



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

ESTUDIO DE ELECTROCODEPOSICIÓN DE MO-RE-W EN CÁTODOS DE TITANIO EN PRESENCIA DE NÍQUEL

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA,
MENCIÓN METALURGIA EXTRACTIVA**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

CARLOS CHRISTIAN DAVID RIVERA AZÓCAR

PROFESOR GUÍA:

LUIS CIFUENTES SEVES

PROFESOR CO-GUÍA:

MELANIE COLET LAGRILLE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

FRANCISCO GRACIA CAROCA

J. PATRICIO IBÁÑEZ RIVERA

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por FONDECYT N° 1110116.

SANTIAGO DE CHILE

2015

*“Cuando quieres algo,
todo el universo conspira para que realices tu deseo”.*

El Alquimista, Paulo Coelho

ESTUDIO DE ELECTROCODEPOSICIÓN DE MO-RE-W EN CÁTODOS DE TITANIO EN PRESENCIA DE NÍQUEL

En este trabajo de tesis se estudió la electrocodeposición de Mo-Re-W sobre cátodos de titanio desde soluciones con $0,01 \text{ g L}^{-1}$ de níquel. Para ello se usó un sistema electroquímico compuesto por un electrodo de trabajo de titanio de 1 cm^2 y un contraelectrodo de platino de 4 cm^2 , los que se conectaron a un rectificador y se sumergieron en una celda que puede contener diferentes electrolitos, a distintas concentraciones de iones de molibdeno, renio y tungsteno. Además de variar la concentración de los metales nombrados anteriormente, también se varió la temperatura de 20 a $45 \text{ }^\circ\text{C}$, la agitación de 200 a 300 rpm y la densidad de corriente de 200 a 400 A m^{-2} , para ver como influían estas variables en la composición química y en la morfología de los codepósitos, los que se analizaron posteriormente mediante SEM y EDS. Los análisis EDS indicaron que al aumentar la temperatura, aumenta el porcentaje en peso de molibdeno entre un 14 y un 27% , aproximadamente. También al aumentar la agitación, mayor es la proporción en peso de molibdeno en el codepósito, aumentando hasta un 15% , aproximadamente. Por otra parte, no se encontró una relación proporcional entre la concentración de los elementos en solución y el porcentaje en peso de estos metales en el codepósito, pero sí se detectó que al aumentar el molibdeno y/o renio en solución, aumenta el porcentaje en peso de molibdeno en el codepósito. Con respecto a la densidad de corriente, esta se aumentó de 200 a 400 A m^{-2} , lo que produjo un aumento en peso de molibdeno, renio y tungsteno en el codepósito. El análisis SEM detectó fracturas que se relacionan con la evolución de hidrógeno o la pérdida de moléculas de agua de algún óxido hidratado durante la codeposición o secado del electrodo; también se detectó la presencia de núcleos con alto porcentaje en peso de renio, cuyo crecimiento se ve afectado por la agitación del sistema, no encontrando una relación con las otras variables estudiadas.

Se calculó indirectamente la masa de los codepósitos debido a que ésta era imperceptible por la balanza. Para ello se midieron mediante SEM los espesores de los codepósitos y se realizó un estudio de voltametrías cíclicas para determinar el número de electrones de las semirreacciones que tienen una alta probabilidad de ocurrir en la electrocodeposición de Mo-Re-W, y de esta forma, poder calcular la corriente experimental a través de la ecuación de Faraday. Los espesores obtenidos varían entre $0,21$ y $7,05 \text{ }\mu\text{m}$, indicando que las especies involucradas en el proceso de codeposición de Mo-Re-W presentan diferentes tasas de deposición, no encontrando una clara dependencia con las variables estudiadas. En el estudio de voltametrías cíclicas se concluyó que las semirreacciones que tienen una alta probabilidad de ocurrir son las asociadas a las reducciones de los iones MoO_4^{2-} , ReO_4^- y WO_4^{2-} a los óxidos MoO_2 , ReO_2 y WO_2 , respectivamente. Las masas calculadas (entre $0,18$ y $11,42 \text{ mg}$), se encuentran sobreestimadas debido a que se consideró que la densidad del depósito estaba asociada a las especies en su estado puro. Las eficiencias de corriente obtenidas están en el rango de $0,01$ y $0,4\%$ y los CEE se encuentran entre 26 y 2059 kWh kg^{-1} . El alto grado de variabilidad de la eficiencia y el CEE se debe a la sobrestimación de la masa. Los potenciales de celda calculados varían entre $2,9$ y $4,98 \text{ V}$, debido a las diferentes concentraciones de iones en solución, temperatura y densidad de corriente utilizadas.

Agradecimientos

En lo más profundo de mí ser, me siento tan agradecido de la vida, la que me ha dado tantas oportunidades. No sé si he escogido bien, pero me siento muy feliz de estar donde estoy, la gente que me acompaña y la luz que me guía. Siento que este logro no lo hubiese conseguido sin mi familia. Mi madre y mi abuela, las que con mucho amor y sacrificio han sabido cómo llenar tantos vacíos y convertirme en lo que soy ahora. Mi hermano que amo con mi alma, que con paciencia me escucha y soporta; gracias por dictarme algunos datos de mi tesis. Mis tíos y primos que siempre me apoyaron a la distancia y han estado conmigo toda mi vida, en especial Felipe y Darío que son como mis hermanos. A mi madrina Anny y a mi amiga J'enderi, ellas saben todo mi esfuerzo. La “Cotita”, y familiares de Santiago, que siempre me apoyaron en esta travesía.

También quiero agradecer a mi colegio Felmer y a mis amigos del sur, con los que he compartido tantas momentos y emociones. Quisiera mencionar en particular a mi Anita (mi bebé japonés), Tanius (cuántos reales?), Panchita (la misma raya), Lasleslisloslus, Gringa (cholita), Negrita (miss Alerce), a mi perro Jona, Vikini (Victoria's Secret), Kariñosa (sauka), Conita (patitas de alfiler), Pepina, Dani G., Loreto, el rehabilitado Chichastian, Fonchi, Feña, Gustrago, Conipé (cachetitos), Consuelito, Jaqui (pipipi), Lorein, Vane (egipcia) y Ariel (mi perro desaparecido).

A mis amigos de Santiago, que vivieron *in situ* el sufrir de este trabajo. Becky, fue increíble que incluso la tesis la sufrimos juntos, no bastó sólo con el IX del mal. Mi Trini, la que siempre me apoyó con esto y con muchas cosas más 1313. Javita (Javi Soul), Catini (team Bravissimo) y Naty Buena (la Elvira 2.0), que desde comienzos de la U fuimos amigos y siempre estuvimos juntos. A la Lisstaylor por todos esos mambos y Melvin ajaja. A la risa huracanada Koté, por tantas alegrías y tristezas vividas, pero siempre juntos. A la Ñoñi por ser tan ñoñi y seca. A Jaime, por ser una gran persona. De Plan Común, quisiera agradecer a Vicho, Luchin, Rai, Alexis, Kenji, Jeka, Javi C. Dani C. y mi Cami Soto. También Quisiera agradecer a todo el DIQBT, en especial a los “enfermos”: Richi, Seba Nacho Criss José A., Oso, Rob y a Pao (qué importa), Dani (karaokelover), Cata (brrr), , Coni R. (morenaza), Valuca, , Cami S. Cami B., Hans, Ale, Fanny, , Edu, Rach, Pili F., Huepe, Feña, Deini, Made, Choromoisé, Maca, Javier M. Gonza, Waldecillo, Nati V., Sandypapo, I-van y a la generación en general.

Y a mis amigos de la vida Chio (la zumbera), Isa (amor violento), Lucy (UK), Tamy (mi ponytail de colores), Pol (perreo hasta abajo llllllllll) Coté (darks) y Alecin (si los mambos hablaran!!) con los que compartimos salidas, carretes y comidas. Mis amigos de la iglesia, la Tere, Chichi, Ester, Cata, Coto, Gonza, etcétera, que ocuparon parte fundamental de mi vida. A todo Biohidro (Vectorial, Carlita, Mati, Lore, Jano, Pili V., Jaque, y Malva), en especial a la Sra. Emita, que me forjó en el camino del laboratorio. También a mis profesores Dr. Luis Cifuentes por guiarme en este trabajo y a Melanie porque su ayuda fue fundamental, sin ella, no sé si hubiese concluido este trabajo. Al Profe Salgado y al Profe Pancho por ser tan buena onda. A las secres, Gina por ser además de secretaria un mamá/amiga, Juanita que me acompaña desde el cielo y a Nicole por toda su gestión y amabilidad. Y finalmente a la Sra. Gloria por la ayuda en el lab, a FONDECYT por el financiamiento y a la Sra. Gladys por hacer que el SEM/EDS sea más divertido.

