

**INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS
SUPERIORES DE MONTERREY
CAMPUS MONTERREY**

**DIVISION DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERIA**



**SINTESIS DE UN PROCESO ECOCIENTEFICIENTE PARA
LA REMOCION DE MOLIBDENO EN LA ELABORACION
DE FILAMENTOS PARA LAMPARAS INCANDESCENTES**

TESIS

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN SISTEMAS AMBIENTALES
ESPECIALIDAD EN INGENIERIA DE PROCESOS**

FRANCISCO MANUEL VARGAS ARREOLA

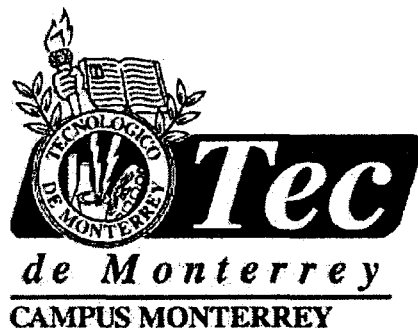
MAYO, 2002

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS
SUPERIORES DE MONTERREY

CAMPUS MONTERREY

DIVISIÓN DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERÍA



SÍNTESIS DE UN PROCESO ECOEFICIENTE PARA
LA REMOCIÓN DE MOLIBDENO EN LA ELABORACIÓN DE
FILAMENTOS PARA LÁMPARAS INCANDESCENTES

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN SISTEMAS AMBIENTALES
ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA DE PROCESOS

FRANCISCO MANUEL VARGAS ARREOLA

MAYO DE 2002

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Joaquín Acevedo Mascarúa, del Departamento de Ingeniería Química, por la invitación a colaborar en este proyecto, por sus aportaciones, por la revisión de la escritura técnica de esta Tesis y los artículos científicos que de ésta se han desprendido.

Al Dr. Belzahet Treviño Arjona, por facilitar el contacto con la empresa GE Lighting, la invitación a la ciudad de Budapest, Hungría y Kalmar, Suecia, para conocer a fondo los orígenes de las tecnologías.

Al Dr. Omar Yague Murillo, por su interés en este proyecto y sus aportaciones al mismo.

Al Dr. Karoly Vadasdi, de la Academia Nacional Húngara de Ciencias, por su hospitalidad y compartir sus conocimientos y experiencias.

A Emilio Montemayor Saucedo y Ana Lorena Jiménez Gárate, del ITESM, por la ayuda que me brindaron al llevar a cabo los experimentos de laboratorio.

A la Dra. Elsa Balmori y a Lilia Alejandra Treviño Garza, de la Universidad de Monterrey, por su colaboración en el análisis estadístico de los experimentos.

A Agustín Arriaga, Juan Francisco Carmona y Tomás Martínez, del Laboratorio de Ingeniería Química del ITESM, por su colaboración en el desarrollo de dispositivos para evaluar la calidad de las lámparas obtenidas y el apoyo constante que me brindaron.

Al Ing. Manuel Reza, Ing. Marcela Rocha, Ing. Raúl Cantú, Ing. Israel Bautista e Ing. Ricardo Saldívar de GE Lighting por las facilidades ofrecidas para la realización de las pruebas de calidad y suministrar los filamentos necesarios para los experimentos.

A la Ing. Lorena A. Cruz Matus del LMI – CSIM del ITESM por las facilidades otorgadas para la utilización de los equipos de medición del LMI-CSIM.

INDICE GENERAL

RESUMEN	i
Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Los procesos productivos y el desarrollo sostenible	1
1.2. La industria de elaboración de lámparas incandescentes	2
1.3. Objetivos	4
1.3.1 Objetivo general	4
1.3.2. Objetivos específicos	4
1.4. Presentación del proyecto de investigación.	4
Capítulo 2. Antecedentes	7
2.1. Historia y principios básicos del fenómeno de incandescencia	7
2.2. Proceso de elaboración del filamento de tungsteno de 100 W	9
2.3. Proceso de disolución tradicional del mandril de molibdeno	11
2.4. Proceso alterno para la remoción del mandril de molibdeno. Abatimiento del impacto ambiental del proceso de disolución.	14
Capítulo 3. Metodología	23
3.1. Análisis de las tecnologías disponibles para la remoción de molibdeno: establecimiento de los mecanismos de reacción.	24
3.2 Experimentación preliminar para la validación de los mecanismos de reacción propuestos.	25
3.3. Síntesis de un nuevo proceso de reacción.	27
3.4. Definición del diseño de experimentos para el nuevo proceso.	28
3.5. Pruebas de calidad a los filamentos obtenidos con el nuevo proceso.	29
3.6. Análisis económico comparativo entre las tecnologías.	30
Capítulo 4. Análisis de resultados	31
4.1. Mecanismo de reacción del proceso a base de mezcla sulfonítrica.	32
4.2. Mecanismo de reacción del proceso a base de peróxido de hidrógeno.	33
4.3. Desarrollo del nuevo proceso de reacción para la remoción del molibdeno.	34
4.4. Discusión sobre los mecanismos de reacción propuestos y los resultados de la experimentación preliminar.	36
4.5. Modificación al mecanismo de reacción del proceso de peróxido de hidrógeno.	40
4.6. Definición, Resultados y Discusión del Diseño de Experimentos.	42
4.7. Evaluación de la calidad de las lámparas obtenidas con la nueva tecnología de remoción de molibdeno.	52
4.8. Análisis económico comparativo entre las tres tecnologías de remoción de molibdeno.	53
Capítulo 5. Conclusiones	57
5.1. Líneas para investigaciones futuras.	60
BIBLIOGRAFÍA	62
APÉNDICES A-D	64
VITAE DEL AUTOR	83

INDICE DE TABLAS

Tabla		Página
2.1	Factores y niveles para el diseño de experimentos para evaluación del desempeño del proceso de peróxido de hidrógeno propuesto por Martínez.	16
2.2	Condiciones de operación para el proceso de peróxido de hidrógeno.	18
2.3	Requerimientos de materiales y energía para el proceso de remoción de molibdeno con peróxido de hidrógeno.	19
2.4	Subproductos del proceso de remoción de molibdeno con peróxido de hidrógeno.	19
2.5	Ventajas y desventajas del proceso tradicional de mezcla sulfonítrica respecto al proceso de peróxido de hidrógeno.	20
3.1	Lista de materiales y reactivos para efectuar la experimentación preliminar.	25
4.1	Experimentos preliminares realizados para el estudio y validación de los mecanismos de reacción.	37
4.2	Factores y niveles para el diseño de experimentos para la evaluación del desempeño de la nueva tecnología.	43
4.3	Secuencia de experimentación para el nuevo proceso de disolución.	44
4.4	Cantidad de reactivo que debe emplearse para preparar cada solución.	45
4.5	Condiciones de operación y variables de respuesta para la nueva tecnología.	49
4.6	Resultados de las pruebas de fotometría y vida realizadas a las lámparas elaboradas con la nueva tecnología de remoción de molibdeno.	53
4.7	Análisis económico comparativo entre las tres tecnologías. El cálculo de requerimientos de materiales se hace según la estequiometría de las reacciones globales y los mecanismos de reacción correspondientes.	54

INDICE DE FIGURAS

Figura		Página
2.1	El doble embobinado del tungsteno permite una mayor relación entre el área y la longitud del filamento.	9
2.2	Diagrama de flujo para el proceso de elaboración del filamento de tungsteno para lámparas de 100 W.	10
2.3	Diagrama de flujo para el proceso tradicional de remoción de molibdeno.	12
4.1	Resultados del diseño de experimentos 2 ³ . Las variables de respuesta: resistencia eléctrica, R_0 y tiempo de reacción, t .	48
4.2	Resultados del diseño de experimentos extendido para la optimización de las variables de respuesta.	48
4.3	Efectos más importantes que afectan la resistencia eléctrica del filamento, donde A: temperatura, B: concentración de cloruro férrico, C: concentración de ácido sulfúrico. $\alpha = 0.1$	51
4.4	Efectos más importantes que afectan el tiempo de reacción, donde A: temperatura, B: concentración de cloruro férrico, C: concentración de ácido sulfúrico. $\alpha = 0.1$	51

RESUMEN

El procedimiento tradicional para la elaboración de las lámparas incandescentes involucra una reacción química en la cual el molibdeno que sirve como soporte para el embobinado del tungsteno, es removido por medio de una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico. El propósito de esta reacción es disolver rápida y selectivamente el molibdeno metálico sin atacar significativamente al tungsteno. Dos de las principales desventajas de esta tecnología son la generación de óxidos de nitrógeno y una gran cantidad de residuos acuosos ácidos que son producidos. A pesar de que estos ácidos pueden ser recuperados, el proceso correspondiente es sumamente costoso.

Con el objetivo de eliminar estas desventajas fue propuesto un proceso diferente, que sustituía el ácido nítrico por el peróxido de hidrógeno, en presencia de ciertos catalizadores. Desafortunadamente, este proceso presenta algunas inconveniencias técnicas y económicas, como los altos costos de inversión debido a los materiales requeridos para construir los equipos, y los altos costos de operación, debido a alta tasa de descomposición del peróxido de hidrógeno, lo cual fuerza también a una estricta refrigeración.

La información obtenida de los mecanismos de reacción propuestos en esta Tesis, permiten comprender las interacciones entre el peróxido de hidrógeno, el catalizador y el ácido sulfúrico. Se concluye que el catalizador es el agente oxidante que es regenerado por el peróxido de hidrógeno. De acuerdo a este mecanismo se puede emplear otro regenerador del catalizador que no presente las desventajas del peróxido, por ejemplo aire. Se estudia también el mecanismo para el nuevo proceso, el cual involucra una solución acuosa de cloruro férrico, ácido sulfúrico y aire. El desarrollo de un diseño de experimentos permite estudiar varios niveles de los diferentes factores que afectan la reacción, con el propósito de lograr la disolución completa del molibdeno, manteniendo las propiedades deseadas del filamento de tungsteno.

Los experimentos aquí mostrados demuestran la factibilidad técnica de este proceso y la excelente calidad de los filamentos producidos, de acuerdo a los resultados de las pruebas fotométricas y de vida hechas a las lámparas elaboradas con dichos filamentos. La fabricación de las lámparas y la evaluación de los parámetros estuvo a cargo de la empresa GE Lighting Monterrey.

El análisis económico preliminar comparativo entre las tres tecnologías refleja un ahorro en costos de insumos de la nueva tecnología superior al 50%, respecto a la tecnología de mezcla sulfonítrica. Las pruebas hechas en laboratorio comprueban la eliminación de gases tóxicos y la minimización del volumen y toxicidad de los residuos acuosos generados.

La presente investigación describe el desarrollo de una tecnología que concilia los aspectos económicos y ambientales para obtener un producto de calidad, a bajo costo y con mínimo impacto al ambiente.

Introducción

1. 1. Los procesos productivos y el desarrollo sostenible

Los actuales procesos productivos requieren de un diseño óptimo que considere aspectos económicos, sociales y ambientales, que permitan la obtención de un producto de calidad, a bajo costo, sin un efecto negativo sobre el ambiente. La creación de normas ambientales, estándares de emisión y monitoreo constante son algunos mecanismos que el gobierno ha creado para controlar el efecto de las fuentes contaminantes.

Desafortunadamente, aún en la actualidad, se considera que el cumplimiento de esta normatividad ambiental y la incorporación de elementos que hacen a un proceso o producto más benigno con el ambiente ocasiona un costo, a veces, muy elevado. Bajo esta perspectiva un proceso tradicional que no consideraba el criterio ambiental se supone mucho más rentable económicamente. El antagonismo entre el aspecto ambiental y económico resulta evidente.

Una alternativa para abatir la cantidad de contaminación emitida y con ello el impacto que representa, de forma rentable, es la innovación tecnológica. Cuando se desarrollan nuevas tecnologías que ofrecen formas efectivas e innovadoras de producción los residuos no sólo se reducen los costos totales sino también la cantidad de contaminación emitida. Entonces se habla de un proceso ecoeficiente.

El concepto de ecoeficiencia no sólo se aplica en la conceptualización y diseño de un proceso productivo, sino en el rediseño de los procesos actuales, modificando las tecnologías y proponiendo nuevas alternativas. De esta forma, los procesos diseñados bajo el esquema tradicional (no ecoeficiente) representan áreas de oportunidad importantes para ser evaluadas y rediseñadas.

1. 2. La industria de elaboración de lámparas incandescentes

La generación de energía lumínica por medio del fenómeno de incandescencia se remonta a principios del siglo XIX. Con los primeros filamentos de fibras de carbono y fibras naturales se daba inicio a una investigación exhaustiva para encontrar un material adecuado para elaborar dichos filamentos. Las características que se buscaban eran un punto de fusión elevado, baja presión de vapor y, evidentemente, que el costo del material permitiera la rentabilidad para la producción masiva de estos accesorios.

Con el descubrimiento de los filamentos de tungsteno en 1910, William Coolidge y la empresa General Electric, lograron la producción a gran escala de lámparas incandescentes, lo cual permitió que estos artículos se distribuyeran rápidamente en los diferentes sectores de la sociedad [IN-VSEE, 2001]. El consumo de lámparas incandescentes en todo el mundo es tan elevado, que el impacto que esta industria tiene en el aspecto productivo y ambiental es un tema que debe ser ampliamente analizado, tratando de buscar posibles áreas que puedan ser mejoradas.

La tecnología para la elaboración del filamento no ha cambiado significativamente desde su origen, a principios del siglo XIX. Con esto resulta evidente que los criterios de ecoeficiencia y desarrollo sostenible, anteriormente discutidos, no han sido considerados para la conceptualización y desarrollo de este proceso.

Un análisis minucioso del proceso actual de elaboración de lámparas incandescentes [Martínez, 1997] permitió concluir que en uno de los pasos del proceso de fabricación del filamento, se presenta el mayor impacto ambiental, por el volumen y peligrosidad de los materiales involucrados. Dicho proceso consiste en la remoción del mandril de molibdeno que actúa como soporte para el embobinado del tungsteno. El proceso completo se discute en la siguiente sección, pero conviene resaltar que la producción de residuos acuosos tóxicos generados es de hasta 140 kg/kg de producto, mientras que la generación de óxidos de nitrógeno es de 1 kg/kg de producto, lo cual representa un problema serio de contaminación.

La propuesta de abatir el impacto ambiental del proceso de elaboración de los filamentos de tungsteno no es reciente. En 1983 se dio a conocer una nueva tecnología que minimizaba la toxicidad de los residuos obtenidos en el proceso de disolución del mandril de molibdeno [Vadasdi, 1983]. Dicha tecnología fue implantada en 1992 en la empresa Luma Metall en Kalmar, Suecia. Sin embargo, debido a los altos costos de instalar y operar esta nueva tecnología no tuvo gran aceptación en la industria, y el antagonismo entre economía y medio ambiente se hizo presente una vez más.

La normatividad ambiental cada vez más estricta y la crisis económica que afecta a todo el mundo, han obligado la búsqueda de alternativas a los procesos tradicionales, con el objetivo primordial de disminuir los costos de producción. El proceso de elaboración de lámparas incandescentes es un ejemplo claro de ello.

1. 3. Objetivos

1. 3.1. Objetivo general

Diseñar un proceso ecoeficiente para la remoción del mandril de molibdeno en la elaboración de filamentos de tungsteno que sea amigable con el ambiente, económicamente rentable, técnicamente operable y que permita obtener un producto de calidad.

1. 3. 2. Objetivos específicos.

Analizar los procesos existentes de disolución del soporte de molibdeno y proponer los mecanismos de reacción de los compuestos químicos involucrados.

Proponer un esquema de disolución que permita una operación óptima desde un punto de vista económico, ambiental, operativo y de calidad en el producto.

1. 4. Presentación del proyecto de investigación

A continuación se presenta la estructura con la que serán presentados los procedimientos y resultados obtenidos a lo largo de esta investigación.

En el Capítulo 2 se hará una revisión de la historia y algunos principios básicos del fenómeno de incandescencia, así como una descripción detallada del proceso de elaboración del filamento de tungsteno. Se presentarán también las dos tecnologías existentes para la remoción del mandril de molibdeno. En el Capítulo 3 se presentará la metodología seguida en la presente investigación. En el Capítulo 4 se desarrollarán los mecanismos de reacción para cada proceso, se explicarán conceptualmente y se validarán experimentalmente, para sentar las bases de las posibles modificaciones tecnológicas. Con el diseño conceptual de la nueva tecnología se desarrollará el diseño de experimentos que permita obtener las condiciones de operación adecuadas. Se muestran también los

resultados del diseño de experimentos y de las pruebas de calidad hechas a los filamentos obtenidos. Se incluye además un análisis económico comparativo entre las tres tecnologías. Finalmente en el Capítulo 5 se revisa el cumplimiento de los objetivos planteados, las ventajas económicas, ambientales y operativas que ofrece la nueva tecnología y se proponen futuras líneas de investigación.

Antecedentes

2. 1. Historia y principios básicos del fenómeno de incandescencia

El proceso de elaboración de lámparas incandescentes se remonta a principios de 1800. Hasta ese tiempo las fuentes luminosas disponibles consistían de velas, lámparas de aceite y de gas. En 1809 el químico inglés Humphrey Davy inventó una nueva fuente de luz incandescente; por medio de una batería de alta potencia pudo inducir una corriente eléctrica entre dos tiras de carbón de leña. En 1820, Warren de la Rue elaboró su lámpara incandescente utilizando un filamento de platino, que a pesar de tener un buen desempeño tenía un costo que desalentaba su uso comercial. Personas como William Robert Grove, Frederik de Moleyns, W. E. Staite, John Daper, Edward G. Shepard, Heinrich Gobel, C. de Chagny, John T. Way, Alexander de Lodyguine, Joseph Wilson Swan y Thomas A. Edison dedicaron sus esfuerzos para desarrollar la primera lámpara incandescente práctica, económica y de larga duración. Edison y Swan, en 1879, desarrollaron, de manera independiente, la primera lámpara incandescente que poseía una vida de 13.5 horas. Sus diseños fueron a partir de fibras de carbón obtenidas del algodón. En 1880 Edison

desarrollo filamentos derivados del bambú con una vida de hasta 1200 horas [IN-VSEE, 2001]

La adecuada eficiencia de una lámpara incandescente requiere de un filamento que soporte una alta temperatura sin que sufra degradación o pérdida de potencia. La primera selección de Edison se basaba en la temperatura de fusión del filamento. La opción más obvia resultaba ser el carbono, que requiere de 3,599°C para fundirse. El problema que surgía con el carbono era la rápida sublimación que presentaba a los 2,675°C, lo que provocaba una vida útil demasiado corta para el filamento. En 1898, Karl Auer usó el osmio, el cual funde a 2,700°C. En 1903, Siemens y Halske trabajaron con el tantalio, que tiene una temperatura de fusión de 2,996°C. Posteriormente, entre 1906 y 1910, la Compañía General Electric y William Coolidge desarrollaron el filamento de tungsteno el cual se ha seguido usando de manera comercial hasta nuestros días [IN-VSEE, 2001].

El tungsteno posee propiedades favorables para la elaboración de los filamentos, tales como su elevada temperatura de fusión y su baja presión de vapor. En el Apéndice A (Tabla A.1) se muestran algunas propiedades importantes del tungsteno.

Las lámparas incandescentes modernas no son eficientes en la generación de energía lumínica, ya que sólo del 4 al 6% de la potencia eléctrica suministrada es convertida en luz visible. El resto de la energía eléctrica se transforma en calor. A pesar de estas ineficiencias, las lámparas incandescentes son ampliamente utilizadas en la actualidad, debido a las ventajas que ofrece: amplia disponibilidad a bajo costo, facilidad de incorporación en sistemas eléctricos, adaptable a sistemas pequeños, operación a voltajes bajos, y una amplia variedad de formas y tamaños disponibles. [IN-VSEE, 2001].

Una vez que se determinó que el tungsteno resultaba ser el material más adecuado para la elaboración de los filamentos para lámparas incandescentes, el siguiente paso consistía en encontrar la geometría así como el diseño del proceso de fabricación a escala comercial. Para establecer una geometría adecuada, conviene repasar algunos conceptos importantes del fenómeno de incandescencia. En el Apéndice B se discuten ampliamente estos

conceptos. El proceso de elaboración del filamento se describe en la siguiente sección. Se toma como referencia el filamento de lámparas de 100 W.

2. 2. Proceso de elaboración del filamento de tungsteno de 100 Watts

La materia prima para la elaboración del filamento de 100 Watts – 125 V es un alambre de tungsteno de $63.754 \mu\text{m}$ y un peso de $11.90 \text{ mg}/200 \text{ mm}$ de longitud. [Martínez, 1997].

Para obtener la temperatura y el área necesaria para alcanzar los 100 W de potencia, se requieren alrededor de 60 cm de este tipo de alambre. (Apéndice B). Sin embargo debido a la imposibilidad de colocar esta longitud de manera práctica en el interior de un bulbo de vidrio se ha optado por embobinarlo. Incluso, con un doble embobinado, se puede obtener un filamento de tan solo 2.2 cm de longitud. En la Figura 2.1 se muestra una sección del filamento de doble embobinado que es comúnmente empleado.

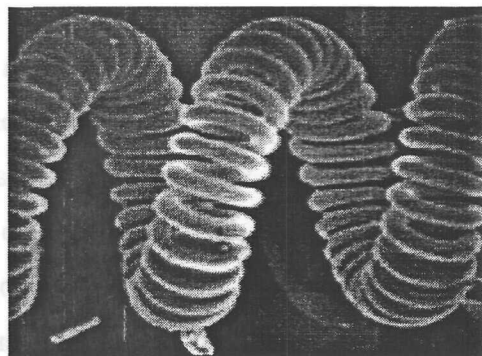


Figura 2.1. El doble embobinado del tungsteno permite una mayor relación entre el área y la longitud del filamento.

