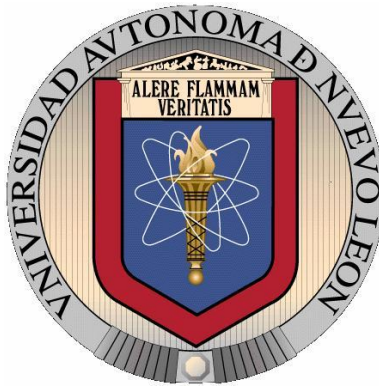


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA
Y ELÉCTRICA**



**DESARROLLO DE UN VIDRIO VERDE AZULOSO DE CONTROL SOLAR
PARA MERCADO ARQUITECTÓNICO Y AUTOMOTRIZ
MONTERREY, NUEVO LEÓN**

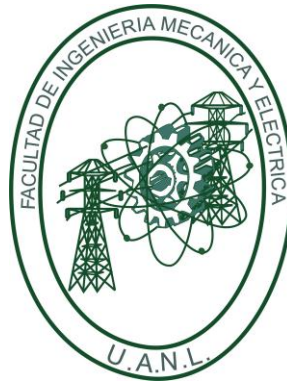
Por

JOSÉ GUADALUPE CID AGUILAR

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS
DE LA INGENIERIA MECÁNICA Con Especialidad en
MATERIALES**

FEBRERO 2013

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA
Y ELÉCTRICA**



**DESARROLLO DE UN VIDRIO VERDE AZULOSO DE CONTROL SOLAR
PARA MERCADO ARQUITECTÓNICO Y AUTOMOTRIZ
MONTERREY, NUEVO LEÓN**

Por

JOSÉ GUADALUPE CID AGUILAR

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS
DE LA INGENIERIA MECÁNICA Con Especialidad en
MATERIALES**

FEBRERO 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “Desarrollo de un vidrio verde azulado de control solar para mercado arquitectónico y automotriz” realizada por José Guadalupe Cid Aguilar sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El comité de Tesis

Asesor

Dr. Tushar Kanti Das Roy

Co – Asesor

Dra. Zoulfia Nagamedianova

Revisor

Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

Subdirector de Estudios de Postgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Febrero del 2013

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la Dirección de Operaciones de Vitro, a las áreas de Recursos Humanos y Tecnología VyC por su aprobación y apoyo económico para la realización de mis estudios, en especial al Ing. Roberto Cabrera por su interés, motivación y confianza en este proyecto. Así mismo, al Ing. Javier Gutiérrez y al Ing, Jorge Sánchez por las facilidades brindadas durante este periodo.

A mi asesor de tesis, el Dr Tushar Das Kanti Roy y a mi co-asesora Dra. Zoulfia Nagamedianova por sus valiosas sugerencias e interés en la revisión del presente trabajo y al Dr. Alan Castillo por formar parte del comité de Tesis.

A la división de estudios de Postgrado de la Facultad de Ingeniería Mecánica (FIME) por su apoyo invaluable y disposición para realizar este estudio.

Al equipo de Tecnología VyC que me apoyo en la realización de pruebas de laboratorio y ejecución de prueba productiva y a todas las personas que estuvieron involucradas en este desarrollo.

A toda mi familia por el apoyo moral e incondicional que me brindaron, de manera muy especial a mi esposa Aída y a mis hijos Mónica y Miguel.

RESUMEN

Este proyecto de investigación se basa en el interés observado en los últimos años por vidrios de control solar y su impacto en ahorro de energía en regiones con climas cálidos principalmente, debido a sistemas de aire acondicionado que demandan menos potencia, lo que también se traduce en menores emisiones de CO₂ y reducción de costos. Estas tendencias han motivado a Vitro a visualizar oportunidades para el desarrollo de nuevos productos con estas características, enfocando su diseño a la manipulación del manejo de la radiación solar que pasa a través del vidrio confiriendo tonos frescos para el mercado arquitectónico y automotriz.

El interés de éste proyecto de investigación es el diseño de una nueva composición que ofrezca al mercado arquitectónico un vidrio con una transmisión visible (TL) mayor a 60% cuando el espesor sea menor a 12 mm complementada con baja transmisión ultravioleta (Tuv) y baja transmisión solar; respecto al mercado automotriz (espesores entre 4 - 6 mm), brinde protección ultravioleta (Tuv < 50%), transmisión de luz (TL) que cumpla la Regulación Federal Automotriz (> 70%) y una transmisión solar (Ts) no mayor a 60% competitivo con productos de otros fabricantes (Asahi y Pilkington Norte América).

El proyecto explica etapas de estudio de arte previo, trabajo experimental a nivel laboratorio, la factibilidad tecnológica de patentabilidad del producto y el grado de cumplimiento del objetivo.

Para alcanzar las características descritas, se evalúan y caracterizan composiciones y se define la mezcla de colorantes óxido de hierro (Fe₂O₃) para reducir la transmisión ultravioleta (Tuv) y transmisión infrarroja (Tir), óxido de titanio (TiO₂) para bloquear parte de la radiación uv y óxidos de cobalto (Co₃O₄) y cobre (CuO) como agentes para desarrollar la tonalidad azulosa.

INDICE

Capítulo		Página
1	INTRODUCCIÓN	1
2	FUNDAMENTOS TEORICOS DEL VIDRIO	6
	2.1 El vidrio	5
	2.2 Composición del vidrio	10
	2.3 Materias primas	12
	2.4 Proceso de fabricación de vidrio flotado	14
	2.4.1. Pesado y mezclado del material	15
	2.4.2 Fusión	16
	2.4.3. Proceso de refinación	20
	2.4.4 Proceso de homogenización	22
	2.4.5. Zona de acondicionamiento	22
	2.4.6. Procedimiento de formación: Flotado	23
	2.4.7 Proceso de recocido	25
	2.4.8 Corte y almacenaje	26

Capítulo	Página
3 ANTECEDENTES	27
3.1 Propiedades ópticas del vidrio	27
3.2 Espectro electromagnético	31
3.3 Radiación solar	32
3.4 Medición del color del vidrio	35
3.5 Vidrio coloreado	39
3.5.1 Elementos de transición	40
3.5.2 Efecto del óxido de hierro (Fe_2O_3) en vidrio sílico-sódico-cálcico	43
3.5.3 Efecto del óxido de cobalto. (Co_3O_4) en vidrio sílico-sódico-cálcico	48
3.5.4 Efecto del óxido de titanio (TiO_2) en vidrio sílico-sódico-cálcico	49
3.5.5 Efecto del óxido de cobre (CuO) en vidrio sílico-sódico-cálcico	51
3.6 Vidrios de control solar	52
3.6.1 Estado del arte vidrios de control solar de tonalidad azul	54
3.7 Objetivo general	56
3.7.1 Objetivos particulares	56
4 DESARROLLO EXPERIMENTAL	57

Capítulo	Página
4.1 Diseño básico	58
4.2 Pruebas de laboratorio.....	59
4.2.1 Diseño de pruebas de laboratorio	60
4.2.2 Realización de pruebas de laboratorio	61
4.2.2.1 Preparación de la muestra y equipo de caracterización	63
4.3 Realización de Prueba productiva	64
 5 ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	 65
5.1 Efecto del óxido de hierro (Fe_2O_3).....	65
5.2 Efecto de óxidos de hierro (Fe_2O_3) – cobalto (Co_3O_4)	69
5.3 Prototipos: óxido de hierro (Fe_2O_3) – óxido de cobalto (Co_3O_4)	73
5.4 Prueba Productiva	76
5.5 Design Around. Óxido de titanio (TiO_2) – óxido de Cobre (CuO)	82
 6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	 87
6.1 Conclusiones	87
6.2 Recomendaciones	89

Capítulo	Página
BIBLIOGRAFÍA	90
APÉNDICE A	96
APÉNDICE B	97
APÉNDICE C	98

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Composición típica de vidrios comerciales	11
II. Especificaciones típicas de materias primas para la fabricación de vidrio.	14
III. Color desarrollado por varios elementos polivalentes	43
IV. Vidrios comerciales de control solar	53
V. Análisis de patentes vidrios de control solar azul- verde azul	55
VI. Resultado de pruebas de fusiones con adición de Fe_2O_3	67

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Relación entre estados sólido, sólido vítreo y líquido	7
2. Estructura de una red cristalina	8
3. Estructura de una red vítrea	8
4. Diagrama de difracción de rayos X de un vidrio de sílice	8
5. Diagrama de difracción de rayos X de cristobalita	8
6. Diagrama de fases $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$	9
7. Proceso de pesado y mezclado vidrio plano	15
8. Esquema simplificado del horno de vidrio	16
9. Esquema de un horno regenerador de conductos laterales	17
10. Interior de horno de fusión del vidrio con cambios de quemado cada 20 minutos	18
11. Esquema lateral de una cámara de flotado	23
12. Esquema del proceso de recocido	25
13. Esquema de línea de corte y bajado	26
14. Cambio de intensidad del haz de luz al pasar a través del vidrio plano	29
15. Espectro de radiación electromagnética	31

Figura	Página
16. Espectro de radiación solar y transmisión vidrio claro 3 mm	34
17. Balance de calor vidrio claro evaluado con ISO 9050	34
18. Representación del color espacial CIELAB de un solido	37
19. Comportamiento del óxido de hierro (Fe_2O_3) en los vidrios comerciales	46
20. Comportamiento del óxido de cobalto (Co_3O_4) en los vidrios sílico-sódico-cálcicos	49
21. Comportamiento del óxido de titanio (TiO_2) en los vidrios sílico-sódico-cálcicos	50
22. Comportamiento del óxido de cobre (CuO) en los vidrios sílico-sódico-cálcicos	51
23. Secuencia de desarrollo de un nuevo producto	57
24. Estado Legal de la tecnología	59
25. Metodología de pruebas de laboratorio	62
26. Espectros de vidrio sílico-sódico- cálcico con adición de óxido de hierro	66
27. Comportamiento de propiedades ópticas del Fe_2O_3	68
28. Comportamiento del color Fe_2O_3 diagrama a^*b^*	68
29. Espectros de vidrio sílico-sódico- cálcico con adición de óxidos de cobalto y de hierro	69
30 Comportamiento de los óxidos de hierro (Fe_2O_3) – cobalto (Co_3O_4)	70
31. Comportamiento del color $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Co}_3\text{O}_4$ diagrama a^*b^*	71
32. Comportamiento de propiedades ópticas del $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Co}_3\text{O}_4$	72
33. Prototipos: óxido de hierro (Fe_2O_3) – óxido de cobalto (Co_3O_4) ..	73

Figura	Página
34. Prototipos: óxido de hierro (Fe_2O_3) – óxido de cobalto (Co_3O_4) diagrama de color a^*b^*	74
35. Comparativo de propiedades solares	75
36. Comportamiento de la composición en prueba productiva	77
37. Comportamiento Ts composición Vitro Sky® contra espesor	78
38. Comportamiento TL composición Vitro Sky® contra espesor	79
39. Comportamiento Tuv composición Vitro Sky® contra	79
40. Grafica de color a^*b^* composición Vitro Sky® contra diferentes productos Vitro y competidores	80
41. Desempeño térmico de composición Vitro Sky® según norma automotriz GMW 3136	81
42 Efecto del óxido de cobre (CuO) en vidrio, manteniendo 0.44% Fe_2O_3 y 15 ppm Co_3O_4 constantes	83
43. Efecto del óxido de titanio (TiO_2) en vidrio manteniendo 0.44% Fe_2O_3 , 15 ppm Co_3O_4 y 50 ppm de CuO constantes	84
44. Efecto del óxido de titanio (TiO_2) y óxido de cobre (CuO) en vidrio manteniendo 0.44% Fe_2O_3 , diagrama de color a^*b^*	85

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

Desde épocas muy remotas el vidrio ha sido ampliamente utilizado en sus diversas formas; cuando se habla de vidrio plano o vidrio sílico-sódico-cálcico se relaciona fácilmente con aquellos que se observan en casas habitación, edificios, automóviles, etc. El vidrio coloreado es un material al cual, durante el proceso de fabricación, se le incorporan óxidos de metales de transición principalmente.

El vidrio de control solar es un término que se aplica a los productos de alta tecnología de la industria vítrea que permiten que la luz solar pase a través de sistemas de envidriado (ventanas y parabrisas) y al mismo tiempo, absorbe o refleja gran parte del calor del sol hacia el exterior. El espacio interior permanece iluminado y se mantiene mucho más confortable de lo que estaría si se empleara vidrio convencional, por consecuencia se requiere mucho menor consumo de energía en sistemas de aire acondicionado que se traduce en menor contaminación y reducción de costos.

Debido a las condiciones climáticas calurosas del Estado de Nuevo León y de México en general, así como el sur de Estados Unidos, hoy en día para el

confort de las personas se requiere el uso intensivo de sistemas de aire acondicionado en los edificios, casas habitación y transportes durante prácticamente todo el año siendo una importante fuente de emisiones de carbono (hasta un 40% en caso de los edificios y hasta un 6% en caso de los vehículos) según el reporte de EPA Environment Protection Agency [1]. En este punto es donde el uso de vidrio de control solar es altamente recomendado por alta eficiencia demostrada en los numerosos estudios realizados por las Instituciones científicas de alto prestigio internacional (Lawrence Berkeley National Laboratory EUA, TNO Holanda, National Renewable Energy Laboratory EUA etc.). Por ejemplo el uso de los vidrios de alto control solar en las ventanas de los edificios permite disminuir una cantidad impresionante de 16.5 a 86 millones de toneladas de emisiones de dióxido de carbono al año en Europa que representa de 5-25% de contaminación total por edificios [2]; y en caso de transportes, la instalación de vidrios reflectivos de calor en todas las ventanas de los vehículos ligeros de Estados Unidos de América ayuda a disminuir el calentamiento del interior del vehículo hasta 10-15°C lo que se traduce en menor consumo de aire acondicionado y de gasolina, que en consecuencia reduce emisiones de gases de invernadero (hasta 8.3 millones de toneladas al año en EUA) [3]. En caso específico de Monterrey, Vitro en colaboración con ITESM realizó los estudios de simulación que muestran los impactos impresionantes en los ahorros energéticos para los edificios de distintas ciudades de México si se usa un vidrio de control solar en lugar de uno convencional, por ejemplo, para refrigeración de los espacios interiores se consumiría hasta unos 200 kW-hr menos por cada 1 m² de vidrio instalado en

un edificio de Monterrey en orientación Sur-Este calculado para el lapso de 1 año, que representa hasta un 67% de reducción de consumo de energía eléctrica [4]. De esta forma se puede apreciar la importancia de uso de vidrios de control solar para evitar las emisiones innecesarias de carbono.

Aunque en el mercado ya existen los productos de alto control solar (vidrios electrocrómicos, vidrios de baja emisividad, películas PET reflectivas etc.) la mayor parte de ellos todavía no son económicamente viables para distribución y producción masiva debido a que se fabrican por el proceso de “*sputtering*”, que se caracteriza por altísimos costos de inversión en equipo, gastos de operación y por procesos complejos de manufactura. Por otro lado y debido a su baja resistencia mecánica, térmica y química estos vidrios de control solar deben usarse en doble unidad o laminados (productos que consisten en dos hojas de vidrio separados por el aire o película polimérica PVB y sellados entre sí), y no podrían aplicarse en los vidrios monolíticos. Con este tipo de proyectos se pretende desarrollar soluciones y tecnológicas para proveer productos innovadores de alto desempeño solar de bajo costo para aceptación amplia por la sociedad y con versatilidad de aplicaciones [5].

Adicionalmente a la función de control solar, este proyecto está orientado a la búsqueda de vidrios de coloración Verde Azulosa debido a la tendencia actual de combinaciones estéticas en aplicaciones de arquitectura y transporte. Los estudios realizados por Vitro de mercado automotriz y Arquitectónico indican un alto potencial de aceptación por los clientes de los nuevos vidrios de control solar tonalidades Verde Azulosa que ofrecen alternativas de

combinaciones de colores con vidrios de privacidad (Azul) y colores de carrocería.

Para vidrios de control solar se han usado en su composición óxido de hierro (Fe_2O_3) y óxido de cerio (CeO_2); el primero disminuye la transmisión de radiación ultravioleta e infrarroja y el segundo baja aún más la radiación ultravioleta. Sin embargo la incorporación del CeO_2 aumenta considerablemente el costo del producto por lo que hoy en día ha detenido su producción industrial y ha originado la búsqueda de nuevas alternativas, tales como el dióxido de titanio (TiO_2) tanto en vidrios de control solar [6] como en vidrios que requieren bloqueo de radiación ultravioleta para ciertas aplicaciones solares [7].

La metodología utilizada para el desarrollo de este nuevo vidrio se basa en la aplicación de la técnica de “*design around*” ; es decir diseñar alrededor de lo existente, mediante un estudio bibliográfico, comúnmente conocido como estudio de arte previo, donde se recopilan artículos de revistas, libros, escritos técnicos y patentes, los cuales son analizados para encontrar diferencias básicas entre las patentes existentes y poder así, diseñar maneras distintas de obtener las mismas características en base a la modificación de composiciones y procesos; las cuales a través de un diseño de experimentos, se prueban a nivel laboratorio, o en pruebas a nivel piloto y/o productiva, evaluándose los resultados de éstas, y definiendo así la factibilidad legal y técnica de obtener un nuevo producto para explotación y uso a favor de la empresa que investiga y desarrolla.

El interés de éste proyecto de investigación fue diseñar una nueva composición que permita a Vitro ofrecer un producto similar a los existentes en Norte América (Pilkington), Europa y Japon (Asahi), tanto en color como en propiedades ópticas tales como protección ultravioleta, transmisión de luz visible (TL) mayor a 60% y 70% para vidrio arquitectónico y automotriz, respectivamente, además de reducción de transmisión solar. El proyecto explica las etapas de estado del arte, trabajo experimental en el laboratorio, prueba de productiva, factibilidad legal y grado de logro del objetivo.

Para alcanzar las características descritas, diferentes composiciones fueron evaluadas y caracterizadas, se definió la mezcla correcta de óxido de hierro (Fe_2O_3) para dar coloración verdosa y reducir la transmisión ultravioleta (Tuv) y solar (Ts), óxido de titanio (TiO_2) para contribuir al bloqueo de radiación ultravioleta y óxidos de cobalto (Co_3O_4) y cobre (CuO) como agentes colorantes de tonalidad azul. Sin embargo, concentraciones elevadas de colorantes impactan negativamente en la transmisión visible y limita los valores típicos del vidrio plano comercial cuya visibilidad deseada es cercana a 60% [8] y para automotriz la norma federal obliga a valores mayores a 70% [9]; por esta razón el producto desarrollado exhibe tonalidad verde azulosa optimizada a estos valores, aunado a un control solar expresado como reducción de transmisión solar.

CAPITULO 2

FUNDAMENTOS TEORICOS DEL VIDRIO

2.1 El vidrio

Una primera particularidad de los vidrios es la de carecer de un verdadero punto de fusión que solo presentan los sólidos cristalinos, es decir, el vidrio puede pasar de un modo reversible de su forma fundida en estado líquido al estado rígido o congelado sin la aparición de ninguna nueva fase en el sistema. De esta manera, puede definirse a el vidrio como un “líquido subenfriado de infinita viscosidad” [10].

La American Society for Testing Materials (ASTM) considera que un vidrio es un producto inorgánico fundido que se ha enfriado hasta un estado rígido sin experimentar cristalización [11].

La Figura 1 muestra de forma comparativa el comportamiento del volumen específico con la temperatura de materiales cristalinos y no cristalinos.

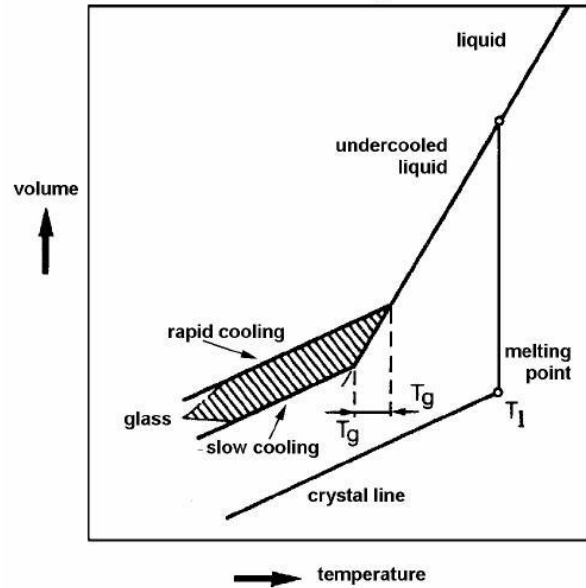


Figura 1. Relación entre estados sólido cristalino, sólido vítreo y líquido.

Los materiales cristalinos solidifican a la temperatura de fusión T_1 . La temperatura de transición vítrea, T_g , es una característica del estado no cristalino. Por debajo T_g se considera que el material es un vidrio, por encima, primero es un líquido subenfriado, y finalmente, un líquido.

La diferencia estructural entre los sólidos cristalinos y los vidrios radica en que, en los primeros, sus unidades constituyentes (iones, átomos o moléculas) se encuentran en orden geométrico formando una celda unitaria la cual es representada por un paralelepípedo y además cuenta con una periodicidad de largo alcance en las 3 direcciones del espacio (Figura 2). Mientras que los vidrios aunque presentan las mismas unidades estructurales primarias, no guardan una disposición regular en el espacio (Figura 3).

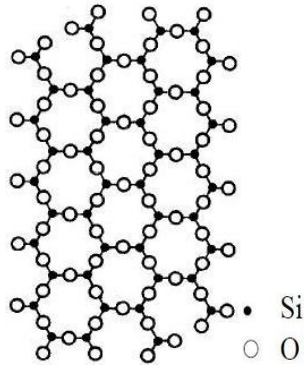


Figura 2. Estructura de una red cristalina.

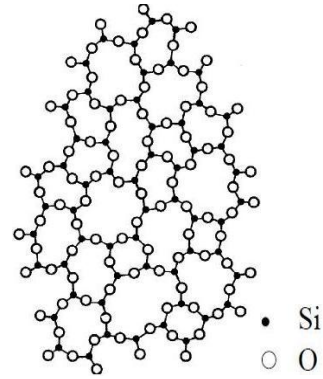


Figura 3. Estructura de una red vítrea.

Una forma de hacer notar la diferencia entre ambas estructuras es sometiéndolas a un haz de rayos X [10]. Mientras en la estructura cristalina veremos un comportamiento de red de difracción que presenta en el diagrama líneas de interferencia, en la red vítrea solo se presentarán bandas difusas debido a que el vidrio no presenta ordenación reticular. En las Figuras 4 y 5 se presentan diagramas comparativos para sílica vítrea y cristobalita (una de las estructuras cristalina de la sílica).

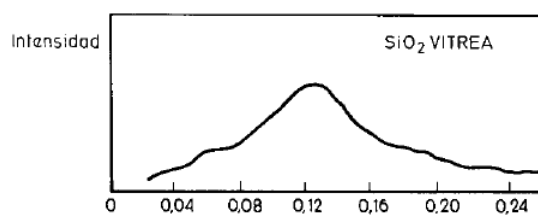


Figura 4. Diagrama de difracción de rayos X de un vidrio de sílice [10].

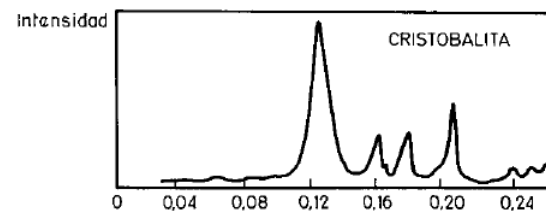


Figura 5. Diagrama de difracción de rayos X de cristobalita [10].

En la fabricación de vidrio, también los diagramas de fase son de gran ayuda, sobre todo para buscar puntos eutécticos que permitan manejar temperaturas de fusión menores y entender las fases de cristalización que podrían aparecer durante el enfriamiento para evitarlas y trabajar el vidrio alejado de fases cristalinas.. Por ejemplo en la Figura 6 se muestra una composición 13% Na₂O, 14% CaO y 73% SiO₂. Donde se observa la cristalización de beta wollastonita (β -CaO · SiO₂).

Desgraciadamente para sistemas de más de 3 componentes usualmente no se encuentran disponibles este tipo de diagramas.

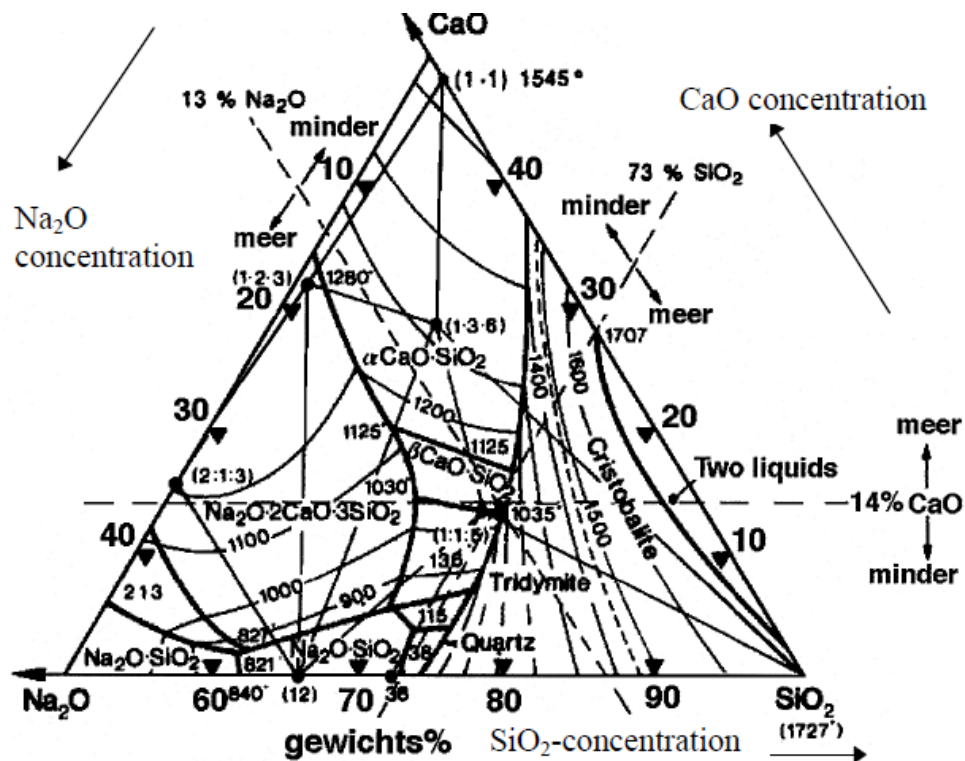


Figura 6. Diagrama de fases Na₂O-CaO-SiO₂.

2.2 Composición del vidrio

La composición del vidrio tiene un efecto directo sobre las propiedades, tanto en su procesamiento como en el producto final. Existen textos [12] que explican a detalle cada una de ellas y también predicen su comportamiento en función de la composición. En la red también existen sitios [13] que promueven el análisis estadístico el cálculo (modelación) de las propiedades físicas del vidrio de silicato, borosilicato y especiales soportado por bases de datos globales para facilitar la modelación del proceso, control de proceso y su desarrollo.