Tabla de contenido

Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1. Antecedentes Generales.....	1
1.1.1. Propiedades y usos del molibdeno, renio y tungsteno.....	1
1.1.2. Reservas y producción mundial de molibdeno, renio y tungsteno.....	3
1.2. Metalurgia extractiva del molibdeno.....	4
1.3. Metalurgia extractiva del renio.....	7
1.4. Metalurgia extractiva del tungsteno.....	11
1.5. Objetivo General.....	14
Capítulo 2: Fundamentos Teóricos.....	16
2.1. Aspectos Termodinámicos.....	16
2.1.1. Ecuación de Nernst.....	16
2.1.2. Diagrama Eh – pH.....	16
2.2. Aspectos Cinéticos.....	16
2.2.1. Ecuación de Faraday.....	16
2.2.2. Consumo de energía.....	17
2.2.3. Eficiencia de Corriente.....	17
2.2.4. Controles Cinéticos.....	18
2.2.5. Procesos de Electrodeposición.....	23
Capítulo 3: Revisión Bibliográfica.....	28
3.1. Electrodeposición de Mo-Re-W.....	28
3.1.2. Electrodeposición y electrocodeposición de molibdeno.....	28
3.1.2.1. Electrodeposición de óxido de molibdeno.....	29
3.1.2.2. Electrocodeposición de molibdeno.....	30
3.1.2. Electrodeposición y electrocodeposición de renio.....	37
3.1.2.1. Electrodeposición de renio y de óxido de renio.....	37
3.1.2.2. Electrocodeposición de renio.....	40
3.1.3. Electrodeposición y electrocodeposición de tungsteno.....	42
3.1.3.1. Electrodeposición de óxido de tungsteno.....	42
3.1.3.2. Electrocodeposición de tungsteno.....	42
3.1.4. Efecto del níquel como aditivo.....	43

3.2. Objetivos Específicos	45
Capítulo 4: Sistema Experimental y Metodología.....	46
4.1. Etapa I: Mediciones electroquímicas	46
4.1.1. Materiales, equipos y montaje experimental	47
4.1.2. Procedimiento Experimental	48
4.2. Etapa II: Formación de electrocodepósitos de Mo-Re-W	49
4.2.1. Materiales, equipos y montaje experimental	49
4.2.2. Procedimiento Experimental	50
4.3. Etapa III: Caracterización de los codepósitos mediante SEM y EDS	52
Capítulo 5: Resultados y Discusión.....	54
5.1. Voltametrías Cíclicas	54
5.1.1. Resultados Solución N° 1: NaOH a pH 10.....	54
5.1.2. Resultados Solución N° 2: 1 g L ⁻¹ de Mo.....	54
5.1.3. Resultados Solución N° 3: 1 g L ⁻¹ de Re	57
5.1.4. Resultados Solución N° 4: 1 g L ⁻¹ de W.....	59
5.1.5. Resultados Solución N° 5: 1 g L ⁻¹ de Mo, 1 g L ⁻¹ de Re, 1 g L ⁻¹ de W y 0,01 g L ⁻¹ de Ni.....	60
5.1.6. Discusión general	62
5.2. Electrocodeposición de molibdeno, renio y tungsteno sobre un cátodo de titanio desde soluciones acuosas con contenido de níquel.....	65
5.2.1. Variación de la temperatura del electrolito.....	65
5.2.2. Variación de la agitación del electrolito	70
5.2.3. Variación de las concentraciones de molibdeno, renio y tungsteno en el electrolito	74
5.2.4. Variación de la densidad de corriente.....	82
5.2.5. Características cromáticas de los codepósitos obtenidos de Mo-Re-W	85
5.3. Masa experimental de las especies codepositadas y Eficiencia de corriente.....	87
5.4. Consumo específico de energía	89
6. Conclusiones.....	91
7. Recomendaciones	95
Bibliografía.....	96
Anexos.....	105
Anexo A.1. Preparación de la solución de trabajo	105

Anexo A.2. Memoria de Cálculo.....	106
A.2.1. Cálculo de promedios del análisis general.....	106
A.2.2. Cálculo de la corriente experimental y eficiencia de corriente.....	106
A.2.3. Cálculo del Consumo Específico de Energía (CEE)	108
Anexo A.3. Resultados obtenidos mediante SEM y EDS de los experimentos E1 a E12	111
A.3.1. Pulido de titanio.....	111
A.3.2. Resultados del análisis realizado mediante SEM y EDS a los electrocodepósitos de todos los experimentos.	113
Anexo A.4. Imágenes de los espesores medidos en SEM	144
Anexo A.5. Voltametrías Cíclicas realizadas a diferentes velocidades de barrido.	160
Anexo A.6. Diagramas de Pourbaix	163
Anexo A.7. Semirreacciones asociadas al Mo, Re y W	166
Anexo A.8. Imágenes de codepósitos obtenidos de Mo-Re-W	168

Simbología

A : Área [m^2].
 A_{\perp} : Área perpendicular al fluido [m^2].
 a_{ox} : Actividad especie oxidada.
 a_{red} : Actividad especie reducida.
 a : Constante de Tafel [V].
 b : Constante de Tafel [V].
 C_A^b : Concentración de A en el seno de la solución [kmol m^{-3}].
 C_A^s : Concentración de A en la superficie [kmol m^{-3}].
 C_D^b : Concentración de D en el seno de la solución [kmol m^{-3}].
 C_D^s : Concentración de D en la superficie [kmol m^{-3}].
 C_b : Concentración del reactante en el seno de la solución [kmol m^{-3}].
 C_s : Concentración del reactante en la zona superficial del electrodo donde ocurre la reacción [kmol m^{-3}].
 C_A : Concentración por unidad de área del aceptor A [mol m^{-2}].
 C_D : Concentración por unidad de área del donador D [mol m^{-2}].
 CEE : Consumo específico de energía [kWh kg^{-1}].
 D : Coeficiente de difusión [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$].
 d : Longitud característica [m].
 E_e : Potencial de equilibrio [V].
 $E_{e(i=0)}$: Potencial de equilibrio [V].
 E_0 : Potencial de equilibrio estándar [V].
 $E_{(i \neq 0)}$: Potencial del electrodo [V].
 e^- : Electrón.
 F : Constante de Faraday ($96.500 \text{ [C mol}^{-1}\text{]}$).
 I : Corriente [A].
 I_i : Corriente para depositar la especie i [A].
 $I_{Total \text{ Experimental}}$: Corriente total experimental de los elementos de interés [A].
 I_{cell} : Intensidad de corriente de celda [A].
 i : Densidad de Corriente [A m^{-2}].
 i_0 : Densidad de Corriente de intercambio [A m^{-2}].
 i_0^s : Densidad de corriente de intercambio en función de las concentraciones superficiales de A y D [A m^{-2}].
 i_{La} : Densidad de corriente límite anódica [A m^{-2}].
 i_{Lc} : Densidad de corriente límite catódica [A m^{-2}].
 i_M : Densidad de corriente ocupada para depositar el metal M [A m^{-2}].
 J_x : Flujo molar por unidad de área [kmol s m^{-2}].
 k : Constante [-].
 k_a : Constante anódica de velocidad [s^{-1}].
 k_c : Constante catódica de velocidad [s^{-1}].
 m : Masa [kg].
 m_i : Masa depositada del elemento i [g].

$m_{depositada}$: Masa experimental total depositada en el electrodo de trabajo [kg].
 $m_{teórica}$: Masa teórica depositada del metal de interés [kg].
 n : Cantidad de moles transportados [kmol].
 P_m : Perímetro mojado [m].
 P_e : Peso equivalente [kg kmol⁻¹ de carga].
 PM : Peso molecular [g mol⁻¹].
 PM_i : Peso Molecular del elemento i [g mol⁻¹].
 R : Constante de los gases ideales (8,314 [J K⁻¹ mol⁻¹]).
 $r = \begin{cases} 1 & \text{si es reacción electroquímica (con electrón)} \\ 0 & \text{si no lo es.} \end{cases}$
 s : Número de electrones transferidos antes del paso limitante.
 T : Temperatura [K].
 t : Tiempo [s].
 V : Volumen [m³].
 V_{cell} : Tensión de celda [V].
 v : Número de veces que debe ocurrir el paso limitante para que se efectúe una vez la reacción global.
 v_l : Velocidad lineal del fluido [m s⁻¹].
 v_r : Velocidad de Reacción [kg s⁻¹ m⁻²].
 W : Energía consumida [J].
 x_i : Porcentaje en peso del elemento i depositado [%].
 z : Número de electrones que participan en la reacción.
 z_t : Número de electrones en la reacción global.
 z_i : Número de electrones transferidos para la semirreacción asociada a la especie i [-].
 α_a : Coeficiente de Transferencia de carga anódico [-].
 α_c : Coeficiente de Transferencia de carga catódico [-].
 β : Factor de simetría (generalmente $\beta=0,5$).
 δ : Espesor capa de difusión [m].
 ε : Espesor [m].
 η_{corr} : Eficiencia de corriente [%].
 μ : Viscosidad cinemática [kg s⁻¹ m⁻¹].
 ρ : Densidad [kg m⁻³].
 ρ_i : Densidad del elemento i [kg m⁻³].

Capítulo 1: Introducción

1.1. Antecedentes Generales

1.1.1. Propiedades y usos del molibdeno, renio y tungsteno

El molibdeno (Mo), el renio (Re) y el tungsteno (W) se caracterizan por pertenecer al grupo de los metales refractarios, debido a que poseen altos puntos de fusión. Estos metales presentan una amplia gama de aplicaciones, siendo la principal de ellos la industria de aleaciones metálicas, debido a que son capaces de mejorar la resistencia térmica y mecánica de la aleación ^{[1][2]}.

Las propiedades físicas y químicas del molibdeno, renio y tungsteno se resumen en la Tabla 1 ^[3].

Tabla 1: Propiedades físicas y químicas de los metales molibdeno, renio y tungsteno.

Propiedad	Mo	Re	W
Número Atómico	42	75	74
Masa Atómica [g mol ⁻¹]	95,9	186,2	183,8
Estado de Oxidación	2,3,4,5,6	-1,2,4,6,7	2,3,4,5,6
Estructura cristalina	ccc ^a	hc ^b	ccc ^a
Radio Atómico [Å]	1,39	1,37	1,41
Densidad [g cm ⁻³]	10,1-10,3	21,00-21,02	19,25-19,35
Temperatura de fusión [°C]	2.607-2.622	3.157-3.181	3.410-3.420
Conductividad térmica [W (m K) ⁻¹]	129-147	45-48	170-175
Resistividad [Ω m]	[5,4-6]·10 ⁻⁸	[18,7-20]·10 ⁻⁸	[5,4-6]·10 ⁻⁸
Módulo de Young [GPa]	315-343	461-471	340-405
Dureza [MPa]	1.500-6.500	2.600-7.500	4.500-8.500

^a ccc: Cúbica centrada en el cuerpo, ^b hc: Hexagonal compacta.

