeno (D.Q.O.)

Como cualquier procedimiento que involucra el análisis químico el primer paso es obtener una muestra representativa. Una vez que se ha obtenido la muestra se coloca en una solución de 80 mL de ácido sulfúrico al 50% y 25 mL de disolución de dicromato de potasio 0.25N, enseguida es puesta a refluir por dos horas. Después de enfriar la solución se titula con una disolución de sulfato ferroso amoníaco para determinar la cantidad de dicromato consumido, se determina la cantidad de especies oxidadas en la muestra y se expresa como % de carbono<sup>11</sup>.

A continuación en la tabla 8 se muestran los resultados de la determinación de D.Q.O. en algunos materiales.

**Tabla 8. D.Q.O. para algunas materias primas.**

Materia prima	Rango de D.Q.O. (ppm C)	Valor típico de D.Q.O. (ppm C)
Arena	70 - 270	15
Caiza	100 - 880	50
Caiza agua mar	400 - 4400	4200
Carbonato de sodio	20 - 150	75
Ferropat	10 - 35	26
Escoria de alt horn	9 - 120	10
Carbón	5 - 680	65000
Sulfato de sodio Rayón	7 - 12	100
Sulfato de sodio pape	600 - 750	635

Los valores de la tabla 8 revelan grandes diferencias entre los mismos materiales que pueden provocar variación en el estado Redox del vidrio provocando problemas en afinación y cambios de color

Otros autores<sup>18</sup> reportan mediciones de D Q O en  $\text{mgO}_2/\text{l}$  para diferentes tipos de vidrio reciclado usados en la mezcla vitrificable

**c) La relación  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  en vidrio a temperatura ambiente.**

Un estudio efectuado por D W Johnston<sup>32</sup> menciona que la relación  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  en el fundido se relaciona directamente con la presión parcial de vapor de oxígeno y con el estado redox del vidrio. Esta relación se usa frecuentemente para clasificar el estado de oxidación

Una forma de obtener esta relación se logra con la determinación de los valores de absorbancia y/o transmitancia a las longitudes de ondas específicas de absorción del  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  con un espectrofotómetro ultravioleta visible, obteniendo de esta manera un número relativo que nos permite monitorear el estado de oxidación del vidrio

La medición se efectúa a temperatura ambiente porque el equilibrio puede cambiar durante el enfriamiento en el caso de que exista más de un elemento polivalente en el fundido o por difusión de oxígeno de la atmósfera a enfriamientos lentos. La reacción  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  no es representativa para las condiciones redox a elevadas temperaturas

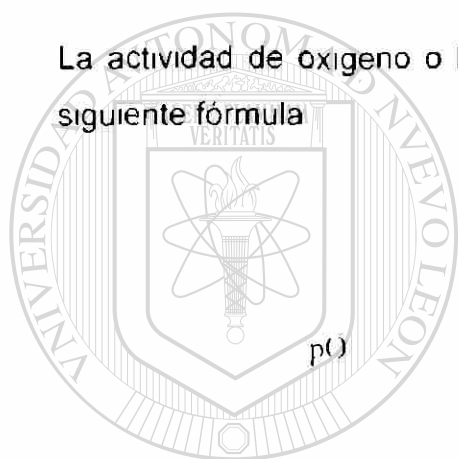
La composición del fundido tiene un efecto considerable en la relación  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  cuando el hierro es el único elemento polivalente presente<sup>8</sup>

#### d) Medición directa del redox en el fundido.

La determinación de la actividad de oxígeno de una muestra fundida de mezcla vitrificable o pedacera de vidrio puede realizarse midiendo la presión parcial de oxígeno en el equilibrio en el fundido con un dispositivo electroquímico

El sensor de oxígeno consiste en una celda con un electrodo de platino y un electrodo de referencia de  $ZrO_2$  con una mezcla de  $Ni/NiO_2$  o de aire como oxígeno de referencia

La actividad de oxígeno o la presión de equilibrio pueden ser derivadas de la siguiente fórmula



$$p(O) = \exp\left(\frac{(nF - fem)RT}{e}\right)$$

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Donde

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

T = Temperatura del fundido (K)

fem = Fuerza electromotriz entre la medición y el electrodo de referencia (V)

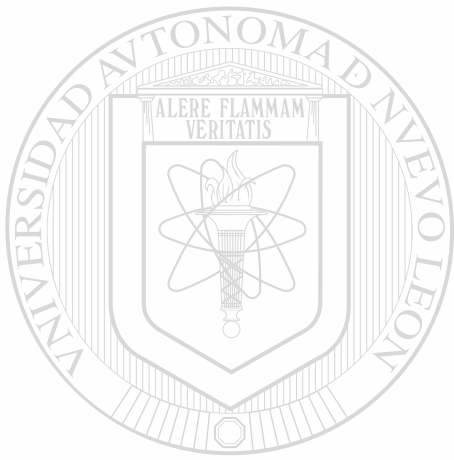
pO = Presión de equilibrio del oxígeno (Pa)

R = Constante de los gases  $8.31432 \text{ KJ}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

n = 4 el número de electrones transferidos por molécula de oxígeno

F = Constante de Faraday

Este sistema llamado RAP DOX es útil para medir el estado de oxidación del vidrio en cambios de color y en la optimización de proceso de afinado



**CAPÍTULO**

**3**

**DESARROLLO  
EXPERIMENTAL**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

---

### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Estrategia experimental

Se utilizó un diseño factorial al  $2^4$  donde las variables y sus niveles de experimentación son los mostrados en la tabla 9

**Tabla 9 Variable y niveles de experimentación.**

VARIABLE	NIVEL BAJO(-)	NIVEL ALTO(+)
Kg de $\text{Na}_2\text{SO}_4$	55	80
Kg de $\text{NaNO}$	00	50
Kg de $\text{As}_2\text{O}_3$	0	03
Kg de carbon	0	03

Los valores arriba representados están expresados en kilogramos del componente por tonelada de vidrio producido

Los rangos establecidos en esta experimentación representan valores utilizados a nivel industrial y algunos están reportados en la literatura. En el caso del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , la adición de agentes reductores tales como el carbon, aceleran la fundición y el afinado de vidrio.

En la literatura se reporta un rango de utilización para el sulfato de sodio de 0.37 a 0.75 expresado como  $\text{SO}_3$  y a proporción de carbon de 6 a 8 partes en peso por cada 100 partes de sulfato de sodio.

El rango de sulfato de sodio utilizado en la experimentación va de 0.32 a 0.45 expresado como  $\text{SO}_3$  y de 3 a 4.5 partes en peso de carbon, por cada 100 partes de sulfato de sodio.

El óxido de arsénico normalmente no se utiliza solo sino que va acompañado de adiciones de nitrato de sodio a la cantidad de óxido de arsénico reportada en la literatura va de 0.1 a 0.5<sup>22</sup>

Estudios de afinado no de decoloración reportan mejores resultados en afinación con una proporción del 0.5 de  $As_2O_3$  con un 5 del  $Na_2O$  incorporado en forma de  $NaNO_3$

El porcentaje de  $As_2O_3$  utilizado para esta experimentación es de 0.025 de  $As_2O_3$  con 1.4 del  $Na_2O$  incorporado en forma de  $NaNO_3$ , dando dichos parámetros a nivel industria una afinación (número de burbuja) y color comercialmente aceptables

Atendiendo al concepto de afinación, en vidrio calizo incoloro, podemos decir que existen dos sistemas uno de ellos es el sistema sulfato de sodio - carbón, utilizado en la industria de envases y vidrio plano<sup>23 24</sup> y el sistema sulfato de sodio óxido de arsénico-nitrato de sodio, utilizado en vidrio, para servicio de mesa. En este sistema el óxido de arsénico es añadido con dos propósitos, primero como afinante debido a su intenso desprendimiento de oxígeno que produce en el vidrio fundido y segundo como decolorante del vidrio ya que en presencia de hierro reacciona de la manera siguiente



La razón que justifica que el  $As_2O_3$  se introduzca siempre en la mezcla acompañado de otra sustancia oxidante en este caso el nitrato de sodio, es debido a que este último disminuye las pérdidas por vaporización del arsénico<sup>16</sup>. Con este diseño de experimentos se trata de evaluar los dos sistemas anteriormente descritos con respecto a su comportamiento en cuanto a color y redox empleando en la primer corrida experimental arena sílica con un

contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 0 028<sup>o</sup> en peso En la segunda corrida experimental se utilizo arena silica con 0 017<sup>o</sup> de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

La temperatura de fusion utilizada en los experimentos fue 1450 C por 4 horas tomando como referencia un estudio de redox en vidrio caizo<sup>25</sup> efectuado con anterioridad

### 3.2 Materias primas utilizadas en la experimentación

Las materias primas utilizadas y su composicion química se muestran en la tabla

10

**Tabla 10. Materias primas utilizadas en la experimentación.**

Materia Prima	Composicion Quimica											Peso Total
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na O}$	$\text{K O}$	$\text{SO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{As}_2\text{O}$	$\text{C}$	
Ae a s a 1	6	78	28						4			99 662
Ar na a 2	99 4	0 5	1	5		5	1		1			99 818
a b al de s d						58 25						58 25
arb nato de a	0 10	0 8	12	55 12	0 49	03	0 09	4				56 962
Fe de pat	6 8	18 09	0 82	62		57	9 46		0 01			99 632
fat de d						4 3		55 89				99 210
N' al e d												36 360
Tr x d d a en										99 71		99 71
a											5	

Como se puede observar en a tabla 10 las arenas sílicas utilizadas (1 y 2) corresponden a porcentajes de  $\text{Fe}_2\text{O}$  de 0 028 y 0 017 respectivamente.



### 3.3 Composición química del vidrio

La composición química utilizada en la experimentación y el desarrollo de la misma se muestra en las tablas 11 y 12 para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en arena sílica de 0.028 y 0.017 respectivamente

Como se puede observar en las tablas 11 y 12 el porcentaje teórico de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  resultante en el vidrio es de 0.026 % para la arena 1 y 0.018 % para la arena 2. Los decolorantes químicos se variaron de acuerdo al diseño de experimentos, además se añadió carbon como reductor

Las composiciones químicas de las tablas 11 y 12 corresponden al experimento 7 en la matriz del diseño y se enlistan solamente para ejemplificar en cada uno de los 16 experimentos de las dos arenas se efectuó un cálculo de fórmula similar, solamente se variaron los porcentajes de óxidos que se muestran en la tabla 13

Tabla 11. Composición química teórica de vidrio para arena sílica de 0.028

% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para producir una tonelada de vidrio fundido.