Entre las propiedades que dependen de la composición del vidrio están: viscosidad, densidad, expansión térmica, propiedades ópticas (índice de refracción), expansión térmica, conductividad eléctrica, durabilidad química y tensión superficial.

Es importante destacar que el componente principal del vidrio es la sílice (óxido de silicio) que funde a 1730°C y presenta propiedades excepcionales de durabilidad, sin embargo por su alta temperatura su fabricación es demasiado alta y fundiría los refractarios, para ayudar a la fusión se adicionan álcalis provenientes de la soda ash (ceniza de sosa) y se reduce significativamente la temperatura de fusión. Sin embargo, este tipo de vidrio forma un silicato de sodio soluble; para dar estabilidad al vidrio se adicionan óxidos alcalinotérreos vía caliza y dolomita. Las composiciones de los vidrios comerciales puede llegar

a constar de una mezcla de siete a doce materias primas diferentes, pero para un vidrio fabricado por el proceso flotado (vidrio sílico-sódico-cálcico) formulado para mercado automotriz y de construcción por lo general se adicionan seis que confieren los siguientes elementos: SiO_2 , CaO , Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SO_3 y Fe_2O_3 .

La Tabla I describe los las composiciones típicas en porcentajes en peso de los óxidos y elementos principales [14]. Las propiedades detalladas dependen de la composición exacta y pueden ser sensibles a cambios pequeños en las materias primas secundarias.

Tabla I
Composición típica de vidrios comerciales [14]

Composition in wt %	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Diversen
Container glass								
Flint	72.6	13.7	0.5	11	0.1	1.6	<0.05	0.2 SO_3 ; 0.1 TiO_2
Green	72	15.1	--	8.4	2.1	1.1	0.4	0.02-0.06 SO_3 0.25 Cr_2O_3
Amber	72.7	13.8	1	10	--	1.9	0.2	0.05-0.08 SO_3
Clear floatglass	71	14	0.8	9	5	1-1.5	0.08	0.2-0.3 SO_3
Tinted floatglass	70	14	0.8	9	5	1-1.5	0.3-1.5	0.2-0.3 SO_3
TV-Panel Glass	60	8	7.5	0.5	0.5	3.2	<0.3	9.5- BaO; 8.5 SrO; 2.5 ZrO_2 ; 0.5 Sb_2O_3
Lighting Glass	72.4	17.4	--	5.3	3.7	0.8	--	
Tableware	75.6	13.5	4.1	3.7	2.6	0.4	0.02	
E-glass	55.2	0.3	0.2	17.7	4.3	14.8	0.3	7.3 B_2O_3
Insulation wool	64	15.5	1.2	7	3	3.5	0.25	4.5 B_2O_3 ; 0.15 SO_3
Borosilicate (Pyrex)	80.2	4.5	0.3	0.1	--	2.6	0.07	12.3 B_2O_3
Opal Glass	66.9	13.3	2.2	4.8	0.4	6.9	0.08	6 F; 1.6 BaO
Crystal Glass	58.5	1.3	13.1	--	--	--	0.02	25.2 PbO
Lead Crystal	54.9	0.2	12.3	--	--	--	0.02	32.0 PbO
Roman Glass (first century AD)	70	16.5	1	7	0.6	5	--	--

2.3 Materias primas

En la definición de las materias primas del vidrio comercial, es necesario considerar: requisitos del producto, requerimientos del proceso y el costo de la materia prima para la formulación.

Las materias primas empleadas para la fabricación de los vidrios definen la calidad y eficiencia en el proceso de manufactura, entre los requerimientos que deben cumplir están: estabilidad de la composición química; tamaño y distribución de grano; material o impurezas contaminantes.

Pueden clasificarse, siguiendo un criterio basado en el papel que desempeñan durante el proceso de fusión, para vidrios comerciales de envases y ventanas, pueden clasificarse, según su función que desempeñan en el proceso de fusión.

a) Vitrificantes: son los óxidos formadores de la red del vidrio. Proporcionan sus características principales y son mayoritarios en la composición. La sílice (SiO_2) es el más importante para vidrio flotado y está disponible de fuentes como arena sílica y cuarcita.

b) Fundentes: son los óxidos modificadores de la red. Son básicamente óxidos alcalinos. Empeoran la calidad del vidrio, peor cohesión de la red, mayor debilidad estructural, baja la temperatura de reblandecimiento, la viscosidad. Sube el coeficiente de dilatación. Este es el precio a pagar para poder fundir el

vidrio a unas temperaturas accesibles. Los óxidos alcalinos son los fundentes más efectivos y su fuente principal es la soda ash (Na_2CO_3).

c) *Estabilizantes (bases)*: inciden y dotan de mayor viscosidad y estabilidad química. Mayor resistencia mecánica. Reparar por así decir los daños de la red. El CaO y MgO son en realidad modificadores de la red, pero también realizan labores de estabilizantes,; adicionadas de piedra caliza (CaCO_3) y dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$).

d) *Secundarios*: entre los componentes secundarios se incluyen las materias primas que se incorporan en proporciones generalmente minoritarias y no son esenciales pero si importantes para conseguir determinadas características. Los hay afinantes, colorantes, decolorantes, oxidantes, reductores, opacificantes, fluidificantes. El sulfato de sodio (Na_2SO_4) es el agente más importante para el afinado de los vidrios sílico-sódico-cálcicos. Como agentes oxidantes se emplea nitrato de sodio (NaNO_3) y como agente reductor el coque de petróleo.

e) *Agentes colorantes*: sobre los agentes colorantes se tratara en el capítulo siguiente.

f) Vidrio reciclado: sin lugar a dudas una materia prima adicional es el desperdicio de vidrio, este es una fuente de ahorro de energía y costo en la formulación, es muy importante conocer la composición exacta para evitar

inconsistencias en coloración o propiedades del vidrio. Es factible reciclar hasta contenidos cercanos al 60%, depende de su calidad y disponibilidad.

La Tabla II describe especificaciones típicas de materias primas para la fabricación de vidrio comercial [15].

Tabla II

Especificaciones típicas de materias primas para la fabricación de vidrio [15]

Ingredient	Chemical composition (weight %)	Tolerance (weight %)	Grain size distribution
Quartz sand (for flint glass)	SiO ₂ > 99.0 Fe ₂ O ₃ < 0.030 Cr ₂ O ₃ < 0.0002 Al ₂ O ₃ < 0.3	± 0.2 ± 0.01 ± 0.05	> 0.84 mm - 0 % > 0.60 mm - 1 % max. < 0.125 mm - 1 % max.
Nepheline syenite	Al ₂ O ₃ > 22.0 SiO ₂ < 62.0 Alkali > 0.13 Fe ₂ O ₃ < 0.10	± 0.5 ± 0.5 ± 0.05	> 0.84 mm - 0 % > 0.50 mm - 3.5 % max. < 0.1 mm - 20 % max.
Limestone and dolomite	CaO + MgO > 54.0* Al ₂ O ₃ < 0.3 Fe ₂ O ₃ < 0.10	± 0.1 ± 0.005	> 3.15 mm - 0 % > 2.0 mm - 10 % max. < 0.1 mm - 20 % max.
Soda ash	Na ₂ CO ₃ > 99.0 NaCl < 0.15 Fe ₂ O ₃ < 0.001		> 1.19 mm - 0 % > 0.59 mm - 3 % max. < 0.074 mm - 3 % max.

• Dolomite somewhat lower

2.4 Proceso de fabricación de vidrio flotado

Existen diversos procesos de fabricación de vidrio según la aplicación que se le desee dar al material, aunque la forma en la que comienza cada uno de

ellos es la misma. Para el caso de vidrio plano por el proceso de cámara de flotado, mismo que emplea Vitro, las etapas pueden dividirse de la siguiente manera:

2.4.1. Pesado y mezclado del material

En la parte inferior de los silos, las diferentes materias primas son pesadas y descargadas sobre una banda que las transporta hacia una mezcladora para crear una mezcla homogénea.

De la mezcladora, se envía a través de bandas transportadoras; a la mezcla (batch) se incorpora padecería de vidrio (comúnmente conocido como cullet) previamente pesado para descargarse a la tolva del alimentador y luego al bolsillo de alimentación del horno (Figura 7).

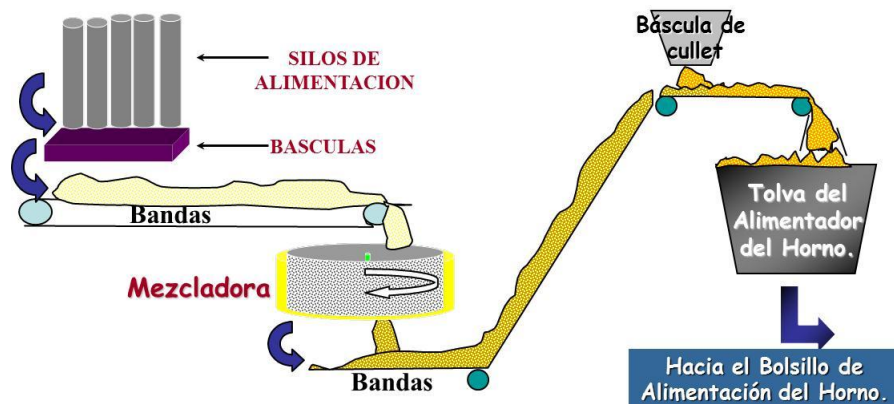


Figura 7. Proceso de pesado y mezclado vidrio plano.

2.4.2 Fusión

Una vez que se encuentra bien homogénea la fórmula a utilizar, se procede a la fusión de la misma. Esto se lleva a cabo en hornos de gas y su capacidad de fusión va desde 500 hasta 700 toneladas por día, mostrados en Figura 8. La combustión se lleva a cabo mediante aire precalentado aprovechando el calor sensible que contienen los gases que salen del horno a una temperatura de alrededor de 1500 °C. Esto se realiza mediante regeneradores construidos en material refractario básico denominados “recuperadores” en la industria del vidrio.

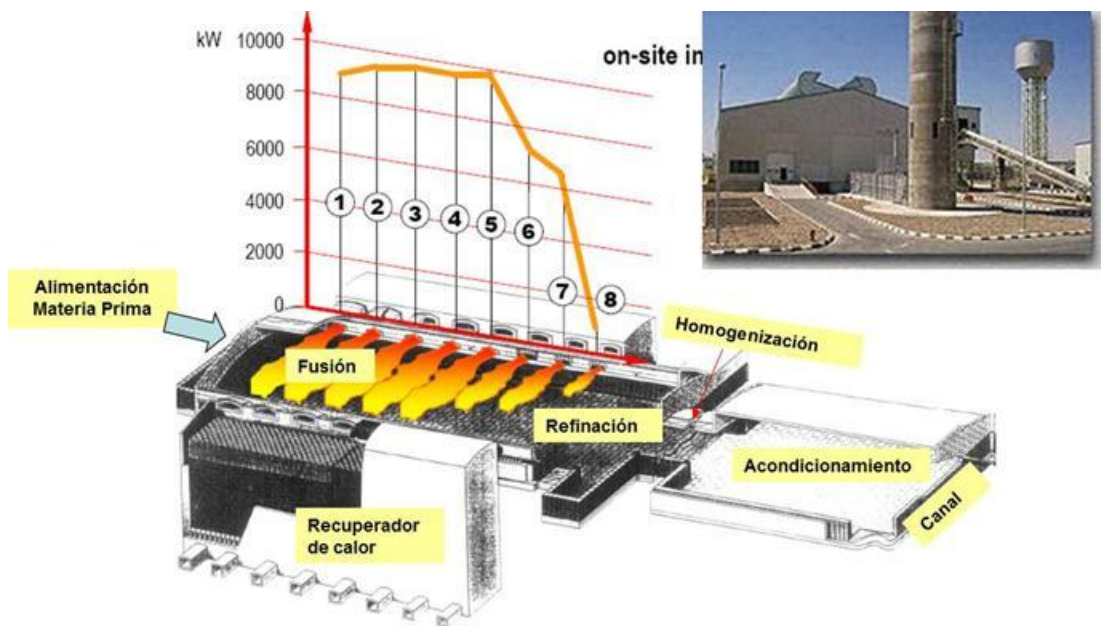


Figura 8. Esquema simplificado del horno de vidrio.

En hornos regeneradores de conductos laterales (Figura 9), los quemadores y puertas de salida están situados en oposición a lo largo del horno, con dos

cámaras regeneradoras, una en cada lado. Las flamas van de un lado del horno al otro y se efectúan cambios alternos normalmente cada 20 minutos. Estos hornos se usan, sobre todo, para capacidades de producción muy altas [16].

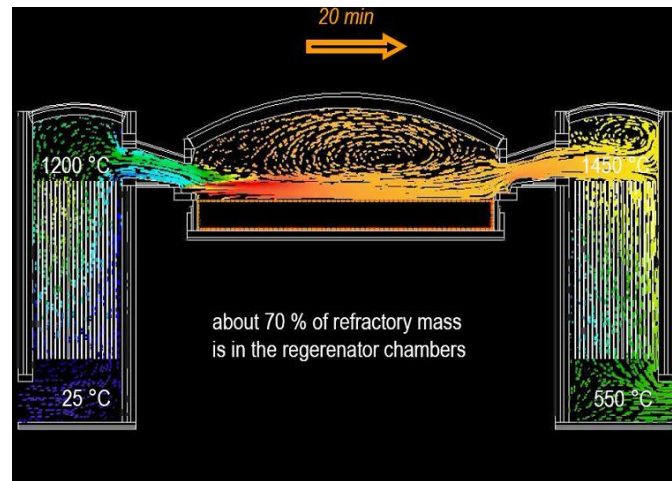


Figura 9. Esquema de un horno regenerador de conductos laterales.

El sistema de regeneradores puede recuperar alrededor del 70% del flujo de energía proveniente del gas gracias al calentamiento del aire de combustión. Las temperaturas típicas que se pueden alcanzar en hornos regenerativos al precalentar el aire de combustión oscilan entre 1100-1350 °C [17].

En esta parte del proceso, dentro del horno se irradia energía hacia las materias primas que por su menor densidad flotan sobre el vidrio y avanzan lentamente. Una parte de estas se ve directamente calentada por esa radiación, con lo que sufre procesos fisicoquímicos que conducen a la formación de un vidrio líquido, el cual se incorpora al ya existente en el horno. En la región más caliente (Figura 10), alcanza temperaturas de hasta 1590 °C.

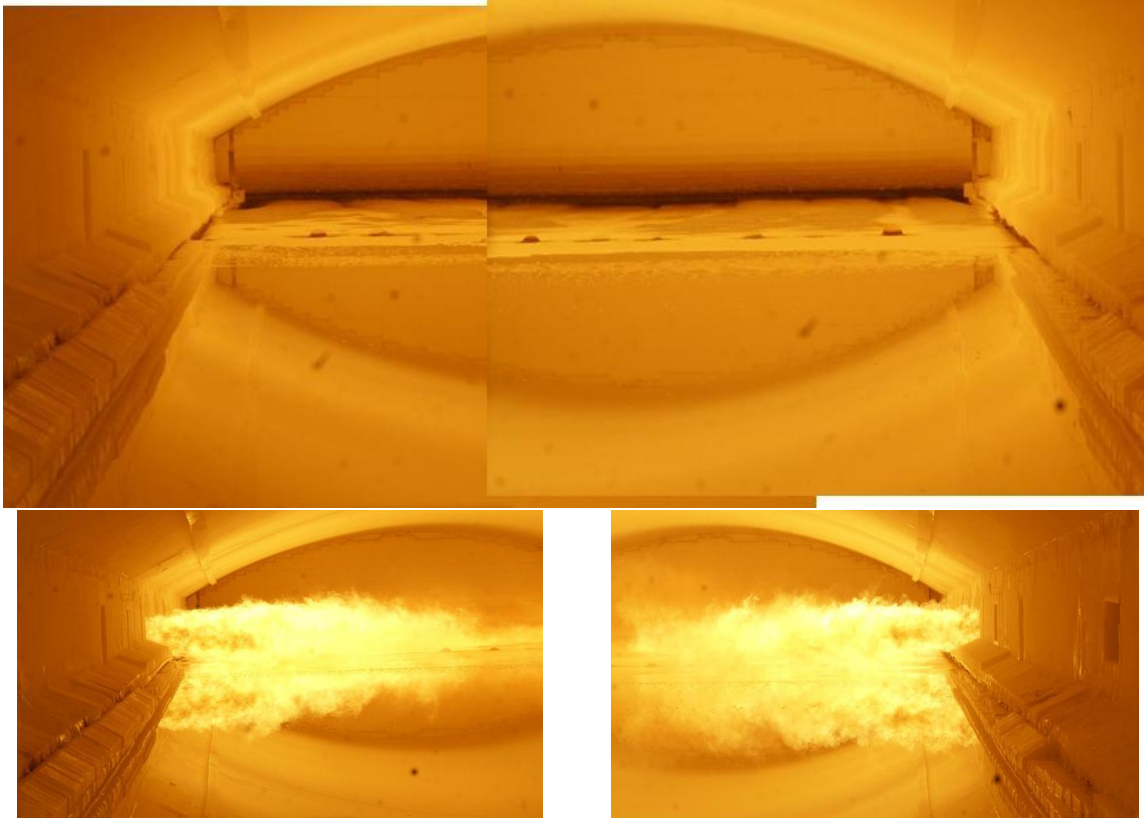
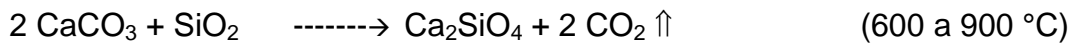
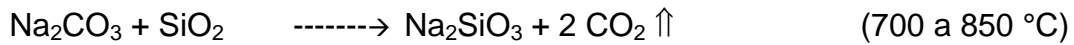
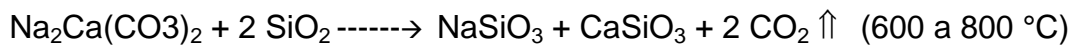


Figura 10. Interior de horno de fusión del vidrio con cambios de quemado cada 20 minutos.

Durante el proceso de fusión del vidrio se producen una serie de reacciones químicas complejas, algunas de las cuales comienzan a suceder desde la temperatura ambiente.

Las principales reacciones se pueden resumir de la manera siguiente [18]:

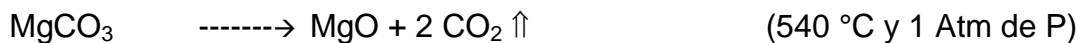
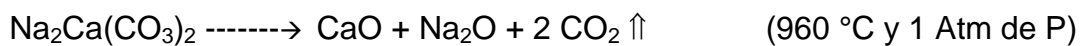
a) *Reacciones en estado sólido entre componentes de la mezcla.* Esto ocurre cuando las interfaces de las materias primas están en contacto, cuyo resultado final es la formación de silicatos (rango de temperaturas: 300 – 800 °C). Las reacciones más importantes se muestran a continuación:



b) Formación de las primeras fases fundidas (700 - 900°C). A temperaturas entre 700 y 900 °C los álcalis contenidos en los carbonatos se fundirán. La fase fundida es muy importante porque en ese momento la arena de la sílica está siendo cubierta por una fase rica en álcali que es muy agresiva. A mayor temperatura ésta fase fundida será la responsable de la disolución de los granos de arena. Las principales fases fundidas se muestran a continuación:

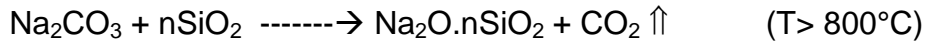


c) Reacciones de disociación del calcio y magnesio (rango de temperaturas: 500 – 1000 °C). Las más importantes se muestran a continuación:



d) Formación de fase fundida de la sílice (rango de temperaturas: 800 – encima de 1400 °C). Reacciones de disolución de la sílice. A una temperatura

mayor a 800 °C la sílica reaccionará con el álcali del carbonato fundido, convirtiéndose en silicato de sodio.



En la práctica las temperaturas de fusión del vidrio plano (sílico-sódico cálcico) oscilan alrededor de 1450 °C, con ello se optimiza la fusión (reduce el tiempo de fusión), la homogenización y afinado del vidrio.

2.4.3. Proceso de refinación

Una vez que se tiene el vidrio fundido, es importante refinarlo ya que contiene una gran cantidad de gases disueltos y ocluidos que deben de ser eliminados [10]. El proceso de eliminación de gases disueltos y de burbujas ocluidas recibe el nombre de refinación y se realiza en la zona final del horno (ver figura 8).

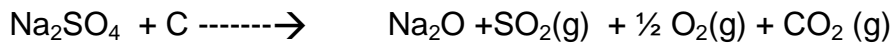
La refinación es el proceso de desgasificación y remoción de burbujas de la masa de vidrio; una fuente directa de generación es el proceso de descarbonatación de la materia prima durante la etapa de fusión. Por cada tonelada de vidrio, se generan alrededor de 200 kg de gases (CO₂), esto sin contabilizar el aire entrampado en la materia prima y vidrio reciclado (cullet).

Hay dos métodos principales de refinación:

1. *Refinación Primaria.* Cuando las burbujas son suficientemente grandes simplemente se elevan a la superficie y desaparecen. Al vidrio plano (silico-sódico-cálcico) se adicionan sulfato de sodio. El sulfato SO_4^{2-} , se disocia a temperaturas que exceden 1250 - 1480 °C, su disociación depende del estado de óxido-reducción [19]. La reacción produce dióxido de azufre (SO_2) y en condiciones oxidantes se genera también oxígeno que es como afinante:



Bajo condiciones reductoras (por ejemplo con adición de carbón a la mezcla), la disociación ocurre en el rango de temperatura de 900 a 1200 °C:



La velocidad de liberación de burbuja, es función de la temperatura y del tamaño de las mismas, lo que significa que pequeñas burbujas pudieran aparecer en el producto final, si no existe una buena refinación.

2. *Refinación Secundaria.* Consiste en la reabsorción de gases residuales, durante un enfriamiento controlado. La solubilidad de CO_2 , SO_2 y O_2 incrementa con el descenso de temperatura; así que estos gases se reabsorberán relativamente rápido.

2.4.4 Proceso de homogenización

Es muy importante para el vidrio la homogenización ya que permite evitar distorsión óptica y en el caso de incorporación de colorantes su integración y difusión. La manera más común de homogenizar es por un medio mecánico; que consiste en un sistema con instalación de burbujeadores de molibdeno colocados en la zona de fundición del horno a los cuales se alimenta gas (N_2) y originan burbujas de gran tamaño desde una profundidad mayor al 50% hasta la superficie.

Además del recurso anterior, se incluye en esta parte del proceso una serie de agitadores que ayudan a encontrar la homogeneidad que se busca en el vidrio.

2.4.5. Zona de acondicionamiento

Una vez que el vidrio se encuentra homogéneo y en las condiciones óptimas, viene el conformado. Para el caso del vidrio flotado se acondiciona térmicamente ajustando la temperatura desde los 1500 hasta los 1100 °C, dependiendo del tipo de vidrio, también se presuriza el área y se prepara para su formación en la cámara de flotado.

2.4.6. Procedimiento de formación: Flotado

En 1952 Alastair Pilkington concibió la idea de formar un listón de vidrio por flotación de los materiales fundidos a alta temperatura en un baño de estaño fundido. Le tomó siete años y más de £ 7 millones (£ 80 millones en dinero de hoy) para el desarrollo del proceso. En el año de 1959 y tras un gran esfuerzo tecnológico, la firma inglesa Pilkington Brothers dio a conocer un nuevo sistema de fabricación de vidrio plano por el método de flotado [20] que habría de constituir una auténtica revolución industrial de este sector. La primera Licencia se otorga a PPG en 1962 y Vitro inicia con este proceso en 1970, siendo la primera empresa en Latinoamérica con este proceso. En la Figura 11 se muestra de forma esquemática el proceso.

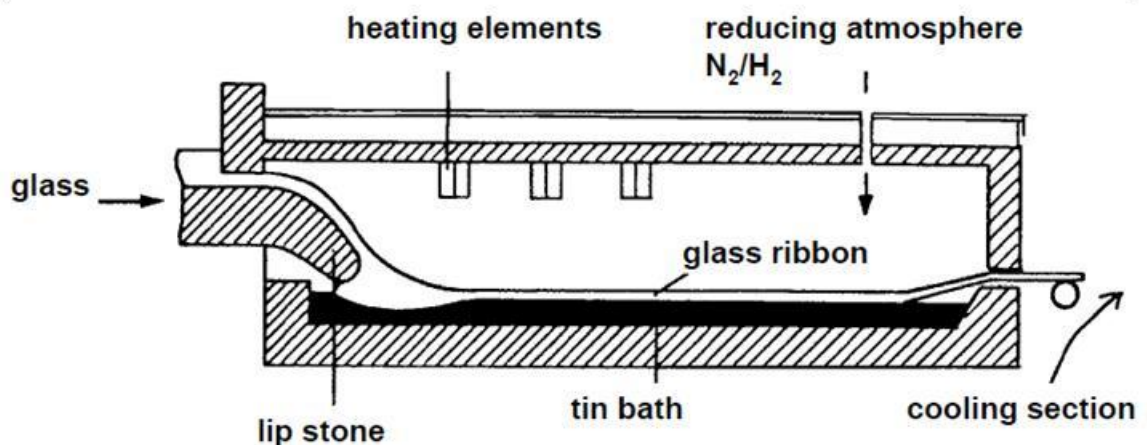


Figura 11. Esquema lateral de una cámara de flotado.

La importante y original aportación de este procedimiento es la posibilidad de obtener directamente la lámina de vidrio pulida por ambas caras, sin necesidad de ser sometida a ninguna operación posterior de desbaste y pulido.

A través del proceso de flotado, el vidrio adquiere por su cara superior un pulido al fuego y por la inferior, el pulido especular que le confiere la superficie libre del estaño fundido sobre el que se desliza.

Para poder lograr esto, Pilkington buscó un metal que fuese líquido en un intervalo de temperaturas que iba de los 600 a 1000 °C y con una densidad mayor que la del vidrio, para que éste último pudiera flotar sobre él. Además, la presión de vapor del metal en funcionamiento a la temperatura más elevada debía de ser lo menor posible.

Después de una intensa investigación entre los materiales que cumplían con las características anteriores y precio más accesible, se determinó que el estaño era el mejor. Para proteger el estaño de su reducción es necesario mantener en la cámara una atmósfera reductora que se consigue haciendo pasar una corriente de nitrógeno con un 0.5% de hidrógeno [10].

Una vez que el vidrio ha entrado a la cámara de flotado, es importante contar con un régimen térmico óptimo a lo largo de la misma, por lo cual se cuenta con una serie de resistencias eléctricas que aportan el calor suplementario necesario, ya que de no ser así pueden existir problemas en el estirado del vidrio. Además que si no llega a la temperatura adecuada al final de

la cámara, durante el estiraje se pueden producir quiebres en las hojas de vidrio (si falta temperatura) o marcas de rodillo en la hoja (si sobra temperatura).

2.4.7 Proceso de recocido

Una vez que ya se tiene la hoja de vidrio fuera de la cámara de flotado, falta todavía someterla a uno de los procesos que mayor atención y cuidado requieren: el de su enfriamiento o recocido, mostrado en la Figura 12.