El molibdeno se encuentra en la corteza terrestre en bajas concentraciones, aproximadamente 15 ppm. Este metal se encuentra comúnmente en la naturaleza como molibdenita (MoS₂) en rocas de cuarzo. La molibdenita fue descubierta en el año 1778 por el químico suizo Scheele ^[1].

El molibdeno se destaca por ser usado principalmente en la industria siderúrgica, como aditivo para aceros, generando aleaciones con mayor dureza y resistencia a la corrosión. El molibdeno también se usa en la fabricación de filamentos de ampollitas y para generar aleaciones resistentes a las altas temperaturas, que posteriormente pueden ser usadas en la fabricación de hornos y cerámicos ^[4].

El renio está presente en la corteza terrestre en una concentración muy baja, aproximadamente 0,7 ppm. Fue descubierto en 1925 por Tacke, Noddack y Breg, al utilizar espectrometría de rayos X a muestras de columbita (FeNb_2O_6) [1]. El renio se ocupa en la fabricación de catalizadores, para la industria petroquímica y farmacéutica. Además, las aleaciones que contienen renio se usan para fabricar artefactos o instrumentos térmicos, semiconductores, aplicaciones eléctricas, electrónicas y recubrimientos, usando el renio en formato de pellets o polvo [5]. También las aleaciones de renio con níquel se usan para la fabricación de aspas de aviones, ya que el renio le otorga mayor dureza y resistencia a la oxidación [3].

El renio es usado también en aleaciones con tungsteno o molibdeno para mejorar algunas propiedades de los metales como ductilidad y resistencia térmica. Por ejemplo, las aleaciones de Re-W que contienen aproximadamente un 25% de Re, mejora la ductilidad del tungsteno a bajas temperaturas. El renio es muy soluble en tungsteno, llegando a tener una matriz de W casi del 30% de Re a 1600 °C [5].

El tungsteno se presenta en la corteza terrestre en bajas concentraciones, aproximadamente 1,5 ppm. Este metal fue descubierto en el año 1781, por Scheele, siendo sus primeras aplicaciones industriales en la industria del acero en el siglo XIX, ya que le otorgaba mayor dureza y resistencia al tener contacto con sustancias ácidas [5].

El tungsteno se destaca por ser usado en la producción de metales duros, principalmente usado como monocarburo de tungsteno (WC), el que tiene una dureza cercana a la del diamante. El tungsteno también es un metal importante en la fabricación de herramientas de acero, estelitas y aceros resistentes a la fluencia y aleaciones en general. Este metal presenta otros usos, como en la fabricación de filamentos de iluminación, electrodos, contactos eléctricos y electrónicos, cables, láminas, varillas o aleaciones de tungsteno y una variedad de usos químicos, considerándose además un metal estratégico en la industria bélica [10].

Además, el renio y el tungsteno son utilizados en la industria de aleaciones y súper aleaciones de metales como también en la construcción de reactores nucleares y naves espaciales, debido a su alta resistencia térmica, mecánica y a la corrosión, densidad y dureza [2].

En la Tabla 2 se listan las principales súper aleaciones que contienen Mo, Re y W.

Tabla 2: Principales súper aleaciones que contiene Mo, Re y W [5].

Porcentaje en peso %											
Aleación	Cr	Co	Mo	W	Ta	Nb	Al	Ti	Re	Hf	Ni
CMSX4	5,7	11,0	0,4	5,2	5,6	0,0	5,2	0,7	3,0	0,1	63,0
CMSX10	2,0	3,0	0,4	5,0	8,0	0,1	5,7	0,2	6,0	0,0	69,6
Rene N5	7,0	8,0	2,0	5,0	7,0	0,0	6,2	0,0	3,0	0,2	61,6
Rene N6	4,2	12,5	1,4	6,0	7,2	0,0	5,8	0,0	5,0	0,2	57,8

1.1.2. Reservas y producción mundial de molibdeno, renio y tungsteno

Las reservas mundiales de molibdeno son aproximadamente 11 millones de toneladas. China posee las mayores reservas de este metal a nivel mundial con 4,3 millones de toneladas. Por otra parte, Chile posee 2,3 millones de toneladas, ocupando el tercer lugar entre los países que poseen reservas a nivel mundial ^[9].

En cuanto a la producción mundial de molibdeno, China es el principal productor de este metal a nivel mundial, con una producción de 105 mil toneladas de molibdeno durante el año 2012 ^[9]. La Tabla 3 presenta en detalle los principales productores de molibdeno en el mundo y las reservas mundiales por país.

Tabla 3: Producción y reservas de molibdeno por país ^[9].

	Producción 2011	Producción 2012	Reservas
	10³ [ton Mo]	10³ [ton Mo]	10⁶ [ton Mo]
Estados Unidos	63,70	57,00	2,70
Armenia	4,50	4,60	0,15
Canadá	8,40	9,40	0,22
Chile	40,90	35,30	2,30
China	106,00	105,00	4,30
Iran	3,70	4,00	0,05
Kazakhstan	-	-	0,13
Kyrgyzstan	0,25	0,25	0,10
México	10,90	10,90	0,13
Mongolia	1,96	1,95	0,16
Perú	19,10	19,50	0,45
Rusia	3,90	3,90	0,25
Uzbekistan	0,55	0,55	0,06
Total Mundial	264,00	250,00	11,00

Las reservas mundiales de renio son aproximadamente 2,5 millones de toneladas, de las cuales Chile posee 1,3 millones de toneladas, ocupando el primer lugar entre los países que poseen reservas a nivel mundial. Con respecto a la producción mundial de renio, se destaca Chile con una producción de 27 mil toneladas de renio durante el año 2012 ^[10]. La Tabla 4 presenta en detalle los principales productores de renio en el mundo y las reservas mundiales por país.

Las reservas mundiales de Tungsteno son 3,2 millones de toneladas aproximadamente. China se caracteriza por tener las mayores reservas de este metal, con 1,9 millones de toneladas. China también es el mayor productor de tungsteno a nivel mundial, con una producción de 62 mil toneladas de tungsteno durante el 2012. Chile por su parte no registra reservas de este metal ^[11].

Tabla 4: Producción y reservas de renio por país ^[10].

	Producción 2011	Producción 2012	Reservas
	10³ [ton Re]	10³ [ton Re]	10³ [ton Re]
Estados Unidos	8,61	9,40	390,00
Armenia	0,60	6,00	95,00
Canadá	-	-	32,00
Chile	27,00	27,00	1.300,00
Kazakhstan	3,00	3,00	190,00
República de Corea	0,50	0,50	No disponible
Perú	-	-	45,00
Polonia	6,00	6,20	No disponible
Rusia	0,50	0,50	310,00
Uzbekistan	3,00	3,00	No disponible
Otros países	1,50	1,50	91,00
Total Mundial	50,70	52,00	2.500,00

La Tabla 5 presenta en detalle los principales productores de tungsteno en el mundo y las reservas mundiales por país.

Tabla 5: Producción y reservas de tungsteno por país ^[11].

	Producción 2011	Producción 2012	Reservas
	10³ [ton W]	10³ [ton W]	10³ [ton W]
Estados Unidos	No disponible	No disponible	140,00
Austria	1,10	1,10	10,00
Bolivia	1,10	1,10	53,00
Canadá	1,97	2,00	120,00
China	61,80	62,00	1.900,00
Portugal	0,82	0,82	4,20
Rusia	3,50	3,50	250,00
Otros países	2,70	3,00	760,00
Total Mundial	73,10	73,00	3.200,00

1.2. Metalurgia extractiva del molibdeno

Los depósitos de molibdeno yacen en menas de baja ley, siendo necesario usar procesos de concentración para la recuperación del metal. El molibdeno generalmente se encuentra asociado a minerales sulfurados como calcopirita (CuFeS_2) y pirita (FeS_2). El contenido de molibdeno en un yacimiento debe tener entre un 0,01% y un 0,25% de molibdeno para que su extracción sea económicamente viable ^{[10][12]}.

La molibdenita (MoS_2) es el mineral más típico de molibdeno, aunque también se puede encontrar en minerales como molibdato de plomo (PbMoO_4), powellitita (CaMoO_4) y molibdita ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)^[10].

El molibdeno se puede obtener de forma pura mediante procesos pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos, o electrometalúrgicos. El procesamiento del mineral de mena, con contenido de molibdenita, se inicia con una etapa de conminución, particularmente chancado y molienda, en donde se logra un tamaño de partícula del mineral menor a $150 \mu\text{m}$ y una liberación de la molibdenita apta para procesos posteriores. Luego de las etapas de conminución, el mineral es procesado en celdas aireadas de flotación^[10]. La flotación de minerales es un método de separación de especies mineralógicas, cuyo principio radica en la diferencia de hidrofobicidad. Se dice que una partícula es hidrofóbica cuando ésta no tiene afinidad por el agua, en caso contrario, cuando si la tiene, se dice que es una partícula hidrofílica. Para que la separación ocurra, es necesario contar con un sistema heterogéneo, es decir, que se encuentren presentes más de una fase. En el caso de la flotación, se presentan tres fases: sólido, líquido y gas, representado por el mineral, el agua y el aire respectivamente. El aire es inyectado en la celda en forma de burbujas, y al tener contacto con la pulpa, las partículas hidrofóbicas se adhieren a dichas burbujas para minimizar el contacto con el agua. El mineral hidrofóbico adherido a las burbujas asciende a través de la celda ubicándose en la zona superior de ella. Finalmente el mineral queda separado, existiendo una zona de espuma con el mineral hidrofóbico y una zona de colección con el mineral hidrofílico^[13] (Ver Figura 1).