Materia	Composición química											Peso
	Cantidad	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{As}_2\text{O}_3$	
1	1				1					1		16.57
2	14											12.1
3	1.4			2								1
4	4	1	4					4.1		4		45.431
5							2					5.456
6							18					1.81
7											249	249
8	4	4	4				1	8			49	11.8
9					6.4	4		8	14			9.9

Tabla 12. Composición química teórica de vidrio para arena sílica de 0.017% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para producir una tonelada de vidrio fundido.

Materia Prima	Composición química												Peso
	Cantidad	SO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO	TiO <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total	
ca 2	8	6	6					2		4		1	5
de	2	4											125
it	4												1
te	45		4				8	4		4		4	4
tales													5
tales							8	8					1
de	25											249	249
de	1	8	4	4	8	6	1	2		9	1	4	5
de	4	4	8	6	1	2			9	1	4	5	3
de	4	22	4				4	1	45	14		25	1

Tabla 13. Porcentajes de óxidos variables de acuerdo al diseño de experimentos.

OXIDO	% PESO	
	Nivel alto	Nivel bajo
SO	0.453	0.314
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.025	0
C	0.012	0

### 3.4 Preparación de mezclas

Los componentes mayores tales como arena sílica, carbonato de sodio, carbonato de calcio y feldespato se pesaron en una balanza granataria con una sensibilidad de 0.01 gr. Los componentes menores que son sulfato de sodio, nitrato de sodio, óxido de arsenico y carbon se pesaron en una balanza analítica.

con una sensibilidad 0.0001 gramos. Estos componentes menores variaron en las mezclas de acuerdo a diseño de experimentos. Después de pesados los materiales se homogeneizaron mediante agitación manual durante 2 minutos. Se colocaron cada una de las mezclas en crisoles refractarios de sílica y se introdujeron al horno de pruebas para su fundición.

### 3.5 Fusión y obtención de muestras

El horno de pruebas utilizado en la fusión es un horno con un sistema de combustión gas natural – aire de premezcla para mantener una relación aire-gas constante y así obtener la temperatura deseada (1450 C), sin precalentar el aire para la combustión. La figura A 1 del apéndice A muestra el horno de fusión utilizado.

Los crisoles se introdujeron al horno a temperatura ambiente y se llevaron hasta 1450 C manteniendo esta temperatura durante 4 horas. El perfil Temperatura - Tiempo utilizado en la fusión del vidrio se muestra en la figura 4.

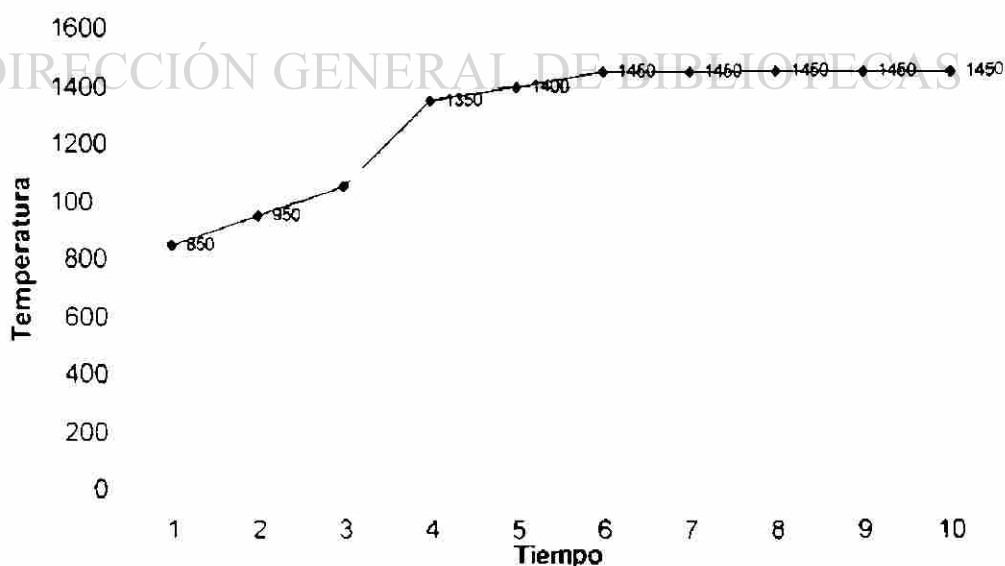


Figura 4 Perfil Temperatura - Tiempo para la Fusión de Vidrio Calizo Cristalino

Posteriormente se sacaron las muestras del horno y se vaciaron en una placa de acero para obtener una pastilla de vidrio, como se muestra en la figura A 2 del apéndice A

### 3.6 Determinación del número redox y color de vidrio

La pastilla obtenida en el punto anterior se cortó desbaste y pulió para obtener un disco de vidrio con un diametro minimo de 38 milímetros y un espesor mínimo de 3.5 milímetros como se muestra en la figura A 3 del Apéndice A

En la estimación del numero redox se utilizó un espectrofotómetro ultravioleta visible Beckman DU 640. Para la determinacion del color de vidrio se utilizó un espectrofotómetro Macbeth Color-Eye 7000.

#### 3.6.1 Determinación del Número Redox.

Los numeros expresados en los resultados obtenidos en las pruebas están dados como la relacion  $Fe^{+} / Fe^{2+}$  aún cuando la literatura reporta en todos los casos, al referirse al estado redox del vidrio en base a la proporción  $Fe^{2+} / Fe^{3+}$ . Por lo tanto en los resultados de pruebas expresados como  $(Fe^{+} / Fe^{2+})$  entre mas alta la relación, el vidrio es mas oxidado, es decir predomina la forma ferrica

Las lecturas se realizaron en el espectrofotometro Beckman DU-640 figura A 3 del Apéndice A dando valores de transmitancia a las longitudes de onda especificadas para  $Fe^{+}$  y para  $Fe^{2+}$  con las siguientes formulas

$$\beta_1 = 1/t \text{ Log } (T/T_1)$$

$$\beta_2 = 1/t \text{ Log } (T/T_2)$$

$$R = \beta_1 / \beta_2$$

Donde

$\beta_1$  = Absorbancia correspondiente al ion (III) (313 nm)

$\beta_2$  = Absorbancia correspondiente al ion (II) (1050 nm)

t = Espesor en mm

T = Transmitancia de la linea de base

T<sub>1</sub> = Transmitancia correspondiente a la banda característica del fierro oxidado (313 nm)

T<sub>2</sub> = Transmitancia correspondiente a la banda características del fierro reducido (1050 nm)

R = Redox del vidrio expresado como  $\text{Fe}^{+} / \text{Fe}^{2+}$

Los valores de redox obtenidos de esta manera son números relativos a partir de los cuales se puede estimar el estado de oxidación en el vidrio

Cuando se obtienen valores bajos de redox significa que el vidrio está menos oxidado y cuando se obtiene valores altos, el vidrio está más oxidado. Debido a que los valores de redox son numeros relativos para interpretar los resultados, se requiere definir cuales valores son altos y cuales son bajos, y para ello es necesario hacer comparaciones de estos valores entre diferentes muestras sin embargo estas comparaciones solo son validas entre vidrios con contenidos de oxidos equivalentes

### 3.6.2 Determinación de color

La muestra de vidrio utilizada para la medicion de color, es la misma que se utiliza para la medicion del redox (38.5 mm de diametro y 3.5 mm de espesor como mínimos). La medicion se efectua en un espectrofotometro Macbeth

Modelo Color – Eye 7000 como se muestra en la Figura A 4 del Apéndice A. La evaluación numérica obtenida mediante este procedimiento se basa en las coordenadas del sistema CIE L\*a\*b\*

El diseño experimental utilizado donde se probaron dos tipos de arena sílica, con diferentes concentraciones de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.028 y 0.017 %) se muestran en la tabla 14

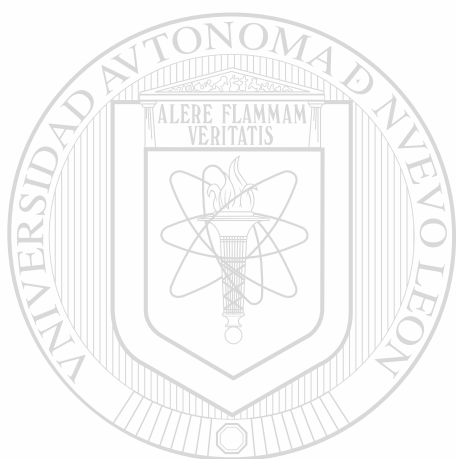
**Tabla 14. Diseño de experimentos (2<sup>4</sup>) utilizado en las dos corridas experimentales para estudiar el efecto de decoloración química.**

Variable (Kgs/Ton)	Rango
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8 - 5.5
NaNO <sub>3</sub>	5 - 0
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.250 - 0
Carbón	0.250 - 0

Prueba	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaNO <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Carbón
1	5.5	0	0	0
2	5.5	0	0	0.250
3	5.5	0	0.250	0
4	5.5	0	0.250	0.25
5	5.5	5	0	0
6	5.5	5	0	0.25
7	5.5	5	0.250	0
8	5.5	5	0.250	0.250
9	8.0	0	0	0
10	8.0	0	0	0.250
11	8.0	0	0.250	0
12	8	0	0.250	0.250
13	8	5	0	0
14	8.0	5	0	0.250
15	8	5	0.25	0
16	8	5	25	0.25

Variables de Salida Color – Redox

Se realizaron dos corridas experimentales utilizando arena sílica con contenidos de óxido de hierro de 0.028 y 0.017 en peso