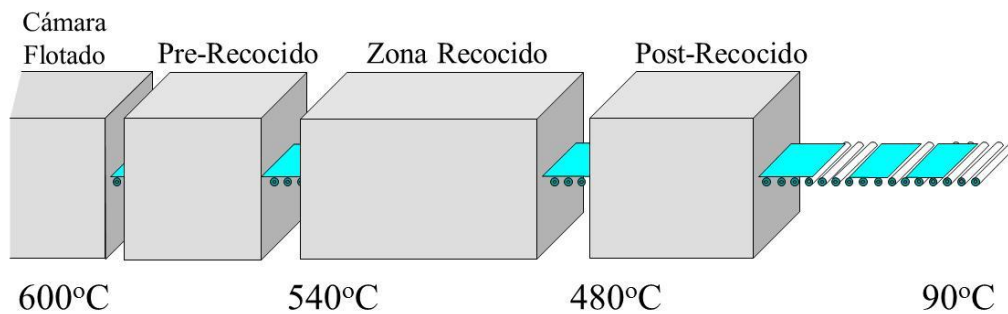


Figura 12. Esquema del proceso de recocido

El vidrio entra al recocedor a una temperatura de 600 °C, es aquí donde se controlan las etapas del recocido, para el control de esfuerzos del vidrio y optimizar la cortabilidad. La temperatura de salida es de aproximadamente 300°C al final de la sección cerrada, y de 70 a 90°C a la salida.

2.4.8 Corte y almacenaje

Después de salir del recocedor, el vidrio es inspeccionado y finalmente cortado automáticamente [21] en las dimensiones especificadas y se manda a almacenaje, (ver Figura 13). En este punto el vidrio está disponible para las industrias de la construcción y arquitectónica o también como materia prima para vidrios automotrices o para otros procesos posteriores como esmerilado, espejo, etc.



Figura 13. Esquema de línea de corte y bajado [21]

CAPITULO 3

ANTECEDENTES

3.1 Propiedades ópticas del vidrio

Cuando un haz de radiación de intensidad I_0 incide sobre un medio transparente, como es el vidrio, experimenta parcialmente una reflexión en cada una de las caras que atraviesa, sufre una absorción por efecto de la masa que recorre y, finalmente, tras desviarse de su dirección de incidencia por efecto de la refracción, emerge con una velocidad inferior a la inicial, cumpliéndose que la suma de las intensidades de la radiación reflejada I_r , absorbida I_a y transmitida I_t , es igual a la intensidad de la radiación incidente:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t$$

La parte de la radiación que se refleja al incidir sobre una superficie pulida de vidrio transparente sigue las leyes generales de la reflexión. La relación entre la intensidad del haz reflejado I_r y la del haz incidente I_0 se denomina reflectancia:

$$R = \frac{I_r}{I_0}$$

y define el denominado coeficiente de reflexión R , que es una característica propia del medio reflectante y que depende de su índice de refracción. Estos valores nos permiten conocer la cantidad de radiación que se pierde durante el proceso.

Para un vidrio común de índice de refracción $n = 1.5$, la pérdida por reflexión que sufre el haz de luz considerando el medio es aire está dado por 0.04, determinado por la relación de Frensel $R = (1.5-1)^2 / (1.5+1)^2$. Es decir, cada vez que el haz luminoso atraviesa una superficie límite vidrio-aire, su intensidad se reduce en un 4%. Por lo tanto en un vidrio común la intensidad luminosa, después de la incidencia sobre la primera cara, quedará reducida al 96% y al atravesar la segunda cara volverá a disminuir en un 0.04, quedando reducida a un 92 o dicho de otra manera las pérdidas de reflexión que ocurre por ambas caras son iguales a 8% [10,11]; cuando tiene presencia de colorantes, la transmitancia es menor a 92% y por ende la absorbancia mayor a cero. En la Figura 14, se aprecia el cambio de intensidad del haz de luz al pasar en una superficie de vidrio plano [22].

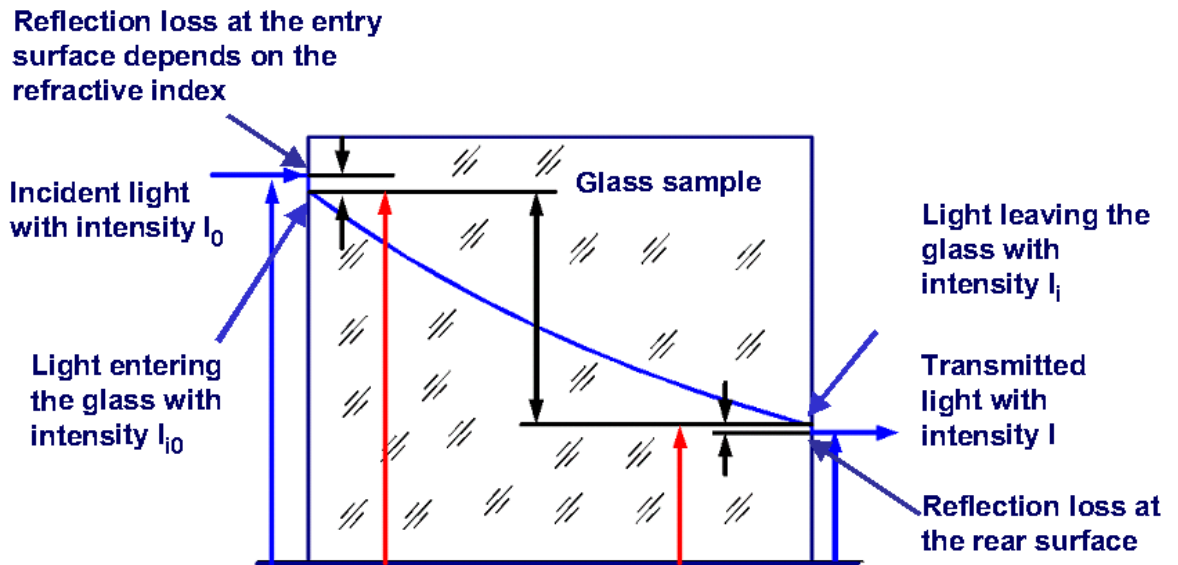


Figura 14. Cambio de intensidad del haz de luz al pasar a través del vidrio plano.

Además de estas dos propiedades ópticas, los vidrios presentan absorción. Esto se produce como resultado de la interacción de sus componentes con la radiación que incide sobre él. Esta absorción óptica es una función del espesor d de la muestra, de la concentración c de la sustancia absorbente (colorante) y del coeficiente de extinción molar ε , que es una magnitud característica que depende de la composición del vidrio, de la temperatura a la que se efectúe su medida y de la longitud de onda empleada. Llamando I_0 a la intensidad de la radiación incidente e I a la radiación transmitida por el medio absorbente se cumple:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon cd}$$

Que es conocida como la expresión de Lambert-Beer.

La relación:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Se denomina transmitancia. El logaritmo neperiano de su valor inverso recibe el nombre de absorbancia:

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon cd$$

y el logaritmo decimal del mismo se define como densidad óptica:

$$D = \log \frac{I_0}{I} = \frac{\varepsilon cd}{2,303}$$

Estas magnitudes dependen del espesor de la muestra y de la concentración de absorbente. Por eso, para mejor caracterizar, con independencia de tales variables, el comportamiento de absorción óptica del vidrio debe recurrirse preferentemente a la determinación de la absorptividad:

$$a = \frac{A}{d}$$

Que constituye una característica propia del vidrio independientemente de su espesor o al cálculo de su coeficiente de extinción o de absorción molar, llamado también absorptividad molar:

$$\varepsilon = \frac{A}{cd}$$

3.2 Espectro electromagnético

En el sentido clásico, la radiación electromagnética se considera que es en forma de onda, que consiste en componentes de campos eléctricos y magnéticos que son perpendiculares entre sí y también a la dirección de propagación.

En la Figura 15 se muestra el espectro electromagnético que abarca desde los rayos gamma (emitidos por materiales radioactivos y con longitudes de onda de 10^{-3} nm) hasta las ondas de radio frecuencia con longitudes de onda de unos 10^5 mm pasando por los rayos X, ultravioleta, visibles e infrarrojos [23].

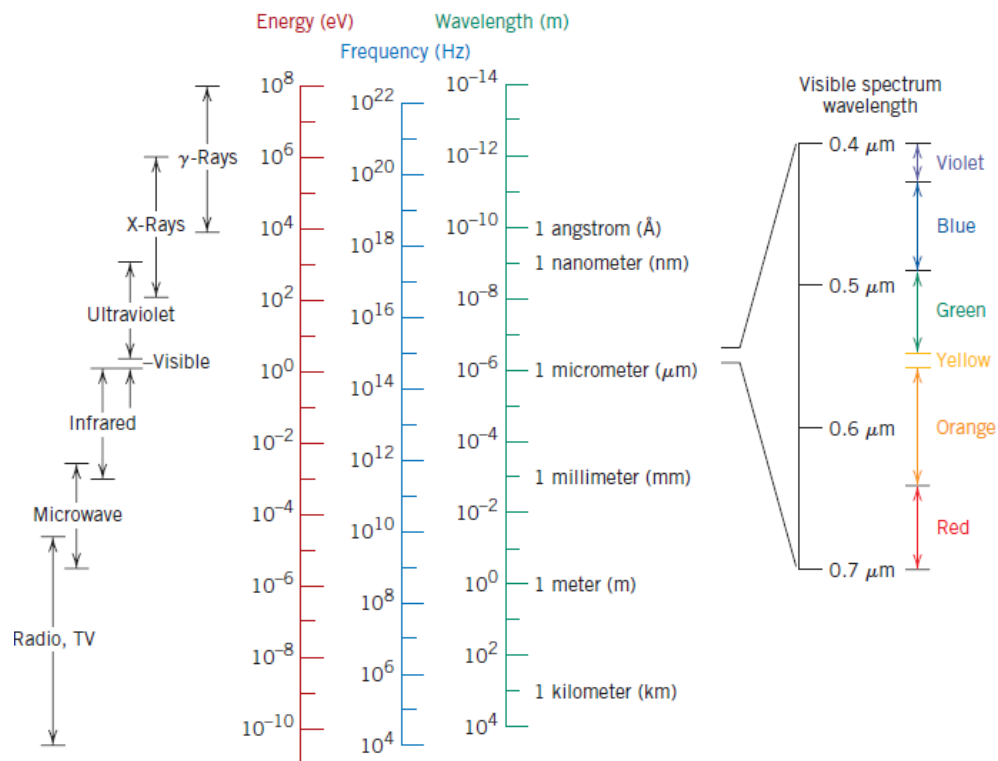


Figura 15. Espectro de radiación electromagnética [23]

3.3 Radiación solar

La energía que emite el sol o radiación solar es la energía que tiene interés para los vidrios de control solar y se refiere a aquella que llega a la tierra [24], dividida en tres regiones, ultravioleta, visible e infrarrojo cercano. Para el caso de la determinación de propiedades ópticas tales como % transmisión de luz existen Normas aceptadas internacionalmente.

De este modo, la transmisión de luz (TL) se evalúa en esta investigación usando el iluminante A (vidrio automotriz) o D65 (vidrio arquitectónico) a 2° del observador, también conocido como 1931 C.I.E Publication. 15.2, ASTM E-308 [25]; el intervalo de longitud de onda utilizado para estos fines es de 380 a 780 nanómetros, integrando valores en forma numérica con intervalos de 10 nm.

$$\%TL = \frac{\int_{380nm}^{780nm} D(\lambda) \times T(\lambda) \times V(\lambda) \times d\lambda}{\int_{380nm}^{780nm} D(\lambda) \times V(\lambda) \times d\lambda}$$

Donde: $V(\lambda)$ = sensibilidad luminosa del ojo

$D(\lambda)$ = distribución de la energía espectral de la fuente luminosa tipo normalizada Iluminante A (automotriz) o D65.(arquitectónico)

$d\lambda$ = intervalo de longitud de onda

La transmisión de energía solar (Ts) que representa el calor directo que pasa a través del vidrio de forma directa, se evalúa de 300 a 2500 nm a

intervalos de 5, 10 y 50 nm, la forma numérica de cálculo utiliza como estándar ISO 9050 (2003) e ISO DIS 13837 que a su vez se apoya en el estándar ISO 9845-1, [26,27,28].

$$\%T_{uv}(400) = \sum_{300}^{400} \%T_{\lambda} E_{\lambda}(n)$$

Donde T es la transmisión para cada rango solar desde λ_1 hasta λ_n
 $E_{\lambda}(n)$. Es la energía solar normalizada calculada en forma trapezoidal en el intervalo de longitud de onda $[\Delta\lambda]$.

En relación al cálculo de la transmisión de radiación de transmisión ultravioleta (T_{uv}), se involucra únicamente el intervalo de 300 a 400 nm con incrementos de 5 nm, la forma numérica de cálculo, se basa también en ISO 9050 (2003) e ISO DIS 13837.

$$\%T_s(1.5) = \sum_{300}^{2500} \%T_{\lambda} E_{\lambda}(n)$$

Donde T es la transmisión para cada rango solar desde λ_1 hasta λ_n
 $E_{\lambda}(n)$. Es la energía solar normalizada calculada en forma trapezoidal en el intervalo de longitud de onda $[\Delta\lambda]$.

La Figura 16 muestra espectro de radiación solar y espectro de transmisión del vidrio claro 3 mm y la Figura 17 el balance de calor del mismo, evaluado con ISO 9050 [27], indicando las propiedades ópticas de interés en este proyecto (T_L , T_s y T_{uv}) y puntualizando otras como: absorción solar (α_e) = (100-% T_s -% R_s) y el calor total transmitido o factor solar (g) = T_s + calor al interior (q_i).

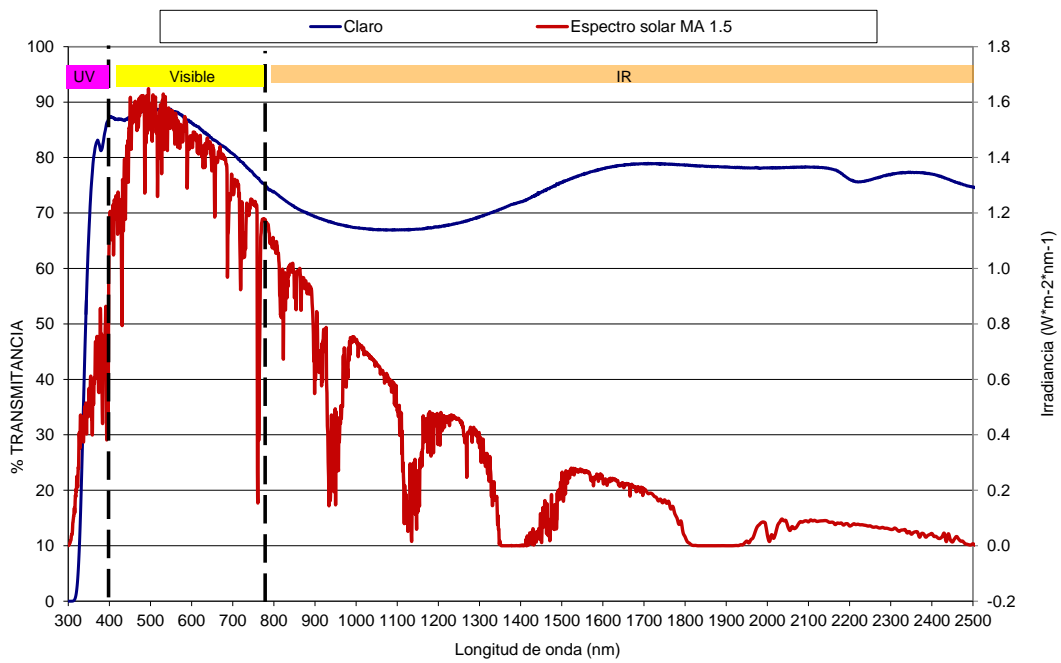


Figura 16. Espectro de radiación solar [24] y transmisión vidrio claro 3 mm

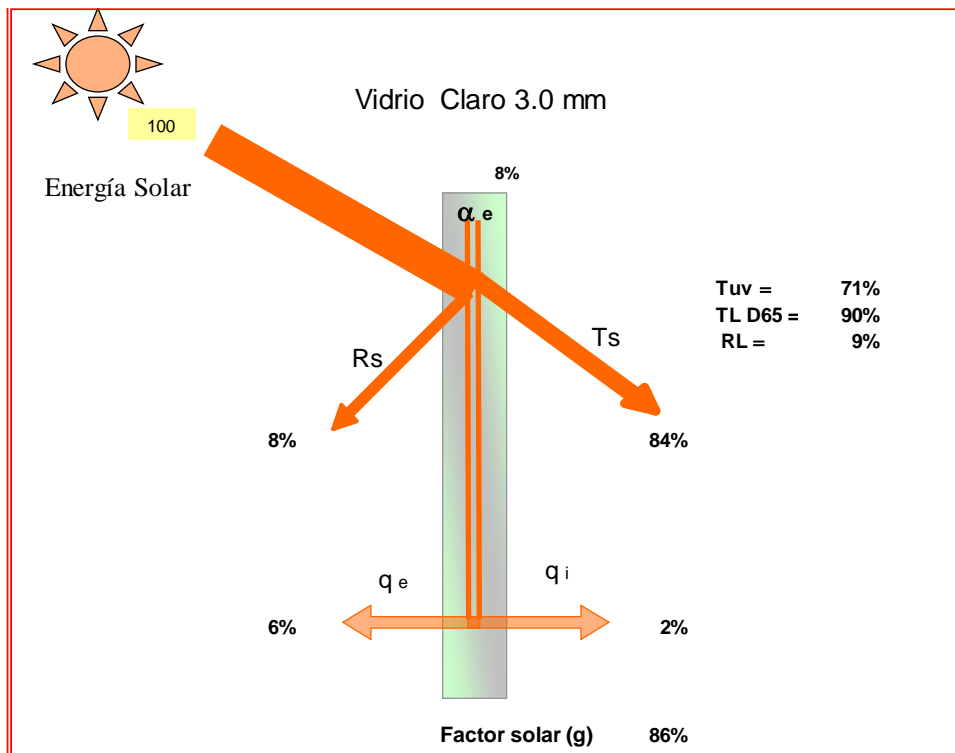


Figura 17. Balance de calor vidrio claro evaluado con ISO 9050 [27]

La determinación y cuantificación de las transmisiones se efectúa a través del espectrofotómetro, para el caso de Vitro se cuenta con un equipo Modelo Cary 5000 de la Cia Agilen Technologies.

3.4 Medición del color del vidrio

El color está asociado al efecto de la radiación electromagnético sobre el vidrio, en la región de 380 a 780 nm; los seres humanos lo percibimos como color. Los vidrios con ausencia de colorantes del tipo extra claros o de bajo contenido de hierro "*low iron glass*" [29, 30], prácticamente son incoloros. Sin embargo en este proyecto se enfoca a un vidrio con tonalidad azul y por ello es importante explicar su determinación.

Con el propósito de evitar la subjetividad en el color, debido a que cada persona puede percibir el tono de manera diferente. En 1931 la CIE (International Commission on Lighting) estableció las funciones x, y y z. Estas funciones cuantifican la sensibilidad, para los colores rojo, verde y azul, respectivamente del observador humano promedio, definido como observador patrón 2°. En 1964, se volvieron a repetir resultando de ellos el observador patrón de 10° [31,32]. Este tipo de diagrama se conoce como grafica de color o cromaticidad.

Otro parámetro que también influye en la determinación del color es la fuente de iluminación; por ello CIE también define las características

espectrales para las diferentes tipos de iluminantes típicos, en este proyecto de investigación se emplea el D65, que significa promedio de luz de día (considerando región uv) y el color esta correlacionado a la temperatura del cuerpo negro a 6500 K.

El concepto de valores tristimulos X, Y y Z de cualquier objeto, se obtienen los valores para el iluminante, la transmisión del vidrio y las funciones del del observador patrón y definen el color (rojo, verde y azul) , sin embargo no es fácil de visualizar [33].

$$X = \sum_{380}^{780} T(\lambda) \times X_{10}(\lambda) \times E\lambda(D65) \times \Delta\lambda$$

$$Y = \sum_{380}^{780} T(\lambda) \times Y_{10}(\lambda) \times E\lambda(D65) \times \Delta\lambda$$

$$Z = \sum_{380}^{780} T(\lambda) \times Z_{10}(\lambda) \times E\lambda(D65) \times \Delta\lambda$$

Donde:

- X Es el valor tristimulus X que representa el color rojo.
- Y Es el valor tristimulus X que representa el color verde.
- Z Es el valor tristimulus X que representa el color azul.
- T (λ) Es la transmitancia en función de la long. de onda λ
- X₁₀ (λ) Es la respuesta normalizada del ojo humano al percibir el color rojo en base al observador estándar de 10° (1964).
- Y₁₀ (λ) Es la respuesta normalizada del ojo humano al percibir el color verde en base al observador estándar de 10° (1964).
- Z₁₀ (λ) Es la respuesta normalizada del ojo humano al percibir el

color azul en base al observador estándar de 10° (1964).

E_{λ} (D65) Es la energía normalizada de radiación solar en base al iluminante estándar D65 (luz de día).

$\Delta\lambda$ Es el intervalo de integración numérica en longitud de onda.

Debido a que los colores XYZ no se entienden fácilmente, en términos del color del objeto, se han desarrollado otras escalas de color basadas en espacios tridimensionales de color entre ellas las más conocidas son Hunter Lab (1958) y CIELAB (1974) [25,32]. En este proyecto se usa la segunda. En la Figura 18 se presenta el diagrama de color.

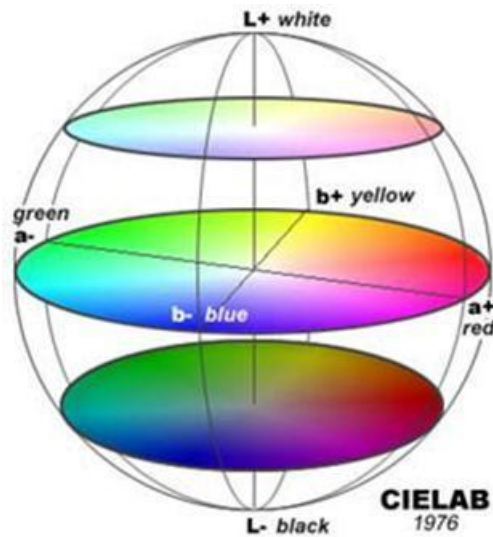


Figura 18. Representación del color espacial CIELAB de un sólido

Eje L^* luminosidad 0 es opaco 1 es transparente

Eje a^* Rojo-verde. Valores (+) rojos, (-) verdes y cero neutro

Eje b^* Azul-amarillo. Valores (+) amarillos, (-) azules y 0 neutro

Todos los sistemas se basan en los espectros de transmitancia o reflectancia que presentan los materiales para realizar los cálculos iniciales valores de tristimulus. Las variables de color L^* , a^* y b^* del sistema de color CIELAB 1976 son calculadas a partir de los valores tristimulus en base a las siguientes ecuaciones:

$$L^* = 116 (Y / Y_n)^{1/3} - 16 \quad @ \ Y/Y_n > 0.008856$$

$$a^* = 500 [(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \quad @ \ X/X_n > 0.008856$$

$$@ \ Y/Y_n > 0.008856$$

$$b^* = 200 [(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \quad @ \ Z/Z_n > 0.008856.$$

Donde (ASTM E 308) :

X, Y, Z Son los valores tristimulus obtenidos de cada muestra.

$X_n = 94.81$ Para el iluminante D65 y 10° de observador.

$Y_n = 100.00$ Para el iluminante D65 y 10° de observador.

$Z_n = 107.30$ Para el iluminante D65 y 10° de observador.

Los valores del sistema de cromaticidad, que se representa en forma bidimensional se calculan en base a una normalización de los valores tristimulus, es decir, mediante la relación de cada una de las variables entre la sumatoria de las tres, tal como se aprecia a continuación.

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$z = \frac{X}{X + Y + Z}$$

Donde:

x, y, z Son los valores de cromaticidad y están en función al iluminante y al observador estándar considerados.

X, Y, Z Son los valores tristimulus, rojo, verde y azul respectivamente.

Adicionalmente : $x + y + z = 1$; debido a la normalización efectuada, por lo que conociendo dos de estas variables la siguiente está definida, lo que permite una representación gráfica simple en dos dimensiones.

3.5 Vidrio coloreado

Desde su aparición, se han incorporado al vidrio elementos adicionales a las materias primas originales que le dan forma (arena sílice, soda, dolomita, caliza). Estos elementos, aumentaban en un principio su valor estético proporcionándoles diferentes y muy variadas coloraciones pero posteriormente también mejorando su eficiencia energética brindando mayor confort ambiental, protección y ahorro en los sistemas de climatización.

Generalmente estos elementos son constituidos por óxidos metálicos que se encuentran muchas veces como impurezas de las materias primas o que se adicionan intencionalmente y de manera controlada en la formulación del vidrio. Los óxidos que se utilizan con mayor frecuencia en los vidrios fabricados industrialmente son los de metales como el hierro, cobalto, níquel, manganeso, cobre, titanio, cromo y vanadio; que son incorporados a la masa vítrea junto con las materias primas y que pueden ser manipulados de acuerdo a las condiciones del proceso para lograr coloraciones que pueden ir desde el marrón, rosa, azul, verde, amarillo, hasta tonos grisáceos o bronce como resultado de la mezcla de varios de estos óxidos.

3.5.1 Elementos de transición

En este proyecto de investigación, interesan los elementos de transición de la primera serie de transición, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, y Zn. Todos ellos tienen la configuración $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^n 4s^2$, donde n varía de 0 a 10. En general estos elementos exhiben las siguientes características [34]:

- 1) Todos son metálicos.
- 2) Todos son duros, resistentes con altos puntos de fusión y ebullición y buenos conductores del calor y electricidad.
- 3) Forman aleaciones entre ellos y con otros elementos metálicos.

- 4) Muchos de ellos se disuelven en ácidos minerales, pero hay algunos que nos los afectan los ácidos simples.
- 5) Con muy pocas excepciones presentan valencia variable y sus iones y compuestos son coloreados en uno o en casi todos los estados de oxidación. Esta propiedad es justamente el interés de estudio en el vidrio.
- 6) Debido a los niveles parcialmente llenos, pueden formar compuestos paramagnéticos.

Los elementos de transición también conocidos como 3d pueden ser adicionados como parte de la composición de un vidrio, desarrollando un color o una función específica como puede ser bloqueo de transmisión ultravioleta (Tuv) o transmisión infrarroja (Tir). El color generado, depende de varios factores entre los que pueden citarse la concentración del componente, el estado de óxido-reducción, el tipo de ligando junto al que se encuentra, el espesor de la muestra y en algunos casos la composición base del vidrio.

Los electrones en los subgrupos de este sistema periódico son particularmente móviles como lo indica su tendencia a cambiar su valencia. Cuando estos elementos son introducidos en el vidrio causan un efecto en la resonancia de absorción en los electrones externos cuando son irradiados bajo el efecto de la luz blanca. Usualmente cantidades discretas de energía son absorbidas en ciertos rangos de longitud de onda, de tal forma que la luz irradiada pierde grandes proporciones que se manifiestan en forma de bandas o picos de absorción [35].