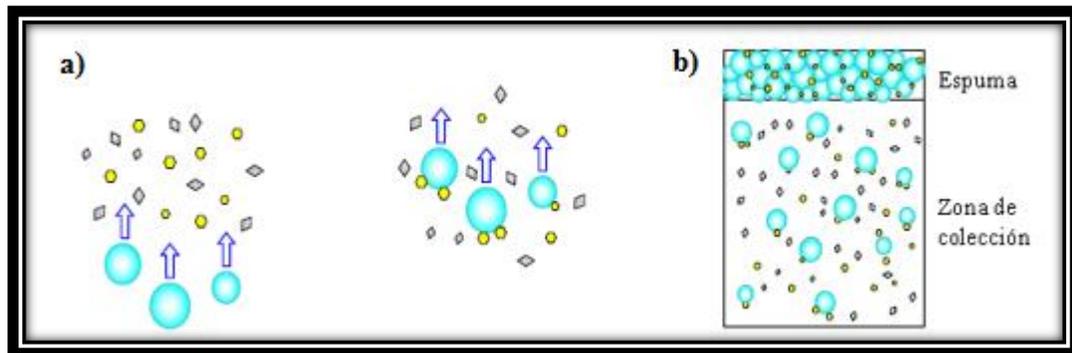


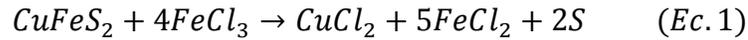
Figura 1: a) Esquema de adhesión de partículas hidrofóbicas a burbujas. Donde \bullet representa una partícula hidrofóbica y \blacktriangle representan una partícula hidrofílica. b) Zona de espuma y de colección formada dentro de una celda de flotación^[13].

En la etapa de flotación se busca separar generalmente la molibdenita de la calcopirita^[13]. Ambos minerales son hidrofóbicos, por lo que es necesario usar aditivos de flotación para que el proceso sea selectivo. En este caso, se usan principalmente dos aditivos, uno es el sulfuro de sodio (NaSH), el cual reduce la flotabilidad de la calcopirita y el otro es diésel, que aumenta la hidrofobicidad de la molibdenita^[13].

En la etapa de flotación se puede lograr un concentrado con un contenido entre un 85% y 92% de MoS_2 ^[10].

Para eliminar impurezas residuales de la etapa de flotación, principalmente cobre, hierro y plomo, se puede usar una etapa de lixiviación ^[10]. Para realizar la lixiviación, existen tres alternativas, las cuales se describen a continuación ^[13]:

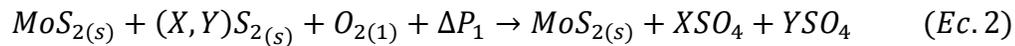
- Lixiviación redox: Proceso que usa cloruro férrico ($FeCl_3$) como medio lixivante para eliminar las impurezas del concentrado proveniente de la etapa de flotación. La reacción principal de esta etapa se describe en la siguiente reacción:



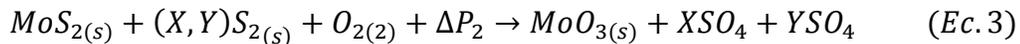
Para aumentar la cinética de reacción de la ecuación 1, se lixivia el mineral en autoclaves a alta presión y temperatura. Luego el producto de esta lixiviación, es enfriado y filtrado, obteniendo molibdenita libre de impurezas.

- Lixiviación a alta presión: Consiste en una lixiviación en autoclave con inyección de oxígeno.

La reacción de limpieza principal de esta etapa se describe en la siguiente ecuación:



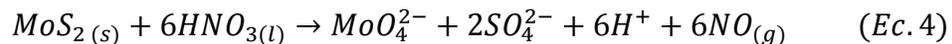
Si se desea obtener trióxido de molibdeno (MoO_3) como producto, es necesario realizar la operación con una mayor diferencia de presión y con una mayor presencia de oxígeno. Lo anterior se puede explicar en la siguiente reacción:



En la ecuación 2 y 3, X e Y representan las impurezas a eliminar y se debe cumplir que los moles de $O_{2(1)}$ sean menor que los moles de $O_{2(2)}$ y que la diferencia de presión ΔP_1 sea menor a la diferencia de presión ΔP_2 .

- Lixiviación nítrica: Proceso que consiste principalmente en la lixiviación del concentrado de molibdenita con ácido nítrico (HNO_3).

La reacción principal de este proceso se expresa en la siguiente reacción:

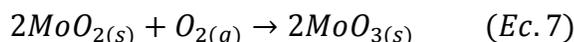
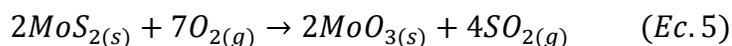


Es importante destacar que este proceso no es comúnmente usado debido a que produce gases nocivos para la salud ($NO_{(g)}$) y menores eficiencias de remoción de impurezas que las lixivitaciones descritas anteriormente.

Una vez eliminadas las impurezas, el concentrado se envía a una etapa de tostación en donde se obtiene como principal producto óxido de molibdeno de grado técnico (MoO_3). Esto se logra calentando la molibdenita en presencia de oxígeno a temperaturas entre los $500^\circ C$ y $650^\circ C$. Como producto en esta etapa se obtiene trióxido de molibdeno con un contenido de molibdeno

igual o mayor al 57% en peso de este metal y menos de 0,1% en peso de azufre. Se produce además dióxido de azufre como gas residual ^[10].

Las reacciones principales de la etapa tostación son las siguientes ^[10]:



El óxido de molibdeno se puede vender como polvo o briquetas. También se puede ocupar como materia prima para la producción de ferromolibdeno (FeMo) al mezclarlo en hornos de fundición con óxido de hierro ^[10].

El producto obtenido del proceso de tostación puede ser envasado en diferentes formatos, ya sea en tambores, latas o *big-bags* (sacos) ^[10].

En la Figura 2 se presenta un esquema del proceso metalúrgico de producción de molibdeno a partir de molibdenita.

1.3. Metalurgia extractiva del renio

El renio se encuentra de forma conjunta con el molibdeno en pórfidos¹ de cobre, por lo que en el proceso de tostación de molibdeno para convertir MoS_2 a MoO_3 , el heptaóxido de renio (Re_2O_7) sublima y emana junto a los gases que son producidos en la etapa de tostación, principalmente junto al SO_2 ^{[5] [12] [14]}.

Los gases producidos en tostación son enviados a la etapa de lavado de gases, en donde el renio es recuperado. Unos de los equipos fundamentales en la etapa de lavado de gases es el venturi, en donde se recupera principalmente renio. Este equipo, usa agua en forma de neblina para lavar el gas. Para aumentar la turbulencia y la interacción entre el gas y el agua, el equipo produce una diferencia de presión debido a una disminución del área transversal, produciendo SO_2 prácticamente puro. Como el Re_2O_7 es muy soluble en agua, se puede alcanzar una recuperación cercana al 90% ^[5]. La Figura 3 presenta un esquema del equipo de lavado de gases en la recuperación de renio, mientras que en la Figura 4 se presenta un diagrama del proceso completo asociado a la recuperación de renio.

La solución de lavado resultante en el venturi posee principalmente ácido sulfúrico (H_2SO_4), producto de la reacción entre el agua y el dióxido de azufre, y una concentración de renio metálico entre 0,2 y 1,5 g L^{-1} . Los líquidos son purificados antes de extraer el renio, eliminando algunos compuestos metálicos como óxido de molibdeno y/o sulfuro de selenio ^[5].

¹ Se denomina pórfidos de cobre a los depósitos minerales de cobre de baja ley y gran tonelaje. Frecuentemente se asocian con rocas ígneas intrusivas, o formadas por un enfriamiento lento de roca fundida.