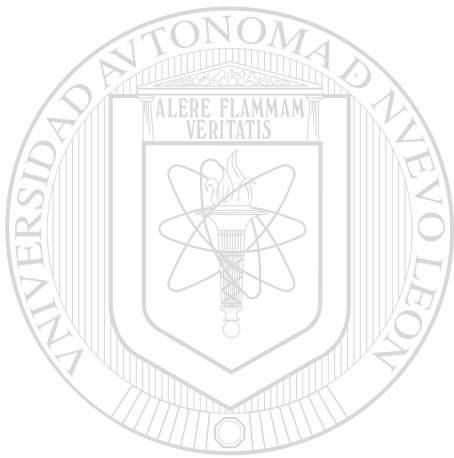


# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



**CAPÍTULO**

**4**

**RESULTADOS**

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

---



## 4 RESULTADOS DE LA EXPERIMENTACIÓN

### 4.1 Primera corrida experimental

En esta primera experimentación se utilizó arena sílica tipo 1 con 0.028 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dando como resultado el análisis teórico del vidrio 0.026 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Se efectuaron las mediciones del redox y del color en el sistema  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . En la tabla 15 se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 15. Matriz experimental donde se muestran los valores obtenidos de redox y color de la primera experimentación.**

Exp.	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ Kg/Ton	$\text{NaNO}_3$ Kg/Ton	$\text{As}_2\text{O}_3$ Kg/Ton	Carbon Kg/Ton	Redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	Luminosidad $L^*$	Color $a^*$	Color $b^*$
1	5.5	0		0	21.08	95.66	-0.63	0.29
2	5.5	0	0	25	33.79	95.90	0.56	0.28
3	5.5	0	250	0	53.11	96.09	0.47	0.48
4	5.5		25	25	49.5	96.11	0.62	0.42
5	5.5	5			2.92	95.59	0.71	0.27
6	5.5	5	0	25	32.42	95.68	0.60	0.28
7	5.5	5	250	0	55.91	95.95	-0.44	0.52
8	5.5	5	25	0.250	38.11	95.26	-0.45	0.49
9	8.0	0	0	0	38.61	95.69	-0.76	0.52
10	8	0		25	38.81	95.83	0.51	0.58
11	8.0	0	0.250	0	60.85	94.99	-0.59	0.55
12	8.0	0	0.250	0.250	38.65	94.12	0.67	0.58
13	8	5	0	0	34.14	95.80	-0.68	0.54
14	8	5		25	30.08	95.44	0.72	0.51
15	8.0	5	0.250	0	44.27	95.56	-0.61	0.55
16	8	5	250	250	61.14	96.11	0.39	0.50

En la figura 5 se muestran los resultados obtenidos de color en forma gráfica en el sistema  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ .

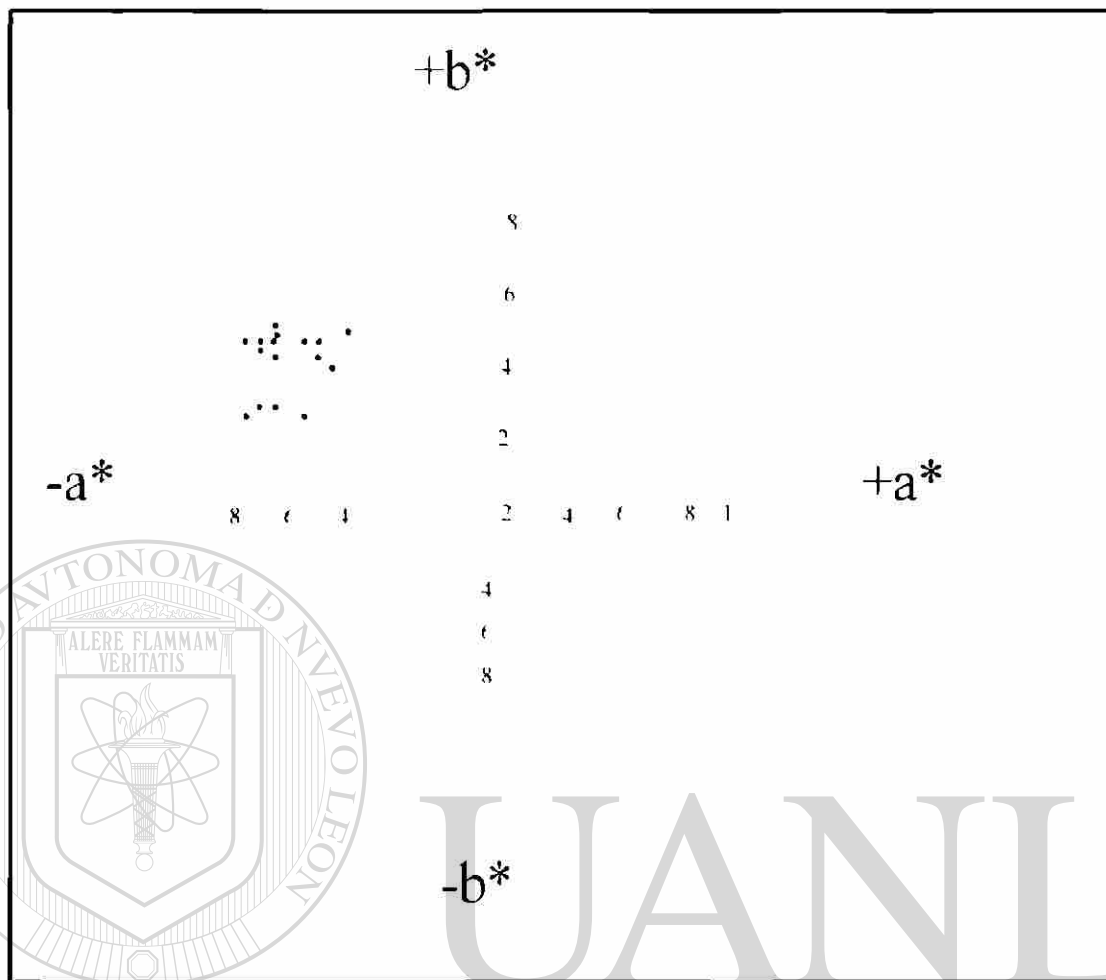


Figura 5. Representación gráfica de los resultados de color en la primera experimentación.

La gráfica muestra también en el área que pudiera considerarse aceptable en vidrio calizo incoloro para servicio de mesa dicha área va de (0) a (-0.30) en  $a^*$  y (0) a (+0.70) en  $b^*$

#### 4.1.1 Análisis de los efectos de los decolorantes químicos

En las figuras 6 y 7 se muestran las gráficas de la probabilidad normal de los efectos significativos para el color y redox respectivamente

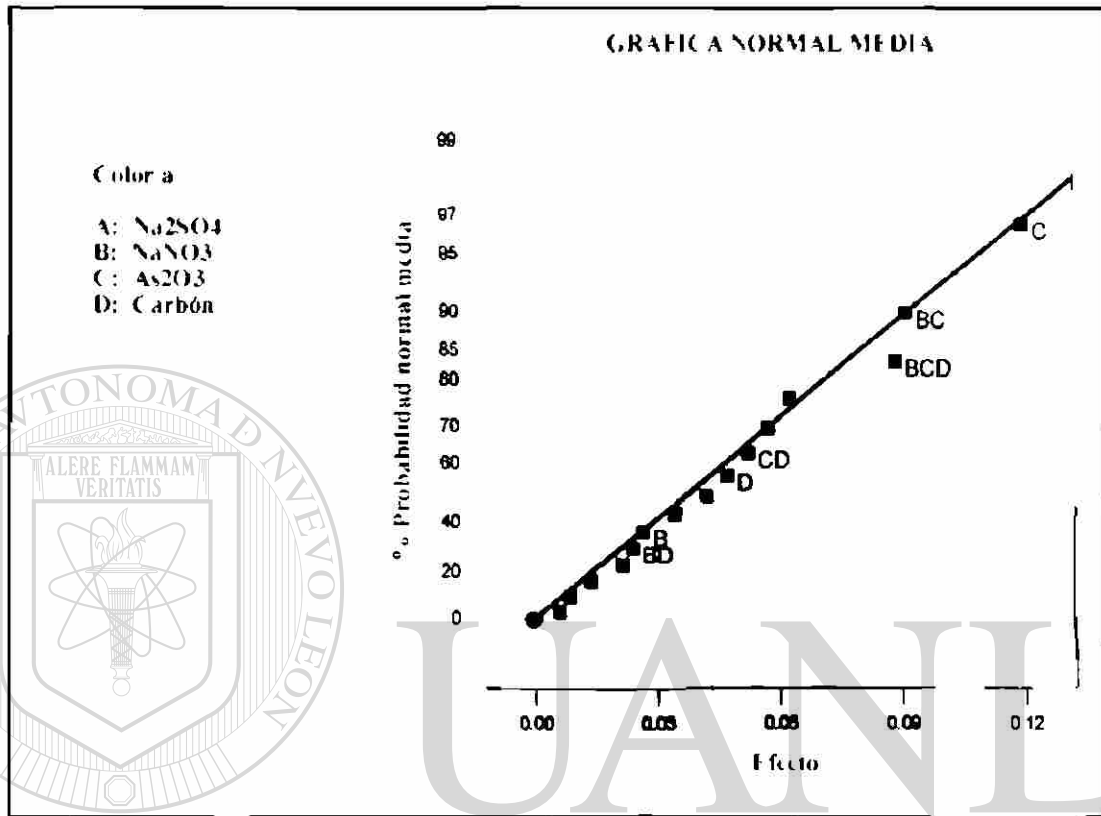


Figura 6. Grafica de probabilidad normal para los efectos de los decolorantes químicos sobre el color en el eje a\* del sistema L\*, a\*, b\*.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Como se puede observar en la figura 6 la interacción BCD que representa el NaNO<sub>3</sub> -As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -C tiene el efecto mayor sobre el color de vidrio en el eje a\* Siendo dicho efecto poco significativo con respecto a los demás