En la Figura 2.2 se resumen los pasos en el proceso de elaboración del filamento. Primeramente, el alambre de tungsteno se embobina sobre un alambre de molibdeno de $152.4 \mu\text{m}$ de diámetro y un peso de $37.01 \text{ mg}/200 \text{ mm}$ de longitud. Para endurecer el alambre y liberarlo de los esfuerzos causados por la torsión, se templea en hornos con atmósfera de hidrógeno a una temperatura de $1,600^\circ\text{C}$. La selección del molibdeno como soporte del tungsteno en este proceso se debe a su alta temperatura de fusión. Algunas propiedades físicas del molibdeno se muestran en la Tabla A.1.

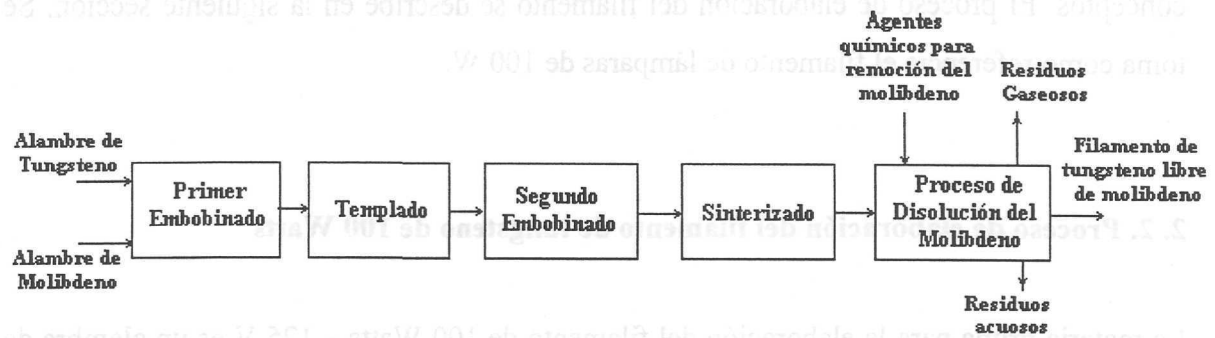


Figura 2.2. Diagrama de flujo para el proceso de elaboración del filamento de tungsteno para lámparas de 100 W.

En el segundo embobinado se da la forma definitiva que tendrá el filamento (Figura 2.1) y se corta a la longitud de 24 mm. Posteriormente los filamentos son colocados en charolas y por medio de vibración se alinean para ser dirigidos al proceso de sinterizado. La sinterización se da por un espacio de 10 minutos en un horno operado a 1,500°C con atmósfera de hidrógeno seco. Esta operación tiene la misma finalidad que el templado. Con el proceso de sinterizado, el filamento sufre una contracción, de tal forma que la longitud final es de 22 mm.

El filamento ya sinterizado se envía al proceso de disolución para remover el mandril de molibdeno. Este proceso se describe ampliamente en la siguiente sección. Una vez retirado el molibdeno, el filamento de tungsteno está ya en condiciones de ser conducido al proceso de montaje y elaboración de la lámpara.

La lámpara de 100 W debe cumplir, como especificaciones de calidad, una potencia de 100 W (104.5 W máximo), 1560 lúmenes (1451 mínimo) y 1,000 horas de vida (750 mínimo). Otro parámetro importante es la eficiencia de luminosidad, que es la razón entre los lúmenes y la potencia obtenida de la lámpara. Nominalmente este valor es de 15.6 lm/W. Antes de evaluar dichas especificaciones, las lámparas deben tener al menos una hora de haberse encendido, periodo de estabilización en el cual la potencia decrece ligeramente y los lúmenes se incrementan.

2. 3. Proceso de disolución tradicional del mandril de molibdeno

En la sección anterior se describió cómo, durante la elaboración del filamento de tungsteno, se requiere de un soporte de molibdeno para el primer embobinado y que una vez que se efectúa el proceso de sinterizado, dicho soporte debe ser removido. Si el molibdeno no se removiera, la resistencia eléctrica sería tan baja que la potencia alcanzada fundiría ambos metales casi de forma instantánea (Sección B.1).

De acuerdo a investigaciones anteriores [Martínez, 1997], el proceso de remoción del molibdeno es el que causa el mayor impacto ambiental de todo el proceso de elaboración de la lámpara incandescente. La principal desventaja de este método es que durante el proceso de disolución se forma una considerable cantidad de óxidos de nitrógeno. Dichos gases son altamente tóxicos, corrosivos y constituyen un peligro para los trabajadores y el medio ambiente en general. Aun y cuando los óxidos de nitrógeno se recuperan con agua en una columna de absorción, el peligro que representa la generación de estos gases permanece latente. Se estima que la generación de óxidos de nitrógeno es de aproximadamente 17.54 kg por cada millón de filamentos. Para una producción típica de 1.8 millones de filamentos diarios esto corresponde a aproximadamente 948 kg de NO₂ generados mensualmente [Vadasdi, 2001]. Otro residuo generado es una corriente acuosa con los ácidos gastados y el molibdeno removido. Dicha corriente residual es de alrededor de 7,540 toneladas mensuales.

En la Figura 2.3 se presenta un diagrama de flujo simplificado para el proceso de remoción del molibdeno. Este proceso utiliza una mezcla de ácido nítrico, ácido sulfúrico y agua, con composiciones máxicas de 32, 36 y 32%, respectivamente. Dicha solución disuelve el molibdeno sin atacar significativamente el tungsteno. [Van Liempt, 1926].

El tiempo de reacción para procesar un lote de 16,000 filamentos para lámparas de 100 W es alrededor de 10 minutos [Martínez, 1997].

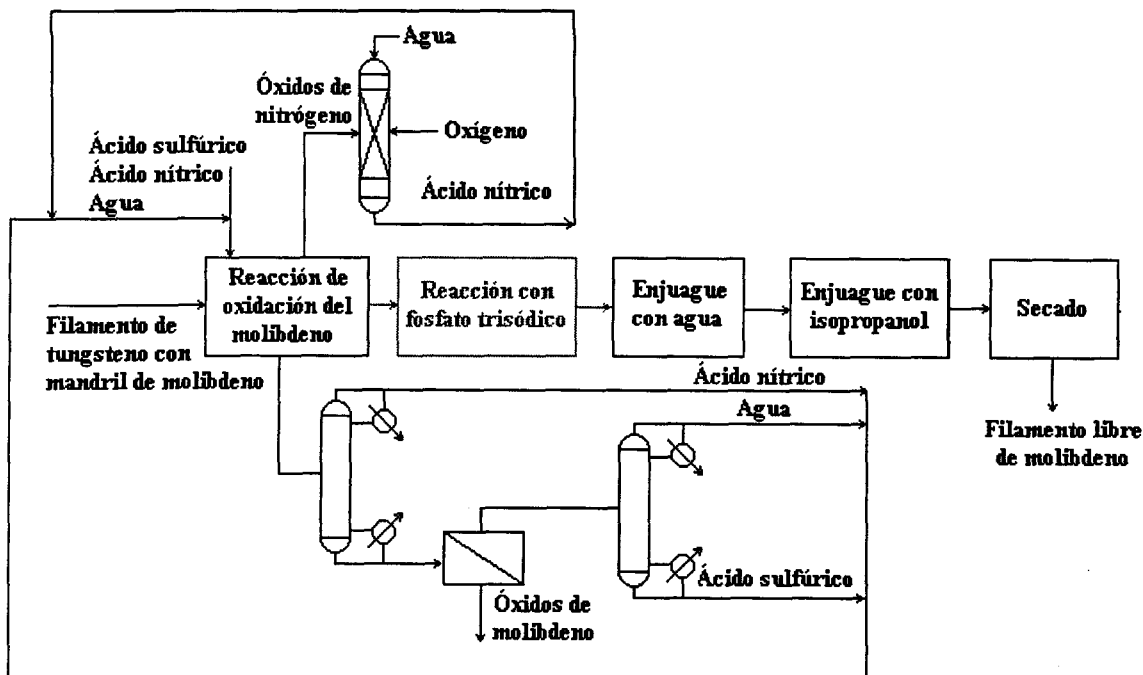
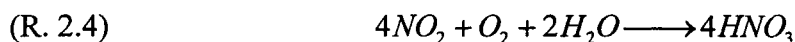
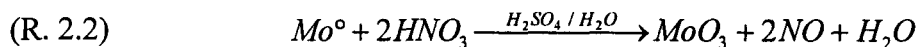
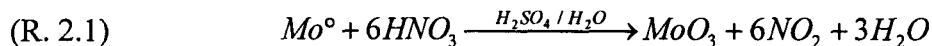


Figura 2.3. Diagrama de flujo para el proceso tradicional de remoción del molibdeno.

La reacción que se efectúa entre el molibdeno y la mezcla acuosa de ácidos se presenta en la Ecuación (R. 2.1).



En la primera ecuación, el molibdeno metálico reacciona con el ácido nítrico para producir el óxido de molibdeno y generar dióxido de nitrógeno. En menor proporción, de acuerdo a la Ecuación (R. 2.2), también toma lugar la generación de monóxido de nitrógeno. Este último reacciona rápidamente con el oxígeno atmosférico para producir el dióxido de nitrógeno el cual en presencia de oxígeno, se absorbe en agua produciendo ácido nítrico [Martínez, 1997]. Esta última reacción es precisamente la que se efectúa en la columna de absorción, sin embargo también puede suceder en la atmósfera, si los óxidos de nitrógeno son descargados al aire. El ácido nítrico generado a partir del NO_x atmosférico es un constituyente importante de la lluvia ácida. Aunque la información que se resume en las

reacciones anteriores es muy valiosa, no queda claro cual es el efecto o necesidad de utilizar el ácido sulfúrico en la remoción del molibdeno.

Algunas veces los filamentos, una vez procesados con la mezcla sulfonítrica, sufren de obscurecimiento, opacamiento, coloración azul o manchas. Cuando esto sucede se sumergen en una solución de fosfato trisódico a 90°C.

Una vez que el molibdeno fue removido, los filamentos se enjuagan con agua deionizada para eliminar el ácido impregnado, o algunas sales (nitratos y sulfatos de molibdeno, de tungsteno o el fosfato trisódico) u óxidos de molibdeno o tungsteno que pudieran quedar adheridas superficialmente. Posteriormente se sumergen en isopropanol, el cual tiene una presión de vapor muy elevada, que lo hace sumamente volátil y permite que los filamentos, después de hacerse pasar por una corriente de aire caliente, queden perfectamente secos.

Con la finalidad de abatir el impacto ambiental tanto por los óxidos de nitrógeno, como por la corriente residual acuosa, se ha optado por un sistema de destilación, el cual ha sido instalado en la mayoría de las empresas en el mundo. Gracias a este sistema de destilación es posible recuperar el ácido nítrico a una concentración del 60%, el ácido sulfúrico y el agua, los cuales son reutilizados. El molibdeno se separa como un óxido de color blanco amarillento (MoO_3) en un sistema de filtración y es almacenado como residuo sólido [Martínez, 1997]. Con esta propuesta de recuperación de residuos se abate el impacto ambiental de una manera importante. Sin embargo, el sistema de separación propuesto no representa necesariamente la estrategia más viable económicamente para eliminar el impacto ambiental provocado por los residuos, tal como se discutió en la Sección 1.1. El costo de recuperar y reutilizar los materiales bajo este esquema podría llegar a ser incluso más costoso que adquirir la materia prima virgen [Vadasdi, 1994].

2. 4. Proceso alterno para la remoción del mandril de molibdeno. Abatimiento del impacto ambiental del proceso de disolución.

Conscientes de la importancia de reducir el impacto ambiental del proceso de remoción del molibdeno, Vadasdi et al. [Vadasdi, 1983] propusieron una tecnología que sustituía el empleo del ácido nítrico por el peróxido de hidrógeno. De esta forma se eliminaba la generación de óxidos de nitrógeno y en general de cualquier gas nocivo durante el proceso de disolución.

Las soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno, a concentraciones moderadas, son capaces de disolver lentamente tanto al molibdeno como al tungsteno. No había sido observada una diferencia en la velocidad de disolución que pudiera ofrecer la posibilidad de una remoción selectiva del molibdeno. El proceso propuesto incluye, sin embargo, la adición de un catalizador que no tiene influencia en la velocidad de disolución del tungsteno en peróxido de hidrógeno, pero incrementa en varios órdenes de magnitud la velocidad de oxidación del molibdeno. Esta diferencia permite la disolución del mandril de molibdeno en un tiempo factible causando sólo un 1 a 2 % de pérdida de peso del filamento de tungsteno. [Vadasdi, 1983].

La selección de sales férricas como catalizadores de esta reacción se hizo tomando como base un universo de sales inorgánicas de metales como el fierro, cobre, talio, plata, plomo, cromo, níquel, bismuto, telurio, cerio, titanio, vanadio, manganeso, cadmio y la mezcla de varios de ellos. La sal más eficiente química y económicamente fue la del fierro.

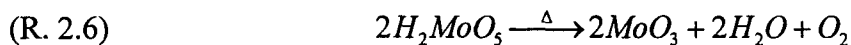
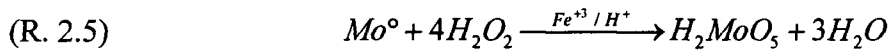
Algunas veces es útil ajustar la concentración del peróxido a una superficie de molibdeno dada, es decir, de acuerdo al grosor del alambre y para controlar la velocidad de disolución se puede agregar gota a gota este reactivo al interior del reactor.

Los mismos autores encontraron además que para una óptima velocidad de reacción conviene mantener el pH de la solución en un valor de entre -0.5 y 2.0, por medio de la adición de ácidos orgánicos o inorgánicos, como el ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido

clorhídrico, ácido perclórico, ácido acético, ácido tartárico o sus diferentes mezclas. Se determinó que la mejor opción era el ácido sulfúrico, por su bajo costo.

Como es evidente, la velocidad de disolución de ambos metales varía en gran medida en función de la temperatura. Para este caso, se determinó que el rango de temperatura de entre 25 y 35°C representa un óptimo para lograr la minimización del ataque al tungsteno. Por esta razón se sugiere un control de la temperatura por medio de un sistema de enfriamiento.

La reacción global que, según se reporta, toma lugar para la oxidación del molibdeno, se muestra en la Ecuación (R. 2.5). El molibdeno metálico reacciona con el peróxido de hidrógeno, en medio ácido y presencia de catalizador, para dar una especie permolibdica y agua. Posteriormente en la Ecuación (R. 2.6), al calentar la especie permolibdica, se logra la precipitación y separación del molibdeno en forma de óxido molibdico.



Una reacción secundaria no deseada que se presenta es la descomposición espontánea por disproporción del peróxido de hidrógeno, de acuerdo a la Ecuación (R 2.7).



Como un agente estabilizador del peróxido de hidrógeno se ha propuesto la adición de ácido fosfórico. [Vadasdi, 1983]

Aunque las Ecuaciones (R. 2.5) a (R. 2.7) proveen de información valiosa para el estudio de esta tecnología, hasta ahora no se ha propuesto una explicación por medio de un mecanismo de reacción para el efecto que tiene el ion férrico y el medio ácido en el proceso de disolución.

El proceso basado en peróxido de hidrógeno ha sido ampliamente estudiado para evaluar la factibilidad técnica y económica de ser instalado a escala comercial en nuestro país. Incluso a escala experimental se ha hecho un análisis minucioso para determinar condiciones adecuadas de operación y efectos de las diferentes variables del proceso.

614259

En estudios anteriores [Martínez, 1997] se pudo precisar que los factores más importantes que afectan la disolución del molibdeno son: las concentraciones de peróxido de hidrógeno, catalizador y ácido sulfúrico, la temperatura y el tiempo de reacción. En la Tabla 2.1 se muestran los niveles que se seleccionaron para cada uno de estos factores, de acuerdo al diseño de experimentos propuesto.

Las variables de respuesta que Martínez seleccionó para este diseño fueron los gramos de molibdeno y tungsteno disueltos. Estas mediciones fueron obtenidas de un análisis por medio de espectrofotometría de emisión atómica inducida por plasma (ICP-AES), las cuales reportaron algunos problemas de interferencia.

Tabla 2.1. Factores y niveles para el diseño de experimentos para evaluación del desempeño del proceso de peróxido de hidrógeno propuesto por Martínez.

Factores	Niveles	
	Inferior	Superior
Exceso de peróxido de hidrógeno	40%	70%
Concentración de catalizador	0.10%	1%
Concentración de ácido sulfúrico	2%	4%
Temperatura	30°C	45°C
Tiempo de reacción	10 min	20 min

Considerando que algunas interacciones de orden superior entre los factores seleccionados eran despreciables y apoyada con una técnica para diseños 2^k con una sola réplica, Martínez propuso un diseño de 16 experimentos.

Con los resultados que obtuvo del diseño y análisis de estos experimentos concluían que los efectos más significativos para la remoción del molibdeno eran: la concentración del catalizador, el exceso del peróxido de hidrógeno, la temperatura, el tiempo de reacción y la interacción entre el catalizador y el tiempo de reacción. Para maximizar la cantidad de molibdeno disuelta conviene fijar en un valor alto la concentración de catalizador, el exceso de peróxido de hidrógeno, el tiempo de reacción y la temperatura. Cabe resaltar que según este análisis la concentración de ácido sulfúrico no tiene un efecto significativo sobre la disolución del molibdeno, al menos en los niveles que se seleccionaron.

Por su parte, los factores que intervinieron en la cantidad de tungsteno disuelta fueron: la concentración del catalizador, la temperatura, y las interacciones entre la temperatura y el peróxido de hidrógeno, el ácido y el catalizador, y la temperatura y el catalizador. Entre mayor era la concentración de catalizador menor era la cantidad de tungsteno disuelta. A concentraciones de peróxido bajas la cantidad de tungsteno disuelta se incrementaba drásticamente con la temperatura, mientras que a concentraciones de peróxido altas no había un efecto significativo de la temperatura. Si se fija un nivel alto de catalizador el efecto de la acidez no es apreciable, aunque, a diferencia de cuando se tiene un nivel bajo de catalizador, en este caso una mayor acidez favorece una menor remoción de tungsteno.

Conviene recordar que el objetivo que se busca es maximizar la cantidad disuelta de molibdeno y minimizar la de tungsteno. Con base a lo anterior, se concluye que conviene fijar en los niveles altos la temperatura y las concentraciones del catalizador, del ácido y del peróxido de hidrógeno [Martínez, 1997].

A pesar de que el análisis de experimentos concluía que la temperatura alta era mejor, Martínez fijó este factor en el nivel bajo para el resto de los experimentos, debido a que la reacción es muy exotérmica y la alta temperatura ocasiona la descomposición del peróxido de hidrógeno por disproporción, mostrada en la Reacción (R. 2.7). Este efecto al parecer no se observó en los experimentos realizados.

En el resto de los experimentos Martínez fijó los valores de la temperatura, concentración de catalizador y de ácido, en 30°C, 1% y 4%, respectivamente. Por otro lado, el tiempo se varió entre los valores de 15, 25 y 30 minutos. El porcentaje de exceso del peróxido se varió entre los valores de 75, 100, 125, 150 y 200%. Los experimentos que cumplieron con las especificaciones de peso y aspecto físico del filamento fueron los que utilizaron 200% de exceso de peróxido y tiempo de 15 y 25 minutos. La diferencia de peso entre el experimento que tomó 15 minutos y el que tomó 25 minutos, fue de tan solo 0.3%. Se hicieron pruebas de fotometría (potencia y luminosidad) y de vida de las lámparas hechas

con estos últimos filamentos, obteniéndose una potencia media de 99.08 W, luminosidad de 1550 lúmenes y una vida de 1382 horas.

En la Tabla 2.2 se muestran las condiciones de operación para el proceso de remoción del molibdeno con la tecnología de peróxido de hidrógeno.

Tabla 2.2. Condiciones de operación para el proceso de peróxido de hidrógeno.

Variable	Valor
Concentración de catalizador	1%
Concentración de ácido sulfúrico	4%
Exceso de peróxido de hidrógeno	200%
Temperatura	30°C
Tiempo de reacción	15 min

Con el objetivo de escalar el proceso analizado por Martínez en el laboratorio, se realizaron varias pruebas con diferentes lotes de filamentos [Amazorrutia et al., 1997]. La principal problemática a la que se enfrentaron los autores fue a la dificultad de controlar la temperatura en el rango especificado, pues como ya se mencionó, la reacción de oxidación del molibdeno con peróxido de hidrógeno es muy exotérmica, y el enfriamiento que se requiere es muy estricto. Para volúmenes de producción de entre 8,000 y 16,000 filamentos fue necesario utilizar dos secciones en lugar de una, a manera de charolas con rejillas, semejantes a las usadas actualmente en el proceso de mezcla sulfonítrica. El factor crítico en el escalamiento fue la elevada tasa de remoción de calor que se requería, lo cual provocaba, al bajar la temperatura, una elevación considerable del tiempo de reacción, ya que de los 15 minutos que el proceso tomaba al nivel de laboratorio, a escala industrial requería más de hora y media. La calidad de los filamentos fue ligeramente inferior a la reportada por Martínez, ya que las pruebas de fotometría arrojaban valores muy cercanos al límite inferior del estándar. (Sección 2.2). Por otro lado, la cantidad de peróxido alimentada por masa de filamentos fue superior a la especificada por Martínez. Conviene señalar que durante el periodo de pruebas fueron visibles los daños a estructuras metálicas empleadas, como soportes y mesas, por efecto del peróxido de hidrógeno que

ocasionalmente caía sobre ellas, lo cual representa una inconveniencia importante de utilizar este reactivo.

Los requerimientos de materiales y energía a escala comercial que tiene este proceso para la remoción del mandril de molibdeno se enlistan en la Tabla 2.3. [Vadasdi, 2001]. En la Tabla 2.4 se muestran las cantidades de los subproductos generados.

Tabla 2.3. Requerimientos de materiales y energía para el proceso de remoción de molibdeno con peróxido de hidrógeno.