Así, la coloración de los vidrios $3d$ por iones de metales de transición se debe a transiciones electrónicas entre niveles de energía degenerados normalmente de electrones d . La descripción detallada del mecanismo se explica a través de la teoría de campo cristalino o campo ligando. Los niveles electrónicos $3d$ son idénticos en la energía a los iones libres. Sin embargo, cuando un ion de metal de transición está rodeado por algunos aniones, llamados ligandos, como en un vidrio o cristal, la interacción de los campos eléctricos provoca un desdoblamiento pequeño de los niveles de energía. La magnitud de éste desdoblamiento es una función de la intensidad de campo, el número y arreglo geométrico de los aniones vecinos. El número de niveles diferentes formados es un función de la configuración electrónica y número de coordinación del catión. Las diferencias de energía que comúnmente resultan para iones $3d$ de metales de transición de los campos de ligando están en el intervalo de 1 a 3 eV, la absorción de fotones por transiciones electrónicas entre desdoblamientos de los niveles $3d$ da como resultado la coloración visible [36]. Muchos de los iones de metales de transición se encuentran en coordinación octaédrica o tetraédrica en el vidrio. Un cambio en el número de coordinación resultará en una diferencia en el desdoblamiento de energía y dependiendo del número de electrones $3d$ presentes, posiblemente un cambio en el número y posiciones relativas de las transiciones electrónicas potenciales [37].

En la Tabla III, se presentan los colores obtenidos por varios elementos polivalentes en un vidrio sílico-sódico-cálcico a temperatura ambiente. Los

colores pueden variar un poco en función de desviaciones en composición debido a diferencias del estado de coordinación [37,38].

Tabla III.

Color desarrollado por varios elementos polivalentes [38]

Elemento	Valencia	Estado de coordinación	Color
Fe	3+	tetraédrico	amarillo
	2+	octaédrico	azul-verdoso
Ni	2+		café
Co	2+	tetraédrico	azul
Cr	6+		Amarillo
	4+		azul
	3+	Octaédrico	verde
	3+		azul-violeta
Cu	2+		Azul turqueza
	1+		incoloro
Mn	3+	octaédrico	púrpura
	2+	octaédrico	-
Ce	4+		-
	3+		-
Fe/S	Fe ³⁺ /S ²⁻	tetraédrico	café-ámbar

3.5.2 Efecto del óxido de hierro (Fe₂O₃) en vidrio sílico-sódico-cálcico

Sin lugar a dudas el hierro es el elemento de transición más estudiado en la industria del vidrio plano, así como el más usado en vidrios de control solar y también el más difícil de eliminar en vidrio ópticos o en aquellos donde se

buscan los niveles más altos de transmisión de luz. Su presencia es inevitable en las materias primas comerciales (arena, dolomita y caliza, principalmente).

El hierro está presente en el vidrio (sílico-sódico-cálcico) en dos estados de oxidación: como óxido ferroso (FeO) y óxido férrico (Fe₂O₃). Cada estado de óxido reducción confiere diferentes propiedades; el ion ferroso tiene una amplia y fuerte banda de absorción centrada a 1050 nm, lo que se traduce en disminución de radiación infrarroja. Además, esta banda se extiende hacia la región del visible disminuyendo la transmisión de luz e impartiendo una coloración azulosa en el vidrio; por otro lado, el ion férrico presenta una fuerte banda de absorción localizada a 380 nm que impide la transmisión de radiación ultravioleta a través del vidrio y otras dos bandas débiles en la región visible localizadas entre 420 y 440 nm, lo que provoca una ligera disminución de transmisión de luz y una coloración amarillenta en el vidrio [38,39].

El equilibrio entre el óxido ferroso y férrico tiene un efecto directo en las características del color y transmitancia del vidrio.

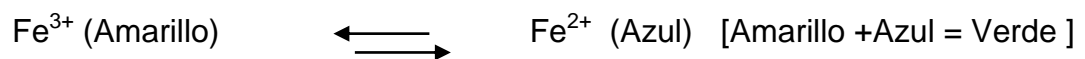
$$\% \text{ Fe } ^{+2} \quad (\text{Ferroso}) = \frac{\text{FeO} \times 100}{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ total}}$$

$$\% \text{ Fe } ^{+3} \quad (\text{Férrico}) = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 100}{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ total}}$$

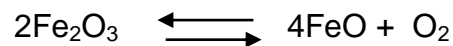
Lo anterior significa que cuanto mayor sea la cantidad de hierro férrico (Fe⁺³) presente en el vidrio, mayor será la absorción de la radiación ultravioleta y la transmisión de luz aumentará; así como la tonalidad amarillenta; pero, si el

contenido del hierro ferroso (Fe^{+2}) aumenta como resultado de la reducción química de Fe_2O_3 , la absorción de la radiación infrarroja aumentará, pero la absorción de la radiación ultravioleta disminuye y la transmisión de luz también (indeseable).

La combinación de ambos iones da como resultado el color verde típico de los vidrios comerciales.



En el vidrio, ambos iones se encuentran en equilibrio existiendo mayor cantidad de uno u otro dependiendo de las condiciones de óxido-reducción que se tengan en mezcla o atmósfera de fusión.



Tradicionalmente en la industria del vidrio, la relación $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$, ambos expresados como Fe_2O_3 , representa el estado de reducción del vidrio o bien el % ferroso y se sigue como patrón para cualquier referencia del mismo. En la Figura 19, se pueden apreciar las bandas y picos de absorción producidas los iones ferroso Fe^{2+} , y férrico Fe^{3+} , debida a la incorporación de óxido de hierro a los diferentes tipos de vidrio comerciales.

La variación de la concentración de FeO en relación a Fe_2O_3 , da lugar a un cambio de color en el vidrio. El desplazamiento de la tonalidad puede modificarse desde el amarillo (menor T_{uv} , mayor T_L y T_s) pasando por el verde, azul hasta alcanzar el ámbar. El color cambia de la siguiente manera [7]:

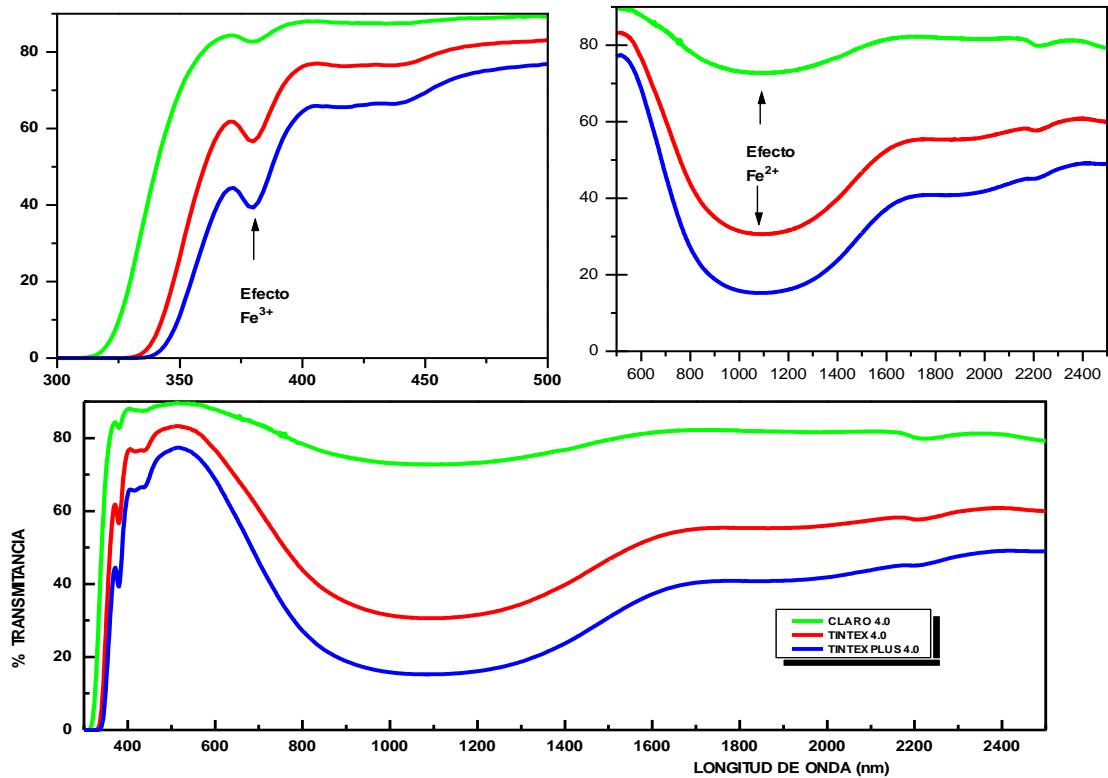


Figura 19. Comportamiento del óxido de hierro (Fe_2O_3) en los vidrios comerciales

Amarillo — Bajo ferroso	(12%) — Alta TL (alto ión férrico)
Amarillo-Verdoso	(16%)
Verde-Amarillento	(20%)
Verde	(25% valor típico vidrio verde)
Verde Azuloso	(29%)
Azul Verdoso	(35%)
Azul	(50%)
Verde Olivo	(60%)
Champagne	(65%)
Ámbar — Alto ferroso	(75%) — Baja TL (bajo ión férrico)

Para controlar el equilibrio entre el óxido ferroso y férrico necesario para lograr un vidrio de control solar, es necesario establecer la condiciones; en mezcla y atmósfera de fusión; para el primer caso, se ajusta la concentración de agentes reductores entre otros el carbón y oxidantes tales como sulfato de sodio y nitrato de sodio. Por lo que se refiere a condiciones de fusión, es necesario ajustar la atmósfera con mayor o menor contenido de oxígeno; en función del desempeño térmico y tonalidad del vidrio deseado.

El porcentaje de reducción del hierro, puede ser determinado a través de la medición de la transmitancia de la muestra medida a la longitud de onda de 1060 nm vía el espectrofotómetro [14,40]:

$$\text{Densidad óptica} = \text{Log} \left(\frac{T_0}{T} \right)$$

$T_0 = 100$ menos las pérdidas estimada por reflexión es 92, Transmisión a 1060nm.

Después la densidad óptica se usa para calcular el % de reducción o ferroso:

$$\% \text{ Ferroso} = \frac{110 (\text{Densidad óptica})}{\text{Espesor(mm)} (\% \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{quím})}$$

El ion ferroso Fe^{2+} está presente en el vidrio sílico-sódico-cálcico en forma de compuesto hexa-coordinado, tomando una estructura octaédrica [37,39]

El ión Fe^{3+} tetra-coordinado (FeO_4) es un formador de red y origina ferritos oscuros en el vidrio; mientras que Fe^{3+} hexacoordinado (FeO_6) actúa como

modificador de red y llena huecos en la red del vidrio y su coloración es débil [37,38,39].

3.5.3 Efecto del óxido de cobalto. (Co_3O_4) en vidrio sílico-sódico-cálcico

Los iones Co^{2+} (configuración electrónica $3d^7$), poseen un enérgico poder colorante, en bajas concentraciones menores a 5 ppm son capaces de impartir tinte azulado al vidrio. Comúnmente adoptan una configuración tetraédrica $[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4]$ que originan dos bandas triples de absorción; una absorbe a 535, 595 y 645 nm; región final del rojo, dando como resultado la apariencia azul; y la otra en el infrarrojo con máximos a 1400nm, 1600nm y 1800 nm, esta última es muy débil.

El Co^{2+} es quizá el colorante más empleado en vidrios de color, posee una estabilidad química y ello hace que no se presenten alteraciones de color por cambios en las condiciones de oxidación-reducción. [10,37,39]. En la figura 20 se presenta el espectro típico del Co_3O_4 (140 ppm).

Algunas veces al Co^{2+} aunado al selenio (Se) se utilizan como decolorante físico, en particular cuando se quiere ocultar la tonalidad verdosa indeseada en vidrios de bajo hierro.

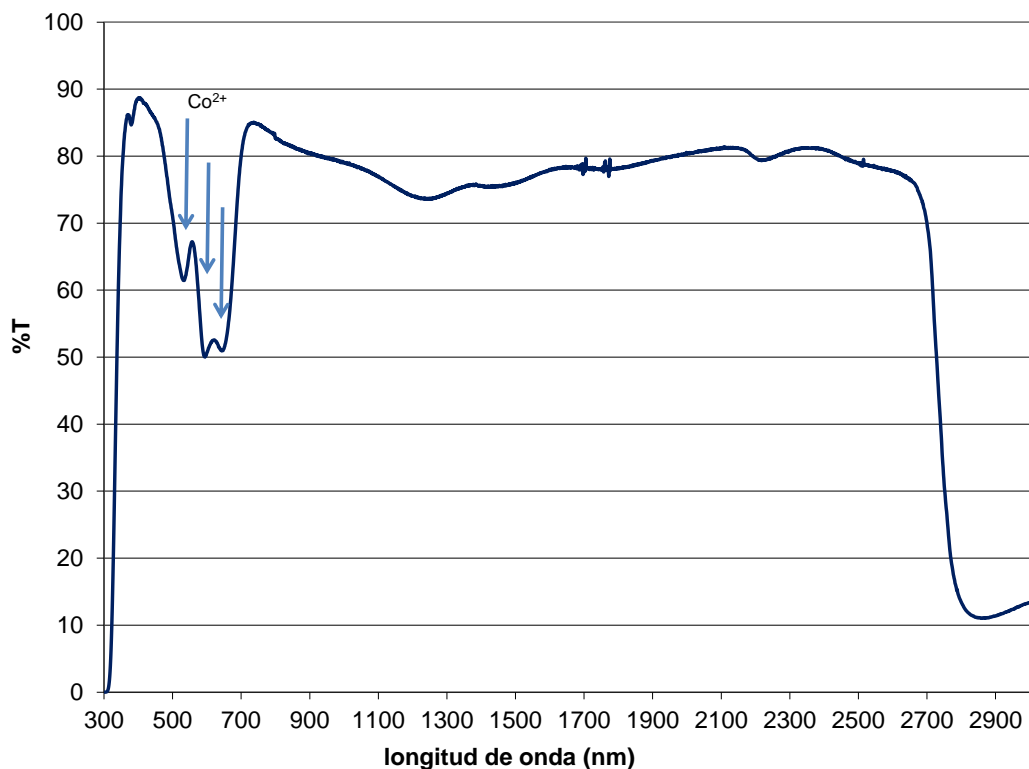


Figura 20. Comportamiento del óxido de cobalto (Co_3O_4) en los vidrios sílico-sódico-cálcicos

3.5.4 Efecto del óxido de titanio (TiO_2) en vidrio sílico-sódico-cálcico

La forma más estable del titanio en los vidrios es la tetravalente (Ti^{4+}), lo que se explica por su configuración electrónica $3d^0$ y es incolora [10]. La forma trivalente podría conferir coloración, sin embargo este efecto no se encuentra en el vidrio sílico-sódico-cálcico [39]. El documento "Efectos de dióxido de titanio en vidrio" [41], describe el interés que ha estado mostrando el dióxido de titanio como un constituyente del vidrio. Los efectos producidos por el uso de dióxido de titanio, incluidos los comentarios de que el TiO_2 aumenta en gran

medida el índice de refracción, aumenta la absorción de la luz en la región ultravioleta (ver Figura 21) y que es menor la viscosidad y tensión superficial.

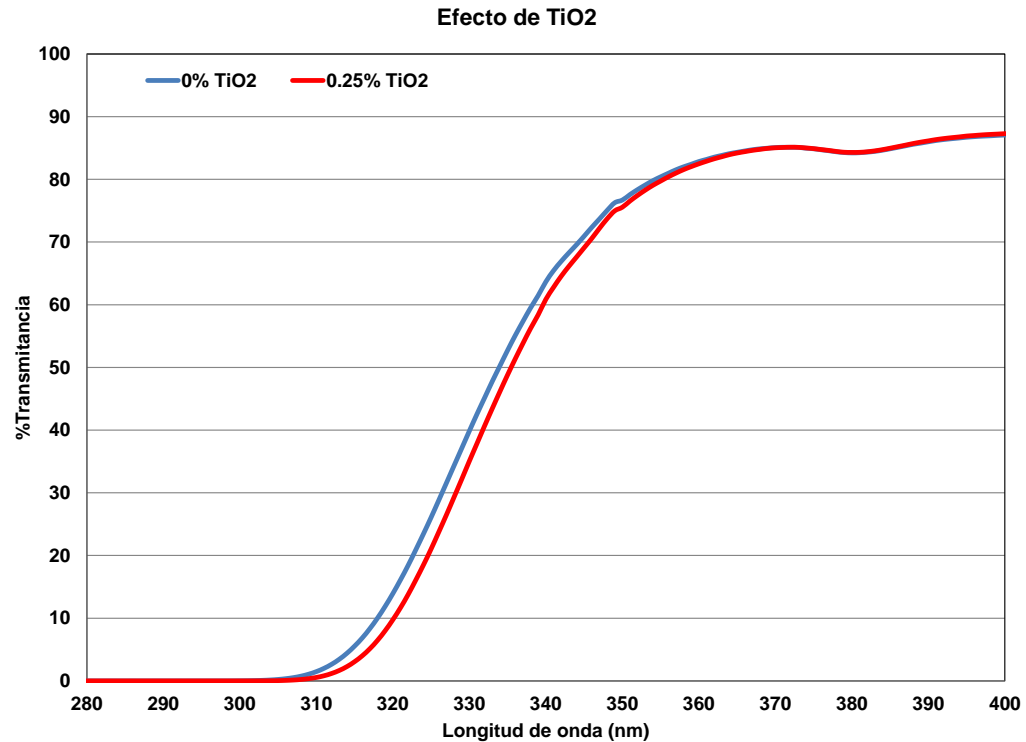


Figura 21. Comportamiento del óxido de titanio (TiO_2) en los vidrios sílico-sódico-cálcicos [6]

De los datos sobre el uso de dióxido de titanio en esmaltes, señalaron que el TiO_2 aumenta la durabilidad química y actúa como un fundente. En general, los vidrios claros que contiene dióxido de titanio pueden ser encontrados en todos los sistemas comunes de formación de vidrio (boratos, silicatos y fosfatos). Las distintas regiones de formación de vidrio para sistemas que contienen dióxido de titanio no se agrupan en un mismo lugar, ya que la organización de la discusión se basa más en las propiedades y usos de vidrios que contienen dióxido de titanio más que en su sola constitución.

3.5.5 Efecto del óxido de cobre (CuO) en vidrio sílico-sódico-cálcico

El óxido de cobre confiere normalmente al vidrio sílico-sódico-cálcico una coloración azul turquesa y una disminución de transmisión de luz debida a una amplia banda de absorción localizada en la región visible, centrada a 780 nm aprox (ver Figura 22); sin embargo, esta banda se extiende hacia las regiones del infrarrojo cercano y ultravioleta, provocando una ligera disminución de este tipo de radiaciones en el vidrio. La coloración azulosa se asocia a la presencia del ion cobre divalente, pero el cobre puede estar presente en estado monovalente y no dar color.

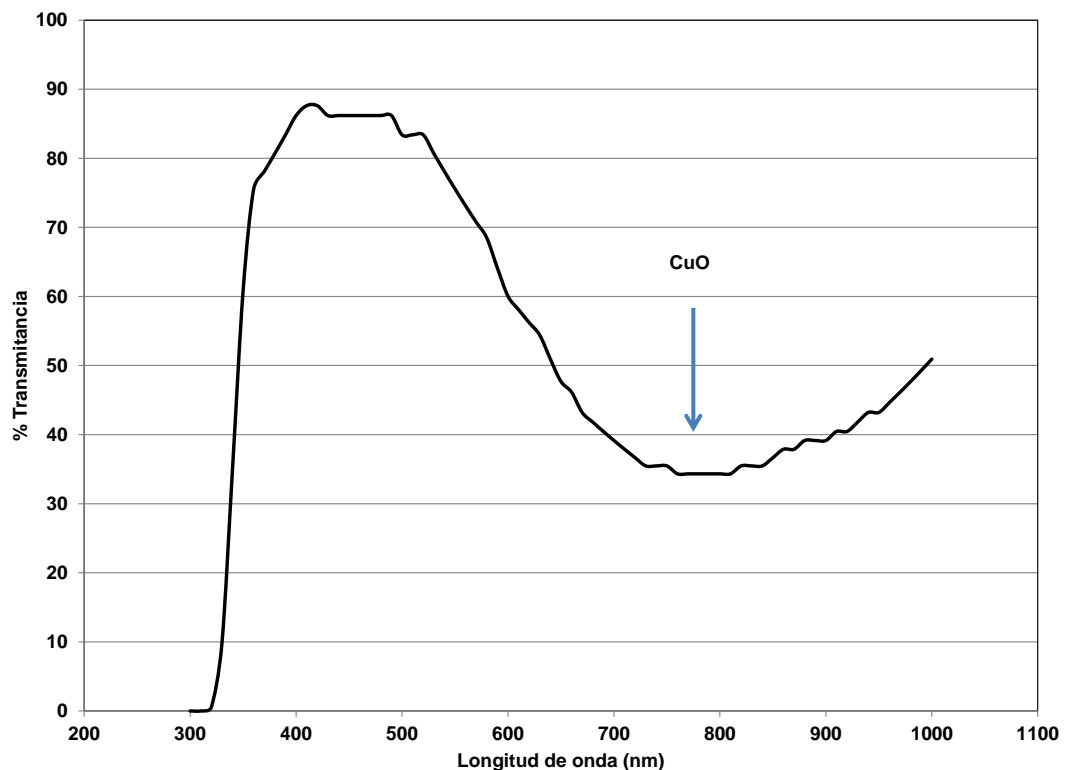


Figura 22. Comportamiento del óxido de cobre (CuO) en los vidrios sílico-sódico-cálcicos [37].

Por lo tanto, la coloración y las propiedades que confiere este compuesto dependen de no sólo de la cantidad de cobre presente en el vidrio, sino también del equilibrio entre los dos estados de oxidación [10].

El óxido de cobre, no se usa en altas concentraciones en el vidrio flotado, debido a su reducción en la cámara de estaño que maneja una atmósfera reductora. Se han usado concentraciones mayores a 100 ppm [42].

3.6 Vidrios de control solar

El vidrio de control solar es un término que se aplica a los productos de alta tecnología de la industria vítrea que permiten que la luz solar pase a través de sistemas de envidriado (ventanas y parabrisas) y al mismo tiempo, absorbe o refleja gran parte del calor del sol hacia el exterior; como resultado de estas modificaciones, el espacio interior permanece iluminado y se mantiene mucho más confortable de lo que estaría si se empleara vidrio convencional, por consecuencia se requiere mucho menor consumo de energía en sistemas de aire acondicionado que se traduce en menor contaminación y reducción de costos. Las aplicaciones típicas del producto para control solar incluyen vidrios para los mercados automotriz, residencial y comercial.


En general, las modificaciones de la transmitancia solar y las características de reflectancia se consiguen mediante cambios de composición del vidrio de base silico-sódico-calcico o por la aplicación de recubrimientos reflejantes

multicapa a través de la deposición química de vapor (CVD) o deposición física de vapor (PVD).

Existen algunos estudios que han propuesto algunos modelos para estimar propiedades algunos de ellos basados en regresiones múltiples para el control y optimización de propiedades del vidrio silico-sódico-cálcico, utilizando sulfato como afinante [43].

En la Tabla IV, se presentan vidrios comerciales de control solar comparados con el producto claro convencional.

Tabla IV
Vidrios comerciales de control solar [44]



Product Name	Thickness (mm)	Tuv	Tsol	Rsol	Tvis	Rvis	SHGC	RHG (W/m ²)	U Sum W/m ² K	U winter W/m ² K
Clear Float Glas:	6	64%	77%	7%	88%	8%	0.82	634	5.25	5.82
Tintex®	6	30%	45%	5%	76%	7%	0.60	477	5.25	5.82
Filtrasol®	6	22%	44%	5%	45%	5%	0.59	474	5.25	5.82
Vitrosol®	6	22%	51%	6%	53%	6%	0.64	505	5.25	5.82

Puede apreciarse que la transmisión solar (Ts) se reduce de 77% para el vidrio claro normal hasta valores de 44% para un producto Filtrasol (gris); en este caso se sacrifica transmisión de luz, ya que esta se modifica desde 88 hasta 45%. En el caso del vidrio Tintex (Verde) el efecto en luz es menor y se mantiene en 76%. En ciertos desarrollos arquitectónicos y en la industria automotriz el valor de transmisión de luz es un parámetro deseado y regulado

por normas federales (vidrios de parabrisas y puertas laterales), respectivamente [9].

3.6.1 Estado del arte vidrios de control solar de tonalidad azul

La coloración de este tipo de vidrios se logra por la incorporación de óxidos metálicos al vidrio. El nivel de absorción o control solar está determinado por los tipos de colorantes y sus concentraciones.

Los principales colorantes para la producción de vidrio de absorción de calor son los óxidos de hierro (Fe_2O_3) para absorción de ultravioleta e infrarrojo en combinación con los óxidos de los siguientes metales de transición: Co, Cr, Cu, Ni, Mn, V, Se elemental y otros, así como sustancias que absorben en el ultra - violeta región tales como óxidos: CeO_2 , TiO_2 , V_2O_5 ; [45-50]. En la Tabla V se muestra un análisis de patentes relacionadas con vidrios de control solar de tonalidad azulosa.

La coloración azul puede ser obtenida por la adición de óxido de cobalto (Co_3O_4) a la composición del vidrio; otra forma de colorear el vidrio de azul tal como se describe en la patente de PPG [46,49] es usar únicamente Fe_2O_3 logrando un ferroso cercano al 50% ($\% \text{FeO} / \% \text{Fe}_2\text{O}_3$ total), estos niveles de ferroso presentan problemas de fundición y coloración en un horno de vidrio convencional, debido a que se obliga a buscar condiciones de reducción extremadamente altas que ponen en riesgo de aparición de infundidos (silica

libre) y la posible aparición de coloración tipo ámbar por la formación de centros de color de FeS [51].