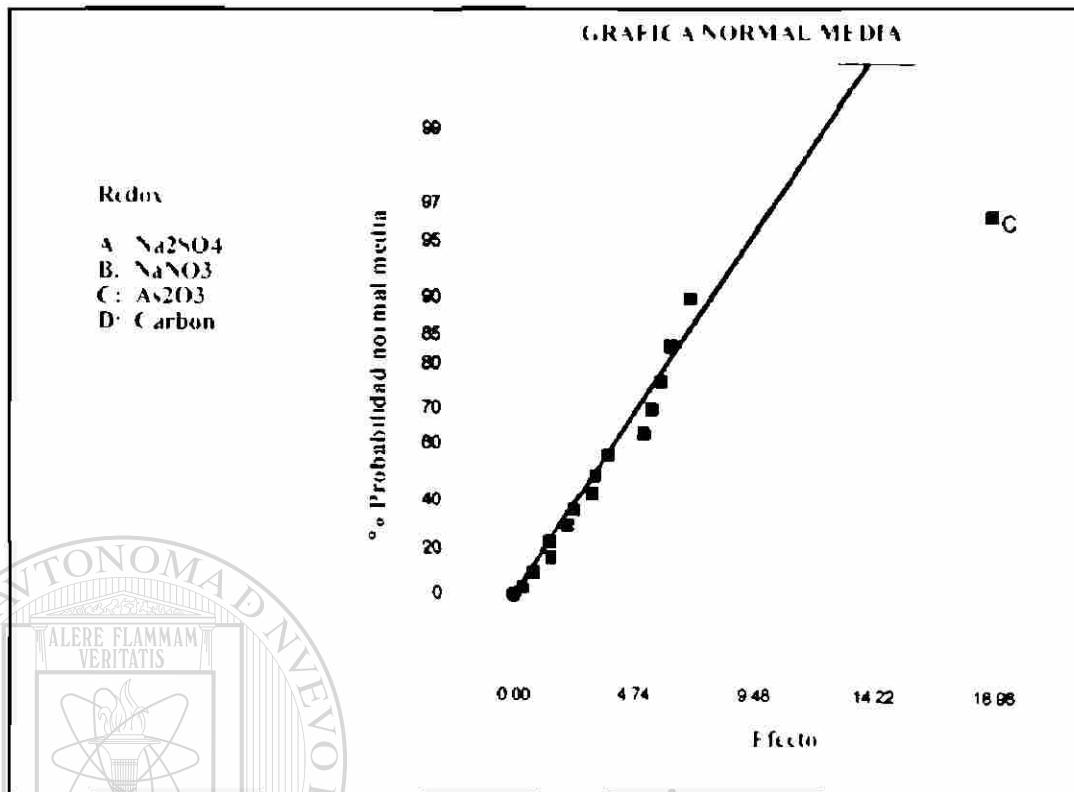


Figura 7. Grafica de probabilidad normal para los efectos de los decolorantes químicos sobre el redox.

Como se puede observar en la figura 7, el punto C localizado a la derecha de la grafica de probabilidad muestra que el óxido de arsénico es el decolorante químico que tiene el mayor efecto sobre el redox del vidrio expresado como  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$ .

## 4.2 Segunda corrida experimental

En esta segunda experimentación se utilizó arena sílica tipo 2 con 0.017 % de  $Fe_2O_3$  dando como resultado el análisis teórico del vidrio 0.018 % de  $Fe_2O_3$ . Se efectuaron las mediciones de redox y color en el sistema  $L^*, a^*, b^*$ . En la tabla 16 se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 16. Matriz experimental donde se muestran los valores obtenidos de redox y color de la segunda experimentación.**

Exp.	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Kg/Ton	NaNO <sub>3</sub> Kg/Ton	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Kg/Ton	Carbon Kg/Ton	Redox Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	Luminosidad L*	Color a*	Color b*
1	5 5	0	0	0	21 70	95 42	0 39	0 36
2	5 5	0	0	0 250	20 29	95 50	-0 39	0 36
3	5 5	0	0 250	0	39 38	95 81	-0 26	0 43
4	5 5	0	0 250	0 25	43 20	95 59	0 23	0 41
5	5 5	5	0	0	28 87	95 33	-0 28	0 43
6	5 5	5	0	0 250	24 85	94 35	-0 33	0 44
7	5 5	5	0 250	0 0	58 20	96 01	-0 27	0 44
8	5 5	5	0 250	0 250	51 69	95 86	-0 25	0 42
9	8 0	0	0	0	32 26	95 86	-0 33	0 36
10	8 0	0	0	0 250	30 77	96 09	-0 32	0 39
11	8 0	0	0 250	0	53 43	96 39	-0 24	0 41
12	8 0	0	0 250	25	59 38	96 37	0 28	0 43
13	8 0	5	0	0	25 83	96 02	-0 34	0 31
14	8 0	5	0	0 250	32 73	96 24	-0 31	0 35
15	8 0	5	0 250	0	35 30	94 24	-0 28	0 55
16	8 0	5	0 250	0 250	46 67	95 94	-0 29	0 45

En la figura 8 se muestran los resultados obtenidos de color en forma gráfica en el sistema L\* a\* b\*

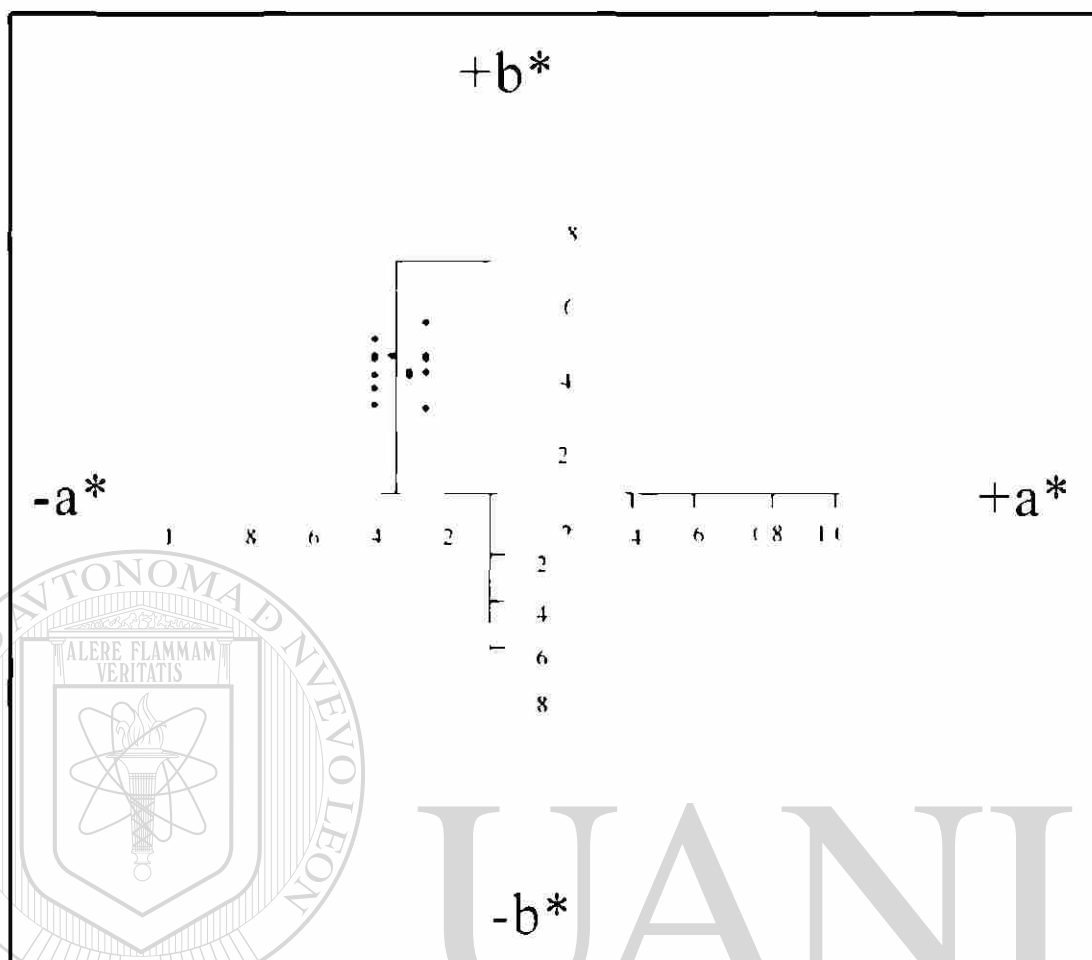


Figura 8. Representación gráfica de los resultados de color en la segunda corrida experimental.

#### 4.2.1 Análisis de los efectos de los decolorantes químicos

En las figuras 9 y 10 se muestran las graficas de probabilidad normal de los efectos significativos para el color y e redox respectivamente