Requerimiento	Cantidad	Unidad
H ₂ O ₂ al 35%	12-15	m ³ /kg Mo
FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.1	kg/kg Mo
H ₂ SO ₄	0.2 - 0.3	kg/kg Mo
Energía eléctrica	6.0	kW-h/kg Mo
Aire comprimido	< 2	m ³ /kg Mo
Agua deionizada	10 - 20	L/kg Mo

Nota: 1 kg Mo equivale a 55,276 filamentos

Tabla 2.4. Subproductos del proceso de remoción de molibdeno con peróxido de hidrógeno.

Subproducto	Cantidad	Unidad	Concentración, g/L de solución
Oxígeno	~ 1	m ³ /kg Mo	-
Solución residual	14-16	L/kg Mo	-
Mo	0.7 - 1.0	kg/kg Mo	50-65
Fe	0.7 - 1.1	kg/kg Mo	5-7
H ₂ SO ₄	0.2 - 0.3	kg/kg Mo	14-22
H ₂ O ₂	0.14 - 0.5	kg/kg Mo	10-30

Las ventajas ambientales que ofrece esta tecnología son evidentes, y la calidad de los filamentos obtenidos es aceptable, sin embargo la principal problemática que presenta es el elevado costo de inversión en equipos que soporten la corrosión del peróxido de hidrógeno,

de reactivos y de enfriamiento que se requiere. Es precisamente debido al alto costo de inversión y operación que esta tecnología no ha podido desplazar a la tecnología basada en mezcla sulfonítrica, a pesar de que ésta última representa un gran impacto ambiental.

En la Tabla 2.5 se muestra en resumen las ventajas y desventajas que presenta cada una de las tecnologías que existen actualmente para el proceso de remoción del molibdeno.

Tabla 2.5. Ventajas y desventajas del proceso tradicional de mezcla sulfonítrica respecto al proceso de peróxido de hidrógeno.

Tecnología	Ventajas	Desventajas
Mezcla sulfonítrica	Reactivos convencionales y económicos	Generación alto volumen de NOx Generación alto volumen de residuos acuosos
	Materiales convencionales No se requieren sistema de refrigeración	Dificultad y alto costo de recuperación de residuos
Peróxido de hidrógeno	Reducción del volumen de residuos producido	Reactivos costosos
	Eliminación de la generación de NOx	Requerimientos de enfriamiento estricto
	Disminución de la toxicidad de los residuos	Alto costo de inversión y operación
	Factibilidad de separar y reutilizar los materiales	Peligrosidad para los trabajadores

En la Tabla 2.5 se aprecia que las desventajas de la tecnología de mezcla sulfonítrica están relacionadas al aspecto ambiental, mientras que las desventajas de la tecnología de peróxido de hidrógeno son más bien económicas. A continuación se describen más detalladamente estas desventajas:

- La necesidad de mantener la temperatura entre 25°C y 35°C para evitar la descomposición del peróxido de hidrógeno, obliga a utilizar un equipo de refrigeración de muy alta potencia, lo que incrementa drásticamente no sólo los costos de inversión sino también de operación. Esta temperatura baja incrementa también el tiempo de reacción, llegando a ser éste, incluso, hasta 9 veces mayor que el que se requería en el proceso de mezcla sulfonítrica.

- El uso de un agente tan corrosivo como el peróxido de hidrógeno amerita el empleo de materiales poco convencionales que elevan aún más los costos de inversión. Se ha propuesto utilizar reactores de titanio que si bien son muy resistentes a la corrosión, tienen un costo mucho más alto que los reactores de acero inoxidable que normalmente se emplean.
- La corrosividad del peróxido de hidrógeno causa un peligro latente para las personas que se encargan del manejo y almacenamiento.
- El peróxido de hidrógeno, en comparación de la mezcla sulfonítrica, es costoso.

Todas estas desventajas tienen su origen en el empleo del peróxido de hidrógeno, que es el reactivo fundamental de esta tecnología. Para conservar las ventajas ambientales que ofrece este proceso y a la vez abatir las desventajas, conviene hacer un análisis detallado que permita entender la función de cada uno de los reactivos involucrados. Una vez comprendidos los efectos de los reactivos podrán proponerse algunos reactivos alternos o modificaciones al proceso que presenten menos desventajas. El procedimiento para explicar los efectos teórica y experimentalmente y proponer las posibles modificaciones se muestra en el siguiente capítulo.

Metodología

En este capítulo se muestra la metodología seguida para alcanzar los objetivos de esta investigación. Primeramente se hace un análisis minucioso de las tecnologías presentadas en el capítulo anterior, que permite proponer posibles mecanismos de reacción. Posteriormente se hacen algunos experimentos preliminares para tener más información sobre las reacciones que suceden y validar o rechazar, y en su caso corregir, los mecanismos propuestos. Dichos mecanismos permitirán obtener información valiosa sobre el efecto de cada uno de los compuestos utilizados, con lo cual se podrán sustituir aquellos que representen un impacto al ambiente y/o un costo elevado, por algún otro que, siendo más económico y amigable con el ambiente, ofrezca el mismo efecto en el proceso de reacción. Se establece entonces una nueva tecnología para el proceso de remoción del soporte de molibdeno. La conceptualización teórica del nuevo proceso es posteriormente validada de forma experimental por medio de un análisis y diseño de experimentos, con el cual se evalúan los efectos de las variables más importantes del proceso y se establecen las condiciones de operación más adecuadas para la nueva tecnología. Finalmente se hace una evaluación económica de las tres tecnologías.

3.1. Análisis de las tecnologías disponibles para la remoción de molibdeno: establecimiento de los mecanismos de reacción.

En este primer paso de la metodología se hace una revisión exhaustiva de la información presentada en el Capítulo 2. Se busca proponer posibles mecanismos de reacción que expliquen la función que lleva a cabo cada uno de los reactivos utilizados en cada tecnología.

Para proponer los mecanismos se parte de las observaciones hechas en investigaciones previas, así como de las ecuaciones globales ya reportadas. El primer aspecto importante que debe considerarse es que si el molibdeno metálico se oxida, alguna otra especie debe reducirse a fin de cumplir el principio de electro neutralidad o balanceo de cargas. Se propone entonces un reactivo y un producto para cada ecuación que sea congruente con lo que se ha observado y con los principios termodinámicos. Al hablar de reacciones de óxido-reducción es importante el empleo de semi-reacciones y de métodos de balanceo de ecuaciones, como el de ion-electrón. Este último es de especial utilidad en casos en los que se sabe de antemano la acidez o basicidad del medio en el que se efectúa la reacción. Se puede predecir entonces la cantidad de ion hidronio (H_3O^+) necesario para efectuar la reacción. Cabe mencionar que por simplicidad el ion hidronio se ha sustituido en todas las reacciones presentadas en este escrito por un ion hidrogeno (H^+). Una vez establecida una reacción o semi-reacción se valida termodinámicamente para asegurar su espontaneidad ($\Delta G_{\text{reacción}} < 0$).

En el Capítulo 4 se muestran los mecanismos propuestos para las dos tecnologías hasta ahora conocidas. Conviene precisar que en este escrito se utiliza la palabra “mecanismo” para referirse a una serie de reacciones o semi-reacciones químicas que sirven para dar una posible explicación al proceso que se efectúa, con todas las especies involucradas. El término quizá no sea del todo exacto si lo que se desea es determinar y evaluar la formación de especies intermediarias inestables (radicales libres). Sin embargo, con esta serie de reacciones y semi-reacciones se obtiene información valiosa para comprender la función de

cada reactivo y con ello proponer posibles modificaciones, según se había establecido en los objetivos de esta Tesis.

3. 2. Experimentación preliminar para la validación de los mecanismos de reacción propuestos

La definición de los experimentos preliminares se hizo tomando en cuenta las reacciones propuestas en cada uno de los mecanismos, a fin de comprobar las hipótesis acerca de la función que tiene cada uno de los reactivos. En la Tabla 4.1 se muestra para cada experimento la reacción química que se desea validar.

En la Tabla 3.1 se muestran las listas de materiales y reactivos necesarios para llevar a cabo la experimentación preliminar. Posteriormente se presenta el procedimiento para preparar las soluciones utilizadas en los experimentos.

Tabla 3.1. Lista de materiales y reactivos para efectuar la experimentación preliminar.

Materiales	Reactivos
Balanza analítica OHAUS GA200	Ácido nítrico concentrado
Barra magnética para agitación 1 in rec/teflón	Ácido sulfúrico concentrado
Compresor de aire	Agua destilada
Cronómetro	Cloruro férrico hexahidratado
Hojas de papel	Molibdato de sodio
Manguera de látex 1 m	Peróxido de hidrógeno 30%
Microscopio Sixty American Optical Co. 10x	Sulfato ferroso heptahidratado
Multímetro Fluke 77	
Papel para medir pH 1-14 Macherey Nagel	
Parrilla de calentamiento con agitación magnética Marca Corning Modelo PC-420.	
Pinza para bureta de 3 dedos Felisa	
Pinzas de disección	
Soporte universal	
Termómetro de mercurio -20 a 110°C	
Varilla de vidrio 30 cm	
Vaso de precipitado 250 mL Pyrex	

Solución 1.4 % (0.05 N) de cloruro férrico: Se disuelven 1.4407 g de la sal hexahidratada (PM = 270.32 g/mol) en 100 mL de agua destilada.

Solución 16.8 % (0.7 N) de cloruro férrico: Se disuelven 20.1698 g de la sal hexahidratada en 100 mL de agua destilada.

Solución 1.5 % (0.05 N) de molibdato de sodio: Se disuelven 1.5002 g de la sal (PM = 241.98 g/mol) en 100 mL de agua destilada.

Solución 1.4 % (0.05 N) de sulfato ferroso: Se disuelven 1.3901 g de la sal heptahidratada (PM = 278.02 g/mol) en 100 mL de agua destilada.

Mezcla sulfonítrica: Se mezclan 33.3 g de agua destilada, 33.3 g de ácido sulfúrico y 33.3 g de ácido nítrico concentrado.

Solución 43.75 % de cloruro férrico: Se disuelven 77.7778 g de la sal heptahidratada en 100 mL de agua.

Mezcla A (1% FeCl₃, 4.1 % H₂SO₄, 4.8 % H₂O₂): Se disuelve 1 g de cloruro férrico hexahidratado en 90.1 g de agua, se agregan 4.1 g de ácido sulfúrico concentrado. Después se colocan los filamentos en la solución se añaden 4.8 g de peróxido de hidrógeno.

Mezcla B (7.9 % FeCl₃, 20 % H₂SO₄): Se disuelven 7.9 g de cloruro férrico hexahidratado en 72.1 g de agua, se agregan 20 g de ácido sulfúrico concentrado.

Mezcla C (0.9 % FeCl₃, 4 % H₂SO₄, 6 % H₂O₂): Se agregan 2 g de ácido sulfúrico a 44 g de agua. Después de colocar los filamentos en el interior de la solución ácida se agregan 3 g de peróxido de hidrógeno. Posteriormente se añade 1 g de la solución 43.75 % de cloruro férrico.

Mezcla D (1.8 % FeSO_4 , 8.9 % H_2O_2): Se agregan 5 g de peróxido de hidrógeno a 50 g de agua. Una vez homogenizada la mezcla se agrega 1 g de sulfato ferroso heptahidratado.

En los primeros 9 experimentos realizados se utilizaron 100 mL de la solución que se indica y se pesaron 20 filamentos de tungsteno de 100 W – 125 V (~1 g) lo que equivale a 0.33 g de molibdeno aproximadamente. La reacción se llevó a cabo en un vaso de precipitado de 250 mL y tanto la temperatura como el pH de la solución fueron registrados. Al término del tiempo que se había fijado para efectuar la reacción los filamentos se sacaron y se enjuagaron, primero con 100 mL de agua destilada y posteriormente con alcohol etílico, finalmente se dejaron secar en una hoja de papel bond tamaño carta. La remoción parcial, completa o nula del molibdeno se evaluó al microscopio.

En la Tabla 4.1 se resumen los experimentos preliminares realizados, los valores de las variables utilizadas y las observaciones más importantes que se registraron.

Una discusión amplia de los resultados obtenidos de esta experimentación preliminar se presenta en el Capítulo 4. Con estos experimentos se obtiene información muy valiosa para validar los mecanismos propuestos y conceptualizar un nuevo proceso de reacción.

3. 3. Síntesis de un nuevo proceso de reacción

Con la información obtenida de la experimentación preliminar se validan los mecanismos y se proponen las modificaciones que fueran necesarias, a fin de asegurar una adecuada congruencia entre los modelos que se plantean y la realidad que se observa.

Una vez que se ha confirmado el efecto oxidante del ion férrico en solución acuosa y la función regeneradora del peróxido de hidrógeno se opta por la eliminación de éste último. En su lugar se evaluará la posibilidad de incrementar la concentración de ion férrico a fin de asegurar una reacción completa sin necesidad de regenerar el ion férrico, o bien proponer un agente alternativo de regeneración, por ejemplo aire.

De la misma forma que para las otras dos tecnologías, para este nuevo proceso se propone un mecanismo de reacción. Dicho mecanismo tiene la finalidad de explicar el funcionamiento de cada reactivo y proponer una ecuación global para la reacción. Cabe señalar la diferencia en la concepción de las diferentes tecnologías. Mientras que para el caso del proceso de mezcla sulfonítrica y peróxido de hidrógeno los mecanismos se obtuvieron a partir de la ecuación global reportada, para el nuevo proceso la ecuación global se obtiene a partir del mecanismo de reacción.

De acuerdo al mecanismo de reacción propuesto para la nueva tecnología existen varios factores que afectan al proceso. La determinación de las condiciones óptimas de operación es un aspecto importante que amerita un estudio detallado. Una técnica eficiente para ello es el diseño de experimentos.

3. 4. Definición del diseño de experimentos para el nuevo proceso

Con el objetivo de estudiar los factores y las interacciones que influyen en la disolución del molibdeno, se propone un diseño factorial. Los diseños factoriales son muy eficientes para este tipo de experimentos, pues en ellos se investigan todas las posibles combinaciones de los distintos niveles. Con la experimentación preliminar se puede conocer en gran medida el proceso que se está estudiando a fin de establecer los factores de mayor relevancia que afectan a una variable de respuesta. Dichos experimentos permiten además el establecimiento de los niveles más adecuados para diseñar el experimento. Cuando no se conoce mucho sobre el proceso y se tienen además limitaciones económicas y de tiempo conviene realizar un experimento 2^k . Este experimento factorial consiste en un análisis de k factores con 2 niveles cada uno, con un total de $n2^k$ experimentos, donde n es el número de réplicas. Cuando se desean reducir aún más los experimentos a realizar se pueden omitir las réplicas (cuidando que los experimentos sean reproducibles) o bien se puede hacer uso de un experimento factorial fraccionado. Ambas estrategias sacrifican el análisis de algunas interacciones entre los factores y en algunas ocasiones pueden ofrecer resultados no muy

confiables, sobre todo cuando no se han hechos análisis previos completos acerca del proceso que se está estudiando.

Una vez definidos los factores más relevantes y los niveles más apropiados para cada uno se procede a realizar el diseño. Los experimentos, previamente aleatorizados se realizan siguiendo un procedimiento definido. La lista de materiales y el procedimiento para estos experimentos son los mismos que para los experimentos preliminares (Sección 3.2).

Una vez realizados los experimentos se procede a hacer un análisis estadístico de los resultados. Cuando existen sólo dos factores, se puede realizar una representación gráfica por medio de un cuadro. Cuando hay tres factores se utiliza un cubo. Los ejes coordenados representan los factores. En cada vértice de la figura geométrica se muestra el valor de las variables de respuesta. Con ello se puede establecer gráficamente no sólo el punto que presenta el mejor valor para la variable de respuesta sino una zona factible hacia la cual conviene extender el análisis experimental, a fin de mejorar aún más dicho valor. El valor óptimo será entonces aquel que, al probar todos los puntos de alrededor, demuestre ser el mejor. Una vez que se determina el valor óptimo se tendrá una serie de resultados experimentales que se pueden incorporar al análisis estadístico. Con dicho análisis se podrá definir, entre otras cosas, los factores y sus interacciones más importantes para determinada variable de respuesta. El resultado final será un conjunto de niveles de los diferentes factores que optimice la respuesta deseada.

3. 5. Pruebas de calidad a los filamentos obtenidos con el nuevo proceso

Con el fin de comprobar que las lámparas elaboradas con los filamentos de la nueva tecnología de remoción de molibdeno cumplen con los estándares de calidad se realizarán algunas pruebas. En primera instancia se realiza una inspección visual directa y en el microscopio para comprobar que el filamento no este manchado, que tengo el brillo metálico característico y evidentemente que el molibdeno haya sido completamente removido. La evaluación óptica se realizará en el laboratorio donde se lleven a cabo los

experimentos de disolución. Es factible, además, el establecimiento de una metodología para estimar la calidad del filamento sin requerir la elaboración de la lámpara y las pruebas fotométricas. Dicha metodología consiste en evaluar la resistencia eléctrica de los filamentos. Posteriormente, una vez que se hayan optimizado las condiciones del proceso, se elaborarán algunas lámparas a las cuales se le evaluará la potencia, luminosidad y vida. Dichas pruebas se realizarán una vez que el filamento haya sido montado en la lámpara, de acuerdo al procedimiento tradicional. Tanto el montaje como las pruebas de calidad estarán a cargo de la empresa GE Lighting.

3. 6. Análisis económico comparativo entre las tecnologías

Una vez que se han demostrado la factibilidad técnica y los beneficios ambientales de la nueva tecnología conviene hacer un análisis económico comparativo para comprobar sus ventajas económicas, respecto a las otras dos tecnologías.

Para realizar este análisis económico se hicieron varias consideraciones que conviene mencionar:

- El análisis se hace únicamente comparando los costos de operación (materia prima y energía.)
- No se consideran sistemas de recuperación de materiales ni de control de la contaminación.
- El análisis se hace basado en la estequiometría de la reacción. Este costo será entonces un costo teórico (mínimo). El costo real, según se ha visto, es aproximadamente 10 veces el costo teórico. Dicho análisis se hace estequiométrico por la imposibilidad que existe de realizar un análisis de costo de operación de la nueva tecnología bajo condiciones de producción industrial. El tener un mismo marco de referencia teórico para todas las tecnologías elimina la parcialidad respecto a alguna de ellas.

Análisis de Resultados

En este capítulo se detallan las reacciones químicas que intervienen en la disolución del soporte de molibdeno, de acuerdo a las tecnologías existentes hasta ahora. Con esta información se proponen algunas modificaciones que permiten el abatimiento del impacto ambiental y de los costos de inversión y operación, con un nuevo proceso de disolución. Se presentan además los resultados más importantes obtenidos hasta ahora y se hace un análisis detallado de estos. Se incluye la discusión del desarrollo conceptual del nuevo proceso, así como de la experimentación preeliminar que se llevó a cabo para su validación. Posteriormente se presentan y discuten los resultados obtenidos del diseño de experimentos y se establecen las condiciones más adecuadas de operación para el nuevo proceso. Finalmente, se muestra un análisis económico comparativo entre los tres procesos que ilustra la rentabilidad de la nueva tecnología. En el Capítulo 5 se presentarán las conclusiones más importantes de esta investigación, así como algunas recomendaciones para investigaciones futuras.

4. 1. Mecanismo de reacción del proceso a base de mezcla sulfonítrica

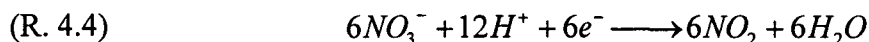
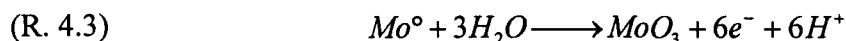
El proceso tradicional para la remoción del soporte de molibdeno se basa en una reacción de óxido reducción, en la que, por un lado, el molibdeno metálico se transforma a un óxido de molibdeno (VI) con la pérdida de 6 electrones de acuerdo a la semirreacción (R. 4.1).



Otro efecto conocido es la formación del dióxido de nitrógeno por reducción del ion nitrato presentada anteriormente en la Ecuación (R. 2.1). En dicha semirreacción el ion nitrato se reduce al ganar un electrón, de acuerdo a la Ecuación (R. 4.2).



Los respectivos balanceos de las semirreacciones de oxidación y reducción por el método de ion electrón conducen a las Ecuaciones (R. 4.3) y (R. 4.4), respectivamente.



La suma de ambas semirreacciones permite obtener la Ecuación Global (R. 2.1), que ha sido reportada con anterioridad.

Analizando la Reacción (R. 4.4) se puede notar que para efectuar la reducción del ion nitrato, la cantidad de iones H^{+} por cada ion NO_3^{-} debe ser dos veces mayor. Cada mol de HNO_3 ofrece sólo un mol de H^{+} , por lo cual es necesaria una fuente adicional de acidez. De esta forma se justifica la adición de ácido sulfúrico y se explica la efectividad de la mezcla sulfonítrica en el proceso de disolución del molibdeno. El medio acuoso favorece no sólo la disociación de los ácidos, sino que, de acuerdo a la Ecuación (R. 4.3) sin este reactivo la reacción no tendría lugar. Es interesante notar que el agua, en este proceso, actúa como catalizador, al igual que el ácido sulfúrico.

Con estas reacciones se puede apreciar también que el agente oxidante (ion nitrato) en la reacción de reducción es el causante del impacto ambiental que presenta esta tecnología.

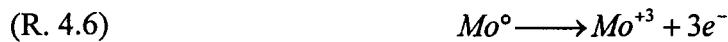
4. 2. Mecanismo de reacción del proceso a base de peróxido de hidrógeno

En esta tecnología alterna, el ion nitrato en medio ácido (agente oxidante) se sustituye por una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, cloruro férrico y ácido sulfúrico.

Vadasdi [Vadasdi, 1983] reporta que las velocidades con la que el peróxido de hidrógeno ataca al molibdeno y al tungsteno son muy semejantes. Con la adición del cloruro férrico se observa un incremento en varios órdenes de magnitud de la velocidad de ataque del molibdeno, mientras que la velocidad de disolución del tungsteno permanece casi constante. De lo anterior se puede suponer que el ion férrico contribuye al ataque del molibdeno. Si se conceptualiza al ion férrico como un agente oxidante, de acuerdo a la Ecuación (R. 4.5), debe sufrir una reducción a ion ferroso.