Tabla V

Análisis de patentes vidrios de control solar azul- verde azul

ANALISIS MORFOLOGICO DE PATENTES VIDRIO VERDE-AZUL												
NO. PATENTE	EP0820964B1		5.688.727		US 5.344.798		US 5.070.048		US 6.313.053 B1		7.670.977	
TITULO	Blue Coloured Glasses		Infrared and ultraviolet radiation absorbing blue glass composition		Blue-colored infrared and ultraviolet radiation absorbing glasses and method of producing same		Blue glass compositions		Infrared and ultraviolet radiation absorbing blue glass composition		Blue glass composition intended for the manufacture of windows	
FECHA	dic-01		November 18, 1997		Sep 6 1994		Dec 3 1991		Nov 26 2001		March 2, 2010	
COMPANIA	Pilkington PLC		PPG Industries Ohio, Inc.		Central Glass Company, Limited		Ford Motor Company		PPG Industries Ohio, Inc.		Saint-Gobain Glass France	
AUTOR	Fyles - Stanley - Eaves		Shelestak, et al.		Morimoto, et. Al.		Boulos - Best - Surowiec		Shelestak		Teyssedre, et al.	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
SiO ₂	65	75	66	75	68	73	68	75	66	75	64	75
Na ₂ O	10	18	10	20	12	16	10	18	10	20	10	18
CaO	4	14	5	15	7	11	5	15	5	15	5	15
MgO	0	5	0	5	2	4.2	0	10	0	5	0	5
Al ₂ O ₃	0	5	0	5	0.1	3	0	5	0	5	0	5
K ₂ O	0	5	0	5	0.5	3	0	5	0	5	0	5
SO ₃					0.05	0.18						
Fe ₂ O ₃	0.4	1.1	0.53	1.1	0.3	0.9	0.29	0.43	0.4	1	0.2	0.51
Redox %			0.25	0.35					0.35	0.6		< 0.35
V ₂ O ₅ (ppm)			0	75					0	400		
Cr ₂ O ₃ (ppm)			0	100					0	100	10	300
FeO/Fe ₂ O ₃ Tot	20	40			0.44	0.71						
Se (ppm)			0	3			0	1.5				
NiO (ppm)			0	10			35	72				
CeO ₂			0	1	0.1	0.8			0	1		
TiO ₂			0	0.5	0	1			0	0.5		
CuO											0	400
Co ₃ O ₄ (ppm)	10	75	5	43	0	107	54	55	4	43	11	53.6
MnO ₂			0	0.1	0	0.1			0	0.1		
SnO ₂			0	2					0	2		
Nd ₂ O ₃			0	0.5					0	0.5		
MoO ₃ (ppm)			0	100					0	100		
ZnO			0	0.5	0	0.5			0	0.5		
LT _A	> 50%		> 55%		> 60%		51%	57%	> 55%		> 60%	
TUV	< 35%		< 60%		< 25%				< 60%		> 70	
TS	< 34%		< 55%		< 50%				< 55%			
λ Dom	480		487	489	495	505	481	483	485	489	485	489
% Pureza	> 6		3	18	5	9	12	14	3	18	< 13	

3.7 Objetivo general

Diseñar una nueva composición que permita a Vitro ofrecer un producto para competir con los existentes en Norte América (Blue-Green de Pilkington) y Japon (Asahiblu), tanto en color como en propiedades ópticas tales como protección ultravioleta, transmisión de luz y reducción de transmisión solar.

3.7.1 Objetivos particulares

- Definir los rangos de composición de óxidos de hierro (Fe_2O_3) y cobalto (Co_3O_4) para alcanzar una tonalidad azul aqua.

Mercado Arquitectónico:	Transmisión visible (TLD65)	> 60%
-------------------------	-----------------------------	-------

Mercado automotriz:	Transmisión visible (TLA)	> 70%
---------------------	---------------------------	-------

	Transmisión solar (Ts)	< 60%
--	------------------------	-------

	Transmisión ultravioleta (Tuv)	< 50%
--	--------------------------------	-------

- Proporcionar una composición que sea económicamente competitiva y capaz de ser escalada a nivel industrial.
- Definir factibilidad legal del diseño de la nueva composición.

CAPITULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe el desarrollo experimental aplicando al desarrollo del vidrio verde azulado. Las etapas se presentan en la Figura 23, donde se pueden apreciar en cuatro bloques, (enmarcados en rojo), que indican las partes principales de un nuevo desarrollo:

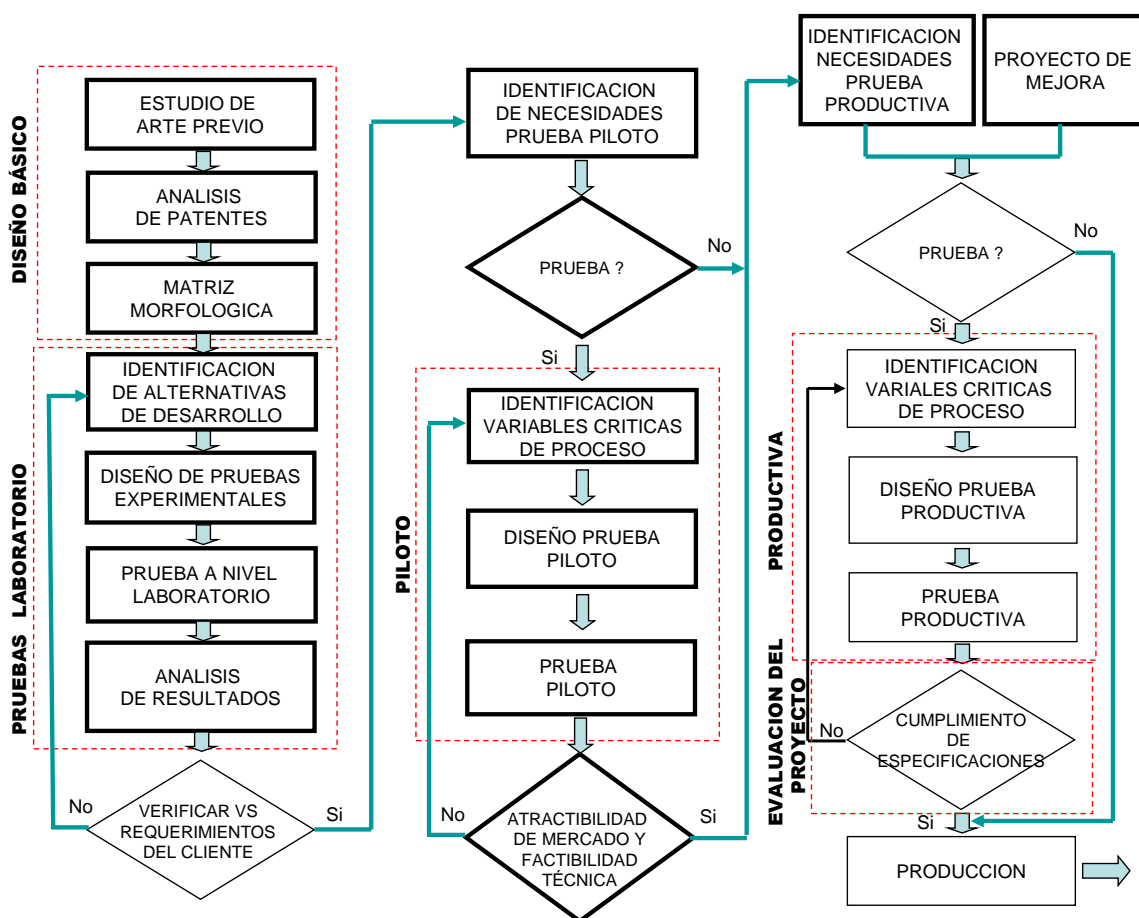


Figura 23. Secuencia de desarrollo de un nuevo producto

A continuación se explicarán cada una de ellas y en su caso, las técnicas utilizadas para su que se lleven a efecto.

4.1 Diseño básico

El diseño básico, se basa en la técnica de “Diseño alrededor de” que consiste en un estudio de arte previo: revisión exhaustiva de información a través de revistas, folletos, documentos técnicos y patentes relacionadas a vidrios de control solar de coloración verde azulosa. La información obtenida de este estudio es la más relevante y sirve como como base o fundamento teórico, tecnológico y legal de dicho tema (Figura 24). Una parte importante del estudio de arte previo es el estudio de arte previo patentado que es el resultado del análisis de las patentes existentes, el cual arroja el estado actual de tecnología patentada y sus tendencias, el enfoque tecnológico de la competencia e identifica las tecnologías líderes, así mismo, ayuda a determinar la factibilidad legal para llevar a cabo un desarrollo y la posibilidad de evaluar la propia tecnología a fin de que puede ser patentada oportunamente [52]. (Información descrita en la Sección 3.6).

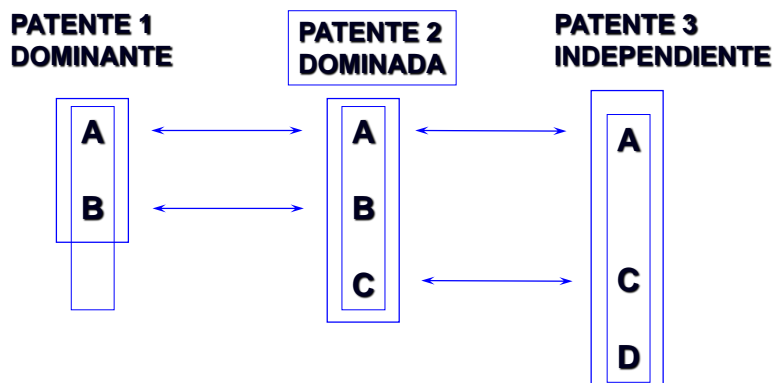


Figura 24. Estado legal de la tecnología

4.2 Pruebas de laboratorio

El procedimiento para la realización de pruebas de laboratorio consiste primeramente en definir la composición base del vidrio sílico-sódico- cálcico.

Para este estudio, se utiliza la siguiente composición base:

% Peso	Min	Max
% SiO ₂	70.0	73.0
% Al ₂ O ₃	0.3	1.0
% CaO	8.0	9.0
% MgO	3.5	4.5
% Na ₂ O	13.0	14.0
% SO ₃	0.15	0.30

4.2.1 Diseño de pruebas de laboratorio

a) Efecto comportamiento del óxido de hierro (Fe_2O_3)

La primera serie de pruebas se diseña para analizar comportamiento Fe_2O_3 de 0.30 a 1.0% con incrementos of 0.04%. El propósito de esta serie es cuantificar el efecto en propiedades ópticas y color.

b) Efecto comportamiento de los óxidos de hierro (Fe_2O_3) – cobalto (Co_3O_4)

Esta segunda prueba tiene el objetivo de cuantificar el efecto del hierro a diferentes concentraciones de cobalto:

	% Fe_2O_3	ppm Co_3O_4 variable			
Serie 1	0.10	0	40	140	247
serie 2	0.35	0	40	140	247
Serie 3	0.90	0	40	140	247
Serie 4	1.43	0	40	140	247

c) Prototipos: óxido de hierro (Fe_2O_3) – óxido de cobalto (Co_3O_4)

	% Fe_2O_3	ppm Co_3O_4 variable			
Serie 1	0.54	0	5	10	15
serie 2	0.44	0	5	10	15
Serie 3	0.36	5	10	15	20

e) *Design Around*. Óxido de titanio (TiO₂) – óxido de cobre (CuO)

	% Fe ₂ O ₃	ppm Co ₃ O ₄	ppm CuO variable			
Serie 1	0.44	15	100	200	300	400

	% Fe ₂ O ₃	ppm Co ₃ O ₄	ppm CuO	% TiO ₂ variable			
Serie 2	0.44	15	50	100	200	300	400

4.2.2 Realización de pruebas de laboratorio

Para ilustrar el procedimiento de manera visual, la Figura 25 muestra de forma esquemática la secuencia de pruebas de laboratorio. El primer paso es caracterizar las materias primas desde el punto de vista físico para determinar su distribución granulométrica, humedad y tamaño de grano, así mismo se determina su composición química vía análisis de fluorescencia (FRX). En el Apéndice A puede observarse la composición típica de cada materia prima y pesos para preparar 1 kg de vidrio.

La materia prima empleada para las fusiones fue la misma que se utiliza para los vidrios flotados comerciales, con ello se buscan costos equivalentes a los vidrios convencionales. La incorporación de los óxidos de hierro (Fe₂O₃), cobalto (Co₃O₄), cobre (CuO) y titanio (TiO₂) se calculó de acuerdo a una composición base sílico-sódico-cálcico fabricada vía proceso flotado.

Todas las mezclas se fundieron en crisoles de porcelana de 250 ml en un horno de aire/gas a 1450 °C \pm 10 durante 2:00 horas, controlando la atmósfera de fusión ligeramente oxidante (1.5% \pm 0.5 exceso de aire), emulando las condiciones de un horno de flotado industrial [52].









 <p>Pesado de materia prima</p>	 <p>Horno de pruebas</p>	 <p>Fusión 1450 x 2 horas</p>
 <p>Formación 1280°C</p>	 <p>Recocido</p>	 <p>Desbaste y pulido</p>
	<p>Evaluación y caracterización en espectrofotómetro</p>	

Figura 25. Metodología de pruebas de laboratorio

Con el fin de obtener mayor contenido de muestra, los crisoles se recargaron después de 0:30 horas de iniciada la fusión y para lograr una homogenización completa en la masa de vidrio se utilizó un agitador manual, el cual consiste en una barra de platino simulando el sistema instalado en los hornos de flotado.

Una vez terminado el tiempo de fusión, se procede a descender la temperatura de 1450°C hasta 1280°C con decrementos de 70°C/hora. El propósito de este paso es la refinación secundaria y evitar la presencia de burbuja en la masa de vidrio.

Cuando se logra la temperatura de 1280°C las fusiones se vacían y laminan mecánicamente en una roladora y posteriormente se meten a un horno de recocido a 760°C y se enfrían lentamente hasta una temperatura ambiente durante 18 horas aproximadamente, este último paso permite cortar en las dimensiones deseadas.

4.2.2.1 Preparación de la muestra y equipo de caracterización

Una vez recocidas las muestras, se cortaron en dimensiones de 5x7 cm aproximadamente y desbastaron en un equipo Peter Wolter, utilizando carburo de silicio en tamaños desde malla 80 hasta 1200; finalmente con la muestra al espesor deseado se pulieron en el mismo equipo, utilizando un paño con óxido de cerio como abrillantador.

La evaluación óptica se realizó en un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR con muestras de 4.0 mm de espesor o mayor. Este método consiste en hacer incidir un haz de radiación de longitud de onda definida a través del espesor del vidrio, determinando la cantidad de radiación que pasa por el material en relación con la cantidad incidente, dando así un porcentaje de transmitancia.

La determinación de las propiedades ópticas tales como transmisión ultravioleta (Tuv), y transmisión solar (Ts), se calcularon en base a las normas ISO DIS 13837 [26,27], la transmisión de luz (TL) se evaluó conforme a iluminante A (automotriz) y D65 (Arquitectónico) 2° del observador, también conocido como 1931 [C.I.E Publication. 15.2, ASTM E-308 (1998)] [25]. La medición de color a transmisión L*, a* y b* según sistema de color CIELAB 1976 de acuerdo a ASTM E-308 [25].

4.3 Realización de prueba productiva

En este proyecto de investigación se escalaron los resultados a nivel prueba productiva, sin efectuar la prueba piloto.

La prueba productiva se planteó en un equipo multidisciplinario, donde participaron áreas: Comercial para definir volúmenes de producción, Contable como responsable del costo, Operaciones como responsable del seguimiento y ejecución, así como Tecnología responsable de la definición del producto y condiciones operativas del proceso. La prueba consistió en escalamiento industrial de las condiciones de operación y composiciones definidas a nivel laboratorio vía prototipos. En esta etapa se siguen a detalle las condiciones de operación y efectúan ajustes finos a las variables de composición para optimizar el desempeño térmico del producto y el tono que se definió para el mercado. En esta etapa se consolida el producto con la retroalimentación del cliente.

CAPITULO 5

ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos de las diferentes series de experimentos.

En la etapa de pruebas de laboratorio, se realizó la investigación básica y de detalle, soportada con modelos y prototipos. Se realizaron pruebas experimentales. Se efectuó el análisis detallado del comportamiento de la composición y generó una plataforma técnica que sirvió de base para pruebas posteriores.

Los resultados obtenidos se analizaron vía gráficos y tendencias. Al terminar esta fase se evalúan los resultados y se decidió efectuar una prueba productiva obviando la prueba piloto.

5.1 Efecto del óxido de hierro (Fe_2O_3)

Tal como se planteó en el diseño de experimentos, se realizaron pruebas con adición de óxido de hierro desde 0.30 hasta 1.0 % Fe_2O_3 . Los espectros

obtenidos en el rango ultravioleta – visible - Infrarrojo cercano y el efecto del óxido de hierro en su estado de oxidación Fe^{3+} y Fe^{2+} se muestran en la Figura 26, el efecto del Fe_2O_3 en vidrio sílico-sódico-cálcico, se caracteriza por una banda de absorción centrada a 380 nm y otra menos intensa a 440nm atribuible al ión Fe^{3+} ; además de otra adicional centrada a 1100 nm atribuible a Fe^{2+} .

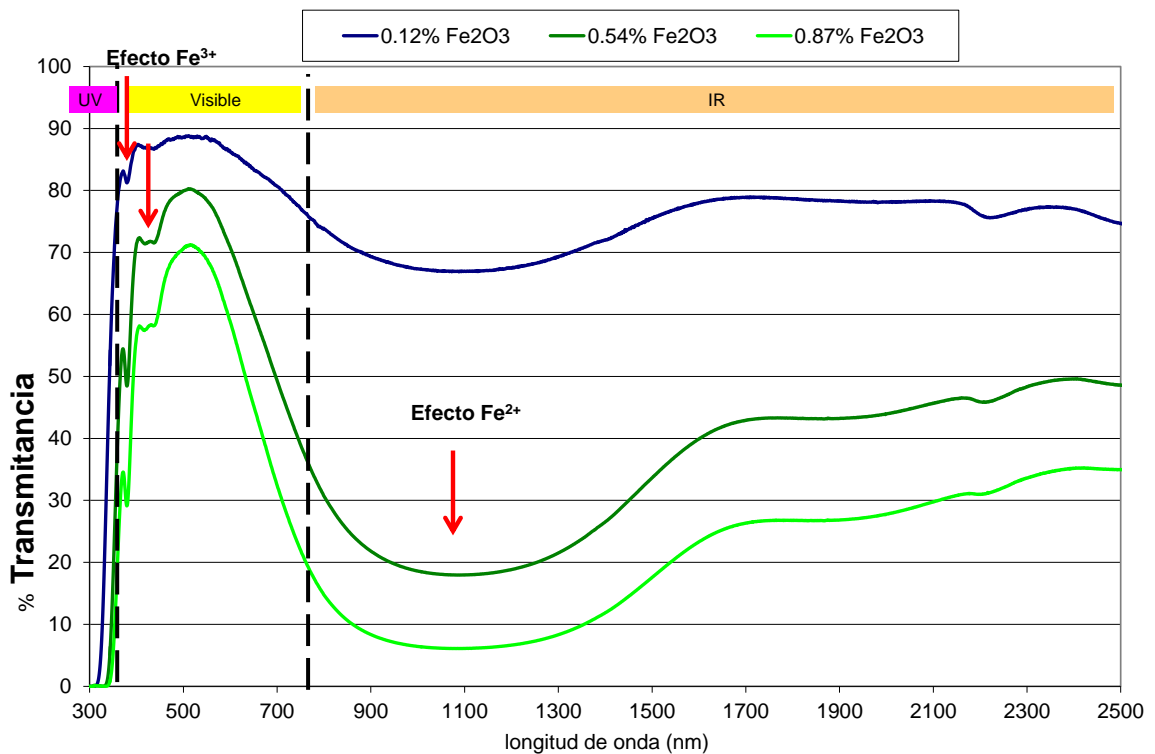


Figura 26. Espectros de vidrio sílico-sódico- cálcico con adición de óxido de hierro

Los resultados cuantitativos del % transmisión ultravioleta (T_{uv}) y solar (T_s) conforme a ISO/DIS 13837, así como color y transmisión de luz (T_{LA}) basado en ASTM E 308 al espesor de 4.m mm se muestran en la Tabla VI [25-28].

Tabla VI

Resultado de pruebas de fusiones con adición de Fe₂O₃

Prueba	1	2	3	4	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
%Fe ₂ O ₃	0.3	0.34	0.38	0.42	0.46	0.50	0.53	0.58	0.62	0.68	0.72	0.75	0.79	0.83	0.87	0.90	0.92	0.96	1.00
% Ferroso	26.0	25.8	26.0	25.8	26.0	27.3	26.0	26.0	25.9	26.7	25.6	25.0	26.2	26.0	26.0	26.0	26.1	26.0	25.8
%Tuv	61.4	58.8	56.2	53.8	51.4	47.9	46.5	45.0	43.1	40.3	38.6	38.6	35.7	34.1	33.5	31.6	30.9	29.5	28.3
%T _{LA}	84.5	83.5	82.5	81.6	80.6	80.0	79.6	77.8	76.9	75.5	75.0	75.1	73.1	72.2	71.5	70.7	70.3	69.5	68.7
%Ts	65.9	64.1	62.3	60.6	59.0	57.1	56.8	54.3	52.8	50.6	49.2	49.1	46.9	45.6	44.1	43.5	42.9	41.7	40.6
L*	94.1	93.8	93.4	93.0	92.6	92.3	92.1	91.5	91.1	90.5	90.1	90.2	89.5	89.1	88.6	88.4	88.2	87.8	87.4
a*	-3.8	-4.1	-4.4	-4.7	-5.0	-5.5	-5.4	-5.9	-6.2	-6.6	-7.1	-7.0	-7.4	-7.7	-8.3	-8.2	-8.4	-8.6	-8.9
b*	-0.5	-0.3	-0.1	0.0	0.2	0.9	0.9	0.7	0.9	1.2	1.5	1.4	1.7	1.8	1.8	2.2	2.2	2.4	2.6

La figura 27, muestra de gráficamente el comportamiento de las propiedades solares (Tuv, Ts y TLA), tal como se comentó en la sección 2.3, su medición se basa únicamente en la determinación de radiación que pasa de a través del vidrio de forma directa, sabiendo que una cantidad, será refleja y otra parte es absorbida por el material (%Transmisión + %Reflexión + %Absorción = 100).

Como puede observarse en la Figura 27 y Tabla VI, el contenido de hierro reduce la transmisión ultravioleta (Tuv) desde 61.4 hasta 28.3%, la transmisión de luz (TLA) desde 84.5 hasta 68.7% y la transmisión solar (Ts) de 65.9 a 40.5% al modificar el contenido de óxido de hierro (Fe₂O₃) de 0.3 hasta 1%, manteniendo un ferroso promedio de 26%.

La Figura 28, muestra de manera objetiva en el sistema CIELAB a*b*[25] la tendencia y ubicación del color al incrementar el contenido de hierro (Fe₂O₃): el color se ubica en el cuadrante verde-amarillo y se desplaza hacia verde en mayor proporción y al tono amarillo en menor magnitud.

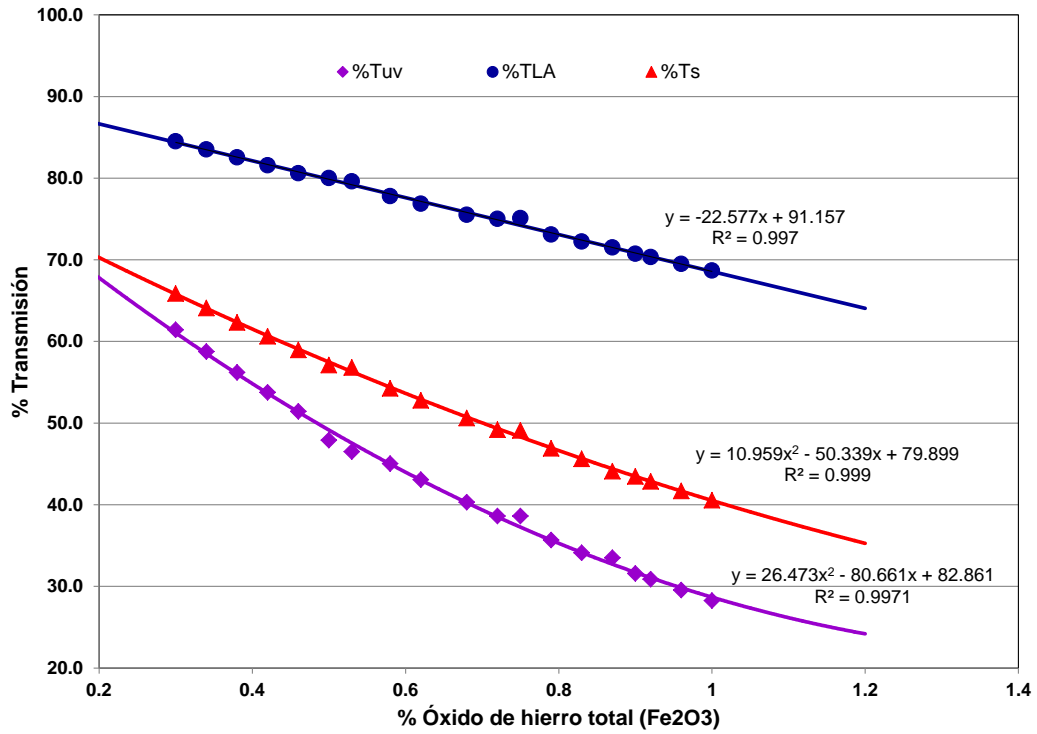


Figura 27. Comportamiento de propiedades ópticas del Fe₂O₃

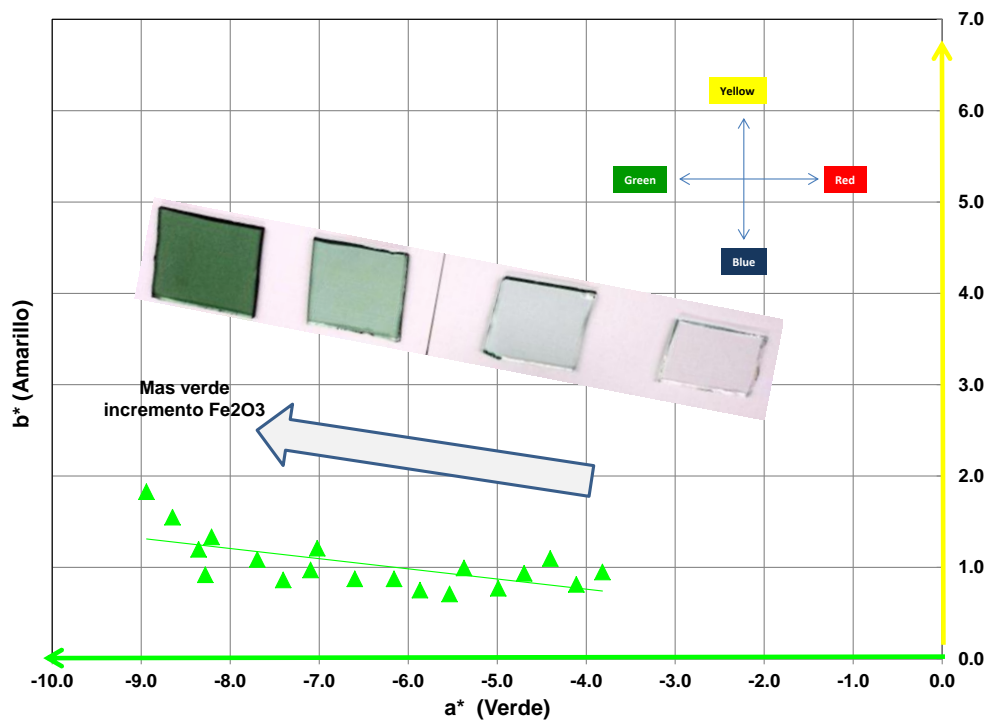


Figura 28. Comportamiento del color Fe₂O₃ diagrama a*b*

Los resultados anteriores, explican por qué el óxido de hierro es uno de los metales de transición más utilizados para el control solar de los vidrios comerciales con la limitante principal de obtener un tono verde típico.