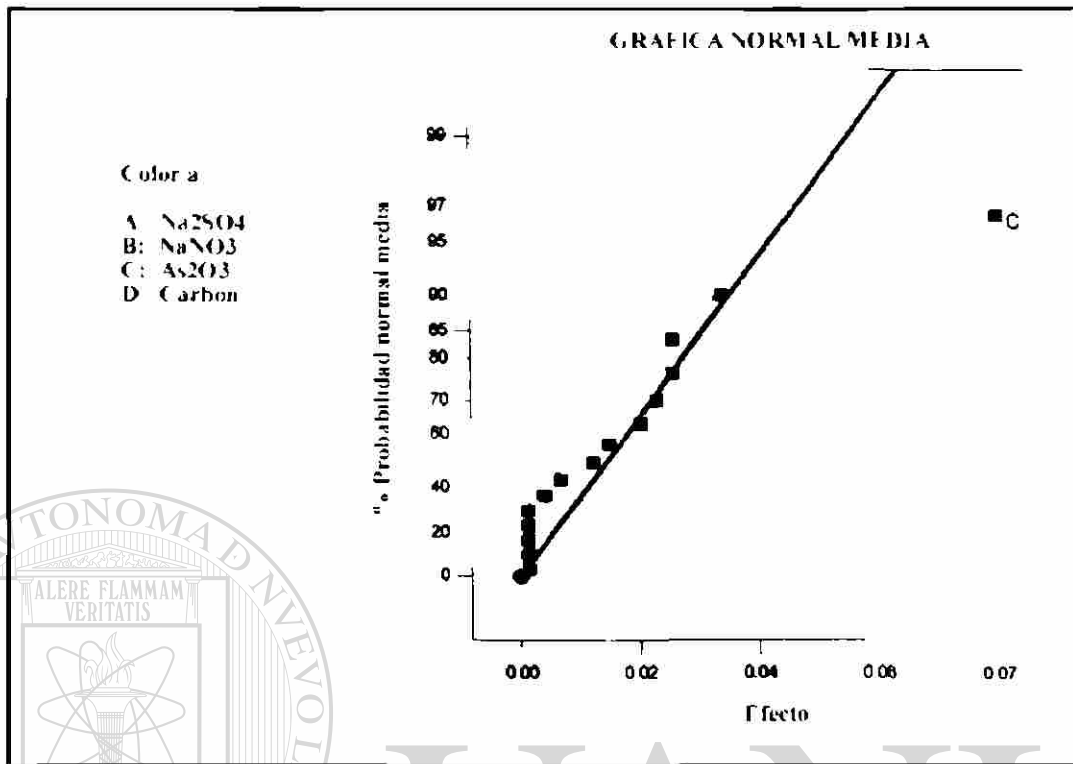
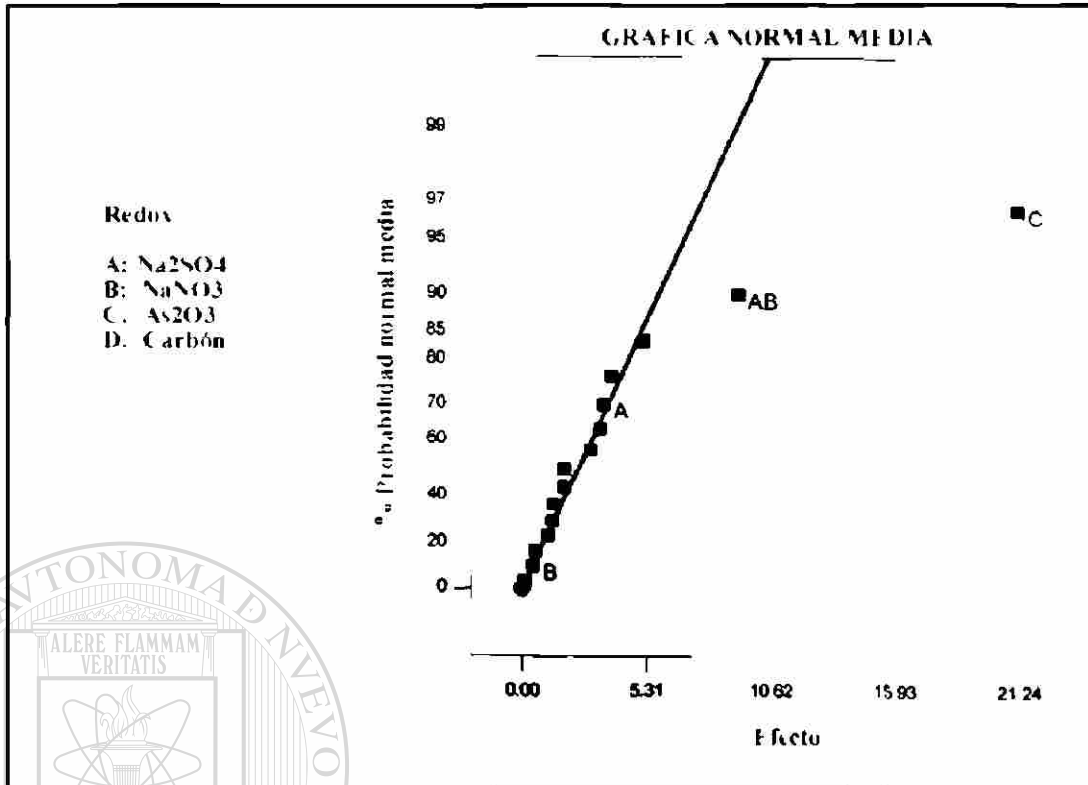


Figura 9. Gráfica de probabilidad normal para los efectos de los decolorantes químicos sobre el color en el eje a\* del sistema L\*a\*b\*.

La figura 9 muestra que en el punto C que representa el As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el decolorante químico que tiene el efecto mayor sobre el color en el eje a\* para el caso de una arena sílica con 0.017 de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 10. Gráfica de probabilidad normal para los efectos de los decolorantes químicos sobre el redox.**

Como se puede observar en la figura 10 los puntos AB y el punto C que representan el sulfato de sodio-nitrato de sodio y el óxido de arsénico respectivamente son los decolorantes químicos que tienen la mayor influencia sobre el redox para el caso de arena silica con 0.017 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Teniendo el punto C que representa el  $\text{As}_2\text{O}_3$  una influencia mucho mayor que el punto AB representado por la interacción del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  -  $\text{NaNO}_3$ .





## CAPÍTULO

# 5

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

---

## 5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

### 5.1 Principales efectos en color y redox

Los resultados obtenidos en los efectos predominantes de las dos corridas experimentales se resumen en la tabla 17

**Tabla 17. Efectos predominantes para color y redox en vidrio con diferentes porcentajes de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .**

Tipo de arena	Fe O en arena	Fe O en vidrio	Efecto predominante Color $a^*$	Efecto predominante Redox
Arena s ca 1	0.028	0.026	Interacción con $\text{NaNO}_3$ - $\text{As}_2\text{O}_3$ -C	$\text{As}_2\text{O}_3$
Arena s ca 2	0.017	0.018	$\text{As}_2\text{O}_3$	$\text{As}_2\text{O}_3$ Interacción $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{NaNO}_3$

Como se puede observar en la tabla 17 el  $\text{As}_2\text{O}_3$  juega un papel determinante en el redox y en el parámetro de color  $a^*$  en los rangos de experimentación seleccionados

Se observa asimismo un comportamiento diferente en los efectos al variar el porcentaje de Fe O en la composición ya que mientras en la arena tipo 1 el efecto predominante para el color es la interacción  $\text{NaNO}_3$ - $\text{As}_2\text{O}_3$ -C, en el caso de la arena tipo 2 es el  $\text{As}_2\text{O}_3$

En cuanto al redox, se manifiesta un marcado efecto del  $\text{As}_2\text{O}_3$  ya que en los tipos de arena ejerce un efecto predominante con la diferencia de que en la arena tipo 2 además del efecto del  $\text{As}_2\text{O}_3$  existe una interacción sulfato de sodio nitrato de sodio

El comportamiento diferente en los efectos puede ser explicado por estudios anteriores como el de Wondergem<sup>8</sup> para el caso del redox donde menciona que la concentración del hierro total tiene un efecto significativo en el redox, encontrando que para vidrio calizo la forma divalente ( $Fe^{2+}$ ) es favorecida a bajos contenidos de hierro total. La concentración de hierro total utilizada en este estudio fueron 0.1, 0.5, 0.53 y 2.6.

Paul<sup>4</sup> menciona que la concentración de hierro total tiene un efecto significativo en el porcentaje de hierro presente en la forma divalente ( $Fe^{2+}$ ) encontrando que el  $Fe^{2+}$  es favorecido a bajas concentraciones de hierro total.

Ambos autores concluyen que a concentraciones menores de hierro total el equilibrio se desplaza hacia la forma divalente, y como consecuencia de esto tendremos un comportamiento diferente en los efectos de los decolorantes químicos.

En cuanto al papel que desempeña el óxido de arsénico como decolorante químico la afirmación de Shutt<sup>5</sup> acerca de que el óxido de arsénico no parece tener efecto en la decoloración debido a que su poder oxidante es insignificante comparado con otros factores controladores del redox como por ejemplo, composición de la mezcla, condiciones de fusión y extracción del vidrio en el

horno no está sustentada experimentalmente ya que no muestra evidencia de experimentación variando dichos factores.

Simpson<sup>6</sup> menciona que el óxido de arsénico y el nitrato de sodio no son tan efectivos como los sulfatos para la decoloración del vidrio. Lo cual no coincide con el presente estudio como se muestra en la gráfica 14. El arsénico tiene el mayor efecto sobre el color para una arena sílica con 0.017% de  $Fe_2O_3$ . El trabajo de Simpson omite los porcentajes de  $Fe_2O_3$  utilizados y solamente menciona que es un vidrio para la fabricación de envases por lo cual podemos asumir que los porcentajes de  $Fe_2O_3$  utilizados pudieran ser mayores a los experimentados en el presente trabajo y por lo tanto se esperaría un comportamiento diferente de los decolorantes químicos. De hecho podemos observar en la figura 6 un comportamiento diferente en el color para la arena de

0 028 de  $Fe_2O$  donde el efecto del arsenico no es el mayor. Contario a lo que sucede con la arena de 0 017 de  $Fe_2O$

En las figuras 5 y 8 donde se representan los resultados de coloracion obtenidos, además el área donde el color es aceptable se puede observar que todo los puntos en las primeras experimentaciones estan fuera de dicha área y con la arena tipo 2 siete de ellos también están fuera del área aceptable. Cabe aclarar que el área de color aceptable no es un estándar establecido, y puede variar dependiendo del tipo de productos y del mercado a que se destinan

El método industrial normalmente utilizado para entrar en el área de aceptación de color es llamado decoloracion física. La introduccion de decolorantes físicos permite mover el color hacia el área de aceptación pero esto trae consigo una disminucion en la luminosidad del vidrio ( $L^*$ )

La tabla 18 muestra los valores de experimentación obtenidos en color redox para el experimento 7 de la arena tipo 1 y los obtenidos en un horno continuo con capacidad de 150 toneladas por día.

**Tabla 18. Comparación de los valores obtenidos de color y redox en experimentación y horno continuo.**

Procedencia del vidrio	Redox $Fe^{3+}/Fe^{2+}$	$L^*$	Color $a^*$	Color $b^*$	Decolorantes físicos gramos/tonelada de vidrio	
					Selenio	Oxido de cobalto
Experimento 7 Arena Tipo 1	55.91	95.95	0.44	0.52	0	0
Horno continuo	31	94.5	-0.28	0.29	8	3

Se comparan los resultados de experimento 7 de la arena tipo 1 con los del horno continuo debido a que la composición química y la arena sílica utilizada

es la misma para ambos con la diferencia que en el horno continuo se tiene la decoloración física y 20% de pedacería de vidrio reciclado teniendo este último una contribución muy importante en la variación del redox de acuerdo a la cantidad de contaminantes que contenga como se puede observar en la tabla 19

**Tabla 19. Mediciones de color, redox y luminosidad para vidrios reciclados con diferentes grados de contaminación, principalmente materia orgánica (aceite lubricante)**

Muestra	L*	a*	b*	Redox Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>
I	94.69	-1	0.46	31.22
II	94.91	-0.93	0.04	27.83
III	94.76	1.01	-0.21	29.41
IV	94.17	1.43	0.39	23.92

Las muestras fueron obtenidas fundiendo 100% vidrio con diferentes grados de contaminación donde la muestra I es la de menor contaminación y la muestra IV la de mayor. Una representación gráfica en el sistema L\* a\* b\* se muestra en la figura 11

### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Por lo tanto en el experimento 7 donde el parámetro a\* está fuera del área aceptable por medio de la decoloración física se logra colocarlo dentro, con la disminución correspondiente de la luminosidad que para este ejemplo en particular disminuye en 1.45 unidades. La disminución en luminosidad aun cuando el color este dentro del área de aceptación le da una tonalidad indeseable. En la fabricación de vidrio para servicio de mesa una luminosidad (L\*) menor a 93.5 pudiera no ser aceptable.