Si el molibdeno sufriera una oxidación a causa del ion férrico, no pudiera alcanzar el estado de óxido de molibdeno (VI) pues la energía libre de este proceso es positiva, a diferencia del proceso de oxidación con ion nitrato en medio ácido. Sin embargo es termodinámicamente posible una oxidación del molibdeno metálico a un estado trivalente, como se muestra en la Reacción (R. 4.6).



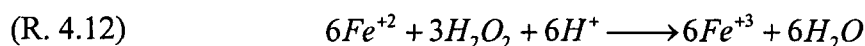
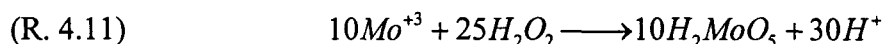
La presencia del peróxido de hidrógeno favorece la oxidación de los iones Mo^{+3} y Fe^{+2} , obteniendo MoO_3 y Fe^{+3} , respectivamente. El exceso de peróxido acompleja al MoO_3 formando la especie $MoO_3 \cdot H_2O_2$, que en adelante se escribirá H_2MoO_5 . Las reacciones entre el Mo^{+3} y Fe^{+2} con el H_2O_2 se muestran en las Ecuaciones (R. 4.7) y (R. 4.8).



La coexistencia del molibdeno metálico con la especie H_2MoO_5 no es posible debido a los potenciales de oxido-reducción que presentan, llevándose a cabo la reacción espontánea (R. 4.9).



El balanceo por el método ion electrón de las Reacciones (R. 4.5) a (R. 4.9) conducen al conjunto de Ecuaciones que describen el proceso de disolución del molibdeno esta tecnología. Al sumar las Ecuaciones (R. 4.10) a (R. 4.13) y simplificando los coeficientes, se obtiene la ecuación global (R. 2.5) propuesta anteriormente [Vadasdi, 1994].



El conjunto de ecuaciones desarrollado permite obtener información muy valiosa sobre el efecto de cada uno de los compuestos utilizados en el proceso de remoción. Por ejemplo, en la Ecuación (R. 4.10) es claro el efecto oxidante del ion férrico sobre el molibdeno metálico. En las Ecuaciones (R. 4.12) y (R. 4.13) es evidente la necesidad de conservar un medio ácido para permitir la regeneración del ion férrico, y la oxidación del molibdeno metálico con la especie H_2MoO_5 . Esta última reacción es una especie de autocatálisis pues conforme se incrementa la cantidad de molibdeno disuelto, la cantidad de H_2MoO_5 aumenta, incrementando a su vez la velocidad de disolución del molibdeno. Este efecto autocatalítico ya había sido percibido experimentalmente [Vadasdi, 1994].

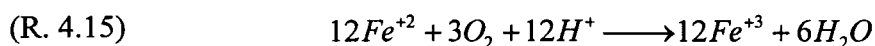
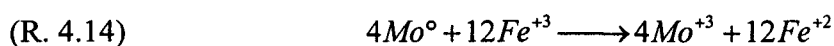
Como una conclusión importante del mecanismo propuesto, se puede establecer que la función primordial del peróxido de hidrógeno es la regeneración del ion férrico y que éste último es quien actúa como oxidante del molibdeno metálico.

4. 3. Desarrollo del nuevo proceso de reacción para la remoción del molibdeno

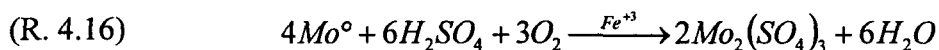
Como se discutió en el Capítulo 2, el empleo del peróxido de hidrógeno trae consigo una serie de desventajas, como el alto costo de este reactivo, la refrigeración excesiva que se requiere para evitar su descomposición por desproporción, el alto costo del titanio necesario para construir los reactores, y el peligro que representa el manejo de esta sustancia.

Debido a las desventajas que presenta el H_2O_2 es conveniente buscar otras opciones que no involucren el empleo de este compuesto. Una alternativa es incrementar la concentración de ion férrico, de esta forma, a pesar de la reducción parcial del Fe^{+3} , habrá ion férrico en exceso que permitirá asegurar la oxidación del molibdeno metálico. Otra alternativa es proponer un agente de regeneración alternativo. En lugar de peróxido de hidrógeno se puede utilizar el oxígeno del aire. En el procedimiento de análisis cuantitativo de fierro, Ayres [Ayres, 1970] alerta de la rápida oxidación del ion ferroso por acción del aire, a una temperatura de la solución elevada. Esto se puede utilizar en este caso para asegurar la regeneración del ion férrico. El aire comprimido, además de ser mucho más barato que el peróxido de hidrógeno, no presenta las desventajas de este último.

Las reacciones que se proponen para esta nueva tecnología se muestran en las Ecuaciones (R. 4.14) y (R. 4.15). En la primera reacción el molibdeno metálico se oxida por efecto del ion férrico. En la segunda, el ion férrico es regenerado por acción del oxígeno del aire. Cabe mencionar que de acuerdo al balanceo ion electrón realizado, es necesario un medio ácido para efectuar la reacción de regeneración. Debido a su bajo costo y baja volatilidad el ácido sulfúrico es una buena opción como fuente de acidez.



Sumando las ecuaciones anteriores, y utilizando el ácido sulfúrico como fuente de H^+ , se obtiene la Ecuación Global (R. 4.16).



En esta Ecuación no se encuentra explícito el ion férrico como reactivo, el cual es un catalizador, como en el caso de la tecnología de peróxido de hidrógeno. Sin embargo es necesario para que se efectúe la reacción, como se muestra en la Reacción (R. 4.14).

Otro aspecto importante es que, a diferencia de las tecnologías de mezcla sulfonítrica y peróxido de hidrógeno, en esta nueva tecnología el ácido sulfúrico sí se consume en la

reacción, según la Ecuación (R. 4.16). Estas reacciones posteriormente serán validadas, de forma experimental.

4. 4. Discusión sobre los mecanismos de reacción propuestos y los resultados de la experimentación preliminar

Por medio de la información obtenida de la experimentación preliminar se pueden realizar algunas observaciones y concluir aspectos importantes sobre el nuevo proceso. En la Tabla 4.1 se resumen los 12 experimentos preliminares realizados así como las observaciones más importantes que se obtuvieron de cada experimento.

El primer aspecto que conviene analizar es el efecto oxidante del ion férrico. En el Experimento 1 se observa que el cloruro férrico es capaz de disolver el molibdeno metálico, aún a un pH moderado y en ausencia del peróxido de hidrógeno. Para comprobar que el ion férrico es el agente oxidante, mediante su reducción a ion ferroso, se realiza el Experimento 3. En dicho experimento, el ion fierro en su estado reducido ha perdido todo su efecto oxidante. Cuando el ion ferroso se oxida a ion férrico (Experimento 5) se recupera el poder oxidante y el molibdeno es removido. Estas observaciones comprueban las reacciones (R. 4.10), (R. 4.12), (R. 4.14) y (R. 4.15).

Para comprobar que el ácido sulfúrico es sólo una fuente de acidez y que el oxígeno disuelto en la solución a condiciones normales tiene una concentración tan baja que no puede atacar al molibdeno directamente a una velocidad apreciable se realizó el Experimento 4. Con dicho experimento se descarta que el ácido sulfúrico sea el agente oxidante. Esto quiere decir que la Ecuación (R. 3.16) no puede llevarse a cabo sin la presencia del ion férrico.

Tabla 4.1. Experimentos preliminares realizados para el estudio y validación de los mecanismos de reacción.

NE	Solución utilizada	TRXN	TEM	pHI	pHF	CI	CF	REMO	Otras Indicaciones	Observaciones del Experimento	Ecuación
1	0.05 N FeCl ₃	180	20	3	3	CA-N	CA-N-O	Parcial	No se agrega ningún otro reactivo.	El FeCl ₃ por si sólo puede disolver el molibdeno metálico	(R. 4.10) (R. 4.14)
2	0.05 N Na ₂ MoO ₄	180	20	9	3	I	A-O	Parcial	Se utiliza H ₂ SO ₄ para ajustar el pHF	El molibdeno con estado de oxidación superior puede oxidar al molibdeno metálico.	(R. 4.13)
3	0.05 N FeSO ₄	180	20	4	3	V-C	V-C	Nula	Se utiliza H ₂ SO ₄ para ajustar el pHF. Se tapa el vaso de precipitado.	El FeSO ₄ no disuelve el molibdeno metálico a una velocidad apreciable.	(R. 4.10) (R. 4.14)
4	Agua	180	20	6	3	I	I	Nula	Se utiliza H ₂ SO ₄ para ajustar el pHF. Se burbujea aire por medio de la manguera de látex.	El H ₂ SO ₄ + O ₂ (ac) no disuelven al molibdeno metálico a una velocidad apreciable.	(R. 4.10) (R. 4.14)
5	0.05 N FeSO ₄	180	20	4	3	V-C	CA-C	Parcial	Se utiliza H ₂ SO ₄ para ajustar el pHF. Se burbujea aire por medio de la manguera de látex.	El Fe(II) se oxida a Fe(III) y este a su vez oxida al molibdeno metálico, según el Experimento 1.	(R. 4.10) (R. 4.14) (R. 4.15)
6	0.7 N FeCl ₃	30	80	2	1	CA-N	CA-N-O	Total	Se utiliza H ₂ SO ₄ para ajustar el pHF. Se burbujea aire por medio de la manguera de látex.	El ion Fe(III) es capaz de remover por completo el soporte de molibdeno. La velocidad se incrementa al elevar la temperatura.	(R. 4.10) (R. 4.14)
7	Mezcla sulfonítrica	7	35	<0	<0	I	AM-N	Total	No se agrega ningún otro reactivo.	Se genera humo de color café.	(R. 4.4)
8	Mezcla A	12	30	1	1	AM-C	AM-N	Total	El peróxido de hidrógeno se agrega después de colocar los filamentos en la solución.	Al colocar los filamentos en la solución no se observa burbujeo. Éste comienza hasta después de agregar el peróxido de hidrógeno.	(R. 4.12) (R. 4.18)
9	Mezcla B	17	90	<0	<0	CA-N	A-O	Total	Se burbujea aire por medio de la manguera de látex.	El ion Fe(III) es capaz de remover por completo el soporte de molibdeno. El tiempo de reacción disminuye al elevar la temperatura.	(R. 4.10) (R. 4.14)

TRXN Tiempo de reacción, min

TEM Temperatura, °C

pHI / pHF pH de la solución / pH ajustado para la reacción

CI/CF Color inicial / Color final: A-Azul, AM-Amarillo, CA-Café, N-Naranja, V-Verde, I-Incoloro, C-Claro, O-Oscuro.

REMO Remoción de molibdeno

Tabla 4.1. Experimentos preliminares realizados para el estudio y validación de los mecanismos de reacción. (cont.)

NE	Solución utilizada	TRXN	TEM	pHI	pHF	CI	CF	REMO	Otras Indicaciones	Observaciones del Experimento	Ecuación
10	Mezcla C	-	-	-	-	-	-	-	Primeramente se coloca la mezcla de ácido y agua, luego los filamentos, después el peróxido y finalmente el cloruro férrico.	El burbujeo aparece hasta la adición del cloruro férrico. Esto quiere decir que el peróxido no oxida al molibdeno metálico, ni reacciona con el ácido, a una velocidad apreciable.	(R. 4.12)
11	Mezcla D	-	-	-	-	V-C	CA-N	-	Se prepara la mezcla de peróxido de hidrógeno y agua. Se le agrega el sulfato ferroso.	Al agregar el sulfato ferroso se observa un burbujeo violento. La temperatura se eleva rápidamente.	(R. 4.12)
12	Mezcla D	-	-	-	-	-	-	-	A la Mezcla D se le agrega 1 g de la solución residual del Experimento 9.	Se observa un burbujeo violento. La solución residual del Experimento 9 de color azul oscuro cambió rápidamente a un amarillo claro. La temperatura se elevó rápidamente.	(R. 4.11)

TRXN Tiempo de reacción, min

TEM Temperatura, °C

pHI / pHF pH de la solución / pH ajustado para la reacción

CI/CF Color inicial / Color final: A-Azul, AM-Amarillo, CA-Café, N-Naranja, V-Verde, I-Incoloro, C-Claro, O-Oscuro.

REMO Remoción de molibdeno

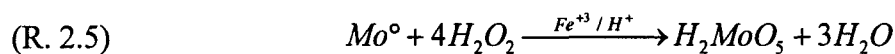
Retomando la tecnología de mezcla sulfonítrica conviene analizar el Experimento 7. En dicho experimento al realizar una mezcla de iguales cantidades de ácido sulfúrico, ácido nítrico y agua, y ponerla en contacto con los filamentos que contienen molibdeno, se observa rápidamente la generación de humo café. Esto confirma la formación de dióxido de nitrógeno, el cual puede ser entonces un indicador del grado de avance de la reacción. Es decir, cuando cesa la generación de humo café se puede suponer que la reacción ha terminado. Haciendo un análisis retrospectivo esto quiere decir que si no hay generación de dióxido de nitrógeno, no hay formación de monóxido de nitrógeno, por lo tanto no hay reducción del ion nitrato ni oxidación de ninguna especie metálica. En este Experimento 7 se probó también añadir gradualmente los reactivos, primero el agua, luego los filamentos luego el ácido nítrico y finalmente el sulfúrico. La mayor cantidad de humo café y por lo tanto la mayor oxidación del molibdeno sucede hasta que se ha agregado el ácido sulfúrico. Como se concluyó anteriormente el ácido sulfúrico no es un agente oxidante importante, pero su presencia asegura que se efectúe la reducción del ion nitrato, tal como se había mostrado en la Ecuación (R. 4.4). Se consideró también un orden diferente para agregar los reactivos (lo cual debe hacerse con extremo cuidado puesto que resulta ser una reacción mucho más violenta), se agrega en primer lugar el ácido nítrico, luego los filamentos, y posteriormente el ácido sulfúrico. Hasta este punto no hay generación de óxidos de nitrógeno. Cuando se agrega el agua comienza la generación de humo café de forma inmediata. Esto se debe a que los ácidos deben estar disociados para que puedan proveer los iones hidronio que necesita la reacción. Para la disociación y generación de los iones hidronio se requiere agua. Esto mismo sucede con el resto de las tecnologías.

Igualmente importante es hacer un análisis de la tecnología del peróxido de hidrógeno. Ya con anterioridad los autores de dicha tecnología habían observado una especie de autocatálisis. De acuerdo al Experimento 2 dicho efecto autocatalítico se puede atribuir a la formación de especies molíbdicas con estados de oxidación elevados. Esta observación confirma la Ecuación (R. 4.13) del mecanismo de la tecnología del peróxido de hidrógeno. Igualmente interesante es el cambio de color que se aprecia en este experimento. El molibdato de sodio en solución incolora reacciona con el molibdeno metálico para obtener

una solución residual de color azul oscuro. Esta coloración es de gran utilidad para tratar de establecer el acuocomplejo que se forma y por ende el estado de oxidación del molibdeno. Otro aspecto muy importante que se debe considerar es que en los Experimentos 8 y 10 existe formación de burbujas conforme avanza la reacción. Esto indudablemente representa la generación de un gas. Sin embargo, la ecuación global propuesta por Vadasdi no predice la formación de ningún gas. El único gas que se pudiera estar desprendiendo es oxígeno, según la ecuación de descomposición por disproporción. (R. 2.6). Es interesante resaltar que según los Experimentos 8 y 10 el burbujeo aparece cuando co-existen el cloruro férrico y el peróxido de hidrógeno, por lo que se sospecha inmediatamente una reacción entre ellos. De acuerdo a lo observado en el Experimento 1, la oxidación del molibdeno por efecto del cloruro férrico no produce gases por lo que se puede suponer que es la regeneración del ion férrico lo que produce el desprendimiento de oxígeno. Con el Experimento 11 se comprueba lo anterior, puesto que la oxidación del ion ferroso a férrico es acompañada por un cambio brusco del color (verde del ion ferroso a café-naranja del ion férrico) y un violento burbujeo.

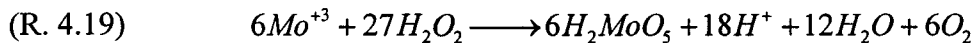
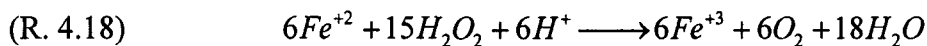
4. 5. Modificación al mecanismo de reacción del proceso de peróxido de hidrógeno

La ecuación global que se reporta en la literatura para la remoción del molibdeno por acción del peróxido de hidrógeno [Vadasdi et al., 1983] se presentó en la Sección 2.4. A partir de esta ecuación global se propuso un posible mecanismo (Sección 4.2). Sin embargo, de acuerdo a la experimentación preliminar realizada existe desprendimiento de oxígeno, el cual no se forma según la Ecuación (R. 2.5) Este oxígeno formado obedece a la ecuación de descomposición por disproporción (R. 2.6).

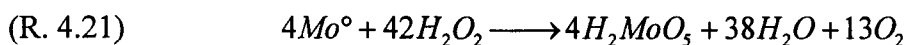


De acuerdo a la experimentación preliminar la formación de oxígeno se atribuye a la regeneración del ion férrico y a la oxidación del molibdeno trivalente. Las modificaciones de las Ecuaciones (R. 4.11) y (R. 4.12) consisten en incorporar la formación del oxígeno

como producto y rebalancear las ecuaciones resultantes por el método de ion-electrón. Las ecuaciones del mecanismo completo ya balanceadas se muestran a continuación:



La Ecuación (R. 4.21) resume los cuatro pasos del mecanismo en una ecuación global.



Para producir los 13 moles de O_2 se requieren, según la Ecuación (R. 2.7), de 26 moles de H_2O_2 . Esto quiere decir que el 61.9 % del peróxido de hidrógeno alimentado al proceso de disolución se descompone por desproporción.

De acuerdo a la Ecuación (R. 2.5) reportada por Vadasdi, la cantidad estequiométrica requerida de peróxido por kg de molibdeno es de sólo 1.42 kg. De la Tabla 2.3 se sabe que se alimentan al proceso 12 L peróxido de hidrógeno al 35 % (lo que equivale a 4.66 kg de H_2O_2) y de la Tabla 2.4 se sabe que la solución residual contiene 0.14 kg de H_2O_2 . Esto quiere decir que 3.1 kg de este reactivo se descompone por desproporción, lo que equivale a un 66.5 %. De esta forma se comprueba que: la Ecuación Global (R. 4.21) predice de forma muy precisa la descomposición del peróxido, la cual es inevitable ya que está asociada a la regeneración del catalizador y la oxidación del molibdeno trivalente, y sucede de forma espontánea aún a bajas temperaturas. En adelante se utilizará la Ecuación (R. 4.21) para realizar los cálculos estequiométricos que sean necesarios.

4. 6. Definición, Resultados y Discusión del Diseño de Experimentos

De acuerdo al mecanismo propuesto para el nuevo proceso y los resultados obtenidos de experimentaciones previas (Sección 3.4, [Martínez, 1997]), los factores más importantes que afectan el proceso de disolución del molibdeno son: la temperatura, el tiempo de reacción y las concentraciones de ion férrico, ácido y oxígeno disuelto.

Para el caso de la temperatura, al eliminar el uso del peróxido de hidrógeno, la limitante de mantener un nivel de 30°C a 45°C pudiera cuestionarse. Es posible entonces incrementar esta variable a niveles superiores con el objetivo de disminuir el tiempo de reacción y comprobar o rechazar la observación de Vadasdi sobre el incremento de la velocidad de oxidación del tungsteno a altas temperaturas. Se proponen 70°C y 90°C. En experimentos previos se encontró que a bajas temperaturas la cinética de reacción es tan lenta, que se requieren más de 3 horas para la remoción del molibdeno. Debido a esto se seleccionaron dos niveles de temperatura altos.

Respecto a la concentración de ion férrico, en experimentos previos, se había propuesto una concentración de 1% [Martínez, 1997]. Sin embargo según los resultados que obtuvo Martínez, una mayor concentración de catalizador favorecía una disolución más efectiva. Se propone entonces evaluar el efecto del catalizador a una mayor concentración. Se considerarán niveles de 5% y 10%.

El ácido sulfúrico en este nuevo proceso no sólo sirve como un medio para efectuar la reacción, sino que es un reactivo que se consume de acuerdo a la Ecuación (R. 4.16). Para este factor se proponen para los experimentos niveles iniciales de 10% y 20%.

El tiempo de reacción se fijará en el valor en el que, de acuerdo a la revisión continua de los filamentos sumergidos en la solución, se haya logrado la remoción del molibdeno. De esta forma el tiempo de reacción, más que un factor, constituye una variable de respuesta para el proceso, sin embargo esta variable no proporciona información sobre la calidad del filamento obtenido.

Por último, en cuanto a la cantidad del oxígeno disuelto se puede decir que al ser una variable que depende fuertemente de la temperatura no existe mucho control sobre ella. La regulación del flujo a valores elevados no asegura una alta concentración de oxígeno en la solución. Por ejemplo, la concentración de oxígeno en agua a 25°C es de 8.3 ppm, sin embargo los valores a 70°C y 90°C, son de 3.9 y 1.7 ppm, respectivamente. Debido a la dificultad de lograr un control en un rango tan pequeño, se ha optado por mantener un nivel constante de este factor en el máximo valor posible, con un flujo alto de aire. El efecto de la concentración de oxígeno y la temperatura será evaluado conjuntamente. Por esta razón el flujo de aire no se considerará como factor para el diseño de experimentos.

En la Tabla 4.2 se resumen los factores con sus respectivos niveles que se fijarán para la experimentación.

Tabla 4.2. Factores y niveles para el diseño de experimentos para la evaluación del desempeño de la nueva tecnología.