5.2 Efecto de óxidos de hierro (Fe_2O_3) – cobalto (Co_3O_4)

La incorporación de óxido de cobalto al vidrio sílico-sódico-cálcico, provoca principalmente absorción de luz en el vidrio, confiriendo a éste coloración azul al violeta, debida al estado divalente (Co^{2+}), ya que el ion trivalente (Co^{3+}) es muy inestable [33] y bastan pequeñas cantidades de óxido de cobalto (Co_3O_4) para que el color azul se desarrolle. La Figura 29 muestra efecto Fe_2O_3 - Co_3O_4 .

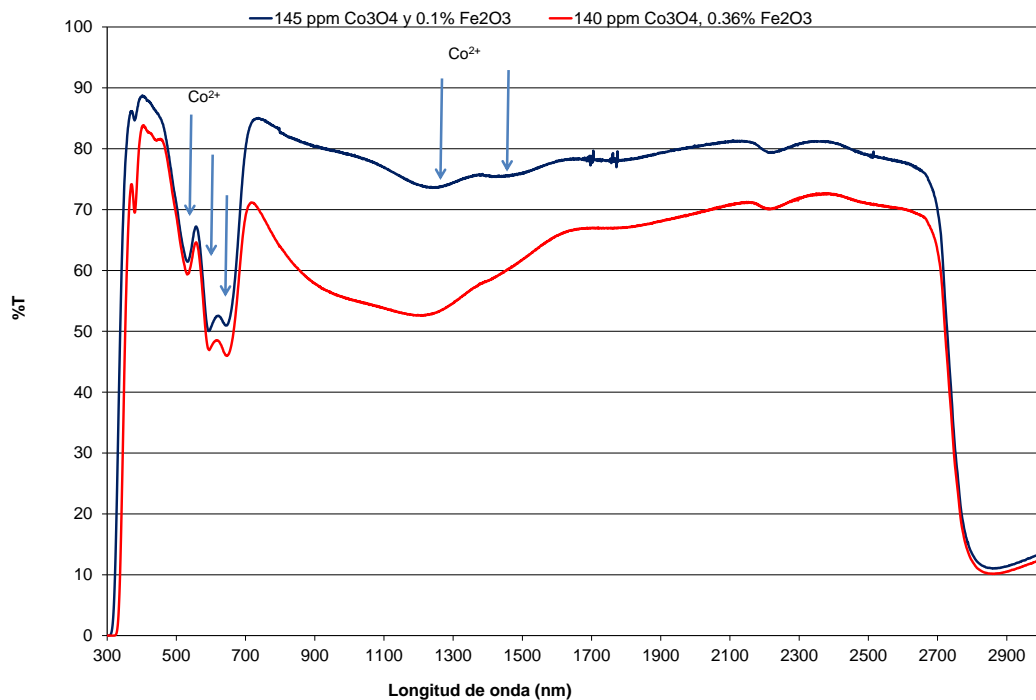


Figura 29. Espectros de vidrio sílico-sódico- cálcico con adición de óxidos de cobalto y de hierro

En la figura 30, se presentan las muestras físicas donde se observa el efecto de óxidos de hierro-cobalto, y la coloración verde azulosa de su combinación.

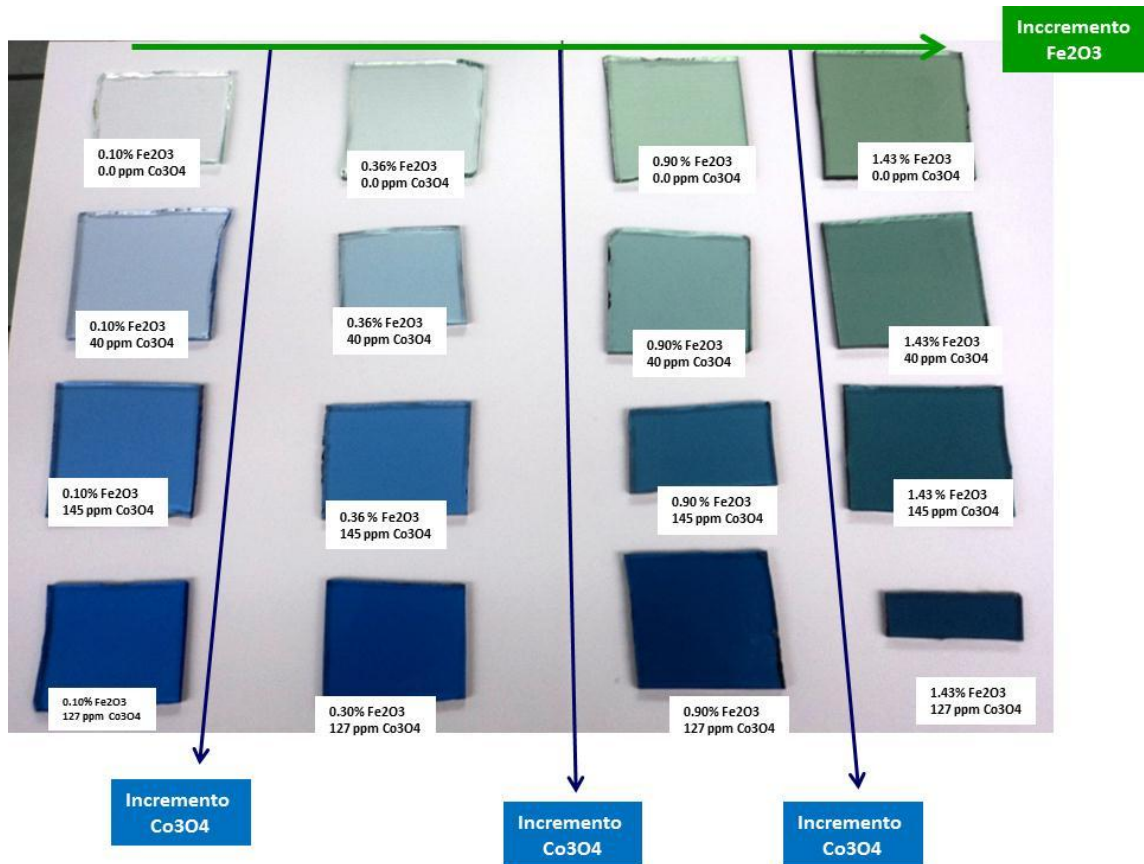


Figura 30. Comportamiento de los óxidos de hierro (Fe₂O₃) – cobalto (Co₃O₄)

Los resultados de estas pruebas indican que el óxido de cobalto colorea al vidrio claro de 0.10% Fe₂O₃, hasta el azul violáceo con 247ppm Co₃O₄ y al verde oscuro de 1.43% Fe₂O₃, hasta el azul oscuro con la misma concentración de Co₃O₄. Las concentraciones intermedias entre los dos puntos anteriores, presentan diferentes tonalidades azulosas.

En el diagrama de color CIELAB a*b* [25], se observa que el óxido de cobalto (Co₃O₄) desplaza el color del cuadrante verde amarillento al cuadrante

azul verdoso. Conforme se incrementa el contenido de óxido de hierro (Fe_2O_3) y óxido de cobalto Co_3O_4 , el vidrio se vuelve más oscuro (menos transmisión de luz) y el tono azul se desplaza de manera proporcional (Figura 31).

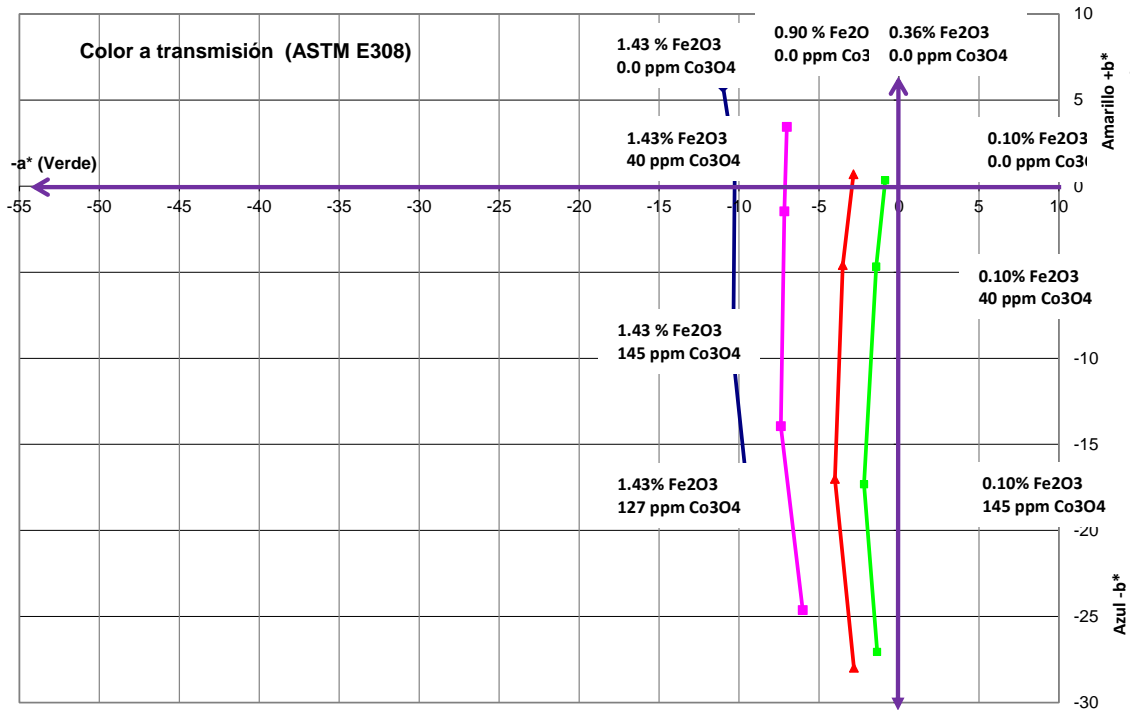


Figura 31. Comportamiento del color $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Co}_3\text{O}_4$ diagrama a^*b^*

Conforme a los resultados de las pruebas de laboratorio, se observó que la transmisión de luz (TL), se modifica fuertemente de acuerdo con el incremento de cobalto (Co_3O_4) y la transmisión solar (T_s) también se modifica, pero en menor cantidad a consecuencia de la absorción de luz en la región visible. La transmisión ultravioleta e infrarroja no son modificadas al adicionar óxido de cobalto, debido a que son función del estado de reducción de óxido de hierro del vidrio, así como de la concentración del hierro total. Los resultados de las propiedades ópticas se pueden ver en la Figura 32.

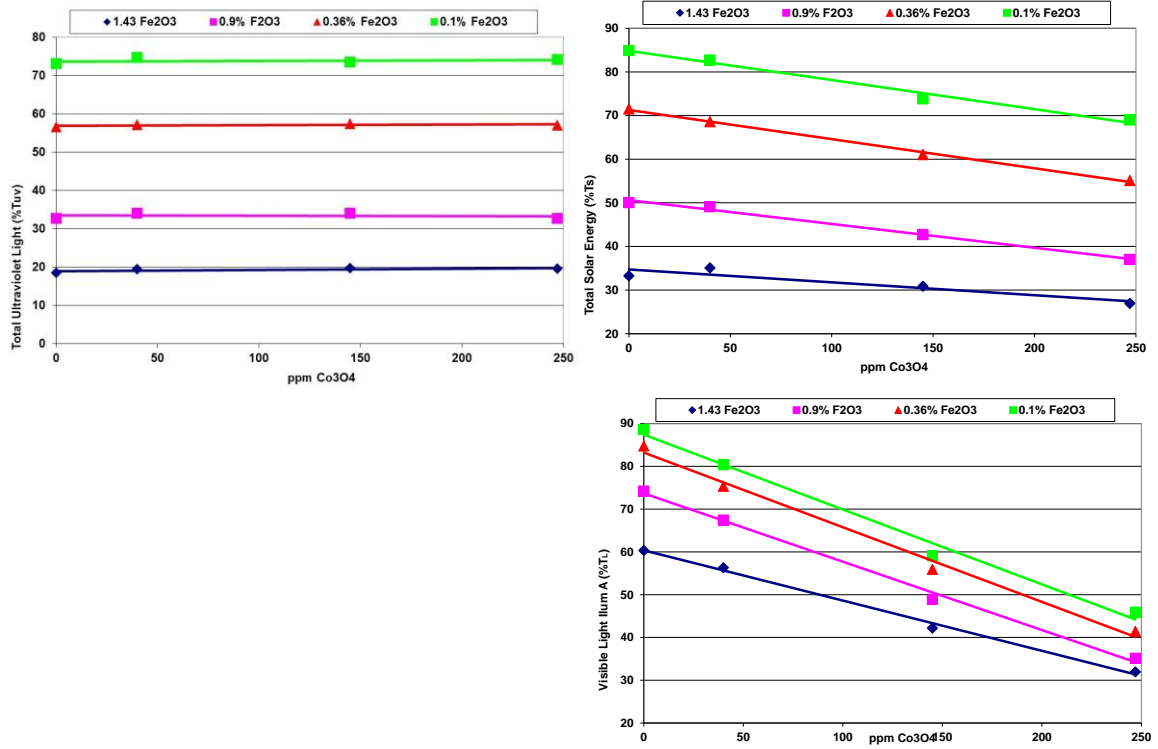


Fig. 32. Comportamiento de propiedades ópticas del Fe₂O₃ – Co₃O₄

Es importante mencionar que la disminución de las propiedades ópticas es aditiva, según ley de Lamber y Beer [54]. Por ejemplo, para un vidrio azul, la disminución total de transmisión de luz (TL) está en función de la absorción parcial de óxido de hierro más óxido de cobalto.

5.3 Prototipos. óxido de hierro (Fe_2O_3) – óxido de cobalto (Co_3O_4)

Una vez que se logró entender el comportamiento óxidos de hierro- cobalto, se analizaron alternativas que pudieran competir con los productos del mercado de Norteamérica, en particular con Pilkington, uno de los fabricantes más importantes a nivel mundial.

Los prototipos preparados se presentan en la Figura 33, en reuniones celebradas con el equipo de Mercadotecnia y área Comercial se definió que el producto debería diferenciarse de la competencia (mas tonalidad azulosa), lo que nos llevó a definir un tono equivalente como el indicado en tonalidad verde.

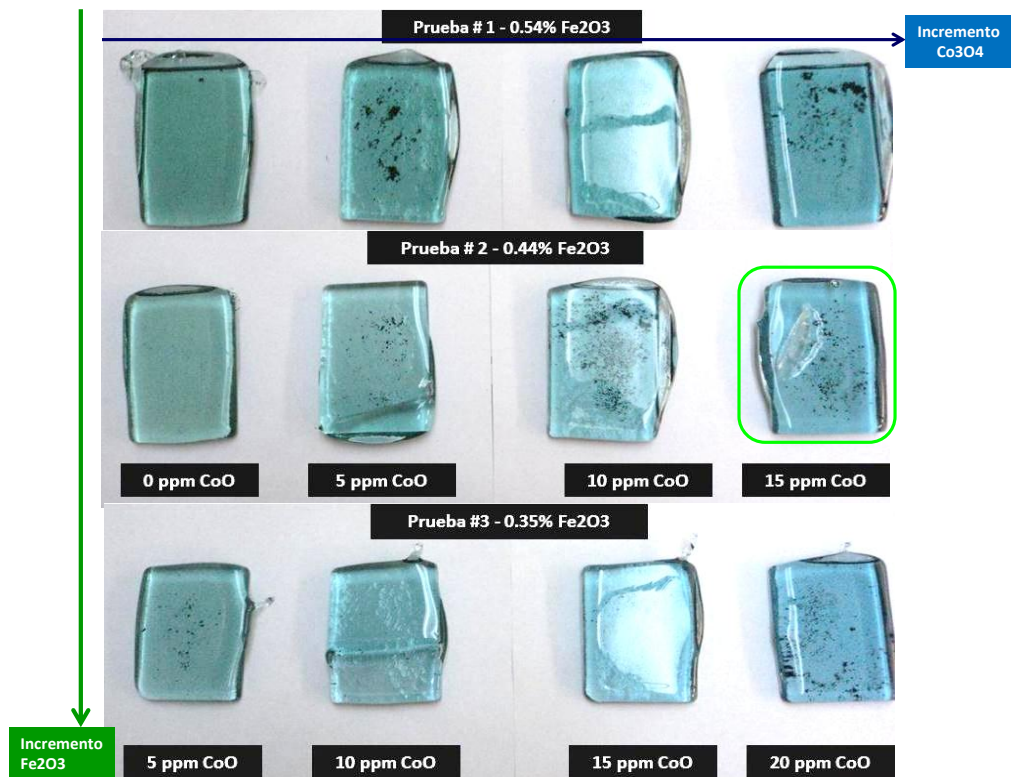


Figura 33. Prototipos: óxido de hierro (Fe_2O_3) – óxido de cobalto (Co_3O_4)

Al analizar los prototipos desbastados y pulidos para su caracterización en el espectrofotómetro, se corroboró que el vidrio seleccionado exhibe diferencias de tono contra el producto de Pilkington Norte América que pueden ser observadas por el ojo humano, lo que significa que el producto propuesto es físicamente diferenciable del vidrio de este competidor. En la Figura 34 se muestra la ubicación de color en el tercer cuadrante (verde-azul) en el Sistema CIELAB L^* , a^* y b^* [25].

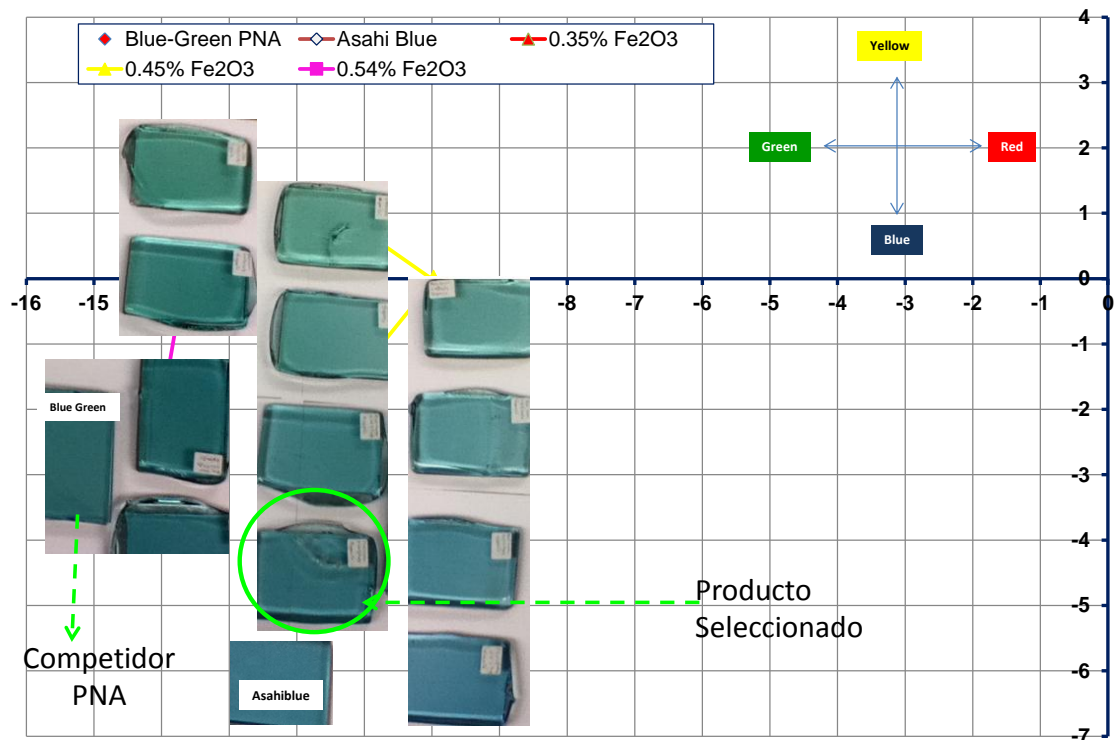


Fig. 34. Prototipos: óxido de hierro (Fe_2O_3) – óxido de cobalto (Co_3O_4) diagrama de color a^*b^*

Así mismo, se elaboró el comparativo de propiedades ópticas en espesores gruesos $13mm \pm 1$, haciendo notar que el producto seleccionado ofrece un %

de transmisión visible competitivo, así como transmisión solar y transmisión uv en niveles que puedan ser opción tanto en tono como un propiedades solares o de control solar. Estos prototipos son escalables a una prueba productiva con un ligero ajuste en los valores del nivel de reducción.

En la Figura 35, se pueden observar los valores comparativos de estos resultados en espesores equivalentes.

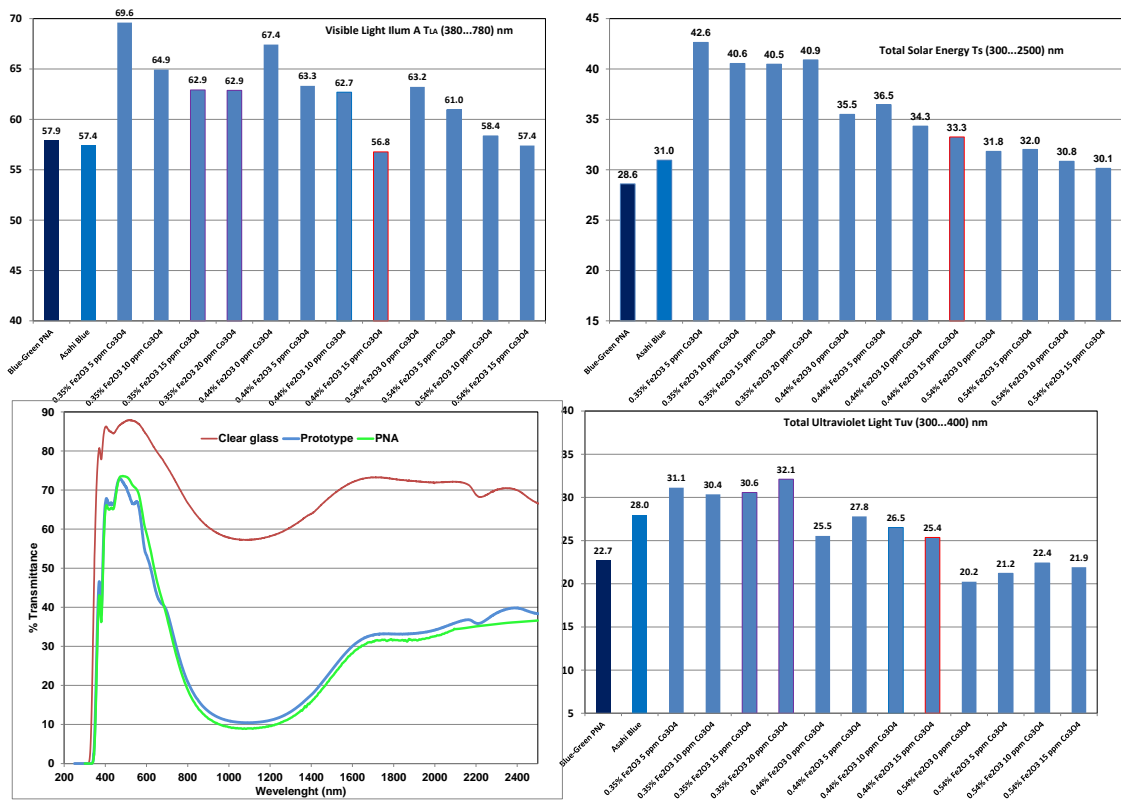


Figura 35. Comparativo de propiedades solares

5.4 Prueba productiva

Una prueba piloto o productiva, requiere una plataforma de información que soporte su realización, se aplican y se ajustan las condiciones obtenidas en las pruebas de laboratorio para garantizar que las propiedades del producto (color, transmisión de luz, transmisión solar y transmisión ultravioleta) sean las mismas o mejores en escala productiva.

Debido al nivel de materia prima e impacto que implica la prueba productiva, lo que se explica debido a que un horno de vidrio contiene entre 1500 a 1900 toneladas de vidrio muerto y este se comporta como un tanque tipo “*flasch*”, si se requiere efectuar un ajuste de composición, es necesario desplazar la cantidad de vidrio que existe en el horno lo que implica un tiempo de remoción que puede variar entre 72 a 96 horas; este cambio de color es sin duda un impacto directo al costo de producción. En la Figura 36, se muestra el periodo de producción (recuadro) contra la concentración de Fe_2O_3 y Co_3O_4 . La composición final del producto registrado como Vitro Sky® vario de alrededor de 0.42 a 0.45% Fe_2O_3 y Co_3O_4 de alrededor de 18-24 ppm y se alcanzó después de 75 horas de haber iniciado los ajustes en composición.

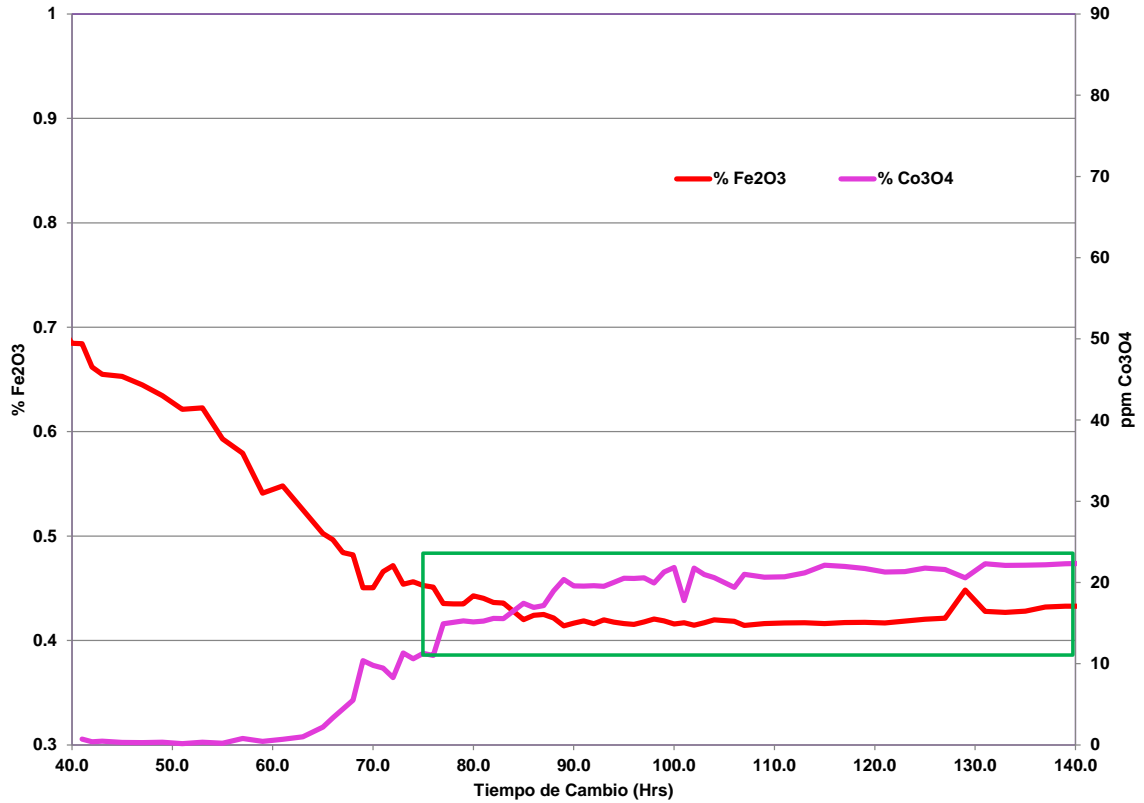


Figura 36. Comportamiento de la composición en prueba productiva

Los resultados de transmisión solar (Ts), transmisión de luz (TLD65), transmisión ultravioleta (Tuv) y color se comparan contra competidores que son líderes mundiales y se presentan en las Figuras 37, 38, 39 y 40, respectivamente.