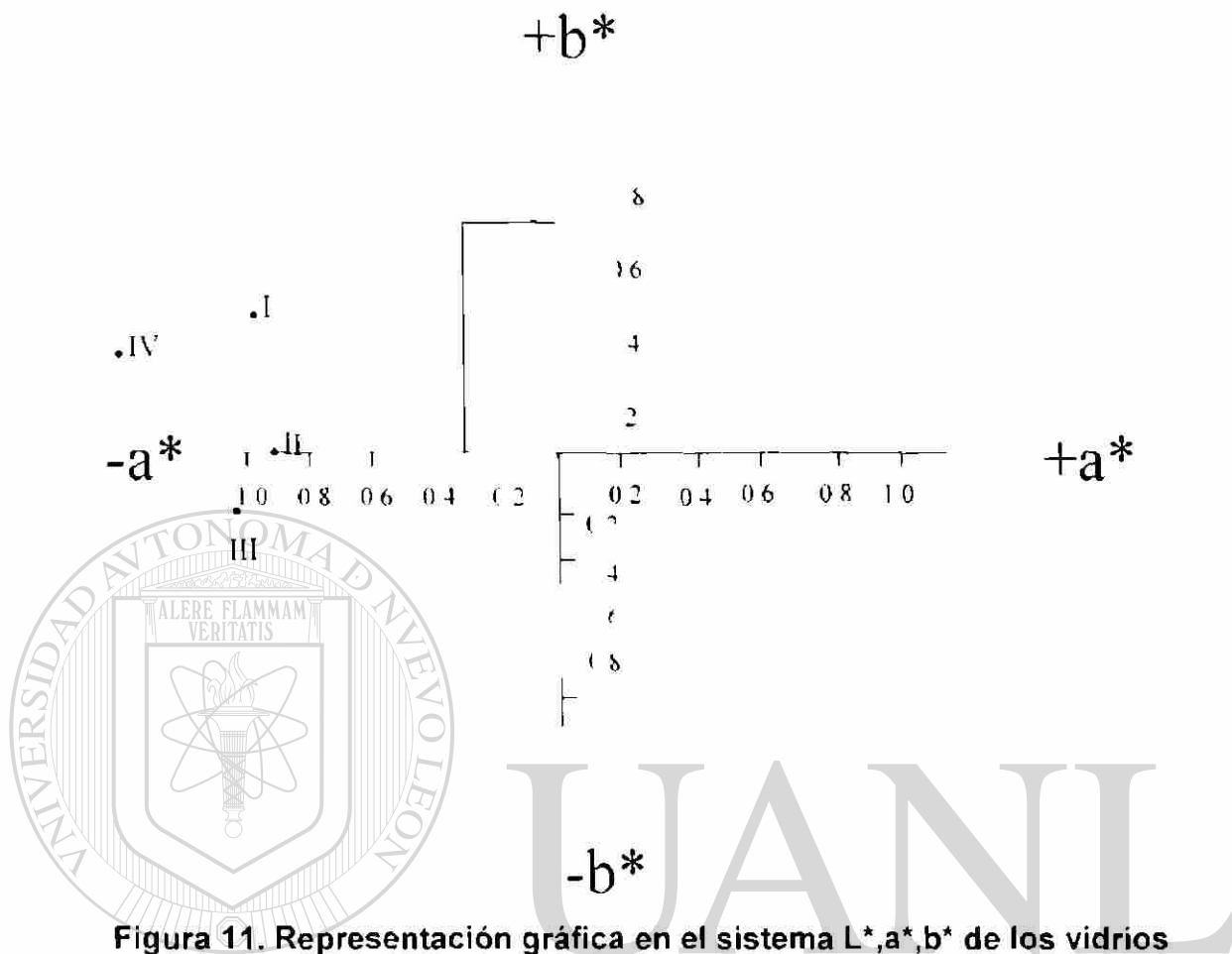


Figura 11. Representación gráfica en el sistema L\*,a\*,b\* de los vidrios obtenidos con diferente grado de contaminación de pedacería de vidrio.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

5.2 Comparación de los sistemas  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaNO}_3 - \text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{C}$

La comparación de los experimentos 2 y 7 en ambos tipos de arenas que representan el nivel bajo de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , nos sirve como evaluación en cuanto al redox y color de los sistemas  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaNO}_3 - \text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{C}$ . Los valores numéricos se muestran en la tabla 20

**Tabla 20. Comparación de los experimentos 2 y 7 con los dos tipos de arenas, en nivel bajo de sulfato de sodio.**

Tipo de arena	Experimento 2 Sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-C}$		Experimento 7 Sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-As}_2\text{O}_3$	
	Redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	Color $a^*$	Redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	Color $a^*$
Arena Tipo 1	33.79	-0.56	55.91	0.44
Arena Tipo 2	2.29	0.39	58.20	-0.27

Comparando ambos sistemas en los dos tipos de arena se observa la disminución en redox al usar el sistema  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-C}$  y valores de  $a^*$  más alejados del área de aceptación.

El hecho relevante que se manifiesta en la arena tipo 2 es que los valores de  $a^*$  se acercan más al área de aceptación de color, donde el valor de  $-0.39$  en  $a^*$  para el sistema  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-C}$  es mejor que el de la arena tipo 1 en el sistema  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-As}_2\text{O}_3$ .

En la tabla 21 se muestra la comparación de los sistemas antes mencionados en el nivel alto de sulfato de sodio.

**Tabla 21. Comparación de los experimentos 10 y 15 con los dos tipos de arena en el nivel alto de sulfato de sodio.**

Tipo de arena	Experimento 10 Sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-C}$		Experimento 15 Sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-As}_2\text{O}_3$	
	Redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	Color $a^*$	Redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	Color $a^*$
Arena Tipo 1	38.81	0.51	44.27	-0.61
Arena Tipo 2	3.77	0.32	35.30	0.28

En la tabla 21 se observa el parametro  $a^*$  para el sistema  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{C}$  con un valor de 0.32 el cual es mas aceptable que -0.61 en el sistema  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaNO}_3 - \text{As}_2\text{O}$

Por lo tanto en ambos niveles de sulfato de sodio el sistema  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{C}$  para la arena tipo 2 representa un resultado mejor de  $a^*$  que la arena tipo 1 en el sistema  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaNO}_3 - \text{As}_2\text{O}$

El uso de sulfato en la mezcla vitrificable como agente de fundición y afinación es común en la industria de envases y vidrio plano<sup>24</sup> Di Bello<sup>34</sup> menciona que la optimización y el control de las condiciones redox durante la fusión y el afinado del vidrio usando sulfato de sodio en combinación con carbón reduce temperaturas de operación de horno prolonga la vida del mismo y reduce las emisiones a la atmósfera. El comportamiento como agente de fundición y afinado del sulfato de sodio es explicado por Wondergem<sup>8</sup> de la siguiente manera. Como agente de fundición se agrega a la mezcla vitrificable  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  debido a que otras formas de sulfato como  $\text{CaSO}_4$  o  $\text{K}_2\text{SO}_4$  son menos estables y serían parcialmente convertidas a sulfato de sodio en la etapa inicial de la fundición. El  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  forma una fase líquida con una baja tensión superficial a 884 C, esto humecta los granos de  $\text{SiO}_2$  que de otra manera fundirían a temperaturas más elevadas. Los granos de  $\text{SiO}_2$  se disuelven en la fase líquida de acuerdo a la siguiente reacción



Esta reacción de disolución inicia a 1050 C pero se vuelve significativa a 1288 C

Cuando un agente reductor como el carbono es añadido a la mezcla vitrificable una parte del sulfato es convertido a su furo





En el intervalo de 740 a 800 C la combinacion de sulfato y sulfuro forma un eutectico en el cual se disue ven los granos de SiO<sub>2</sub> mediante la siguiente reaccion la cua ocurre a 860 C



Como agente de afinacion el sulfato actúa a elevadas temperaturas (1450 C), donde el sulfato remanente disuelto en el vidrio se disocia de la siguiente manera



Los gases afinantes SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> se difunden en las burbujas existentes provocando su crecimiento y su ascension a la superficie del fundido.

Debido a lo anteriormente expuesto la mportancia de la utilización de un sistema Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-C en la fundicion de vidrio calizo incoloro para servicio de mesa radica en la posibilidad de operar a temperaturas de fundición menores, disminuyendo con esto las emisiones a la atmosfera y prolongando la vida del horno

La limitante para usar un sistema Na SO<sub>4</sub> C en vdrío calizo incoloro para servicio de mesa esta dada por la coloracion residual resultante en dicho sistema que como se observa en las tablas 20 y 21, esto puede ser solucionado d sminuyendo el contenido de Fe<sub>2</sub>O total en el vidrio.