Factores	Niveles	
	Inferior	Superior
Temperatura	70°C	90°C
Concentración de cloruro férrico	5%	10%
Concentración de ácido sulfúrico	10%	20%

Martínez había propuesto que las variables de respuesta fueran los gramos de molibdeno y tungsteno que habían sido disueltos. Estas variables, aunque sí están relacionadas directamente con la calidad final del filamento, son quizá poco concluyentes por sí mismas. Conviene establecer preferentemente una sola variable que pueda predecir el desempeño de la lámpara, en términos de la característica de calidad (potencia, lúmenes y vida) que se desea lograr.

Un parámetro que puede ser fácilmente medido en el filamento, una vez que ha sido sometido al proceso de disolución del soporte de molibdeno, es la resistencia eléctrica. La resistencia eléctrica del filamento se relaciona directamente a la potencia que va a

desarrollar en la lámpara, una vez que sea completada su manufactura. De acuerdo a la Ecuación (E. B.12) en la Sección B. 4, entre menor es la resistencia del filamento, mayor la potencia que se va a generar en la lámpara. Una explicación más detallada de los conceptos de electricidad se encuentra en el Apéndice B. La luminosidad es una función que depende de la temperatura, y esta a su vez de la potencia específica. [IN-VSEE, 2001]. Esto quiere decir que a mayor potencia también habrá mayor luminosidad. Debido a esto se concluye que a menor resistencia el filamento presentará también mayor luminosidad. La vida útil de la lámpara guarda una relación inversa a la potencia, entre menor es ésta mayor es la vida y viceversa. La situación ideal es una lámpara que cumpla los lúmenes necesarios pero que tenga la menor potencia posible, para minimizar el consumo de energía eléctrica y maximizar la vida útil del producto.

El diseño consiste entonces de 8 experimentos, cuyo orden ya aleatorizado, se muestra en la Tabla 4.3. En esta tabla se establecen los niveles que tomará cada una de los factores.

Se prepara la solución de cloruro férrico pesando 311.1168 g de la sal hexahidratada (PM = 270.32 g/mol) y disolviendo cuidadosamente en 400 mL de agua destilada. La solubilidad del cloruro férrico a 20, 50 y 80°C, es de 91.8, 315.10 y 525.80 g de la sal por 100 gramos de agua. [Perry, 1997]. Una vez disuelta la sal en el agua se tiene la solución de cloruro férrico al 43.75%. Dicha solución tiene una densidad a 20°C de 1.4 g/mL.

Tabla 4. 3. Secuencia de experimentación para el nuevo proceso de disolución.

Secuencia de Experimentación	Niveles de los Factores		
	Temperatura, °C	Cloruro Férrico, %	Ácido sulfúrico, %
1	70	5	10
2	90	10	10
3	70	10	20
4	90	5	10
5	70	5	20
6	90	10	20
7	70	10	10
8	90	5	20

El ácido sulfúrico comercial grado analítico tiene una densidad de 1.8 g/mL y una pureza del 98%. En la Tabla 4.4 se establecen los volúmenes que deberán tomarse de cada reactivo para preparar las soluciones a las concentraciones especificadas de cada experimento.

Tabla 4. 4. Cantidad de reactivo que debe emplearse para preparar cada solución.

Secuencia de Experimentación	sol. FeCl ₃ ·6H ₂ O al 43.75%, g	H ₂ SO ₄ al 98%, g	Agua, g
1	22.9	20.4	156.7
2	45.7	20.4	133.9
3	45.7	40.8	113.5
4	22.9	20.4	156.7
5	22.9	40.8	136.3
6	45.7	40.8	113.5
7	45.7	20.4	133.9
8	22.9	40.8	136.3

El procedimiento para efectuar los experimentos es el siguiente: en un vaso de precipitado de 600 mL se colocan 200 g (~167 mL) de la solución acuosa de cloruro férrico y ácido sulfúrico, con las composiciones correspondientes al experimento que se va a realizar, según la Tabla 4. 3. Los porcentajes a los que en esta sección se refieren son máscos, basados en el peso del reactivo sin disolver. En la Tabla 4. 4 se muestra la cantidad de cada reactivo que se debe agregar para obtener los porcentajes mostrados en la Tabla 4. 3.

El vaso, con la solución, se coloca en una parrilla de calentamiento con agitación magnética. Se introduce en la solución una barra magnética de agitación. Una manguera de plástico se conecta en un extremo a una toma de aire comprimido, mientras que el otro extremo, sujetado con unas pinzas de bureta en un soporte universal, se introduce al interior de la solución. Se asegura un flujo de aire constante y elevado, tal que apenas se eviten las salpicaduras de la solución. Este mismo flujo de aire se utilizará para todos los experimentos. Se coloca un soporte universal con un termómetro de mercurio con el bulbo

sumergido en la solución. La perilla de calentamiento se coloca en el nivel adecuado según la temperatura que se va a utilizar.

Una vez que la temperatura alcanza el valor especificado y se mantiene en un valor constante, se introducen los 20 filamentos de tungsteno con molibdeno, equivalentes a 0.67 g de tungsteno y 0.33 g de molibdeno, aproximadamente. En un cronómetro se comienza a contar el tiempo de reacción. Pasados los primeros 5 minutos se saca un filamento, se enjuaga con agua y luego con etanol, se seca y se revisa al microscopio para determinar si ya se encuentra libre de molibdeno. Si es así el experimento finaliza, de lo contrario el filamento se regresa al vaso de precipitado y se toma uno nuevo y se hace lo mismo, hasta confirmar que el molibdeno ha sido completamente removido. Una vez finalizado el experimento, la solución ácida de cloruro férrico se transfiere a otro vaso por decantación dejando los filamentos, los cuales se enjuagan con agua destilada. Si los filamentos se han ennegrecido se lavan con 50 mL de una solución 0.1 N de NaOH. Inmediatamente los filamentos recobran su brillo metálico y en la solución se aprecia un precipitado café oscuro. Se decanta la solución de hidróxido de sodio con el precipitado gelatinoso. Los filamentos que quedaron en el vaso se enjuagan primero con agua destilada y posteriormente con etanol, luego se sacan y se ponen a secar con aire caliente. Se puede utilizar una secadora de cabello convencional para ello. El aire caliente tiene la finalidad de acelerar el secado de los filamentos. De ahí se procede a hacer una revisión visual. Se evalúa el color y el brillo. Posteriormente se confirma la remoción del molibdeno y los defectos que pudiera tener el filamento (picaduras, manchas, etc) al microscopio. Los filamentos ya secos se pesan en una balanza analítica. Finalmente con un multímetro Fluke 77 se mide la resistencia eléctrica de los filamentos obtenidos. Se obtiene la resistencia media y la desviación estándar. Se registran todas las observaciones.

De este primer análisis se obtendrá un valor mínimo de resistencia y de tiempo bajo ciertas condiciones que se pudieran suponer óptimas. Sin embargo, para asegurar la optimalidad del conjunto seleccionado debe hacerse una proyección de los niveles a valores superiores e inferiores según sea el caso. Por ejemplo, si se seleccionaron como niveles para la temperatura 70 y 90°C, y se obtiene que el mejor es 90°C, debe considerarse evaluar el

desempeño del proceso a 110°C, para confirmar o rechazar que el nivel de 90°C es el verdadero óptimo. Este mismo procedimiento conviene realizarlo para el resto de las variables.

En la Figura 4.1 se resumen los resultados obtenidos del diseño de experimentos. Como se mencionó en el Capítulo 3, la representación cúbica permite obtener una mejor apreciación de las tendencias de las variables de respuesta, con el objetivo de extender el análisis experimental a zonas específicas en donde se espera encontrar un mejor valor de dichas variables. Por ejemplo, en este caso se ve claramente como el tiempo de reacción guarda una relación negativa a la temperatura y la concentración de cloruro férrico, esto quiere decir que a mayores valores de estos dos factores se obtiene un menor tiempo. Por el contrario con respecto a la resistencia eléctrica los factores que más influyen son la concentración de ácido sulfúrico y de cloruro férrico. Como se desea minimizar estas dos variables de respuesta una zona que se debe analizar es la que comprende una mayor concentración de ácido, cloruro férrico, manteniendo la temperatura constante en su nivel superior.

Una vez que se explora la zona de experimentación que se ha propuesto, se evalúa a qué conjunto de niveles corresponde el mejor valor de la variable de respuesta. Se requiere hacer nuevos experimentos a niveles superiores e inferiores a los especificados a fin de asegurar que el valor obtenido es óptimo. En la Figura 4.2 se muestran todos los experimentos que se realizaron hasta encontrar el valor óptimo de las variables de respuesta. Se hicieron además varias repeticiones para comprobar la reproducibilidad de las pruebas. En el Apéndice C se muestra una Tabla en la que se resumen los experimentos y repeticiones realizados.

Del diseño de experimentos factorial 2^3 el mejor valor de resistencia eléctrica fue de 12.0 Ω . El tiempo óptimo fue de 8 min. Sin embargo estos valores óptimos corresponden a conjuntos de niveles de los factores diferente. La variable de respuesta más importante es la calidad del filamento y se puede estar dispuesto incluso a sacrificar el tiempo de respuesta.

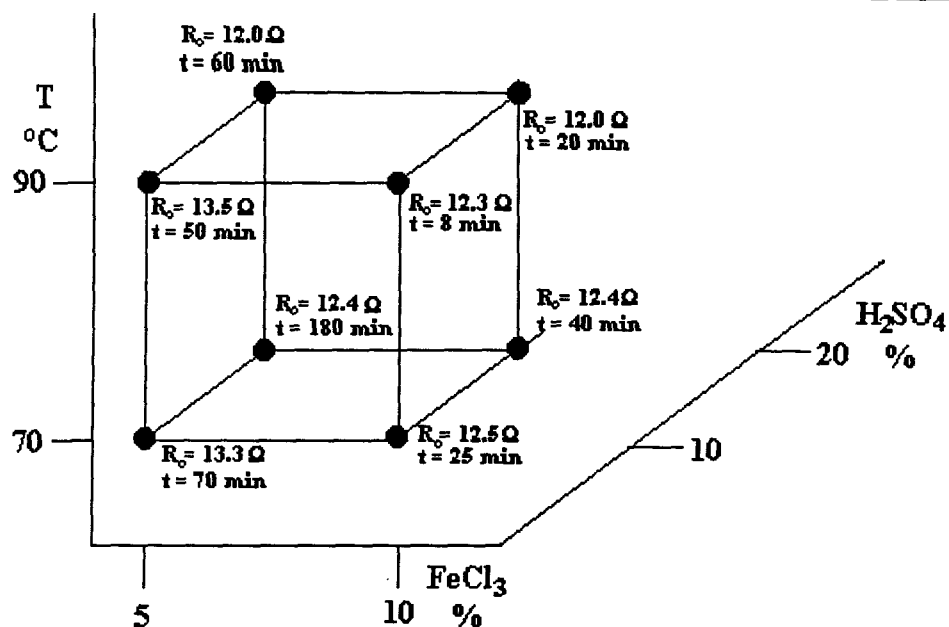


Figura 4. 1. Resultados del diseño de experimentos 2³. Las variables de respuesta: resistencia eléctrica, R₀ y tiempo de reacción, t.

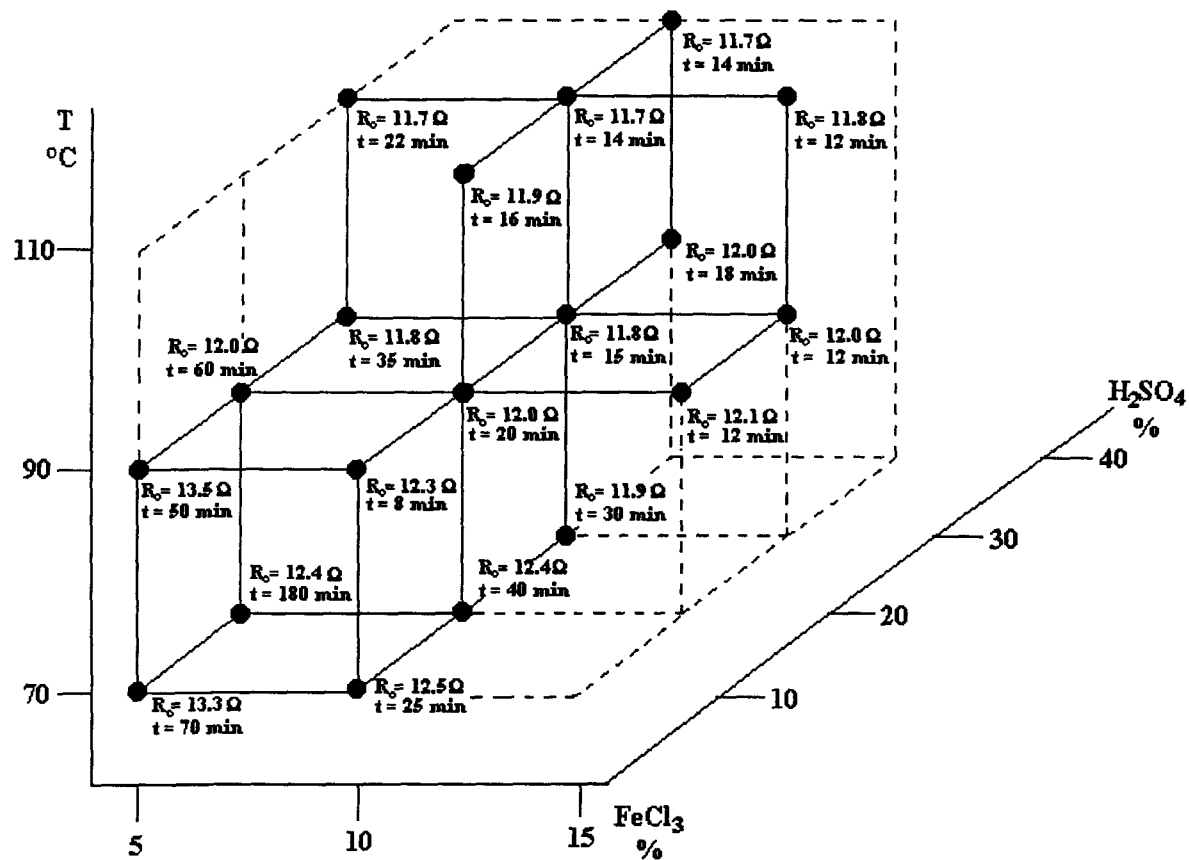


Figura 4. 2. Resultados del diseño de experimentos extendido para la optimización de las variables de respuesta.

Se ve claramente que la temperatura alta favorece mejores resistencias y tiempos de reacción, a niveles altos de acidez y concentración de cloruro férrico. El valor de 12.0Ω de resistencia se obtiene en dos conjuntos de niveles, sin embargo uno de ellos es el que representa el mejor tiempo. Se debe probar entonces una zona experimental que comprende niveles mayores de acidez y concentración de cloruro férrico. De esta forma se obtienen otros tres puntos. Uno de ellos minimiza aún más la resistencia eléctrica, siendo esta de 11.8Ω , el tiempo se incrementa ligeramente. Este es el mejor valor de resistencia que se ha obtenido, conviene sin embargo evaluar el desempeño del proceso a niveles superiores e inferiores de los especificados. De ahí se obtienen otros cuatro puntos. La resistencia eléctrica ha bajado a 11.7Ω al aumentar la temperatura, el tiempo de reacción también ha disminuido. Finalmente para asegurar la optimalidad de este punto se evalúa, a una temperatura constante de 110°C niveles superiores e inferiores de acidez y de concentración de catalizador. La temperatura se mantiene constante en 110°C ya que es el valor máximo que se puede alcanzar bajo las condiciones actuales de operación. Se sugiere el empleo de un reactor cerrado que permita alcanzar temperaturas superiores, a fin de asegurar que se ha encontrado ya el valor óptimo. Una mayor temperatura permitiría evidentemente que el tiempo de reacción fuera menor. Bajo el análisis realizado se comprueba que el nivel óptimo de la resistencia es de 11.7Ω . Aunque hay tres puntos que ofrecen esta resistencia eléctrica se debe buscar aquél que minimice el tiempo de reacción y el consumo de reactivos. En la Tabla 4. 5 se muestra el conjunto de niveles que óptimo.

Tabla 4. 5. Condiciones de operación y variables de respuesta para la nueva tecnología.

Variable	Nivel óptimo
Temperatura	110°C
FeCl_3	10%
H_2SO_4	30%
R_0	11.7Ω
Tiempo	14 min

Cabe mencionar que respecto a las condiciones de operación propuestas por Martínez para la tecnología de peróxido de hidrógeno, la nueva tecnología requiere de prácticamente el mismo tiempo de reacción. Otro dato interesante es que la concentración de ácido sulfúrico sugerida para el nuevo proceso coincide con aquella que se había propuesto para la tecnología de mezcla sulfonítrica.

El análisis estadístico realizado al conjunto de datos experimentales resumidos en la Figura 4. 2 permitió determinar los factores e interacciones más importantes para el proceso. Dicho análisis se llevó a cabo por medio del software MINITAB V.13. En las Figuras 4. 3 y 4. 4 se presentan las gráficas de efectos principales para la resistencia eléctrica y el tiempo de reacción respectivamente. Se observa que para la resistencia eléctrica los factores determinantes son la temperatura y la concentración de ácido sulfúrico, así como la interacción entre cloruro férrico y ácido sulfúrico. Se observó durante la experimentación un oscurecimiento de los filamentos bajo ciertas condiciones, que incluían concentraciones elevadas de ácido sulfúrico y altas temperaturas. El recubrimiento formado dio negativa la prueba cualitativa de fierro por lo que se descarta que se trate de un compuesto de este metal. Se puede suponer que se trata de un compuesto de molibdeno. La formación de este recubrimiento se ve favorecido a elevadas temperaturas y concentración de ácido sulfúrico, y presumiblemente protege de la corrosión al molibdeno permitiendo una resistencia eléctrica más baja del filamento. La interacción que existe entre el ácido sulfúrico y el cloruro férrico puede deberse a que como el primero actúa como inhibidor de la oxidación y el segundo como agente oxidante se pueden presentar diferentes grados de ataque en función de la concentración que exista de cada uno de ellos, es decir el ataque al tungsteno será función no sólo de la concentración de cloruro férrico que se utilice sino también de la concentración correspondiente de ácido sulfúrico, de donde surge una interacción fuerte entre estos dos factores.

Para el tiempo de reacción el factor más importante es la concentración del cloruro férrico y su interacción con la temperatura. Siendo el cloruro férrico un catalizador del proceso era de esperarse su influencia sobre el tiempo de reacción. Sin embargo se esperaría también que la cinética se viera favorecida ampliamente por la temperatura, lo cual no sucede según

los resultados estadísticos. Si la energía de activación del proceso fuera muy baja la constante cinética no dependería tanto de la temperatura, pero esto sólo pudiera validarse experimentalmente al realizar estudios sobre la cinética de reacción del proceso.

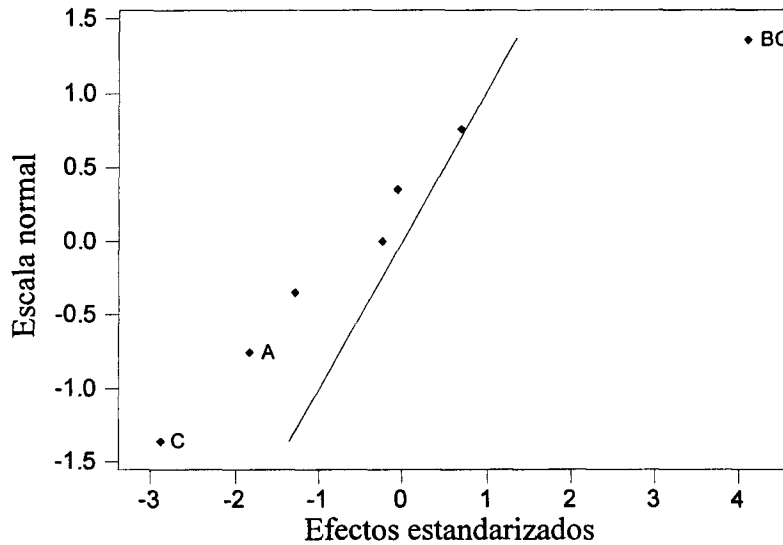


Figura 4. 3. Efectos más importantes que afectan la resistencia eléctrica del filamento, donde A: temperatura, B: concentración de cloruro férrico, C: concentración de ácido sulfúrico. $\alpha = 0.1$

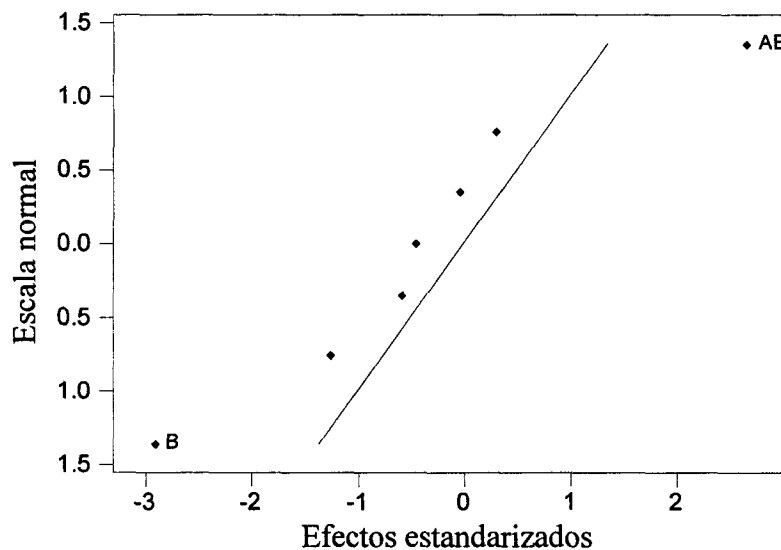


Figura 4. 4. Efectos más importantes que afectan el tiempo de reacción, donde A: temperatura, B: concentración de cloruro férrico, C: concentración de ácido sulfúrico. $\alpha = 0.1$

La interacción entre la concentración de cloruro férrico y la temperatura se presenta debido a que aunque ambos favorecen un menor tiempo de reacción cuando se encuentran ubicados en un valor alto, la temperatura elevada también se asocia a la formación del recubrimiento oscuro en el filamento. Dicho recubrimiento, como ya se mencionó anteriormente, se encuentra asociado a una protección contra la corrosión, la cual incrementa el tiempo de disolución del soporte de molibdeno.