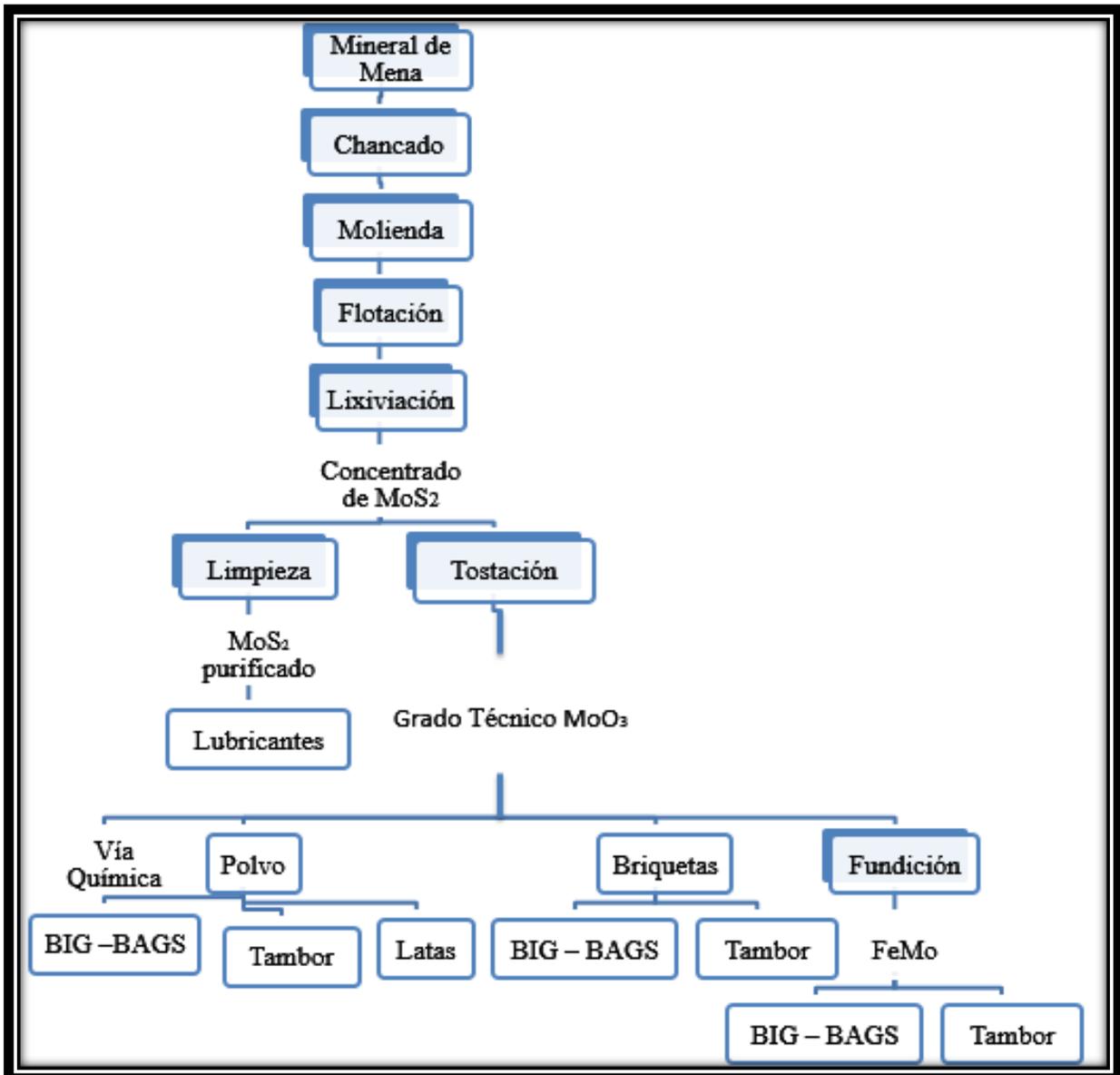


Figura 2: Procesamiento metalúrgico de molibdenita ^[5].

El renio precipita como una sal poco soluble (Re_2S_7) o se obtiene por cementación con hierro o zinc, para luego concentrarlo, usando preferentemente sistemas de intercambio iónico. Para concentrar también se pueden usar orgánicos (extrae molibdeno y renio a pH entre 1 y 2). Luego, el producto resultante pasa a una etapa de cristalización para producir perrenato de amonio (NH_4ReO_4). A veces es necesaria una etapa de recrystalización para obtener un producto más puro ^[5].

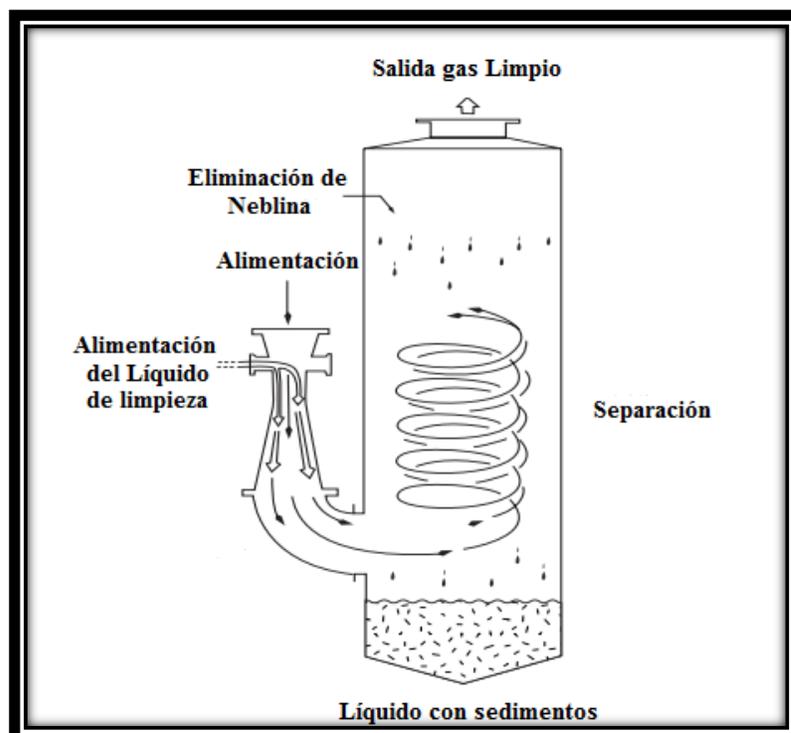
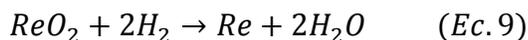
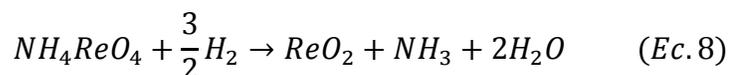


Figura 3: Funcionamiento de un sistema de separación venturi ^[14].

Para producir renio metálico en polvo se reduce el perrenato de amonio en presencia de hidrógeno en dos etapas. La primera es una reducción para formar dióxido de renio (ReO_2) y eliminar el amonio (NH_4^+), a una temperatura entre 300 y 350 °C. Posteriormente, en la segunda etapa se reduce dióxido de renio a renio metálico en polvo a 800 [°C] ^[5]. Este proceso queda definido por las siguientes reacciones ^[6]:



El proceso de reducción dura entre 1 a 2 horas, produciendo renio metálico en polvo con un tamaño de partícula promedio entre 1 y 3 μm ^[7]. El polvo producido se puede compactar como pellets mediante la técnica de sinterización a una temperatura que va desde los 1.000 a los 1.500 °C en presencia de hidrógeno ^[5].

En Chile, la empresa líder en producción de renio es MOLYMET. Esta empresa tiene como principal producto el molibdeno, ya sea en su forma de óxido o pura. Además produce subproductos, entre los que destacan cátodos de cobre, ácido sulfúrico y renio metálico en polvo y en briquetas ^[5].

El proceso metalúrgico de producción de renio usado la empresa MOLYMET se esquematiza en la Figura 5.

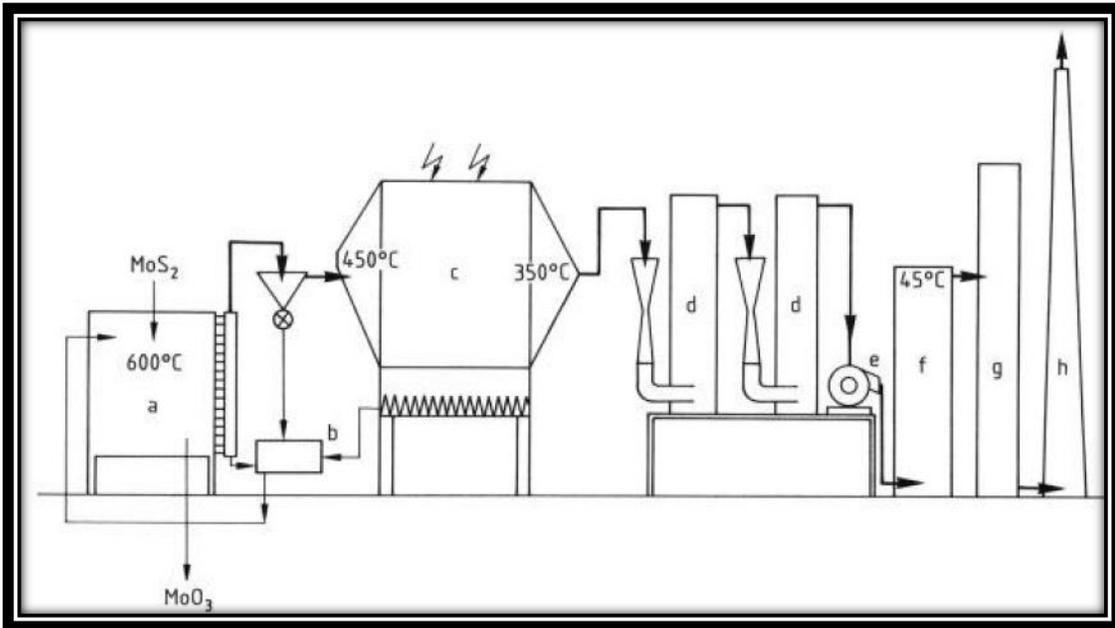


Figura 4: Sistema de limpieza de gases usado para la recuperación de renio: a) Sistema de Tostación, b) cámara de gases, c) filtro electrostático, d) Venturi, e) Ventilador, f) Limpiador secundario, g) Convertidor de SO₂, h) Pila. [5]