### 5.3 Efecto del redox sobre la coloración residual en el parámetro $a^*$

Las figuras 12 y 13 muestran en forma gráfica los valores obtenidos para redox ( $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ) y color en el parámetro  $a^*$  en la primera y segunda corrida experimental respectivamente así como sus coeficientes de correlación

Se grafica solamente el parámetro  $a^*$  debido a que para el parámetro  $b^*$  todos los valores obtenidos en la experimentación están dentro del valor aceptable, como se puede observar en las figuras 5 y 8 para la primera y segunda experimentación respectivamente

Los coeficientes de correlación obtenidos demuestran que existen una correlación positiva entre el redox y el color en el parámetro  $a^*$ , siendo esta correlación más alta para la segunda corrida experimental, donde se utilizó una arena con 0.017% de  $Fe_2O_3$  y un porcentaje de  $Fe_2O_3$  en vidrio de 0.018%. Por lo tanto la correlación que existe entre el redox y el color en el parámetro  $a^*$  es más significativa a porcentajes de  $Fe_2O_3$  en vidrio menores

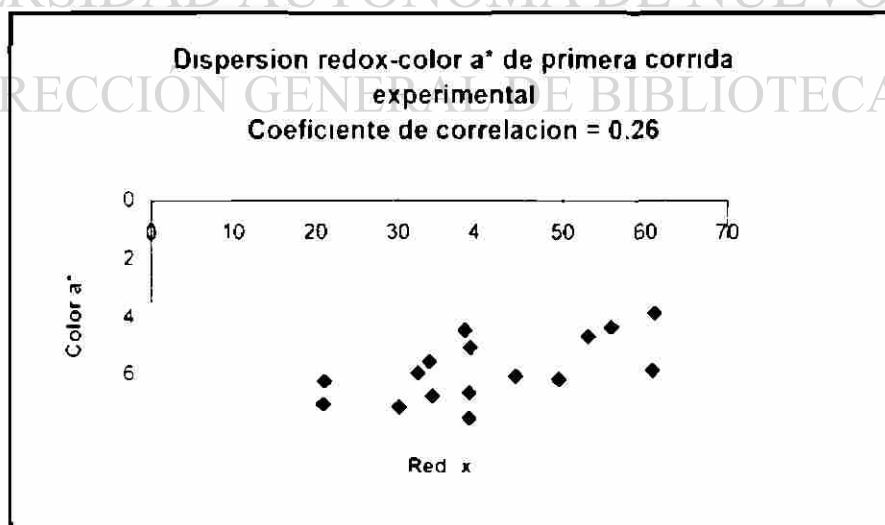
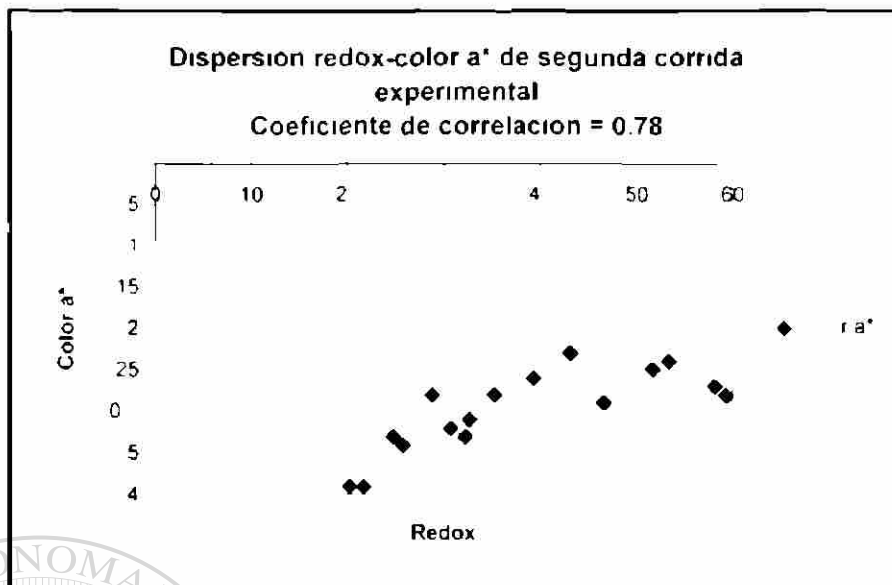


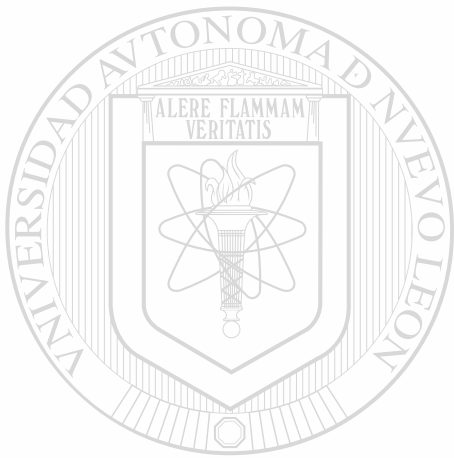
Figura 12. Gráfica de dispersión redox-color  $a^*$  para primera corrida experimental



## 5.4 Conclusiones

A termino de la presente investigación se observo lo siguiente

- En los rangos de experimentación probados el arsenico demuestra ser el componente con la mayor influencia en la alteración del estado de oxidación – reducción expresado como  $Fe^{+} / Fe^{2+}$  en vidrio calizo incoloro, por lo tanto en comparación con el sulfato de sodio y nitrato de sodio es un mejor decolorante químico para este vidrio
- El comportamiento de los decolorantes químicos con respecto al redox y el parametro  $a^*$  cambia con el porcentaje de  $Fe_2O_3$  en el vidrio
- La sustitución de un sistema  $Na_2SO_4 - NaNO_3 - As_2O_3$  por el sistema  $Na_2SO_4 - C$  es factible En vidrio incoloro, para servicio de mesa cuando el porcentaje de  $Fe_2O_3$  en el vidrio es de 0.018 con una coloración residual aceptable
- Se comprueba el papel que desempeña el  $As_2O_3$  como un excelente decolorante químico en contradicción con algunos autores (5), (6) que minimizan su importancia
- Se comprueba que el porcentaje de vidrio reciclado en la mezcla vitrificable y su grado de contaminación tienen una influencia considerable en la luminosidad  $L^*$  y a coloración residual en el parametro  $a^*$ , ya que los valores de luminosidad obtenidos en las dos corridas experimentales mostrados en las tablas 15 y 16 son mayores que los obtenidos en las fusiones de 100 vidrio con diferentes grados de contaminación además de que la medición del color en el parámetro  $a^*$  de estos últimos están más alejados del área de aceptación como se muestran en la figura 11



**CAPÍTULO**

**6**

**BIBLIOGRAFÍA**

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

---

- 1 Ceramic and Glasses Engener Materia Handbook Ceramic and Glasses Vol 4 A S M International 1991 p 379
- 2 Tooley V Fay The Hanbook of Glass Manufactured 3<sup>d</sup> Edition Ashlee Publishing Co Inc p 5
- 3 Navarro Fernandez El Vidrio Consejo Superior de Investigaciones Cientificas Fundacion Centro Nacional Del Vidrio 1991 p 313
- 4 Simmingsko d Bo Selenium The Color Controling Component Glass Industry December 1986 pp 20 22
- 5 Shutt Herring and Drobnick Decolorzing Systems Glass Industry February 1971 pp 62-66
- 6 Simpson B Colourants and Decolourisers in Flat and Hollow Glass Production' Glass Vol 69 No 12 December 1992, pp 501-503
- 7 Barton and Chopinet The Problem of Predicting the Redox State of Glass' Advances in the Fusion of Glass Saint Gobain
- 8 Wondergem-De Best Annemieke Redox Behavior and Fining of Molten Glass' Thesis E ndhoven University of Thechnology (1994) pp 4 49 51 170. 177-179
- 9 Wenzel Jack Fundamentals of Glass Thechnology" Short Course. New Jersey 1992
- 10 Mills N Harry What you Should Know About Fining' Glass Industry December 1987 Pp 10 14

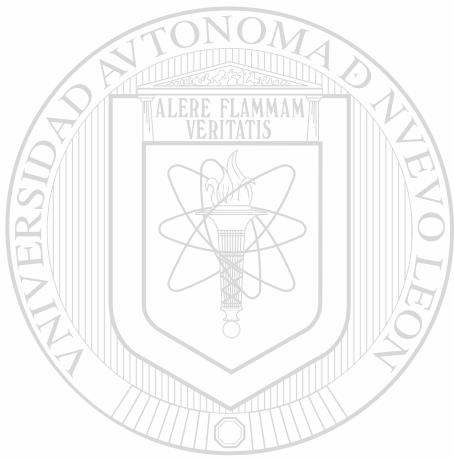
- 11 Manning W H and Davis R E Controlling Redox Conditions in Glass Melting Glass Industry May 1978 pp 13-24
- 12 Manning and Dken A Practical Approach to Evaluating Redox Phenomena Involved in the Melting-Fining of Soda Lime Glasses' Journal of Non Crystalline Solids 38 39 (1980) pp 813-818
- 13 Simpson W and Myers D D Redox y su Empleo por el Tecnólogo del Vidrio Vidrio Latino Americano Septiembre - Noviembre 1982 pp 12-17
- 14 Muhlbauer Michal De Colorizing Crystal Glass" American Ceramic Society Bulletin Vol 74 No 5 May 1995 pp 70-73.
- 15 Galanti Maurice Contribution to the Study of the Decolorisation of Glasses for Tableware by the Use of the Oxides of Cerium and Neodymium Glass January 1966 pp 12 19
- 16 Baak Tryggve Thermodynamics of Arsenic in Glass' Journal of the American Ceramic Society Vol 42 1995 pp 27 29
- 17 Hulme R Optimizing Batch Composition, Redox and Furnance Operation Appleby Calumite Ltd South Humberside, England pp 126-137
- 18 Beerkens Faber Pessers and Tonthat Measuring the Redox State of Cullet Glass October 1997 pp 371 372 375
- 19 Faber A J Redox Control During Industrial Melting of Cullet Rich Glass Batches Spring Meeting of the Society of Glass Technology May 1 and 2 1997 Dreturch England

- 20 Salmang Hermann Fundamentos Fis cos Quimicos de la Fabricacion del Vidrio Editor a Agu lar 1962 p 3
- 21 Martinez Calderon Documentacon de Procedimientos Estándar" Vitrocrisa Cristaleria Abril 1994
- 22 Doyle J P Glass Making Today' R A N Publishers pp 182-185
- 23 Manring H Will am Role of Sulfur in Fining of Container Glasses'. May 1989 pp 1-11
- 24 Blaine G W and Turner W What Role Does Batch Sulfate Play in the Production of Float Glass Glass Industry December 1994 pp 14-22
- 25 Bassine, Mestdagh and Rouxhet 'Redox Buffering by Sulphate and Carbonate During the Melting of Reduced Soda-Lime-Silica Glasses" Glass Technology Vol 28 No 1 February 1987 pp 50-56
- 26 Hirashima H and Testuro Y 'Redox Equilibria and Constitution of Polyvalent Ions in Oxide Melts and Glasses' Glastech Ber 61 (1988) Nr 10 pp 283 292
- 27 Faber A J and Beerkens Technology Deve opment of Sensors and Control for G ass Mak ng The Glass Resercher Vol 8 Number 2 1999 Alfred University
- 28 Faber, Kersberyen Beerkens Redox Control of Recycled Galss Cullet' Glastech Ber Glass Sci Technol 68 C2 (1995) pp 270-277.