En el Apéndice D se encuentra una información complementaria sobre los resultados estadísticos del diseño de experimentos.

4. 7. Evaluación de la calidad de las lámparas obtenidas con la nueva tecnología de remoción de molibdeno.

Una vez que se ha encontrado un conjunto de niveles óptimo conviene evaluar la calidad de las lámparas obtenidas. Los filamentos obtenidos de la experimentación en laboratorio, con el conjunto de niveles óptimo, se enviaron a la empresa GE Lighting para elaborar las lámparas incandescentes y analizarles la potencia, luminosidad y vida. En la Tabla 4.6 se muestran los resultados obtenidos de estas pruebas.

Se observa claramente que las lámparas satisfacen los estándares de calidad. Conviene señalar que de acuerdo a los resultados obtenidos de las pruebas, la vida de las lámparas está cerca de un 100% por encima del valor estándar. Martínez reporta un incremento del 38% en la vida de las lámparas procesadas con la tecnología de peróxido de hidrógeno. Sin embargo, de acuerdo a las observaciones realizadas en campo el exceso en la vida obedece a las características de la geometría del filamento y no, al menos de manera significativa, al proceso de disolución que se emplee. Es decir, la tecnología de mezcla sulfonítrica estaba obteniendo igualmente filamentos con cerca de 2000 horas de vida. Con estos resultados se comprueba la excelente calidad de los filamentos obtenidos con la nueva tecnología.

Tabla 4. 6. Resultados de las pruebas de fotometría y vida realizadas a las lámparas elaboradas con la nueva tecnología de remoción de molibdeno.

Número de lámpara	Voltaje V	Corriente A	Potencia W	Lúmenes lm	Eficiencia lm/W	Horas de vida h
1	125	0.770	96.3	1496	15.5	2394
2	125	0.770	96.3	1501	15.6	2044
3	125	0.773	96.6	1500	15.5	2423
4	125	0.770	96.3	1475	15.3	1868
5	125	0.768	96.0	1480	15.4	1868
6	125	0.777	97.1	1559	16.1	1868
7	125	0.776	97.0	1535	15.8	1868
8	125	0.781	97.6	1579	16.2	1868
9	125	0.777	97.1	1557	16.0	1664
PROMEDIO	125	0.774	96.7	1520	15.7	1985
Mínimo			-	1451		750
Máximo			104.5	-		-
Especificación	125	0.800	100	1560	15.6	1000

4. 8. Análisis económico comparativo entre las tres tecnologías de remoción de molibdeno.

Como ya se ha presentado a lo largo de esta investigación, los beneficios ambientales , la factibilidad técnica y la buena calidad del producto obtenidos con la nueva tecnología resultan evidentes. Conviene ahora realizar un análisis comparativo de esta tecnología con respecto a las otras dos tecnologías hasta ahora disponibles para confirmar la rentabilidad económica del nuevo proceso.

Cabe mencionar que la comparación se hace únicamente considerando los costos de operación, suponiendo que el mayor porcentaje de estos son fijados por el consumo de materias primas y energía. El análisis se hará bajo una base estequiométrica lo que establecerá el valor teórico para cada proceso. Dicho valor teórico será entonces el valor mínimo. En la práctica se ha visto que el valor real es de aproximadamente un orden de magnitud superior al valor teórico. El análisis teórico se realiza por la imposibilidad que

existe para analizar los costos relacionados a la nueva tecnología bajo una escala industrial, puesto que a esta etapa de la investigación aún no se realiza el escalamiento del proceso. Los requerimientos de materiales se calcularán en base a las ecuaciones químicas de los mecanismos correspondientes. Los requerimientos de energía se estimarán en base al calor removido o suministrado según corresponda, suponiendo costos típicos de refrigeración o calentamiento. Se considerará un 90% de eficiencia en la separación y reuso de los catalizadores (el H₂SO₄ para la tecnología de mezcla sulfonítrica, el H₂SO₄ y el FeCl₃ para la de peróxido de hidrógeno, y el FeCl₃ para la nueva tecnología). En la Tabla 4.7 se muestra el análisis económico comparativo entre las tres tecnologías.

Tabla 4. 7. Análisis económico comparativo entre las tres tecnologías. El cálculo de requerimientos de materiales se hace según la estequiometría de las reacciones globales y los mecanismos de reacción correspondientes.

Requerimiento	Precio unitario*	Tecnología					
		HNO ₃ - H ₂ SO ₄		H ₂ O ₂		FeCl ₃ - H ₂ SO ₄	
		Cantidad, kg	Costo, Dólares	Cantidad, kg	Costo, Dólares	Cantidad, kg	Costo, Dólares
Ácido nítrico	\$ 365 / ton	3.941	1.44	-	-	-	-
Ácido sulfúrico	\$ 73 / ton	0.307	0.02	0.230	0.02	1.533	0.11
Peróxido de hidrógeno	\$ 540 / ton	-	-	3.723	2.01	-	-
Cloruro férrico	\$ 270 / ton	-	-	0.254	0.07	0.507	0.14
Enfriamiento (Energía Eléctrica)	\$ 60 / MWh**	-	-	0.007 ⁺	0.42	-	-
Calentamiento (Vapor)	\$ 10 / ton**	-	-	-	-	21.755 [§]	0.22
TOTAL			\$ 1.46		\$ 2.52		\$ 0.47

Base: 1.0 kg de molibdeno disuelto (55,276 filamentos de 100 W - 125 V)

* Precios en dólares americanos. Fuente: Chemical Market Reporter Abril 1, 2002.

** Vadasdi, K. *Information on the environment preserving and hygienic hydrogenperoxyde process for dissolving molybdenum mandrel wire from tungsten filaments*. Jan, 2001.

⁺ kW-h

[§] kg de vapor saturado a baja presión, suponiendo calentamiento de 25°C a 110°C de 138 L de una mezcla con propiedades semejantes a la del agua.

Los costos del agua y del aire utilizados por las tecnologías no son apreciables para este análisis.

De acuerdo a la Tabla 4.7 la nueva tecnología ofrece un ahorro económico en costos de operación de cerca del 70%, respecto a la tecnología de mezcla sulfonítrica, la cual eleva su costo operativo debido al precio del ácido nítrico. Es evidente también el elevado costo de la tecnología de peróxido de hidrógeno, a causa del alto precio de este reactivo y al

enfriamiento tan excesivo que requiere. En la nueva tecnología el calentamiento que toma lugar para alcanzar la temperatura óptima de operación es casi un 50% más barata que el enfriamiento que se requiere con el H₂O₂.

Con este análisis se comprueban los beneficios económicos del nuevo proceso, los cuales aunados a los beneficios ambientales y la excelente calidad de los filamentos obtenidos, constituyen elementos atractivos para favorecer el cambio de tecnología de los procesos productivos tradicionales

Conclusiones

La industria de lámparas incandescentes tiene un gran impacto social y económico en todo el mundo, debido al enorme volumen de productos que diariamente se producen y comercializan. Desafortunadamente también representa un impacto ambiental considerable y es por ello que surge la necesidad de identificar las áreas de oportunidad que al corregirse permitan un proceso eficiente y benigno con el ambiente.

En trabajos anteriores se identificó el proceso de elaboración del filamento de tungsteno como la principal fuente de contaminación. Específicamente en el proceso químico de remoción del molibdeno que sirve como soporte para darle forma al filamento, se generan óxidos de nitrógeno y corrientes residuales ácidas de difícil y costoso tratamiento. La materia prima para el proceso tradicional de remoción del soporte de molibdeno consiste de una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico. Aunque resulta ser una tecnología rentable económicamente, las desventajas ambientales se hacen cada vez más evidentes.

En la búsqueda de una solución a esta problemática ambiental se propuso la sustitución de la mezcla sulfonítrica por una tecnología a base de peróxido de hidrógeno, ácido sulfúrico y cloruro férrico. Las ventajas ambientales de este proceso eran evidentes ya que se eliminaba la generación de óxidos de nitrógeno y se reducía la toxicidad y volumen de los efluentes. Desafortunadamente esta propuesta no prosperó, debido a los costos de inversión y operación tan elevados que representaba.

Con la presente Tesis se buscó conjuntar las ventajas ambientales y económicas en una nueva tecnología. Haciendo un estudio riguroso a las tecnologías disponibles se propusieron modificaciones que permitieran obtener un producto de calidad, a bajo costo y sin un efecto negativo al ambiente.

En primer lugar se propusieron posibles mecanismos que ofrecieran una explicación a las reacciones químicas de las tecnologías actuales. Se demostró por que es tan eficiente el proceso de ácido nítrico y la razón por la cual es necesaria la adición de agua y ácido sulfúrico, así como las desventajas ambientales inevitables que dicha tecnología representa. Posteriormente se analizó el proceso de peróxido de hidrógeno y se propuso un mecanismo que explica el efecto del ion férrico y la función del H_2O_2 . Éste último, de acuerdo a los resultados obtenidos, actúa como un regenerador del ion férrico, el cual, según se demostró, es el verdadero agente oxidante.

Con los experimentos preliminares que se llevaron a cabo se pudieron validar los mecanismos propuestos, y con la información obtenida se modificó el mecanismo de peróxido de hidrógeno. Con ello se propuso una nueva ecuación global que conjunta la reacción estequiométrica que ya había sido reportada con anterioridad con una reacción de descomposición del peróxido por disproporción. Gracias a esta investigación se comprobó que ambas ecuaciones están íntimamente relacionadas y lo que parecía una descomposición espontánea del H_2O_2 en realidad obedece a una serie de semi-reacciones inevitables necesarias para que se efectúe la oxidación del molibdeno metálico y la regeneración del catalizador. Con la nueva ecuación aquí reportada se predice de forma muy precisa el

consumo real del peróxido necesario para el proceso y la generación de subproductos, los cuales coinciden con los balances de materiales hechos en escala industrial.

El desarrollo del nuevo proceso químico de disolución del molibdeno fue primeramente conceptualizado y posteriormente validado de forma experimental. Una vez que se comprobó la factibilidad de la nueva tecnología se definieron posibles factores que fueran importantes en el proceso, se realizó un diseño de experimentos a fin de establecer los factores más significativos, así como las condiciones óptimas de operación. Se fijaron, como variables de respuesta, el tiempo de reacción, el cual está asociado a la efectividad del ataque hacia el molibdeno, y la resistencia eléctrica del filamento, la cual tiene que ver con el grado de ataque hacia el tungsteno. Se desarrolló un procedimiento para evaluación del desempeño de la lámpara a través de la medición de la resistencia eléctrica. Con dicho procedimiento fue posible anticipar la calidad de la lámpara sin necesidad de efectuar el montaje y las pruebas de fotometría. Con lo anterior fue posible extender la experimentación a un mayor número de observaciones, sin necesidad de efectuar pruebas sofisticadas, costosas o a cargo de terceros. La flexibilidad de este análisis permitió que rápidamente se estableciera un valor óptimo en las condiciones de operación.

De acuerdo a las pruebas de laboratorio realizadas, se requieren de menos de 15 minutos para lograr la remoción del molibdeno, obteniendo un filamento que cumple con las especificaciones de calidad requeridas (96.7 W, 1520 lm, 1985 h).

Durante la experimentación se encontró la formación de una película de color café oscuro que se depositaba sobre los filamentos y la cual, aparentemente, forma una especie de protección contra la corrosión del tungsteno.

Los beneficios ambientales de la nueva tecnología resultan evidentes al eliminar la generación de óxidos de nitrógeno. Uno de los principales retos del futuro será el diseño de un proceso de recuperación que minimice la generación de efluentes y reduzca el consumo de materiales.

De acuerdo al análisis económico preliminar, las ventajas ambientales, así como la excelente calidad del producto se pueden obtener sin que esto represente un mayor costo.

5. 1. Líneas para investigaciones futuras

Uno de los primeros aspectos que conviene investigar es la factibilidad de sustituir el cloruro férrico por sulfato férrico, con la finalidad de evitar la generación de vapores de cloruro de hidrógeno, producto de la hidrólisis de la sal. Para ello se puede calcular el número de equivalentes de ion férrico suministrados por el FeCl_3 , a la concentración óptima encontrada y calcular la cantidad de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ que corresponde a esta cantidad de equivalentes. El principal problema que pudiera presentarse es que al utilizar el sulfato férrico, la cantidad de ion sulfato proveniente del ácido sulfúrico reduciría en gran medida la solubilidad de la sal, por efecto de un ion común, lo que favorecería la precipitación de la sal y con ello la imposibilidad de que el ion férrico cumpla con su función oxidante. Se puede investigar entonces la posibilidad de utilizar un agente complejante que asegure la solubilidad del $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ en presencia de ácido sulfúrico al 30 %.

Otro aspecto importante que se debe investigar es el efecto de la temperatura en la calidad del filamento obtenido. Como se observó en el diseño de experimentos, una conclusión importante es que a mayor temperatura se obtenía una menor resistencia eléctrica en el filamento y con ello una mayor potencia y luminosidad. Conviene diseñar entonces un reactor con tapa que permita una ligera presurización y con ello la elevación de la temperatura a fin de asegurar que el valor mínimo de resistencia eléctrica que se puede obtener fue el encontrado.

Una tercer línea de investigación posible es la caracterización del recubrimiento oscuro que se forma sobre el filamento bajo ciertas condiciones del proceso (alta temperatura y alta concentración de ácido). Se sospecha que dicha deposición inhibe el ataque hacia el tungsteno y permite la obtención de un filamento con mejores características. Gracias a pruebas cualitativas realizadas al recubrimiento se ha descartado que se trate de un compuesto férrico. Se concluye preliminarmente que se trata de un compuesto de

molibdeno (óxido, sulfato, etc), contaminado probablemente con compuestos de tungsteno. Esto permitiría la conceptualización de un proceso de recuperación selectiva *in situ*, al precipitar el molibdeno con una alta selectividad sobre el hierro, el cual quedaría en solución acuosa para ser reutilizado posteriormente.

Evidentemente otra línea de estudio será el escalamiento a nivel piloto e industrial de la tecnología, permitiendo el procesamiento de lotes de hasta 16,000 filamentos. Los principales aspectos que se deben considerar es la identificación de las condiciones de operación a nivel industrial y los factores de escalamiento.

En el proceso de elaboración de los excitadores térmicos para las lámparas fluorescentes, se sigue un procedimiento semejante al usado para fabricar el filamento de tungsteno, sólo que en aquél se utiliza un soporte de acero. Es factible proponer la misma tecnología aquí mostrada para disolver el soporte de acero. En futuras investigaciones se podrá proponer un esquema óptimo para este proceso. La corriente residual que se obtenga contendrá sales férricas en solución ácida, la cual podrá ser acoplada al proceso de remoción del mandril de molibdeno. Con este acomplamiento entre los procesos se obtendrá una mayor reducción en los costos de operación y la generación de corrientes residuales.

BIBLIOGRAFÍA

- AMAZORRUTIA, M. et al. Implantación de una tecnología limpia para la disolución del mandril de molibdeno en los filamentos utilizados para la elaboración de focos. Reporte. ITESM. México; 1997.
- AYRES, G. H. Análisis Químico Cuantitativo. 2da. Ed. Harla. México; 1970.
- IN-VSEE. Why does light bulb burn out? Center of Solid State Science. Arizona State University. USA; 2001.
- MARTÍNEZ, M. A. Disolución selectiva del mandril de molibdeno de los filamentos de tungsteno con peróxido de hidrógeno. Tesis. ITESM. México; 1997.
- PERRY, R. H. Perry's Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill. USA; 1997.
- VADASDI, K et. Al. Process for selective dissolution of molybdenum in presence of tungsten. US Patent 4405571. 1983.
- VADASDI, K. et al. Environment Protecting Hydrometallurgical Processes Associated with the Manufacture of some Tungsten Based Products. II. Dissolution of the Molybdenum Mandrel wire from Tungsten Coils. Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials. 12 1994 369-377.
- VADASDI, K. et al. Information on the environment preserving and hygienic hydrogen peroxide process for dissolving molybdenum mandrel wire from tungsten filaments. Tungslab. Hungary; 2001.
- VAN LIEMPT, J. A. M. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. T. 45. No. 7/8, 508-521.

Propiedades físicas

Tabla A.1 Propiedades físicas del tungsteno y el molibdeno.

Propiedad	Valor		Unidad
	Tungsteno	Molibdeno	
Número atómico	74	42	
Masa atómica	183.92	95.95	uma
Punto de fusión	3410	2620	°C
Punto de ebullición	5500	4800	°C
Tipo de celda	Cúbico centrado en el cuerpo		
Constante de celda	3.158	3.14	Amstrong
Densidad	19.17	10.14	g/cm ³
Calor específico a 20°C	142	272	J/kg-°C
Resistencia eléctrica a 20°C	0.055	0.052	Ohm-mm ² /m
Presión de vapor			
2100°C	1.05E-06	8.50E-07	Pa
2700°C	8.70E-03	5.30E-03	Pa
3200°C	6.30E-01	1.3	Pa
Coefficiente de expansión térmica lineal	5.00E-06	5.40E-06	°C ⁻¹
Conductividad térmica			
20°C	130	159	W/m-°C
900°C	116	116	W/m-°C
1110°C	113	104	W/m-°C
1300°C	109	92	W/m-°C
1500°C	106	80	W/m-°C
1700°C	103	68	W/m-°C

Fuente: Luma Metall, Kalmar, Suecia, 2001.

Conceptos básicos de electricidad

B. 1. Generalidades

La incandescencia del filamento se logra por el paso de la corriente eléctrica que obedece a una diferencia de potencial. La Ecuación (E. B.1) conocida como la Ley de Ohm expresa la proporcionalidad entre estas dos propiedades eléctricas.

$$(E. B.1) \quad V = R \cdot I$$

Donde: V es la diferencia de potencial eléctrico, en volts; R es la resistencia eléctrica, en ohms; I es la corriente eléctrica, en amperes.

La potencia eléctrica se define como el producto entre la diferencia de potencial y la corriente eléctrica, de acuerdo a la Ecuación (E B.2). Combinando las Ecuaciones (E. B. 1) y (E. B.2), se obtiene la Ecuación (E. B.3).

$$(E B.2) \quad P = V \cdot I$$

(E B.3)
$$P = \frac{V^2}{R}$$

Esta Ecuación permite concluir que entre más baja sea la resistencia del filamento, mayor será la potencia de la lámpara, a un voltaje constante.

La resistencia teórica de un filamento de una lámpara de 100 W, sometida a una diferencia de potencial de 120 V, es de 144 ohms aproximadamente, de acuerdo a la Ecuación (E.B.3). Los electrodos y la base de aluminio de la lámpara no contribuyen significativamente a la resistencia eléctrica de la misma. [IN-VSEE, 2001].

B. 2. Efecto de la temperatura en las propiedades del filamento

La resistencia eléctrica de un material es directamente proporcional a su longitud e inversamente proporcional a su área transversal. La constante de proporcionalidad se conoce como resistividad o resistencia específica y es, al igual que la densidad, una propiedad intrínseca de los materiales que depende fuertemente de la temperatura. En la Ecuación (E. B.4) se expresa la resistencia R de un alambre de área transversal A y longitud L, con resistividad Rs. La Ecuación (E. B.5) establece la relación entre la resistividad y la temperatura, para el tungsteno en el rango entre 0°C y 3,000°C.

(E. B.4)
$$R = R_s \cdot \frac{L}{A}$$

Donde: R es la resistencia en ohms; Rs, la resistividad en ohm-mm²/m; L, la longitud del alambre en m; A, el área transversal en mm².

(E. B.5)
$$\frac{R_s}{R_{s_0}} = \frac{6.611157}{10^7} T^2 + \frac{3.913766}{10^3} T + \frac{9.214602}{10}$$

Donde: Rs es la resistividad en ohm-mm²/m; Rs₀ es la resistividad a T₀ = 20°C (Tabla A.1).; T es la temperatura en °C (0-3,000°C).

La expansión térmica del filamento, sometido a altas temperaturas, se describe por las Ecuaciones (E. B.6) y (E. B.7). Para la definición de estas ecuaciones se utilizaron

parámetros de expansión térmica lineal y expansión térmica volumétrica. [Handbook of Metals, 1983].

$$(E. B.6) \quad \frac{L}{L_0} = \frac{5.043010}{10^{10}} T^2 + \frac{3.221940}{10^6} T + \frac{9.999289}{10}$$

$$(E. B.7) \quad \frac{A}{A_0} = \frac{9.494626}{10^{10}} T^2 + \frac{6.495882}{10^6} T + \frac{9.998452}{10}$$

Donde: L_0 es la longitud del alambre a temperatura ambiente; A_0 es el área transversal del alambre a temperatura ambiente; T es la temperatura en °C en el rango de 0 a 3,000°C

Sustituyendo las Ecuaciones (E. B.5), (E. B.6) y (E. B.7) en la Ecuación (E. B.4), se obtiene la Ecuación (E. B.8) que establece la relación de la resistencia eléctrica del tungsteno, como una función de la temperatura.

$$(E. B.8) \quad \frac{R}{R_0} = \frac{6.259524}{10^7} T^2 + \frac{3.939399}{10^3} T + \frac{9.150956}{10}$$

Donde:

$$(E. B.9) \quad R_0 = R_{s_0} \frac{L_0}{A_0}$$

La longitud L_0 y el área A_0 del filamento se puede calcular por medio de las Ecuaciones (E. B.10) y (E. B.11), respectivamente.

$$(E. B.10) \quad L_0 = \sqrt{\frac{R_0 \cdot m}{R_{s_0} \cdot \rho_0}}$$

$$(E. B.11) \quad A_0 = \sqrt{\frac{R_{s_0} \cdot m}{R_0 \cdot \rho_0}}$$

Donde: R_0 es la resistencia del filamento a 20°C; m , es la masa del filamento en gramos; ρ_0 es la densidad del tungsteno a 20°C en g/cm³; R_{s_0} es la resistividad a 20°C en ohm-mm²/m; L_0 es la longitud del filamento en m; A_0 es el área transversal del filamento en mm².