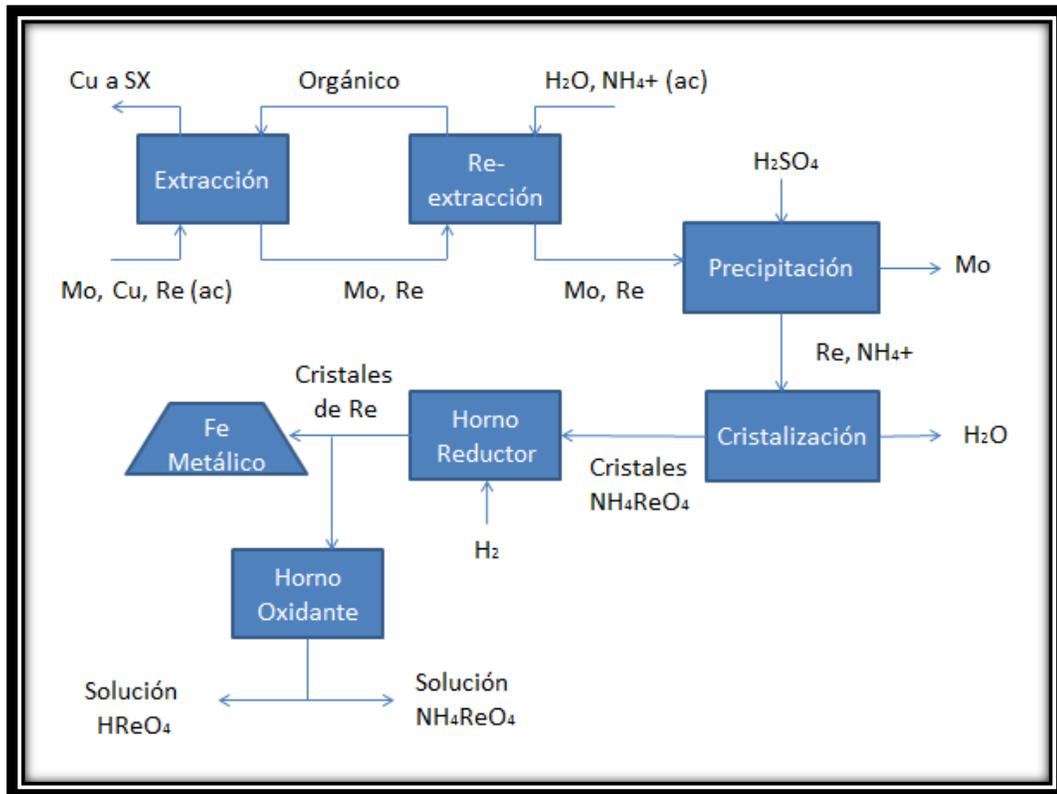


Figura 5: Diagrama de Bloques para la recuperación de renio en MOLYMET [5].

1.4. Metalurgia extractiva del tungsteno

El tungsteno se obtiene generalmente a partir de minería subterránea. Se puede encontrar como scheelita (CaWO_4) o wolframita ($(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$) en vetas estrechas y ligeramente inclinadas. Las minas a rajo abierto son escasas ^[16].

Las minas de tungsteno son relativamente pequeñas y producen a lo más 2.000 toneladas de mineral al día. Además, la mayoría de los minerales de tungsteno contienen menos de 1,5% de trióxido de tungsteno (WO_3) y los concentrados que se comercializan contienen entre un 65% a un 75% de WO_3 ^[16].

Después de extraer el mineral del yacimiento, el proceso continúa con las etapas de chancado y molienda, para aumentar la liberación de los compuestos de tungsteno. El mineral de scheelita puede ser concentrado por métodos gravitacionales como por ejemplo mesas y espirales, a menudo combinados con etapas de flotación y separación magnética, mientras que el mineral de wolframita puede ser concentrado por métodos gravitacionales (espirales, conos, mesas), combinado en algunas ocasiones con etapas de separación magnética ^{[1][16][17]}.

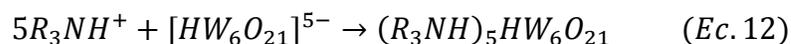
Luego de las etapas mencionadas anteriormente, prosigue una etapa de lixiviación, ya que no es conveniente recuperar tungsteno mediante procesos pirometalúrgicos debido a que tiene un punto de fusión muy alto ^{[1][14]}. El mineral de sheelita se lixivia usando Na_2CO_3 , a una temperatura entre 190 y 225 °C y una presión entre 1,2 y 2,6 MPa; mientras que el mineral de wolframita se lixivia en un medio básico con una concentración de NaOH de 15 mol L^{-1} a una temperatura entre 100 y 150 °C y a una presión entre 0,8 y 1,2 MPa. La lixiviación a alta presión se puede realizar en un autoclave ^[1].

La lixiviación de sheelita y wolframita queda representada por las reacciones 10 y 11, respectivamente ^[1].

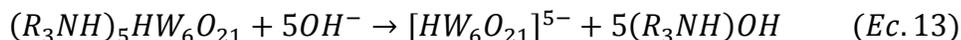


Después de la etapa de lixiviación, el PLS (Pregnant Leaching Solution) o solución cargada obtenida en la etapa anterior es procesada en una etapa de precipitación y filtrado. Esto se realiza debido a que generalmente el tungstato de sodio (Na_2WO_4) obtenido en la etapa de lixiviación tiene silicatos como impurezas. Para precipitar los silicatos presentes, se agrega sulfato de aluminio o sulfato de magnesio a pH entre 8 y 11. Luego de la etapa de precipitado, la solución se filtra para eliminar sedimentos y sólidos ^[1].

Para convertir el tungstato sódico (Na_2WO_3) en paratungstato de amonio o APT ($(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) se usa generalmente una etapa extracción por solventes ^[1]. En la extracción por solvente, se pone en contacto la solución rica en tungstato sódico con la fase orgánica, la cual extrae los iones de isopolitungstato ($[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$). La solución rica o cargada tiene un pH ácido entre 2 y 3. La fase orgánica (R) está generalmente compuesta por aminas como trioctilamina ($\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{N}$), isodecanol ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$) y queroseno ($\text{C}_{12-15}\text{H}_{26-32}$). El proceso de extracción por solvente descrito anteriormente se expresa en la siguiente reacción ^[1].



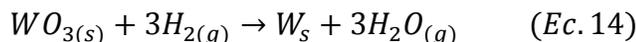
La fase orgánica cargada, se lava con agua desionizada para luego ponerla en contacto con una solución de amoníaco que permite la re-extracción del isopolitungstato. Esta reacción de re-extracción queda representada por ^[1]:



Finalmente, se obtiene paratungstato de amonio o APT ((NH₄)₁₀[H₂W₁₂O₄₂]·4H₂O) por cristalización. Para cristalizar el APT se debe evaporar la solución rica en isopolitungstato, destilar el amoníaco y agua, y reducir el pH de la solución hasta 1 ^[1].

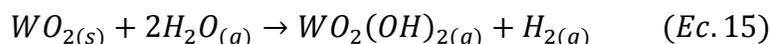
Para convertir el APT a trióxido de tungsteno es necesaria una etapa de tostación. En esta etapa se calienta el APT a una temperatura entre los 400 y 800 °C en un horno rotatorio de tostación. para tener un producto más homogéneo. Si el calentamiento se realiza con inyección de aire se obtiene WO₃ de color amarillo, mientras que si se realiza sin la presencia de aire se obtiene WO₃ de color azul. Esto se debe a que el WO₃ azul presenta átomos de tungsteno pentavalentes debido a la descomposición de NH₃ ^[1].

Para producir tungsteno puro en polvo, se debe reducir con hidrógeno el trióxido de tungsteno a una temperatura de 600 °C y escasa humedad. Esta etapa se desarrolla en hornos de rotación y queda representada por la reacción ^[1]:



A mayores temperaturas, cercanas a los 1.100 °C, la reacción ocurre en tres etapas ^[1]:

- 1) Transformación de dióxido de tungsteno (WO_{2(s)}) a hidrotungstita (WO₂(OH)_{2(g)}):



- 2) Difusión de hidrotungstita a la superficie del sólido con menor concentración de oxígeno superficial.
- 3) Reducción de hidrotungstita con hidrógeno en la superficie del sólido con menor concentración de oxígeno de acuerdo a la reacción:



El polvo de tungsteno obtenido tiene un tamaño de partícula promedio entre 0,1 y 60 μm.

El APT es un producto parcialmente refinado de tungsteno, el cual se vende para ser procesado mediante refinación química ^[1].

Los concentrados de wolframita pueden ser fundidos directamente con carbón para producir ferrotungsteno (FeW), el cual se utiliza para producir aceros. El concentrado de scheelita también se puede añadir directamente al acero fundido ^[1].

El reciclaje de tungsteno es de suma importancia hoy en día ya que es considerado un metal estratégico. Se procesa chatarra de tungsteno, la que es considerada una materia prima muy valiosa debido a su alto contenido de tungsteno, generalmente derivados de aleaciones de tungsteno. Esta se muele y se oxida para ser procesada químicamente hasta convertirse en APT. Si las chatarras poseen algún contaminante, como cobalto, tantalio y níquel, estos se pueden extraer previamente ^[1].

Para compactar el polvo de tungsteno se puede usar un aglutinante en cantidades muy pequeñas, generalmente níquel. El método más común para esto es el de sinterización. El polvo de tungsteno se compacta en tortas o barras frágiles que se calientan en un horno hasta que las partículas se adhieran entre sí. Se puede utilizar corriente eléctrica para calentar las barras, y así los granos de tungsteno se fusionan, formando una estructura sólida y densa ^[1] (ver Figura 6).