La información presentada en las Figuras 37- 40 ha sido generada con base procedimientos de NFRC (National Fenestration Rating Council), utilizando software Optics5 y Window 5.2 desarrollado por Lawrence Berkeley National Laboratory, aplicable a mercado arquitectónico y residencial [55,56].

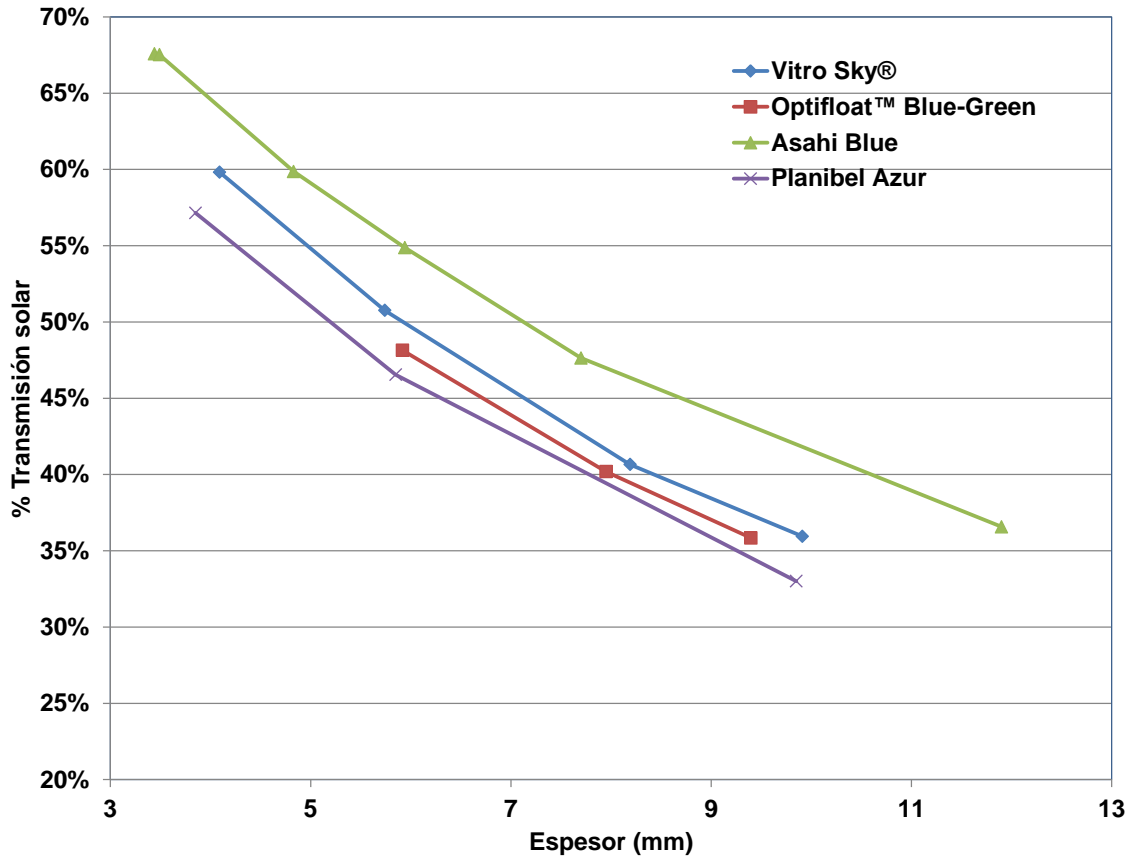


Figura 37. Comportamiento Ts composición Vitro Sky® contra espesor

Tal como se observa en la Figura 37, la transmisión solar (Ts) de Vitro Sky está cercana al producto Blue-Green (Pilkington Norte América); es mejor que el Asahiblue (Japón) y ligeramente más lejano al Planibel Azur de Asahi Europa (Glaverbel).

La Figura 38 representa la transmisión de luz (TL) a diferentes espesores: se puede observar que la composición Vitro Sky confiere un valor de visibilidad similar al vidrio Planibel Azur de Asahi Europa (Glaverbel) y es ligeramente más oscuro respecto al Blue Green (Pilkington Norte América).

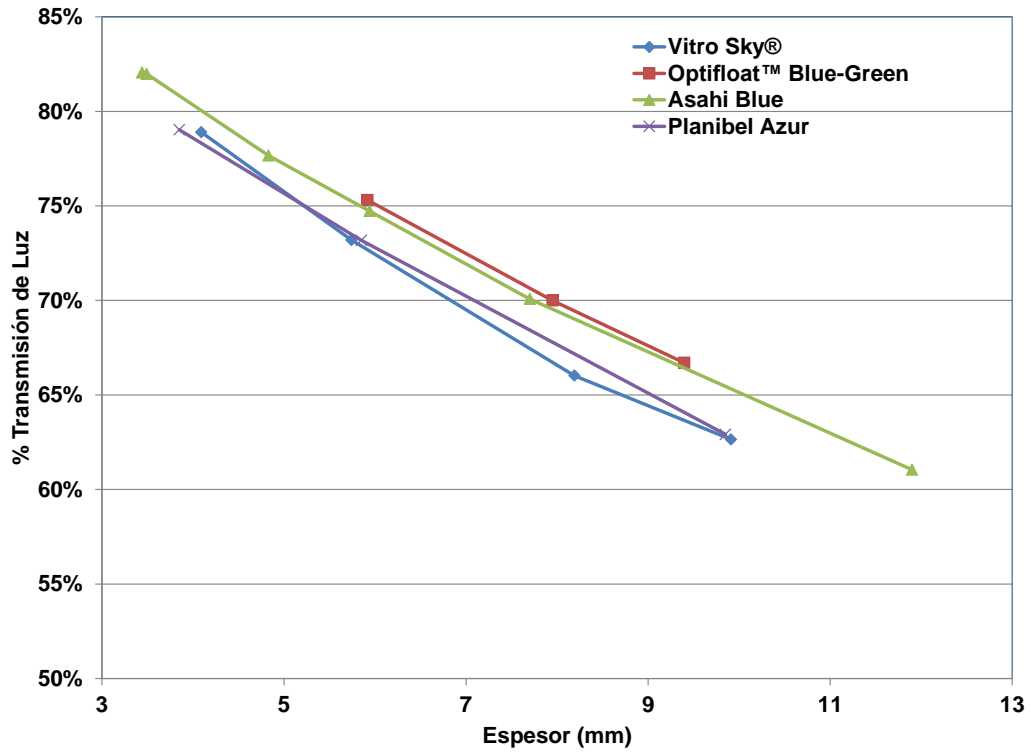


Figura 38. Comportamiento TL composición Vitro Sky® contra espesor

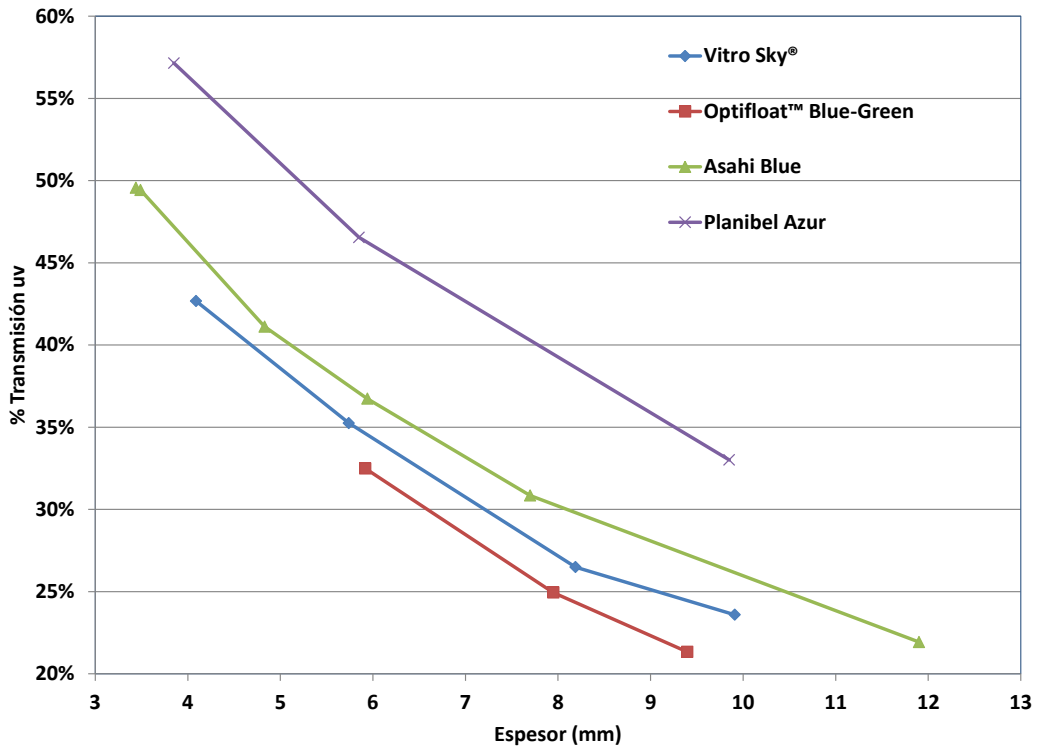


Figura 39. Comportamiento Tuv composición Vitro Sky® contra espesor.

La transmisión ultravioleta (Tuv) del producto Vitro Sky mostrada en la Figura 39, es cercana al Blue-Green (PNA) y ambos productos exhiben mejor desempeño respecto a el vidrio Asahiblu (Japon) y de forma más marcada respecto a el vidrio Planibel Azur de Asahi Europa (Glaverbel).

En relación al color, en la Figura 40 se identifican tres productos cercanos al Vitro Sky; Blue Green (Pilkington Norte América), Asahiblu (Asahi Japon) y Planibel Azul (Asahi Europa). Las diferencias de tono son mayores contra el producto de PNA; respecto al Ashahiblu, las diferencias son menores y es más cercano en tonalidad al producto Planibel Azul.

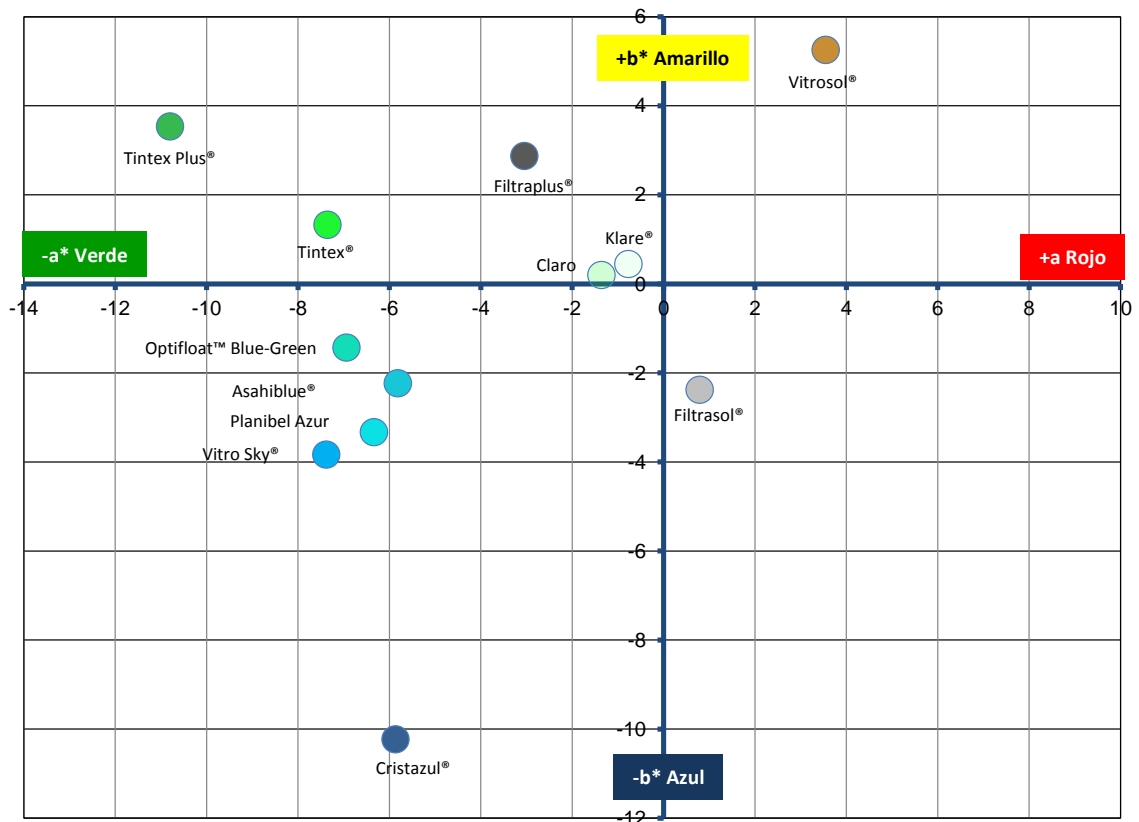


Figura 40. Grafica de color a*b* composición Vitro Sky® contra diferentes productos Vitro y competidores.

En la figura 41 se muestran los resultados de transmisión ultravioleta (Tuv), transmisión de luz (TLA) y transmisión solar (Ts), evaluados para el mercado automotriz, conforme a las Normas ISO/DIS 13837 Road vehicles y ASTM E308–08 [26,25]. En esta Figura también se observa que en el intervalo de espesores de 4 a 6 mm (línea punteada) se cumple con el objetivo trazado para vidrio entintado automotriz GMW 3136 [57]. (Ver Apéndice B), lo anterior significa que se logra una $TL > 70\%$, $TS < 60$ y $Tuv < 50\%$. Esta Norma, a su vez está referida a ISO/DIS 13837 y ASTM E 308 [26,25].

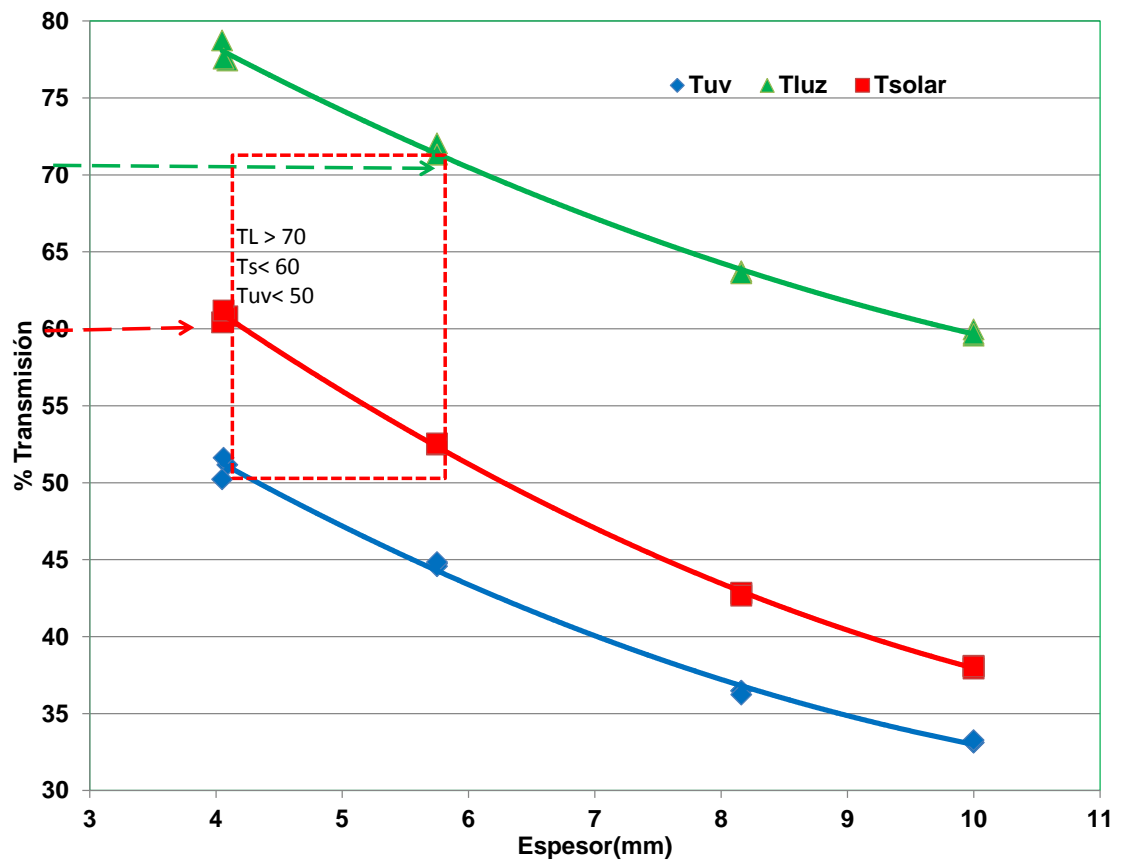


Figura 41. Desempeño térmico de composición Vitro Sky® según norma automotriz GMW 3136 [56]

5.5 “*Design Around*”. Óxido de titanio (TiO₂) – óxido de cobre (CuO)

La identificación de alternativas de solución para demostrar la factibilidad legal, inicia desde el diseño básico hasta el desarrollo final de del proyecto. En este proceso se incorporan a la investigación dos compuestos alternos como es dióxido de titanio (TiO₂) para reducir la transmisión uv y el óxido de cobre para sustituir parcialmente la concentración de cobre (CuO). Ambos productos han sido objeto de estudio en otras patentes de vidrio gris y verde ambos de control solar [6,7,42] con resultados exitosos.

En la Figura 42 se muestra el comportamiento del CuO al incrementar su concentración en el vidrio, manteniendo 0.44% Fe₂O₃ y 15 ppm Co₃O₄ constantes, lo que puede observarse es efecto mínimo en reducción de transmisión ultravioleta (Tuv) y transmisión solar (Ts); además la transmisión de luz (TL) no se presenta algún cambio a las concentraciones analizadas.

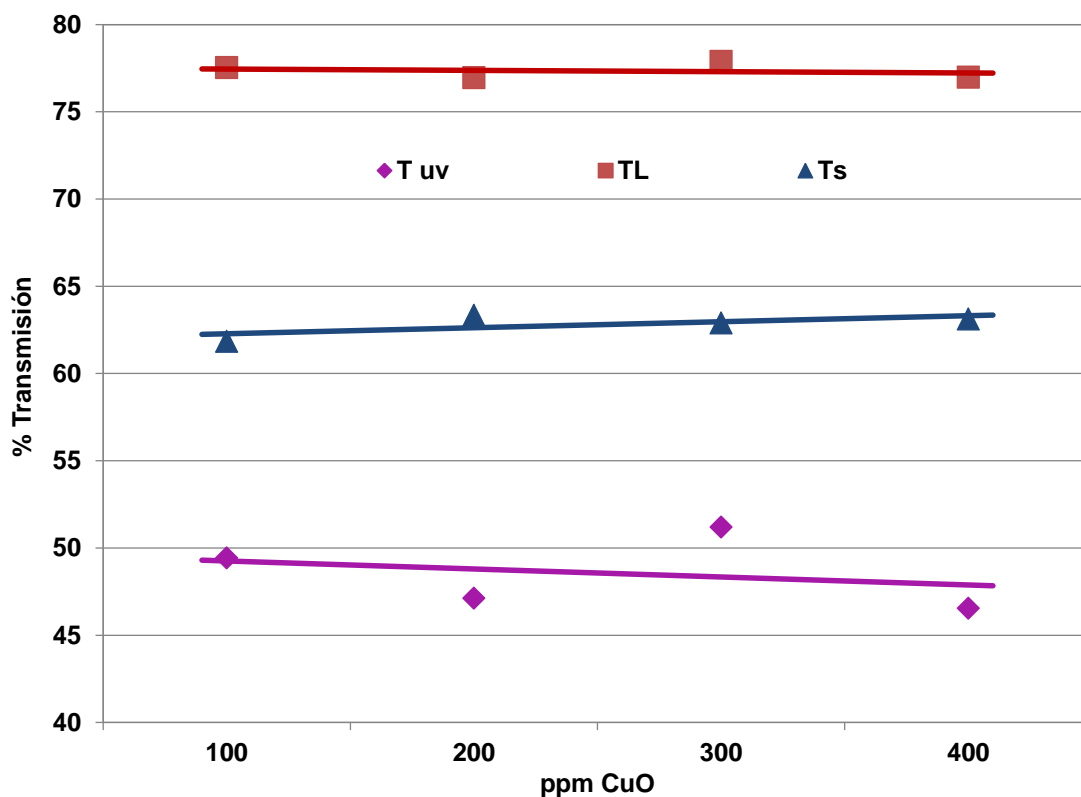


Figura 42. Efecto del óxido de cobre (CuO) en vidrio, manteniendo 0.44% Fe₂O₃ y 15 ppm Co₃O₄ constantes

En la Figura 43 se muestra el comportamiento del TiO₂ al incrementar su concentración en el vidrio, manteniendo 0.44% Fe₂O₃, 15 ppm Co₃O₄ y 50 ppm CuO constantes, los resultados indican efecto en reducción de transmisión solar y transmisión ultravioleta; además la transmisión de luz no presenta modificación.

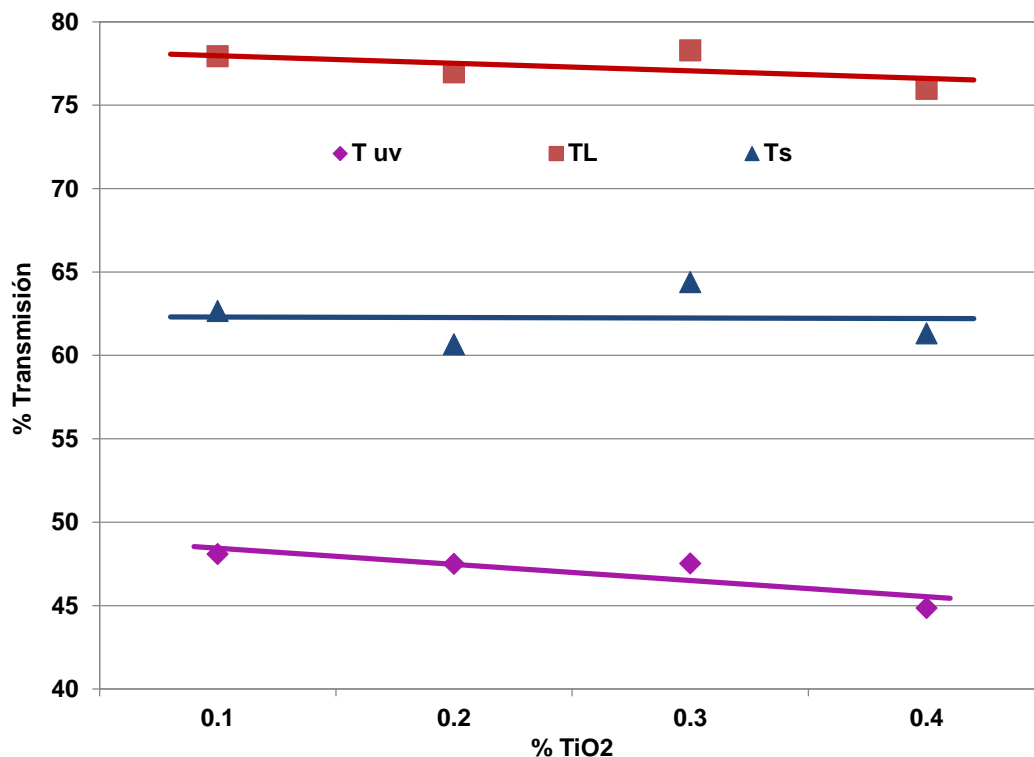


Figura 43. Efecto del óxido de titanio (TiO₂) en vidrio manteniendo 0.44% Fe₂O₃, 15 ppm Co₃O₄ y 50 ppm de CuO constantes

En relación al comportamiento del color, el óxido de cobre (CuO), es sin duda una opción para sustituir parcialmente al óxido de cobalto (Co₃O₄), esto se debe a la coloración azul turquesa que confiere al vidrio. En la Figura 44 se muestra su tendencia en vidrio, manteniendo 0.44% Fe₂O₃ y 15 ppm Co₃O₄ constantes. En esta misma figura, también se indica la tendencia hacia el amarillo que confiere el óxido de titanio (TiO₂) en vidrio manteniendo 0.44% Fe₂O₃, 15 ppm Co₃O₄ y 50 ppm de CuO constantes; tal como puede observarse, el efecto CuO y TiO₂ es contrario y también es utilizado de manera complementaria para mantener el color sin cambios.

Estos resultados indican que ambos óxidos son alternativa para el diseño de la nueva composición tanto en color como en desempeño térmico, además, se aplica el concepto de diseño el rededor de las composiciones existentes: Técnica “*Design around*”.