B. 3. Estimación de la temperatura del filamento incandescente

A una temperatura ambiental de 20°C se determinó experimentalmente la resistencia eléctrica de una muestra de 10 filamentos. Se utilizó un multímetro marca Fluke Mod. 77. La resistencia del filamento fue de $R_0 = 11.4 \pm 0.08$ ohms. La masa del filamento se determinó con una balanza analítica marca Ohaus Mod. GA200. La masa fue de $m = 0.0344 \pm 0.0002$ g. La densidad ρ_0 para el tungsteno es de 19.17 g/cm^3 y la resistividad R_s es de $0.055 \text{ ohm-mm}^2/\text{m}$ (Tabla A.1). Sustituyendo los valores de R_0 , m y ρ_0 y R_{s0} en las Ecuaciones (E. B.10) y (E. B.11) se obtiene una L_0 y A_0 de 0.6099 m y 0.002942 mm^2 , respectivamente. Con esta área se puede estimar un diámetro del filamento de $61.21 \text{ }\mu\text{m}$. En la literatura se reporta que el alambre de tungsteno para este tipo de lámpara tiene un diámetro de $63.754 \text{ }\mu\text{m}$ [Martínez, 1997]. La diferencia en el diámetro calculado además de los errores involucrados en la medición de la masa y la densidad, obedece al ataque químico que sufrió el tungsteno durante el proceso de disolución del molibdeno.

Se determinó experimentalmente la corriente eléctrica que pasaba a través de los filamentos sometidos a una diferencia de potencial de 138 V. Ésta fue de 0.72 A. Por medio de la Ecuación (E. B.1) se determina que la resistencia es de 191.67 ohms. La potencia, según la Ecuación (E. B.2), es de 99.36 watts. Con el valor de $R = 191.67$ ohms y el valor de $R_0 = 11.4$ ohms, por medio de la Ecuación (E. B.8), se determina que la temperatura de incandescencia del filamento en una lámpara de 100 W es de $T = 2795^\circ\text{C}$. Esta temperatura de incandescencia es independiente de la potencia del filamento y obedece a la Ley de Wien.

$$(E. B.9) \quad \lambda_{\text{máx}}(T + 273.15) = 2898$$

Donde: $\lambda_{\text{máx}}$ es la longitud de onda de mayor intensidad, en mm; T es la temperatura de la superficie en °C.

Aunque pareciera que un lámpara de 25 W tiene una temperatura en el filamento mucho menor que una lámpara de 100 W, es evidente que el color de la luz emitida es el mismo, por lo que la longitud de onda de mayor intensidad es igual para las dos potencias. Por ello, a través de la Ecuación (E. B.9) se concluye que la temperatura es la misma en ambos

casos, y esta es igual a 3,000°C aproximadamente. Sin embargo sí hay una diferencia apreciable en la temperatura de la superficie de la lámpara, que es lo que se percibe al tocarla, pero esta diferencia obedece a la menor área que tiene el filamento de 25 W. Es decir, aunque la potencia térmica por unidad de área superficial es la misma para los dos casos, para la lámpara de 100 W la potencia neta total es más de 6 veces mayor que la de 25 W.

La relación entre la temperatura y el voltaje suministrado se presenta en la Figura B.1. Se observa claramente que la temperatura del filamento es independiente de la potencia de la lámpara. La Ecuación (E. B.10) corresponde al ajuste matemático del comportamiento de la Figura 2.1.

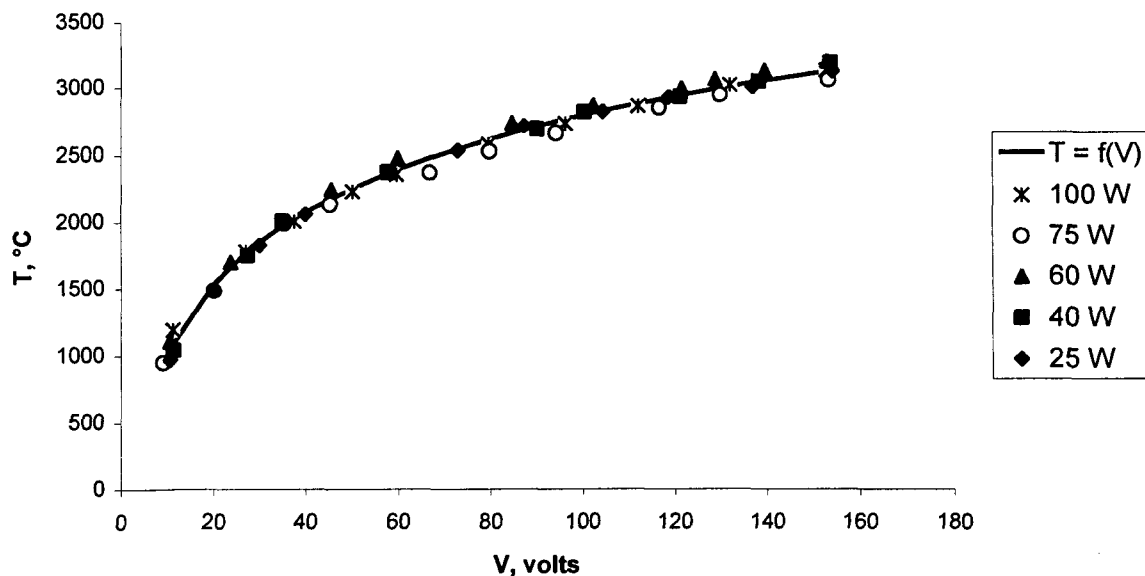


Figura B.1. Relación de la temperatura del filamento en función del voltaje suministrado.

(E. B.10)
$$T = 784.26 \ln V - 820.5876$$

Donde: La T es la temperatura del filamento, °C; V la diferencia de potencial, en volts.

Por otro lado, también es útil establecer la relación entre la temperatura del filamento y su resistencia eléctrica. Esta relación se muestra en la Figura B. 2.

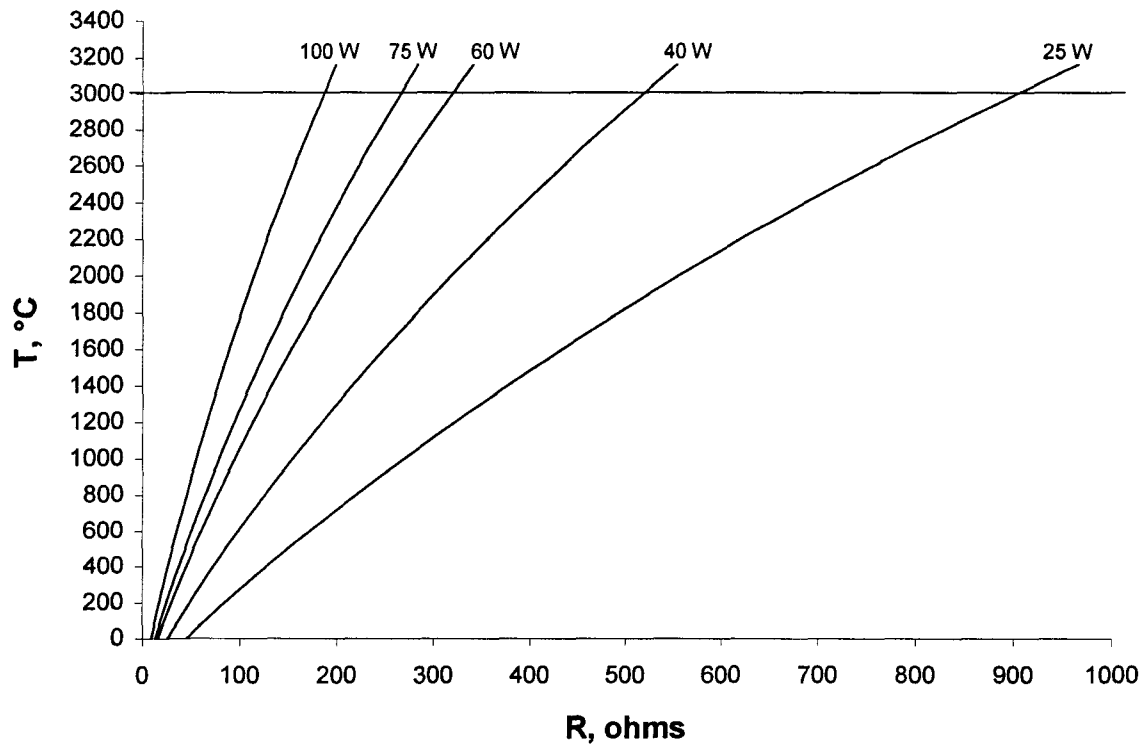


Figura B. 2. Relación entre la temperatura y la resistencia eléctrica del filamento.

B. 4. Estimación de la potencia de una lámpara incandescente

A partir de las mediciones de la resistencia eléctrica de un filamento de tungsteno, a temperatura ambiente, es posible estimar la potencia que desarrollaría al ser sometido a un cierto voltaje, en los electrodos de una lámpara incandescente.

La relación entre la resistencia eléctrica de un filamento incandescente, R , respecto a la resistencia del filamento a temperatura ambiente, R_0 , se muestra en la Figura B. 3. La relación lineal que se observa establece la Ecuación (E. B.11).

$$(E. B.11) \quad R = \Gamma(V) \cdot R_0$$

Donde $\Gamma(V)$ es una función que sólo depende del voltaje. Para el voltaje de 140 V utilizado en la prueba $\Gamma(V) = 18.7292$. Al sustituir la Ecuación (E. B.11) en la Ecuación (E. B.3), se obtiene la Ecuación (E. B.12) la cual permite obtener la potencia eléctrica de la lámpara al ser sometida a un voltaje V , con una resistencia R_0 conocida.

En la Figura B.4 se grafica la Ecuación (E. B.12), y se incluyen algunos datos experimentales. Dichos datos fueron tomados a 140 V. Se observa un muy buen ajuste, lo cual permite asegurar que al determinar la resistencia eléctrica del filamento a condiciones ambientales, se podrá predecir la potencia que desarrollará la lámpara con gran precisión.

(E. B.12)
$$P = \frac{V^2}{\Gamma(V)R_0}$$

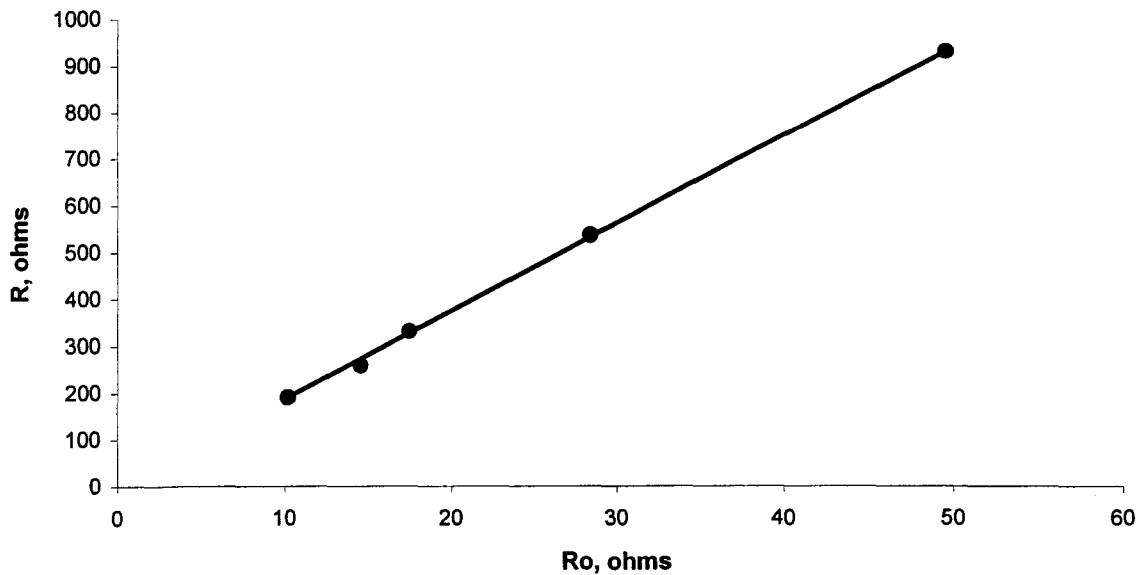


Figura B.3. Relación entre la resistencia eléctrica del filamento incandescente respecto a la resistencia a temperatura ambiente.

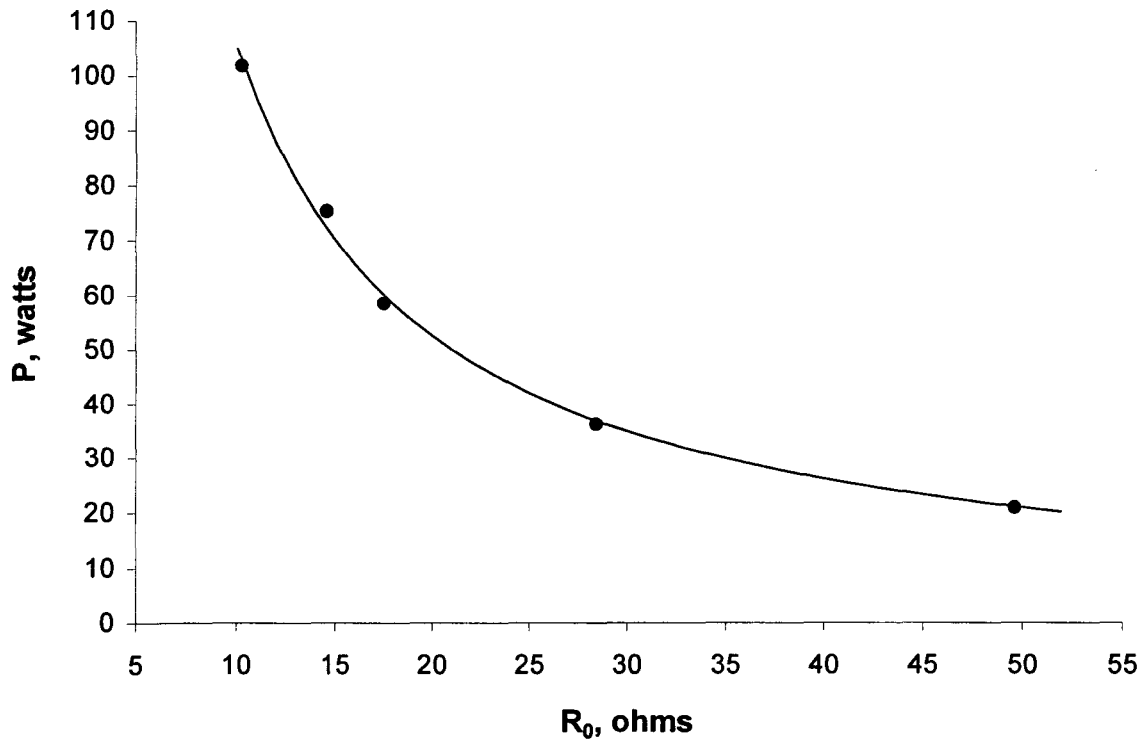


Figura B.4. Relación entre la potencia desarrollada en la lámpara y la resistencia eléctrica del filamento a temperatura ambiente.

APÉNDICE C

Tabla C. 1. Resultados del diseño de experimentos. Se muestran las resistencias eléctricas de cada filamento, la masa promedio inicial y final del lote, un estimado de los diámetros y longitudes promedio de los filamentos, el tiempo de reacción y las condiciones utilizadas.

		1	2	2R	2RR	3	3R	4	5	6	6R	7	7R	8
	1	13.5	14.6	13.1	12.1	12.5	12.3	13.4	12.3	12.2	12.0	12.9	12.4	12.2
	2	13.2	14.6	13.0	12.2	12.2	12.6	13.5	12.8	12.1	12.1	12.8	12.5	12.3
	3	13.3	14.5	13.3	12.2	12.2	12.6	13.6	12.0	12.1	12.0	12.7	12.6	12.2
	4	13.4	14.5	13.3	12.2	12.4	12.4	13.6	12.8	12.2	11.8	12.8	12.5	11.9
	5	13.2	14.3	13.4	12.3	12.2	12.7	13.4	12.2	12.0	11.8	12.9	12.4	12.1
	6	13.1	14.4	13.3	12.3	12.4	12.7	13.3	12.8	12.1	11.9	12.8	12.4	11.7
	7	13.3	14.6	13.1	12.3	12.3	12.3	13.6	12.2	12.2	12.0	12.9	12.5	11.8
	8	13.3	14.3	13.5	12.4	12.3	12.6	13.6	12.1	12.1	12.1	12.7	12.5	11.7
	9	13.5	14.1	13.3	12.3	12.4	12.6	13.7	12.2	12.0	12.1	12.8	12.4	11.9
	10	13.4	14.1	13.2	12.3	12.5	12.5	13.6	13.0	12.1	12.6	12.8	12.4	12.3
	11	13.3	14.5	13.4	12.4	12.5	12.7	13.5	12.3	12.0	12.7	12.8	12.4	11.9
	12	13.5	14.4	13.1	12.4	12.4	12.8	13.4	12.6	12.1	12.3	12.7	12.5	11.7
	13	13.1	14.5	13.2	12.1	12.4	12.8	13.4	12.3	11.6	12.0	12.8	12.4	12.5
	14	13.4	14.2	13.3	12.3	12.4	12.9	13.6	12.1	12.0	12.3	12.7	12.7	12.0
	15	13.2	14.1	13.2	12.3	12.4	12.8	13.3	12.2	12.0	12.3	12.9	12.4	12.6
	16	13.4	14.4	13.4	12.2	12.4	12.6	13.3	12.8	12.0	12.1	12.8	12.5	12.0
	17	13.3	14.1	13.4	12.1	12.2	12.5	13.4	12.5	11.9	12.4	12.7	12.7	11.9
	18	13.5	14.3	13.1	12.2	12.5	12.6	13.5	12.7	11.7	12.0	12.7	12.4	11.9
	19	13.4	14.1	13.1	12.4	12.5	12.6	13.8	12.4	12.3	12.0	12.8	12.3	12.0
	20	-	14.0	13.0	12.4	12.4	12.4	-	12.4	12.1	12.1	13.0	-	-
R	Ω	13.3	14.3	13.2	12.3	12.4	12.6	13.5	12.4	12.0	12.1	12.8	12.5	12.0
σ	Ω	0.13	0.20	0.15	0.10	0.11	0.17	0.14	0.29	0.16	0.24	0.09	0.11	0.26
mi	mg	53.5	53.5	53.6	53.5	53.4	53.5	53.5	53.4	53.5	53.5	53.5	53.4	53.5
mf	mg	30.3	28.0	30.7	32.9	32.5	32.0	29.8	32.315	33.715	33.215	31.565	32.64	33.64
Lo	cm	61.9	61.7	62.1	61.9	61.8	61.8	61.7	61.7	62.0	61.8	61.9	62.1	62.0
Do	μm	57.0	54.9	57.3	59.4	59.1	58.8	56.6	59.0	60.1	59.7	58.2	59.1	60.1
t	h:mm	01:10	00:30	00:15	00:08	00:40	00:50	00:50	03:00	00:20	00:25	00:30	00:25	01:00
T	$^{\circ}\text{C}$	70	90	90	90	70	70	90	70	90	90	70	70	90
Fe	%	5	10	10	10	10	10	5	5	10	10	10	10	5
H+	%	10	10	10	10	20	20	10	20	20	20	10	10	20

		9	10	11	12	13	13R	14	15	16	17	18	19	Ref
	1	12.0	11.8	11.9	11.9	11.6	11.8	12.1	12.0	11.7	11.8	11.8	11.9	11.4
	2	12.1	11.7	11.9	11.8	11.9	11.8	12.0	11.9	11.6	11.6	11.8	12.0	11.4
	3	12.2	11.7	12.2	12.0	11.7	11.7	12.0	12.0	11.6	11.8	11.8	11.9	11.4
	4	12.1	11.7	11.9	11.8	11.6	11.6	12.0	11.8	11.6	11.6	11.8	11.8	11.4
	5	12.1	11.7	11.9	11.8	11.6	11.7	12.0	12.0	11.7	11.6	12.2	12.1	11.3
	6	12.2	11.8	12.0	11.9	11.7	11.7	11.9	12.1	11.7	11.7	11.7	11.9	11.4
	7	12.1	11.8	12.1	11.8	11.5	11.7	11.9	11.9	11.6	11.6	11.8	12.0	11.5
	8	12.0	11.8	12.0	11.7	11.7	11.8	12.0	11.8	11.7	11.7	11.9	11.9	11.4
	9	12.2	11.8	11.9	11.8	11.8	11.6	12.1	11.9	11.7	11.7	11.7	11.9	11.3
	10	12.1	11.9	12.1	11.8	11.7	11.6	11.9	12.1	11.7	11.7	11.7	11.9	11.4
	11	12.0	11.8	12.1	11.7	11.8	11.6	12.0	11.9	11.7	11.7	11.7	12.0	11.5
	12	12.2	11.7	12.2	11.9	11.8	11.7	12.0	11.8	11.6	11.8	11.7	11.8	11.4
	13	12.1	11.7	12.0	11.8	11.7	11.7	11.8	11.9	11.7	11.7	11.7	12.1	11.5
	14	12.0	11.9	11.7	11.8	11.7	11.8	12.0	11.9	11.7	11.7	11.7	11.9	11.5
	15	12.1	11.9	11.9	11.9	11.8	11.6	12.0	11.8	11.6	11.8	11.7	12.0	11.5
	16	12.2	11.8	11.8	11.9	11.7	11.7	11.9	11.9	11.6	11.6	11.8	11.8	11.4
	17	12.1	11.7	12.1	11.9	11.9	11.8	12.0	11.7	11.7	11.6	11.9	11.9	11.4
	18	12.1	11.8	12.0	11.8	-	11.7	12.1	11.9	11.7	11.4	11.9	12.0	11.5
	19	12.2	11.8	12.1	11.7	-	11.6	-	12.0	11.7	-	11.9	12.0	11.5
	20	12.1	11.8	-	11.8	-	-	-	12.0	11.7	-	-	-	11.4
R	Ω	12.1	11.8	12.0	11.8	11.7	11.7	12.0	11.9	11.7	11.7	11.8	11.9	11.4
σ	Ω	0.07	0.07	0.13	0.08	0.11	0.08	0.08	0.10	0.05	0.10	0.12	0.09	0.06
mi	mg	53.5	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.6	53.5	53.5	53.5	53.5
mf	mg	33.2	34.06	32.935	33.79	34.57	34.475	33.5	33.79	34.605	34.45	34.255	33.77	34.55
Lo	cm	61.8	61.7	61.2	61.6	62.0	61.8	61.7	61.8	61.9	61.8	61.9	61.8	61.2
Do	μm	59.8	60.6	59.8	60.4	60.9	60.9	60.0	60.3	60.9	60.9	60.6	60.2	61.2
t	h:mm	00:12	00:15	00:12	00:35	00:20	00:14	00:18	00:30	00:22	00:14	00:12	00:16	-
T	$^{\circ}\text{C}$	90	90	90	90	110	110	90	70	110	110	110	110	-
Fe	%	15	10	15	5	10	10	10	10	5	10	15	10	-
H+	%	20	30	30	30	30	30	40	30	30	40	30	20	-

Resultados del Análisis Estadístico

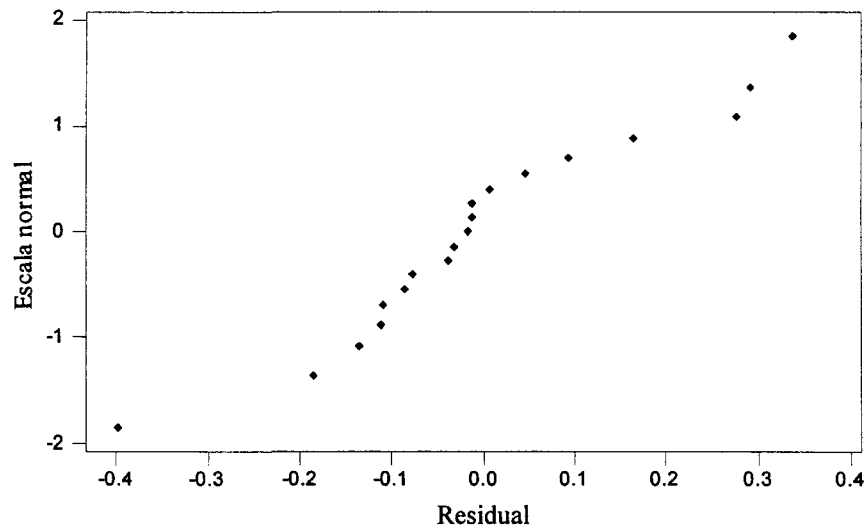


Figura D. 1. Probabilidad normal de los residuales para la resistencia eléctrica.