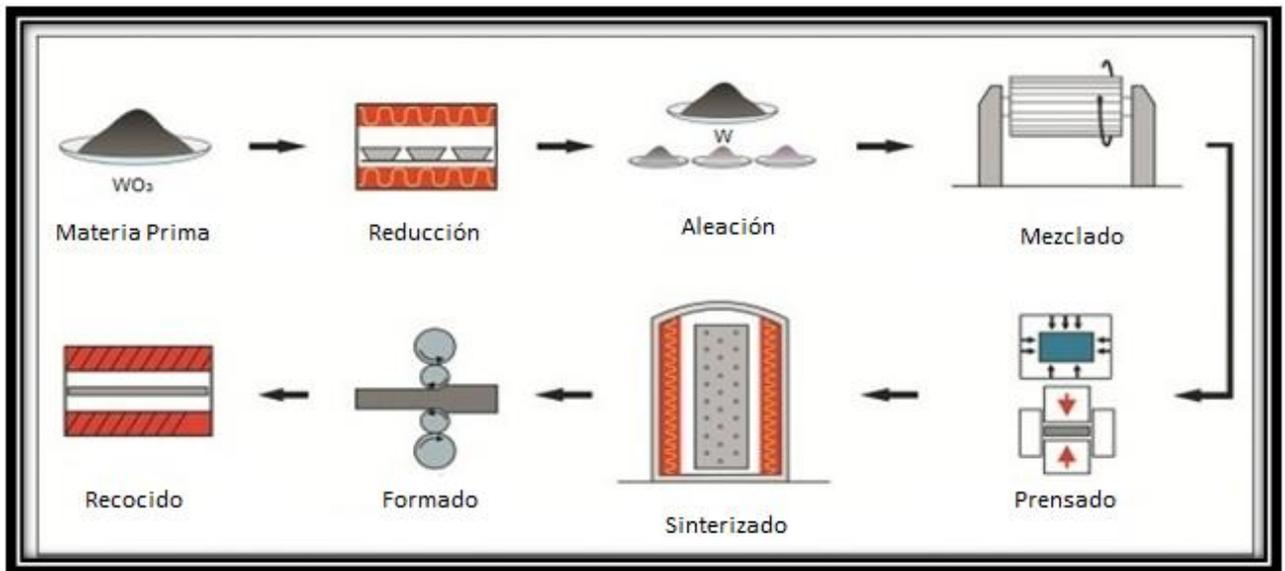


Figura 6: Proceso de sinterización de polvos de tungsteno ^[10].

Las aleaciones de tungsteno se producen de manera similar al proceso de sinterización de polvos de tungsteno, pero se mezcla el tungsteno hasta con un 10% de níquel, hierro o de cobre. Estos metales sirven como aglutinante para mantener las partículas de tungsteno en su lugar después de la sinterización ^[1].

El diagrama de bloques para el proceso metalúrgico de producción de obtención de tungsteno se muestra en la Figura 7.

A pesar que el tungsteno parece ser relativamente inofensivos para el medio ambiente, las preocupaciones ambientales han aumentado, especialmente cuando el material contiene otros metales además del tungsteno, como por ejemplo el cobalto ^[1].

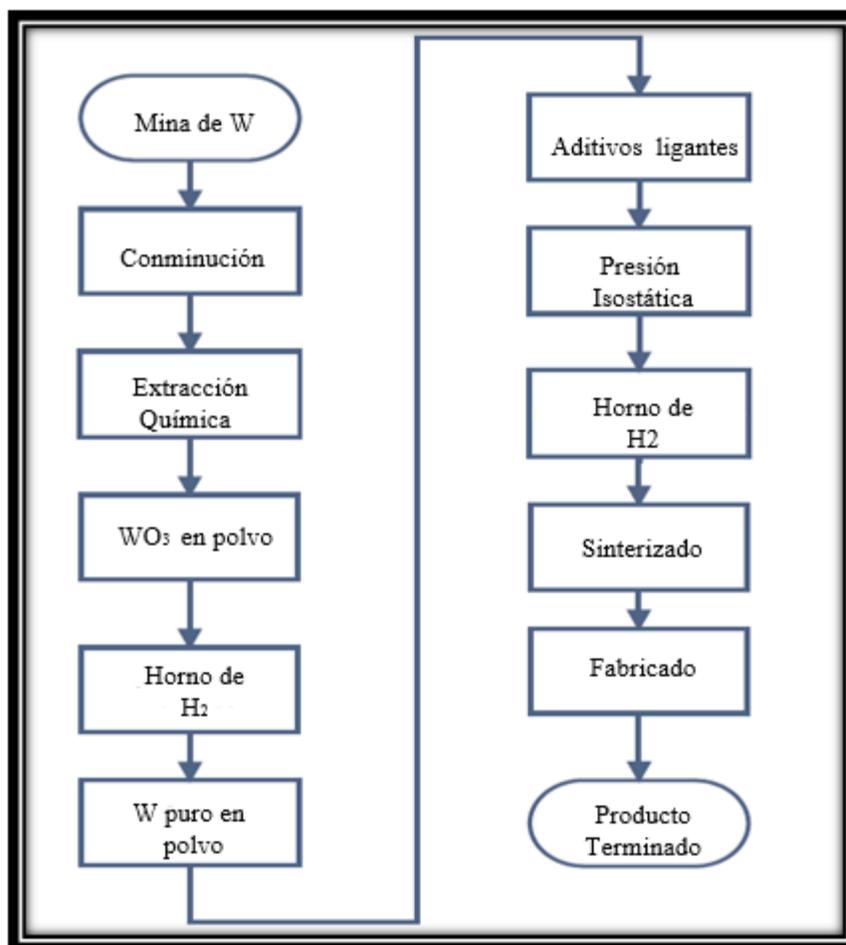


Figura 7: Diagrama de bloques del proceso productivo del tungsteno ^[17].

1.5. Objetivo General

El molibdeno, el renio y el tungsteno presentan una gran cantidad de usos en la industria, principalmente en la fabricación de aleaciones, mejorando las propiedades de estas, aumentando, por ejemplo, la resistencia térmica y mecánica. Estos metales no son obtenidos de forma electroquímica a escala industrial, y son escasamente comercializados en su estado metálico. Los productos asociados al molibdeno, renio y tungsteno que generalmente se comercializan en el mercado son: trióxido de molibdeno (MoO_3), perrenato de amonio (NH_4ReO_4), polvo de renio metálico, trióxido de tungsteno (WO_3) y tungsteno metálico en polvo ^{[5] [19] [20]}.

Por otra parte, los valores de mercado del molibdeno, renio, tungsteno y sus derivados, son altos. Por ejemplo, el precio referente en el mercado de molibdeno es el del óxido de molibdeno, el cual tiene un precio promedio por kilogramo de US\$6,03 (2012) ^[21], un kilogramo de renio (99,9% pureza) puede tener un valor de US\$4.720 (2011) ^[5]; mientras que el precio del APT (paratungstato de amonio o $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), (precio referencial para el tungsteno en el mercado de metales) fluctúa entre US\$0,43 y US\$0,45 por kilogramo (2008) ^{[22] [23]}.

Chile, por su parte, es el principal productor de renio en el mundo, teniendo un 52% de participación en el mercado, mientras que en la producción de molibdeno, ocupa el tercer lugar con un 14% del total de la producción ^[9]^[10].

A pesar de la relevancia que tiene el molibdeno, el renio y el tungsteno para el mundo, se desconoce mucho sobre su procesamiento, y no se han implementado nuevas tecnologías para obtener dichos metales en su estado metálico.

Todo lo anterior se resume en el gran interés económico que tiene la obtención metálica del molibdeno, renio y tungsteno, por los diversos usos que estos presentan, ya sea en Chile o en el mundo, y en la limitada información e investigación que existe en los nuevos procesos asociados a estos metales. Es por ello que el presente trabajo de tesis tiene como objetivo general estudiar la electrodeposición de molibdeno, renio y tungsteno, adquiriendo a la vez conocimientos necesarios para el desarrollo de nuevos procesos metalúrgicos asociados a esta aleación.

Capítulo 2: Fundamentos Teóricos

2.1. Aspectos Termodinámicos

En este capítulo se presentaran los fundamentos termodinámicos asociados al análisis de las condiciones de equilibrio en los sistemas electroquímicos estudiados en este trabajo de tesis.

2.1.1. Ecuación de Nernst

La ecuación de Nernst es una expresión que permite describir el potencial de equilibrio de una semi-reacción (Ec. 19) en función de las concentración de las especies electroactivas en solución, es decir, cuando no existe un flujo externo de corriente ^{[24] [25]}.

$$E_e = E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (Ec. 17)$$

La ecuación de Nernst permite la construcción de los diagramas Eh – pH ^[24].

2.1.2. Diagrama Eh – pH

Un diagrama Eh – pH o de Pourbaix es una representación gráfica de la relación entre el potencial de equilibrio (E_e) y el pH de la solución. Estos diagramas permiten definir zonas de estabilidad de las distintas especies involucradas en un sistema electroquímico acuoso ^{[24] [26] [27]}.

La construcción del diagrama de Pourbaix se realiza usando la ecuación de Nerst (Ec. 17) y la definición ^[28]:

$$pH = -\log[H^+] \quad (Ec. 18)$$

donde $[H^+]$ es la concentración de protones en solución en moles L⁻¹.

2.2. Aspectos Cinéticos

La cinética de una reacción electroquímica del tipo ^[24]:



que será de reducción si ocurre de izquierda a derecha y de oxidación si ocurre de izquierda a derecha, se puede estudiar en base a los modelos descritos a continuación ^[24].

2.2.1. Ecuación de Faraday

La ecuación de Faraday permite calcular teóricamente la masa de una sustancia depositada sobre un electrodo durante una electrólisis de acuerdo a la expresión ^[24]:

$$\frac{m_{teórica}}{P_e} = I \cdot \frac{t}{F} \quad (Ec. 20)$$

donde P_e es el peso equivalente y se define como ^[24]:

$$P_e = \frac{PM}{z} \quad (Ec. 21)$$

A partir de la ecuación de Faraday, se puede deducir la velocidad de reacción ^[21]:

$$v_r = \frac{m}{A \cdot t} = \frac{P_e \cdot I}{F \cdot A} = k \cdot i \quad (Ec. 22)$$

La densidad de corriente se define como ^[21]:

$$i = \frac{I}{A} \quad (Ec. 23)$$

2.2.2. Consumo de energía

El consumo energético de un proceso electrolítico² se puede determinar a partir de la ecuación ^[24]:

$$W = V_{cell} \cdot I_{cell} \cdot t \quad (Ec. 24)$$

Además, se puede expresar el consumo energético por unidad de masa depositada, lo que se define como consumo específico de energía (CEE) ^[24]:

$$CEE = \frac{W}{m_{depositada} \cdot 3,6 \cdot 10^6} \quad (Ec. 25)$$

2.2.3. Eficiencia de Corriente

La eficiencia de corriente es la razón entre la masa depositada y lo que teóricamente debiera depositarse (Ley de Faraday) dada una cantidad de corriente aplicada ^[21]:

$$\eta_{corr} = \frac{m_{depositada}}{m_{teórica}} \cdot 100 \quad (Ec. 26)$$

$$m_{depositada} = V \cdot \rho = A \cdot \varepsilon \cdot \rho \quad (Ec. 27)$$

donde $m_{teórica}$ se calcula a partir de la Ley de Faraday (Ec. 20).