- 29 Tonthat Olier Redox Measurements in Container Glass Fifth International Conference on Advances in the Fusion and Processing of Glass Toronto July 1997
- 30 M Cable Clarke and Hardon The Effect of Arsenic on the Composition of the Gas in Seed During the Refining of Glass Glass Technology Vol 10 No 1 February 1969 pp 15 21
- 31 Paul A Oxidation - Reduction Equilibrium in Glass Journal of Non Crystalline Solids 123 (1990) North-Holland pp 354-362
- 32 Johnston W O 'Oxidation - Reduction Equilibria in Iron Containing Glass Journal of the American Ceramic Society Vol 47 (1964) No 4
- 33 Kramer W Fritz 'Can the Antimony Fining of Specialty Glass Be Replaced?' Fusion and Processing of Glass Vol 29 June 1992
- 34 DiBello Controlling the Oxidation State of a Glass as a Means of Optimising Sulphate Usage in Melting and Refining Glass Technology Vol 30 No 5 October 1989 pp 160 165

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



**APÉNDICE**

**UANL**

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

---

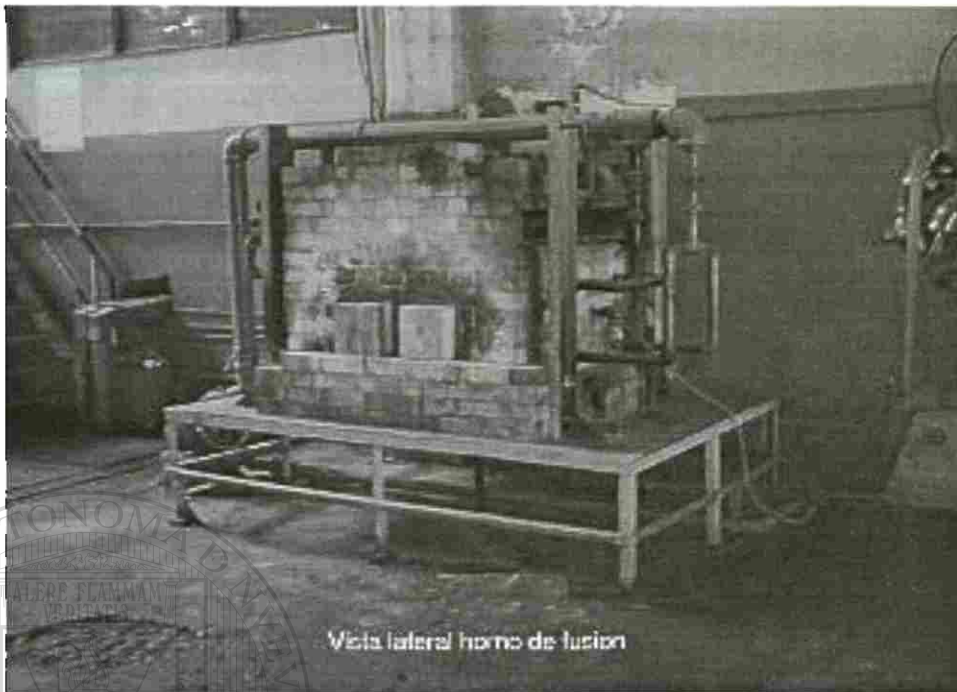


Figura A.1 Horno de fusión.

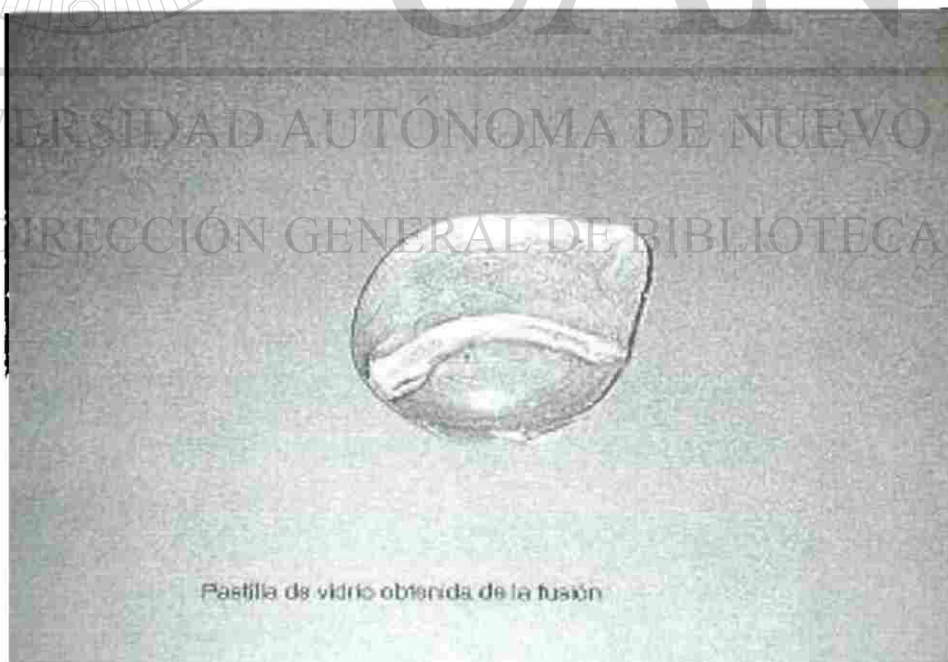
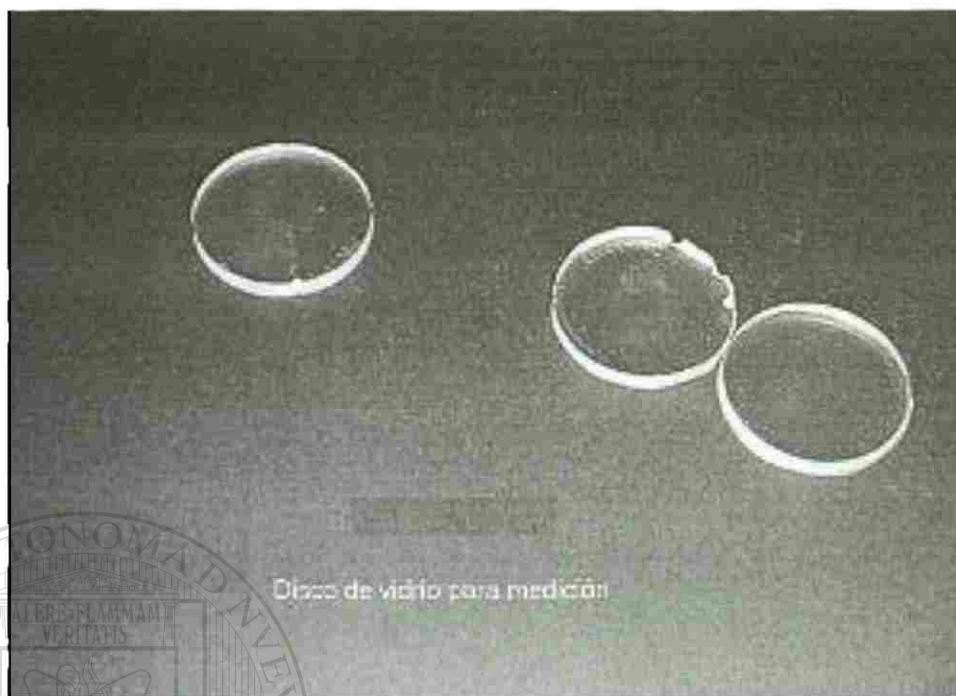
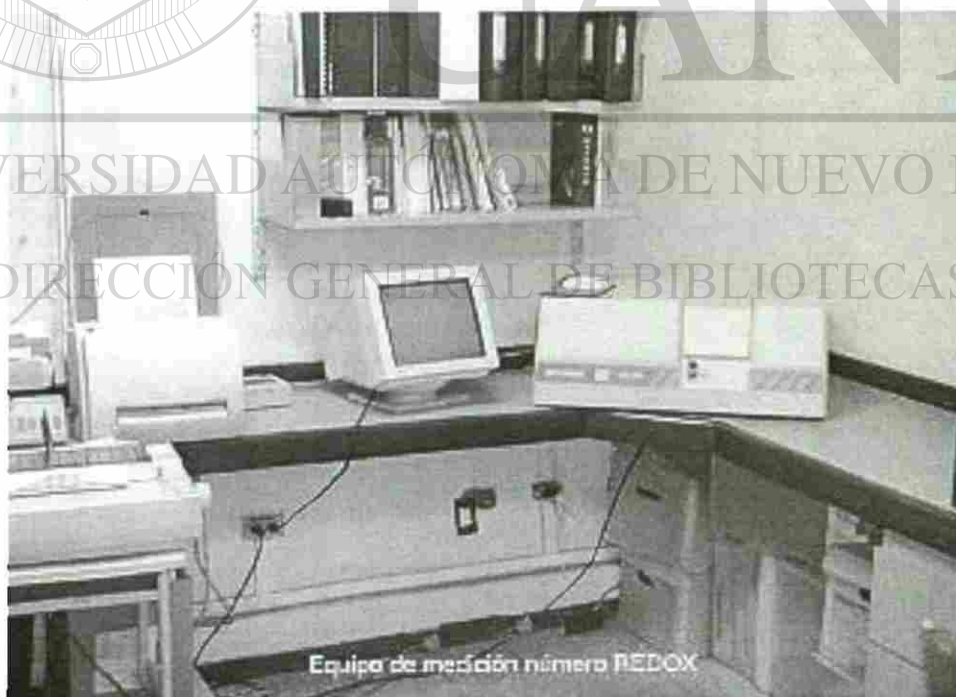


Figura A.2 Pastilla de vidrio.



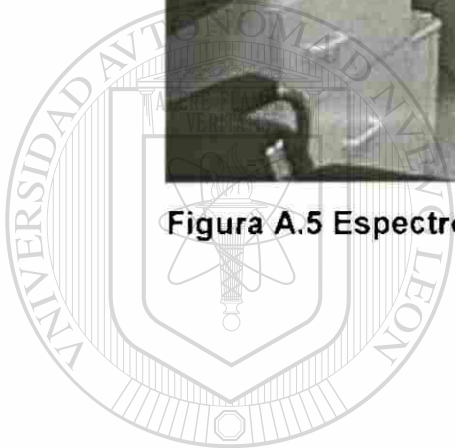
**Figura A.3 Disco de vidrio para medición de color y redox.**



**Figura A.4 Espectrofotometro Beckman DU-640 UV- Visible.**



Figura A.5 Espectrofotómetro Macbeth Modelo Color Eye 7000.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