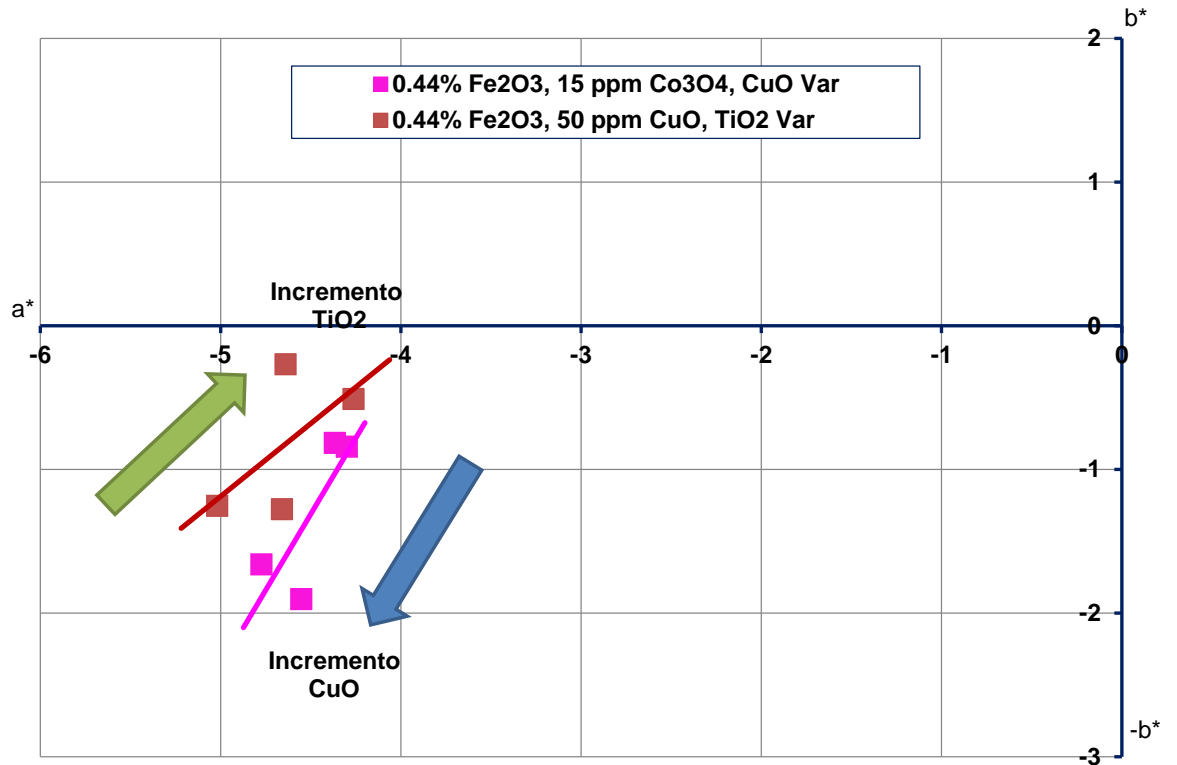


Figura 44. Efecto del óxido de titanio (TiO₂) y óxido de cobre (CuO) en vidrio manteniendo 0.44% Fe₂O₃, diagrama de color a*b*

Las composiciones estudiadas en este proyecto de investigación y como resultado de la aplicación de la técnica de “*Deisign Around*” ofrecen actividad inventiva con ello de cumple el objetivo de registro de propiedad intelectual. En diciembre pasado se ha solicitado registro de patente, con el Título “Composición de vidrio azul aqua”, A continuación se muestra resumen de la solicitud:

La presente invención se refiere a una composición de vidrio azul aqua que tiene una composición base de un vidrio sílico-sódico-cálcico que contiene como colorantes principales un total de fierro, expresado como Fe_2O_3 en el rango de 0.30 a 0.60% en peso con una relación de ferroso (redox) en el rango de 20 a 30; FeO en el rango de 0.06 a 0.18% en peso; TiO_2 en el rango de 0.025 a 1.0 % en peso; CO_3O_4 expresado en el rango 5 a 30 ppm; Se expresado en el rango de 0.1 a 10 ppm; CuO en el rango de 0 a 400 ppm; y Cr_2O_3 en el rango de 10 a 20 ppm. El vidrio provee una transmisión de luz, iluminante "A", mayor a 50%, una longitud de onda dominante (λ) de 487 nm a 498nm; una transmisión de energía solar menor o igual al 61.2%; una transmisión solar ultravioleta de no más de 47.5%; y una pureza de excitación de menos del 12 para espesores de vidrio entre 4 a 12 mm.

En el Apéndice C, se presenta la información relacionada a la solicitud de la patente del producto.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

Conforme a los resultados descritos y siguiendo la metodología para el desarrollo de nuevos productos, se pueden concluir los siguientes puntos:

1) Es factible obtener un vidrio plano (silico-sódico-cálcico) con tonalidad verde azulosa (azul aqua) y control solar capaz de cumplir la norma automotriz para vidrios entintados: transmisión solar < 60% , transmisión de luz < 70% y ultravioleta < 50% y para mercado arquitectónico se alcanzan valores de transmisión solar < 36% manteniendo valores de transmisión de luz > 60%, al incorporar al vidrio óxido de hierro (Fe_2O_3) en concentraciones de 0.42 a 0.45% y óxido de cobalto (Co_3O_4) de 18 a 24 ppm.

2) El diseño de esta composición cumple los requerimientos automotrices para un vidrio entintado en espesores de 4 a 6 mm y para el mercado

arquitectónico hasta los 12 mm, lo que significa que se ha logrado el objetivo planteado para este proyecto de investigación.

3) Esta composición de vidrio que Vitro ha registrado bajo el nombre comercial de Vitro Sky® pueden competir con productos de los siguientes competidores: en Norte América con el producto Blue Green® de Pilkington y en Asia (Japón) y Europa (CE) con productos Azul Asahi y Planibel Azur, respectivamente, ambos de la compañía Asahi Glass.

4) Por sus características solares y diferencias de color, permite a los clientes identificar a este diseño de composición como un producto diferente a los existentes, pero a la vez con propiedades ópticas equivalentes.

5) Conforme a la composición química del vidrio base y a la adición de óxidos colorantes comerciales su costo es competitivo y equivalentes a productos similares.

6) La adición de óxido de cobre (CuO) para sustituir el óxido de cobalto (Co₃O₄) de manera parcial manteniendo el tono azul aqua. Además, de la adición de óxido de titanio (TiO₂) para mejorar el bloqueo de radiación ultravioleta, ofrecen un concepto inventivo que ha permitido la solicitud el registro de propiedad intelectual.

6.2 Recomendaciones

En la industria del vidrio, se ha visto que siempre existen mejoras que pueden realizarse a los productos existentes, por ello se propone continuar el análisis con el estudio de los siguientes parámetros.

a) Modificación de ferroso. Se recomienda efectuar estudios que permitan desplazar el equilibrio del ion férrico a ferroso, lo que tendría algunas ventajas tales como: mejorar la transmisión de radiación solar y reducir el nivel de óxido de cobalto, mejorando la transmisión solar. Este plan deberá ser complementado con análisis y afectación al producto y al proceso de fabricación de vidrio flotado convencional.

b) Continuar el estudio, adicionando otros óxidos de metales de transición, tales como óxidos de cromo, vanadio y molibdeno para mejorar la transmisión ultravioleta.

c) Es factible, estudiar otros elementos tales como tierras raras, entre ellos óxido de cerio (CeO_2) como otra alternativa, siempre y cuando el costo sea competitivo.

BIBLIOGRAFIA

1. "Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks" EPA Report 2008.
2. "Impact of Solar Control Glazing on energy and CO₂ savings in Europe" TNO Report 2007-D-R0576/B by TNO Netherlands.
3. "Initial Statement of Reasons for Proposed Rulemaking, Public Hearing to Consider Adoption of Regulations to Control Greenhouse Gas Emissions from Motor Vehicles" Staff Report ARB (California Air Resources Board) 2009.
4. Estudio de carga eléctrica de los edificios de México, ITESM-VVyC, Abril 2008.
5. Propuesta Fomix M0014-2010-27-146305 "Desarrollo de vidrio Plano de alto desempeño térmico solar vía nanotecnología"
6. Scheffler Herbert, Cid-Aguilar; Jose, Pinto-Negro; Rafael "*Glass composition with high visible light transmission and low ultraviolet light transmission*", US Patent 7,435,696, October 14, 2008; Vidrio Plano de Mexico SA de CV.
7. Cid-Aguilar Jose, Cabrera-Llanos Roberto, Kiyama-Rodriguez; Miguel "*Dark Green solar control glass composition*", US Patent 8,318,054 November 27, 2012, Vidrio Plano de México SA de CV.
8. Cid, José. "Estudios comparativos vidrio Low-E USA en productos de control solar de para mercado arquitectónico y residencial" Vitro, 2009.
9. ANSI Z26.1 "Safety glazing material for glazing motor vehicles and motor vehicle equipment operating and land highways safety code", 1996.
10. Fernández Navarro José Maria, "*El Vidrio*", CSIC, España, 1991. pp.64-68, 148-165, 232-233, 483 - 494.

11. Varshneya K. Arun “*Fundamentals of Inorganic Glasses*” Academic Press, Inc. 1994. pp 13-17.
12. *Statistical Calculation and Development of Glass Properties*
<http://glassproperties.com/>
13. Sholtz Horse “*Glass nature, Structure, and properties*” Springer-Verlag, New York. 1991.
14. TNO *Internacional Course On Glass Technology*, chapter II Glass definition and properties, 2004
15. TNO *Internacional Course On Glass Technology*, chapter III Raw Materials, 2004.
16. Conradt Reinhard. “*Clear as Glass*” on Thermodynamics & chemical Technology in glass melting. ICG Tutorial. Vancouver 2009.
17. TNO “*Clear as Glass: Thermodynamics & Chemical Technology in Glass Melting*” Vancouver 2009.
18. TNO “*Internacional Course On Glass Technology*”, chapter IV Melting Reaction and Kinetics, 2004.
19. TNO “*Internacional Course On Glass Technology*”, chapter IV.II Redox, fining and foaming, 2004.
20. Pilkington Company History: <http://www.pilkington.com/pilkington-information/about+pilkington/company+history/default.htm>
21. Glass Technology Float glass “Grezenbach”
http://www.grenzebach.com/index.php/eng/technology/glass_technology/float_glas

22. Bach H. Neuroth "*The properties of optical glass*" Springer Verlag, Germany 1998, pp 19-94.
23. Calister D. & William D. "*Materials Science and Engineering An introduction*" Seventh Edition. Chapter 21.
24. ASTM G173 - 03 Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface.
25. ASTM E308 - 08 Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System.
26. ISO/DIS 13837 Road vehicles - Safety glazing materials - Method for the determination of solar transmittance.
27. ISO 9050 (2003) Glass in building -- Determination of light transmittance, solar direct transmittance, total solar energy transmittance, ultraviolet transmittance and related glazing factors.
28. ISO 9845-1 (1992) Solar energy -- Reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions -- Part 1: Direct normal and hemispherical solar irradiance for air mass 1.5.
29. Landa A. Ksenia, Landa Leonid, Hulme Richard, Thomsen V. Scott "*Clear glass composition with high visible transmittance*", US Patent 7,858,545, December 28, 2010, Guardian Industries Corp. (Auburn Hill, MI).
30. Cid Aguilar J., Pinto Negroe R., Scheffler Hudlet S. "*Colorless Glass composition*" US Patent 7,732,360, Jun 8, 2010, Vidrio Plano De Mexico, S.A. DE C.V. (Tlalnepantla, MX).
31. Billmeyer Fred W "*Principles of color Technology*" Jhon Wiley & Sons, 2nd Edition New York. pp 25-66.
32. Comisión Internacional de Iluminación (CIE) "*Colorimetry, publication CIE No 15.2*", Segunda edición, 1986, Viena Austria.

33. Konika Minolta "*Precise color communication*" Color control from perception to instrumentation.
34. Cid Aguilar J. "*Análisis de los espectros de absorción del vidrio (silico-sódico-cálcico) con óxidos de hierro, cromo y cobalto*". Tesis licenciatura 1995.
35. Vogel W. "*Chemistry of glass*" The American Ceramic Society, Inc, Columbus, Oh, 1995. pp 153-156.
36. Shelby, J.E. "Introduction to glass science and Technology" Second Edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2005, pp 208-209.
37. Bamford C.R. "*Colour Generation and control in glass*" Elsevier, 1977. pp 33-66.
38. Wonderegem-de Best, A. Wilhelmina M. "*Redox behaviour and fining of molten glass*" Geboren te Berehem Belgie, 1994. pp 34-70.
39. Weyl A. Woldemar "*Coloured glasses*" Society of glass Technology, Sheffield, 1976. pp 90-20, 154-196, 212-216.
40. Paige L. Higby; Bret E. Penrod; "*Glass compositions*" US Patent 5,478,783, December 26, 1995, asignada a Libbey-Owens-Ford Co. (Toledo, OH)
41. Beals M. D, "*Effects of Titanium Dioxide in Glass*" The Glass Industry, Septiembre, 1963, pp 495 a 531.
42. Cid-Aguilar Jose, Kiyama-Rodriguez; Miguel "*Neutral gray glass composition*" US Patent 7,902,097 March 8, 201, Vidrio Plano De Mexico, S.A. De C.V. (Nuevo Leon, MX).
43. Blume Rusell, Drimmon Charles "*Modeling and Optimization of Solar-Control Glasses*" J. Am. Ceram. Soc., 85 [5] 1070–76 (2002).
44. <http://www.vitromart.com/folleto.html>. Folletos, catálogos y fichas técnicas.

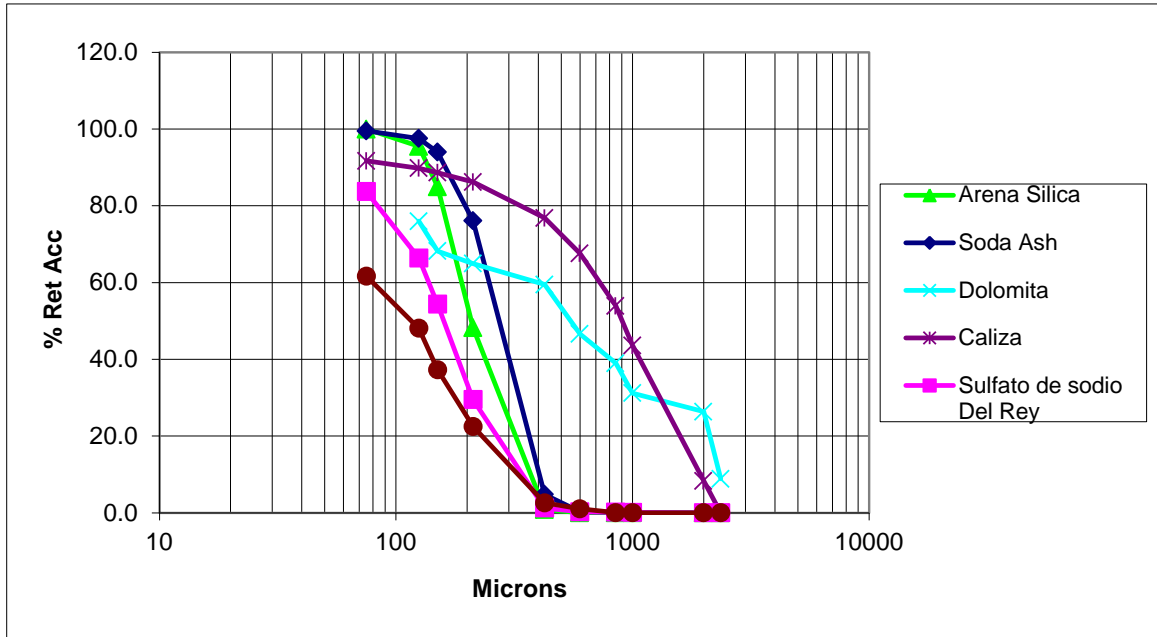
45. Flyes, Stanley, Eaves “*Blue Coloured glass*” European Patent EP0820964B1, 19 Dic 2001, Pilkington PLC, Saint Helens GB.
46. Larry J Shelestak; David R. Haskins; “*Infrared and ultraviolet radiation absorbing blue glass composition*” US Patent 5,688,727, November 18, 1997, PPG Industries, Inc. (Pittsburgh, PA).
47. Shigeki Morimoto; Et Al “*Blue-colored infrared and ultraviolet radiation absorbing glasses and method of producing same*” US Patente 5,344,798, September 6, 1994, Central Glass Company, Limited (Ube, JP).
48. Boulos, Best. Surowiec “*Blue glass compositions*” US Patent 5,070,048, December 3, 1991, Ford Motor Company (Dearborn, MI).
49. Larry J. Shelestak; “*Infrared and ultraviolet radiation absorbing blue glass composition*” US Patent US 6,313,053 B1, November 6, 2001, PPG Industries Ohio, Inc. (Cleveland, OH).
50. Laurent Teyssebre; Dominique Sachot; “*Blue glass composition intended for the manufacture of windows*” US Patent 7,670,977, March 02, 2010, Saint-Gobain Glass France (Courbevoie, FR).
51. Beerkens Ruud “*Redox, Fining & Homogenisation of Glass Melts*” Celsian Glass and solar, Cincinnati, OH, 2012.
52. Vela Guzman Angel “*Propiedad intelectual y su administración*” Venture Monterrey.
53. Cid José, Pinto Rafael “*Procedimiento para el desarrollo de pruebas de fusiones a nivel laboratorio*” Procedimiento de trabajo, Tecnología VyC, Vitro, Noviembre 1997, pp 1-18.
54. Willard, Merriat, Dean “*Métodos instrumentales de análisis*” Ed CECSA, Mex 1984. pp 103 -117
55. “Window5.2” for analyzing window thermal and optical performance
<http://windows.lbl.gov/software/default.htm>.

56. "Optics5" for analyzing optical properties of glazing systems.
<http://windows.lbl.gov/software/default.htm>

57. GM Worldwide Engineering Standard ""GMW 3136 "" Automotive Safety Glazings" august, 2002.

APÉNDICE A

Distribución e tamaño de materias primas



Composición de materia prima y vidrio

FORMULA	Prueba de Fusiones												
	COMPOSICION DE LAS MP. PROMEDIO ANALISIS FRX												
MATERIAL	%SiO2	%Al2O3	%Fe2O3	%CaO	%MgO	%Na2O	%K2O	%SO3	%TiO2	%Co3O4	%Se	%CuO	
Arena silica	98.156	0.763	0.111	0.040	0.015	0.054	0.261						
Soda Ash						58.4							
Dolomita	0.3	0.2	0.1	33.9	18.6								
Sulfato de sodio						43.250		55.8					
Caliza	0.5	0.0	0.1	54.1	1.5								
Carbón													
Hematita			98.5										
Óxido de titanio		2							97				
Óxido de cobalto										99.99			
Selenio											99.9		
Óxido de cobre												99.8	
MATERIAL	Kg. M. P.	Kg SiO2	Kg Al2O3	Kg. Fe2O3	kg CaO	Kg. MgO	Kg Na2O	Kg K2O	Kg SO3	Kg TiO2	KgCo3O4	KgSe	Kg CuO
Arena silica	735.3	721.7	5.6	0.8	0.3	0.1	0.4	1.9					
Soda Ash	228.1						133.1						
Dolomita	221.0	0.8	0.5	0.2	74.9	41.1							
Sulfato de sodio	7.8						3.4						
Caliza	17.4	0.1			9.4	0.3							
Carbón	0.2												
Hematita	3.5			3.45									
Óxido de titanio	0.000		0.000							0.000			
Óxido de cobalto	0.015										0.015		
Selenio												0.000	
Óxido de cobre	0.000												0.000
TOTAL EN Kg	1213.256	722.554	6.152	4.427	84.608	41.488	136.874	1.919	2.495		0.0150	0.0000	0.0000
%OXIDOS	100.000	72.22	0.61	0.44	8.46	4.15	13.68	0.19	0.25		0.0015	0.000	

APÉNDICE B

Norma GMW 3136 Aplicable a productos entintados

GM WORLDWIDE ENGINEERING STANDARDS

GMW3136

Table E2: Transmission Values and Transmission Color Values for Type 2 (Tinted) Note 1, Note 2

Class	Monogram Code	Monogram Transmission Value	Transmission Values Per ISO 13837, Convention "A", AM=1.5, 4 m/s				Transmitted Color Values Delta E* of 2.0, Using ISO 7724		
			T _L Visible Light 380 to 780 nm	T _{UV} Total UV Light 300 to 400 nm	T _{DIR(1.5)} Direct Solar 300 to 2500 nm	T _{TOT} Total Solar 300 to 2500 nm	L*	a*	b*
A (Laminated)	GF	Transparency 75%	75% min.	< 4%	< 55%		91	-8	1
B (Tempered)	GF	Transparency 75% min.	70% min.	< 50%	< 60%		91	-8	1
C (Glass Plastic)	GF	Transparency 75% min.							
D (Plastic)	GF	Transparency 75% min.	70% min.	< 50%	< 60%		91	-8	1
E-I Acoustic Laminated-homogenous	FA	Transparency 75% min.	70% min.	< 5%	Note 3				
E-II Acoustic Laminated-trilayer	FA	Transparency 75% min.	70% min.	< 5%	Note 3				
F (Heat strengthened laminated)	FT	Transparency 75% min.	70% min.	< 5%	Note 3				
F-I (Heat strengthened laminated, homogenous acoustic)	AT	Transparency 75% min.	70% min.	< 5%	Note 3				
F-II (Heat strengthened laminated, trilayer acoustic)	AT	Transparency 75% min.	70% min.	< 5%	Note 3				
F-III (Heat strengthened Laminated, ETG)	FC	Transparency 70% min.	70% min.	< 5% (6%)	Note 3				

Note 1: Laminated = basis of 5.0 mm (2.1/0.78/2.1). For values = "Transparency XX% ±Y%", XX is the ACTUAL transmission % (Vis), and Y% is the tolerance. Tempered = basis of 4 mm. Heat strengthened = basis of 4.8 mm (2.0/78/2.0). ETG = Enhanced Technology Glass.
Note 2: For REFLECTIVE SOLAR Glass ONLY (Type 4, Subclass II), color is REFLECTED color, not transmitted color.
Note 3: Actual program specific value(s) to be called out on the engineering drawing or in the math data (dcs log). Values are to be agreed upon by the responsible GM Product Engineer/GM Product Engineering Team.
 min. = minimum

APÉNDICE C

Solicitud de registro de propiedad Intelectual (IMPI)



<p style="text-align: center;">INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL Dirección Divisiva de Patentes</p> <p>OFICINA REGIONAL DEL NORTE</p> <p>Solicitud: _____ Expediente: MX/a/2012/015215 Fecha: 13/DIC/2012 Hora: 14:32 Folio: MX/E/2012/093736 411937</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Solicitud de Patente <input type="checkbox"/> Solicitud de Registro de Modelo de Utilidad</p> <p><input type="checkbox"/> Solicitud de Registro de Diseño Industrial, especifique cuál: <input type="checkbox"/> Modelo Industrial <input type="checkbox"/> Dibujo Industrial</p>	<p>Uso exclusivo del IMPI</p> <hr/> <p>No. de expediente</p> <hr/> <p>No. de folio de entrada</p> <hr/> <p>Fecha y hora de presentación</p>
---	---

Antes de llenar la forma lea las consideraciones generales al reverso

I DATOS DEL (DE LOS) SOLICITANTE(S)																													
El solicitante es el inventor <input type="checkbox"/> El solicitante es el causahabiente <input checked="" type="checkbox"/>																													
1) Nombre (s): VIDRIO PLANO DE MEXICO, SA DE CV																													
2) Nacionalidad (es): MEXICANA																													
3) Domicilio, calle, número, colonia y código postal: CARRETERA GARCIA KM.10; SIN COLONIA; SIN NUMERO; CP 66000																													
Población, Estado y País: GARCIA, NUEVO LEÓN, MÉXICO																													
4) Teléfono (clave): _____ 5) Fax (clave): _____																													
II DATOS DEL (DE LOS) INVENTOR(ES)																													
6) Nombre (s): Ing. José Guadalupe Cid Aguilar; Ing. Roberto Marcos Cabrera Llanos; e Ing. José Luis Tavares Cortés																													
7) Nacionalidad (es): Mexicana																													
8) Domicilio, calle, número, colonia y código postal: Río Eufrates No. 324, Colonia Paseo de las Cumbres, 64346; Eucalipto No.3, Fraccionamiento Bosques de las Lomas, 67324; Borjomo No.208, Colonia Renaceres 3er Sector, 66614.																													
Población, Estado y País: Monterrey, Nuevo León, México; Santiago, Nuevo León, México; y Apodaca, Nuevo León.																													
9) Teléfono (clave): _____ 10) Fax (clave): _____																													
III DATOS DEL (DE LOS) APODERADO(S)																													
11) Nombre (s): Ing. Miguel Angel Olivier Tenorio / Lic. Rossana Estrada Tamez 12) R G P:																													
13) Domicilio, calle, número, colonia y código postal: Av. Ricardo Margain Zozaya #400, Col. Valle del Campestre, CP 66265																													
Población, Estado y País: San Pedro Garza García, Nuevo León, México 14) Teléfono (clave): _____ 15) Fax (clave): _____																													
16) Personas Autorizadas para oír y recibir notificaciones:																													
17) Denominación o Título de la Invención: COMPOSICION DE VIDRIO AZUL AQUA																													
18) Fecha de divulgación previa Día _____ Mes _____ Año _____	19) Clasificación Internacional uso exclusivo del IMPI																												
20) Divisiva de la solicitud Número _____ Figura jurídica _____ Día _____ Mes _____ Año _____	21) Fecha de presentación Día _____ Mes _____ Año _____																												
22) Prioridad Reclamada: País _____ Día _____ Mes _____ Año _____ No. de serie _____																													
Lista de verificación (uso interno)																													
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th>No. Hojas</th> <th></th> <th>No. Hojas</th> <th></th> </tr> <tr> <td> </td> <td>Comprobante de pago de la tarifa</td> <td> </td> <td>Documento de cesión de derechos</td> </tr> <tr> <td> </td> <td>Descripción y reivindicación (es) de la invención</td> <td> </td> <td>Constancia de depósito de material biológico</td> </tr> <tr> <td> </td> <td>Dibujo (s) en su caso</td> <td> </td> <td>Documento (s) comprobatorio(s) de divulgación previa</td> </tr> <tr> <td> </td> <td>Resumen de la descripción de la invención</td> <td> </td> <td>Documento (s) de prioridad</td> </tr> <tr> <td> </td> <td>Documento que acredita la personalidad del apoderado</td> <td> </td> <td>Traducción</td> </tr> <tr> <td colspan="2">TOTAL DE HOJAS:</td> <td colspan="2"> </td> </tr> </table>	No. Hojas		No. Hojas			Comprobante de pago de la tarifa		Documento de cesión de derechos		Descripción y reivindicación (es) de la invención		Constancia de depósito de material biológico		Dibujo (s) en su caso		Documento (s) comprobatorio(s) de divulgación previa		Resumen de la descripción de la invención		Documento (s) de prioridad		Documento que acredita la personalidad del apoderado		Traducción	TOTAL DE HOJAS:				
No. Hojas		No. Hojas																											
	Comprobante de pago de la tarifa		Documento de cesión de derechos																										
	Descripción y reivindicación (es) de la invención		Constancia de depósito de material biológico																										
	Dibujo (s) en su caso		Documento (s) comprobatorio(s) de divulgación previa																										
	Resumen de la descripción de la invención		Documento (s) de prioridad																										
	Documento que acredita la personalidad del apoderado		Traducción																										
TOTAL DE HOJAS:																													
Observaciones:																													
Bajo protesta de decir verdad manifiesto que los datos asentados en esta solicitud son ciertos.																													
<p style="display: flex; justify-content: space-between; width: 100%;"> Ing. Miguel Angel Olivier Tenorio SAN PEDRO GARZA GARCIA, N.L. A 19 DE DICIEMBRE DE 2012 </p> <p style="display: flex; justify-content: space-between; width: 100%;"> Nombre y firma del solicitante o su apoderado Lugar y fecha </p>																													

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

José Guadalupe Cid Aguilar

Candidato al Grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con
Especialidad en Materiales

Tesis: DESARROLLO DE UN VIDRIO VERDE AZULOSO DE CONTROL
SOLAR PARA MERCADO ARQUITECTÓNICO Y AUTOMOTRIZ

Campo de Estudio: Materiales cerámicos

Biografía:

Datos Personales: Nacido en Otumba Estado de México el 8 de Noviembre de 1965, hijo de Fernando Cid Espinosa y Julia Aguilar García.

Educación: Egresado de la Universidad Autónoma de México, grado obtenido Ingeniero Químico en 1994.

Experiencia Profesional:

Asistente de Proyectos de Investigación de 1991 a 1997 en Vitro, Ingeniero de Tecnología 1998 – 2000 en Vitro y desde 2000 a la fecha Especialista de Nuevos Productos y Materias Primas Alternas en Vitro.