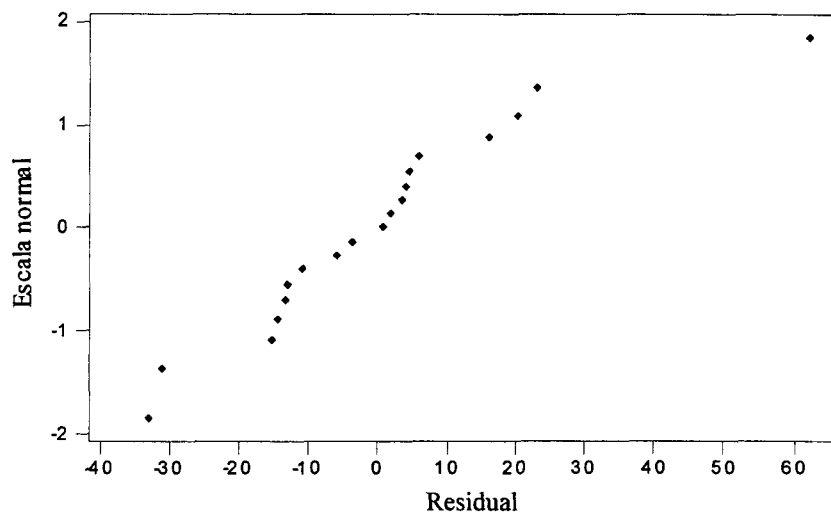


Figura D. 2. Probabilidad normal de los residuales para el tiempo de reacción.

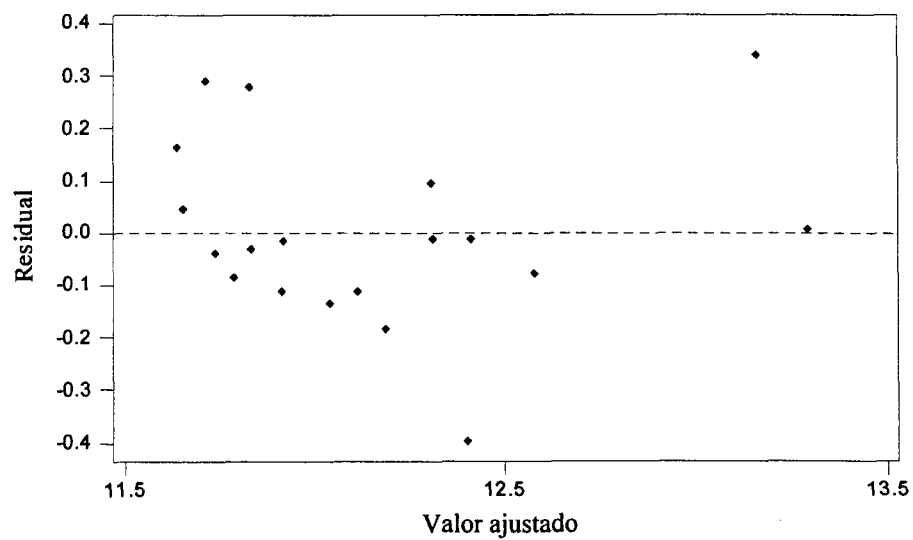


Figura D. 3. Residuales contra los valores ajustados para la resistencia eléctrica.

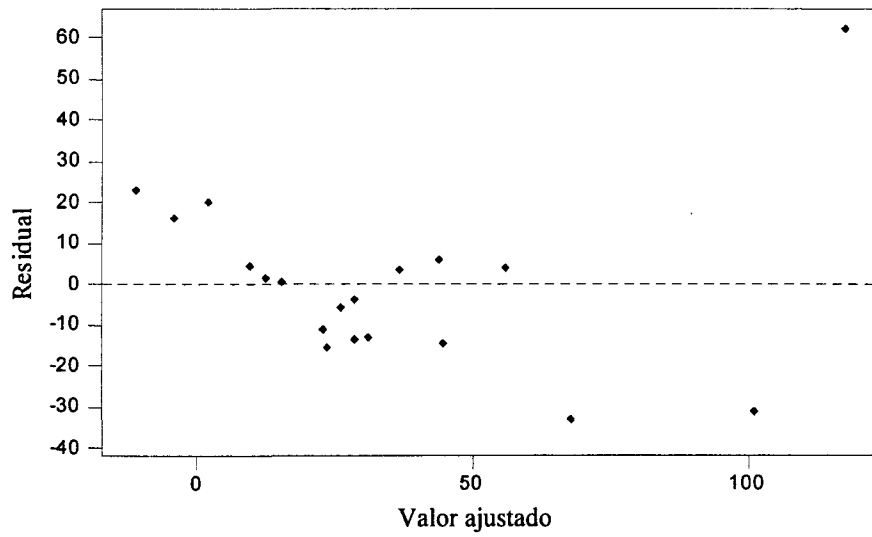


Figura D. 4. Residuales contra los valores ajustados para el tiempo de reacción.

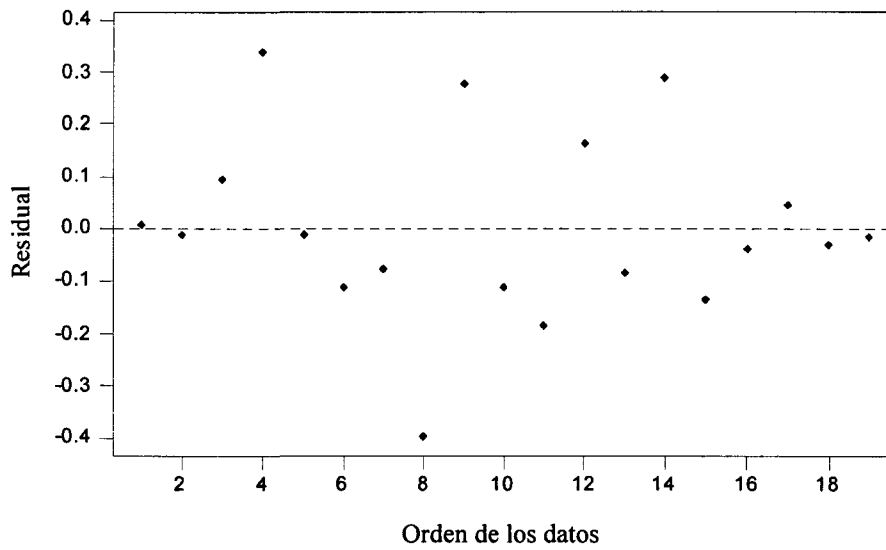


Figura D. 5. Residuales contra el orden de los datos para la resistencia eléctrica.

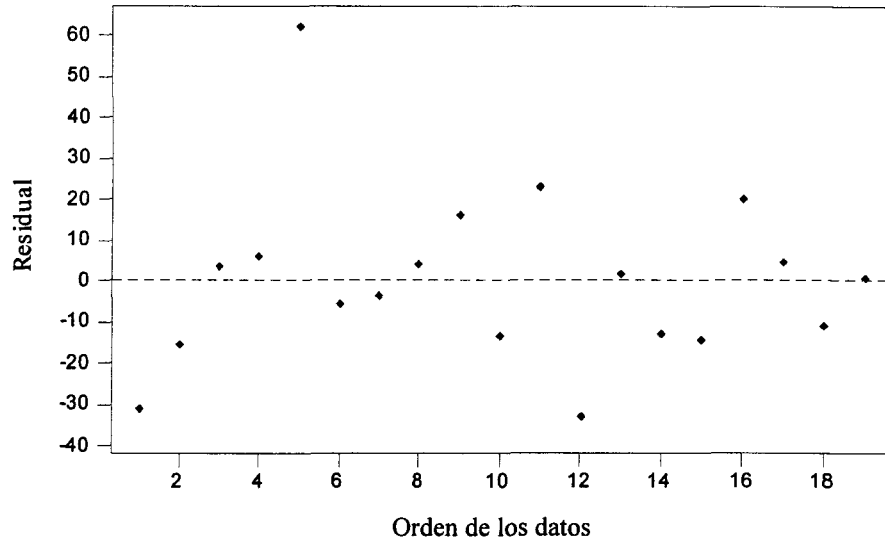


Figura D. 6. Residuales contra el orden de los datos para el tiempo de reacción.

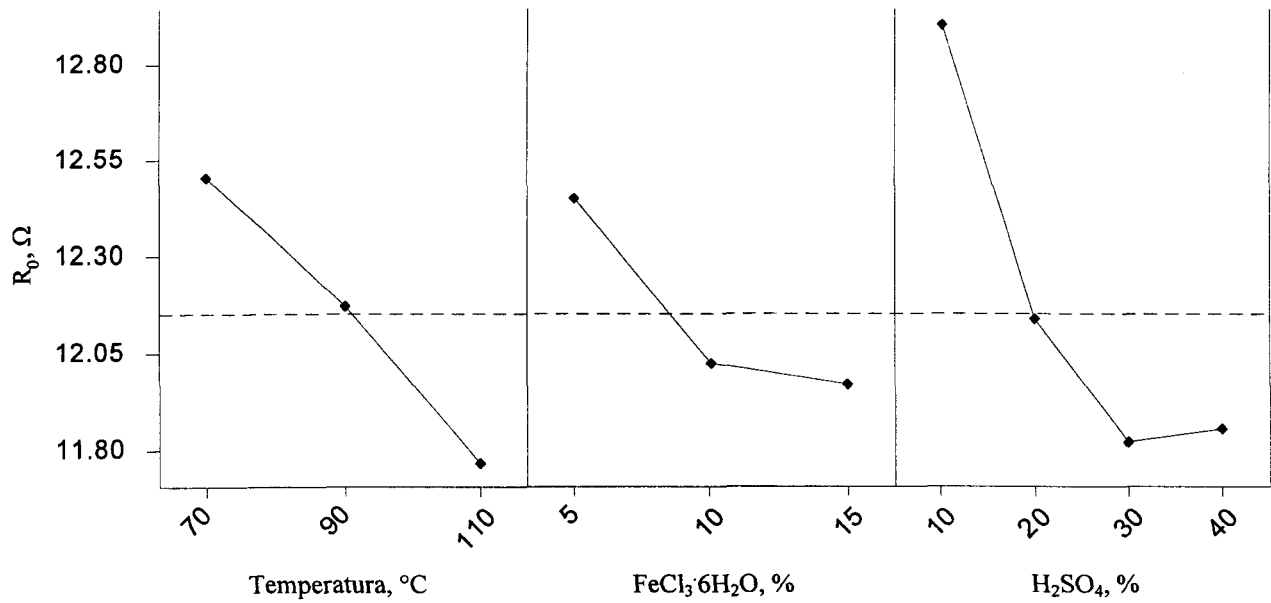


Figura D. 7. Efectos principales para la resistencia eléctrica.

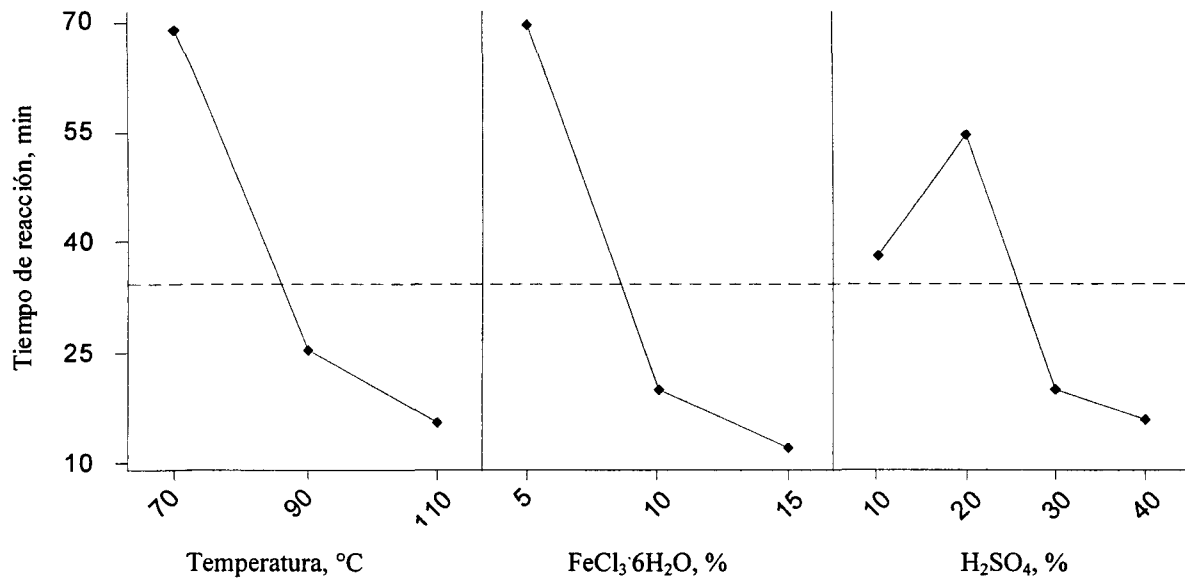


Figura D. 8. Efectos principales para el tiempo de reacción.

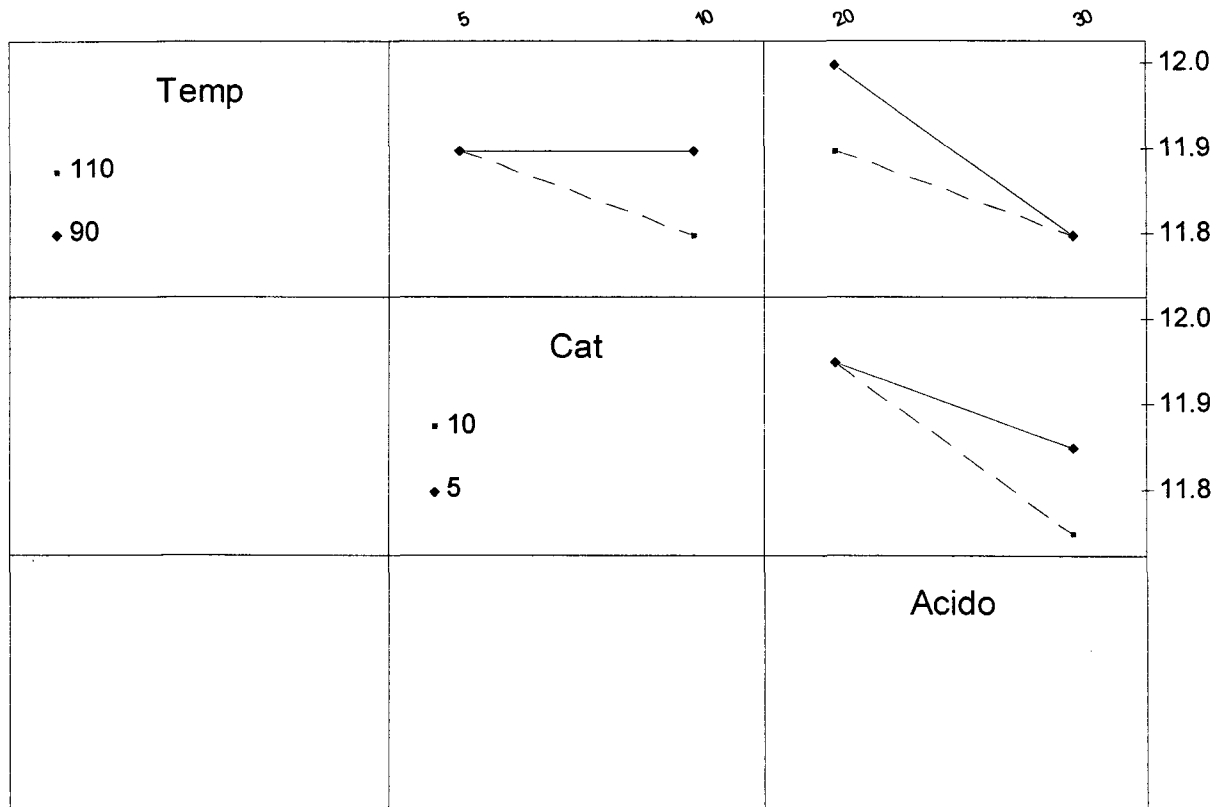


Figura D. 9. Interacciones entre los factores para la resistencia eléctrica.

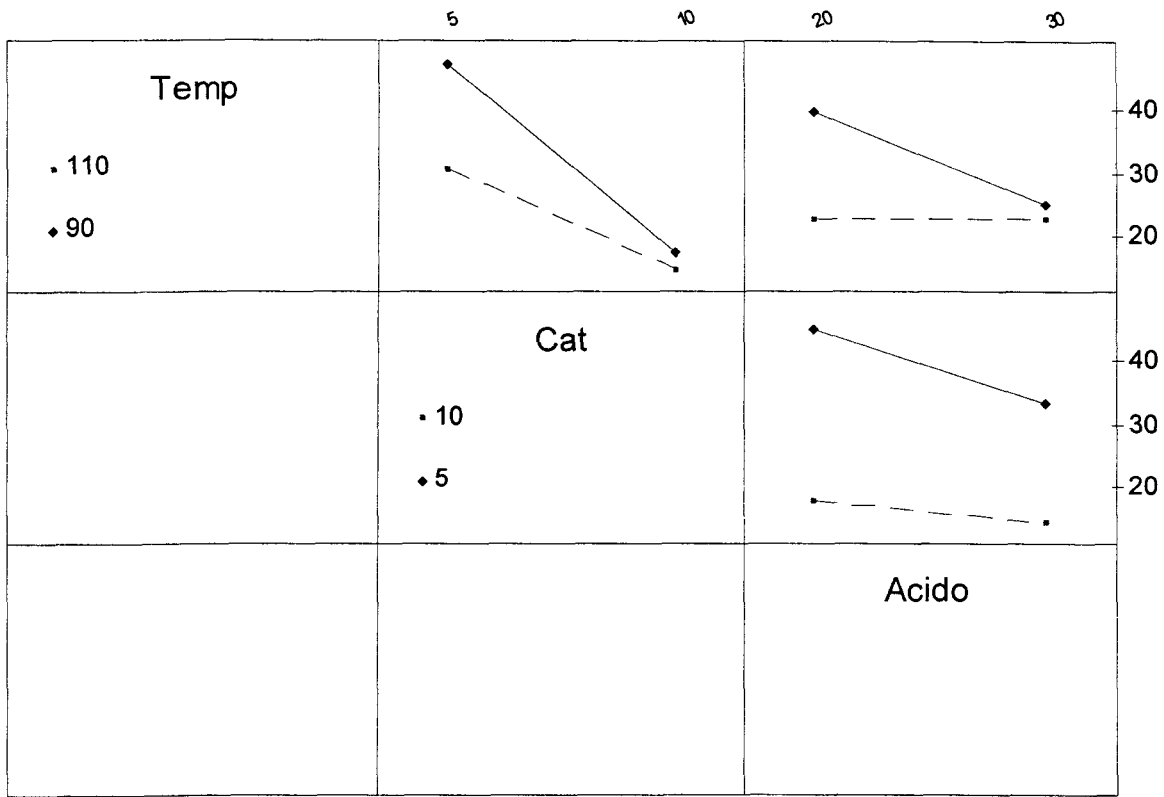


Figura D. 10. Interacciones entre los factores para el tiempo de reacción.

Centro de Información-Biblioteca



30002006142590