² Se denomina proceso electrolítico al sistema electroquímico en donde se hace pasar una corriente eléctrica a través de un electrolito, entre dos electrodos conductores denominados ánodo y cátodo.

La eficiencia también puede describirse en términos de densidades de corriente ^[24]:

$$\eta_{corr} = \frac{i_M}{i} \cdot 100 \quad (Ec. 28)$$

donde i_M es la densidad de corriente ocupada para depositar el metal M [A m²] e i es la densidad de Corriente total aplicada al sistema electroquímico [A m²].

La eficiencia de corriente puede disminuir principalmente por dos razones:

- La presencia de reacciones secundarias en el electrodo de interés que compiten con la reacción(es) principal(es), consumiendo parte de la energía destinada para el proceso electroquímico ^[24] ^[30].
- Problemas de cortocircuito entre el ánodo y el cátodo, entre celda a celda o por falta de mantenimiento del sistema eléctrico que alimenta el proceso electrolítico ^[30].

2.2.4. Controles Cinéticos

Una reacción electroquímica ocurre primero por un fenómeno de transferencia de masa (tm), el cual consiste en la difusión de uno o más iones desde el seno de la solución electrolítica hacia la superficie del electrodo por efecto de un campo eléctrico. Cuando el electrón tiene contacto con el electrodo ocurre otro fenómeno llamado transferencia de carga (tc) ^[24].

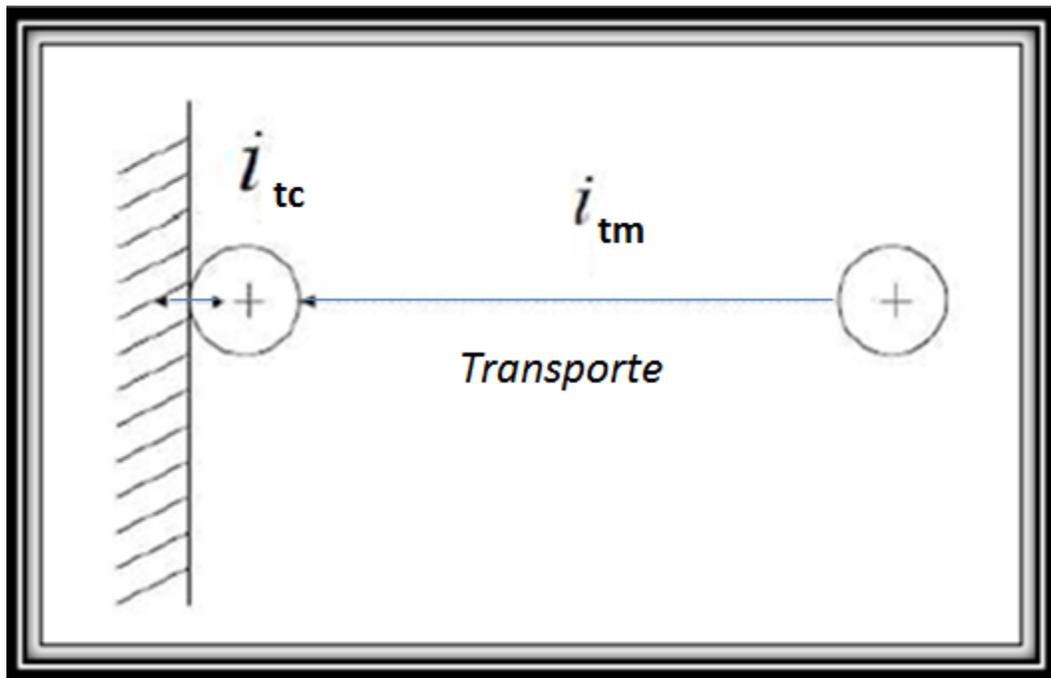


Figura 8: Esquema de los controles cinéticos en una reacción electroquímica ^[24].

La reacción electroquímica estará controlada por la etapa más lenta, pudiendo presentar tres tipos de controles cinéticos, los que se describen a continuación ^[24].

2.2.4.1. Control por Transferencia de Carga (CTC)

Para medir la velocidad de transferencia de carga se define el sobrepotencial (η) y la Ecuación de Tafel (Ec. 31) como: ^[24]

$$\eta = E_{(i \neq 0)} - E_{e(i=0)} \quad (\text{Ec. 30})$$

$$\eta = a + b \cdot \log(i) \quad (\text{Ec. 31})$$

donde la Ec. 31 representa un modelo cinético que relaciona el sobrepotencial generado y la corriente aplicada en el sistema electroquímico.

Un fenómeno con CTC se caracteriza por presentar una velocidad de reacción por transferencia de masa significativamente mayor a la de transferencia de carga ^[24]:

$$i_{TM} \gg i_{TC} \quad (\text{Ec. 29})$$

La cinética de las reacciones electroquímicas bajo CTC puede ser ajustada con diferentes expresiones matemáticas, por ejemplo ^[24]:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right] \quad (\text{Ec. 32})$$

La ecuación 32 corresponde a la expresión de Butler – Volmer, y es una de las expresiones que describe las cinéticas de las reacciones cuando hay control por transferencia de carga ^[24].

Los coeficientes de transferencia de carga anódicos (α_a) y catódicos (α_c), son representados a partir de las siguientes expresiones matemáticas:

$$\alpha_a = \frac{z_t - s}{v} - r \cdot \beta \quad (\text{Ec. 33})$$

$$\alpha_c = \frac{s}{v} + r \cdot \beta \quad (\text{Ec. 34})$$

Se define la densidad de corriente neta (i) en función de la corriente anódica (i_a) y catódica (i_c) de la siguiente manera:

$$i = i_a - |i_c| \quad (\text{Ec. 35})$$

donde se cumple que si:

$$i_a > |i_c| \rightarrow i > 0 \quad (\text{Ec. 36})$$

$$i_a < |i_c| \rightarrow i < 0 \quad (\text{Ec. 37})$$

$$i_a = |i_c| \rightarrow i = 0 \quad (Ec. 38)$$

Cuando la reacción está en equilibrio se cumple que:

$$i_a = |i_c| = i_0 \quad (Ec. 39)$$

La densidad de corriente de intercambio (i_0) puede definirse a partir de los parámetros anódicos o catódicos de una reacción electrolytica (Ec. 19) ^[24]:

$$i_0 = z \cdot F \cdot k_c \cdot C_A \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F \cdot E_e}{R \cdot T}\right) \quad (Ec. 40)$$

$$i_0 = z \cdot F \cdot k_a \cdot C_D \cdot \exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F \cdot E_e}{R \cdot T}\right) \quad (Ec. 41)$$

2.2.4.2. Control por Transferencia de Masa

Se presenta control por transferencia de masa (CTM) cuando la velocidad de reacción por transferencia de carga es significativamente mayor a la de transferencia de masa ^[24]:

$$i_{TC} \gg i_{TM} \quad (Ec. 42)$$

La expresión que representa este tipo de control es la Ley de Fick ^[24]:

$$J_x = -\frac{1}{A} \cdot \frac{\partial n}{\partial t} = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (Ec. 43)$$

La cual se puede aproximar a la siguiente expresión cuando la capa de difusión (δ) tiene un valor constante ^[24]:

$$-D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \approx -D \cdot \frac{C_b - C_s}{\delta} \quad (Ec. 44)$$

De la ecuación de Faraday (Ec. 20) se puede obtener la siguiente expresión ^[29]:

$$i = z \cdot F \cdot J_x \quad (Ec. 45)$$

Por lo tanto, con las ecuaciones 44 y 45, se deriva a la expresión que se denomina Ley de Fick electroquímica ^[24]:

$$i = z \cdot F \cdot J_x = z \cdot F \cdot D \cdot \left(\frac{C_b - C_s}{\delta}\right) \quad (Ec. 46)$$

El máximo de la Ec. 46 se define como la densidad de corriente límite (i_L) y se da cuando C_s es igual a cero, es decir, cuando todo el reactante reacciona en la superficie ^[24]:

$$i_L = z \cdot F \cdot D \cdot \left(\frac{C_b}{\delta}\right) \quad (\text{Ec. 47})$$

La agitación en un sistema acuoso tiene un efecto en la densidad de corriente límite, el cual se asocia al valor del espesor de la capa de difusión, ya que a mayor agitación, menor espesor de la capa límite y por lo tanto mayor densidad de corriente límite ^[24].

La agitación puede relacionarse con el número de Reynolds, ya que a mayor agitación en el sistema acuoso, aumenta la velocidad del fluido y por ende es, es mayor es el número de Reynolds ^[24]:

$$Re = \frac{\rho \cdot v_l \cdot d}{\mu} \quad (\text{Ec. 48})$$

donde d es la longitud característica que se define por:

$$d = 4 \cdot \frac{A_{\perp}}{P_m} \quad (\text{Ec. 49})$$

La relación entre la agitación y la densidad de corriente límite se puede observar en la Figura 9.

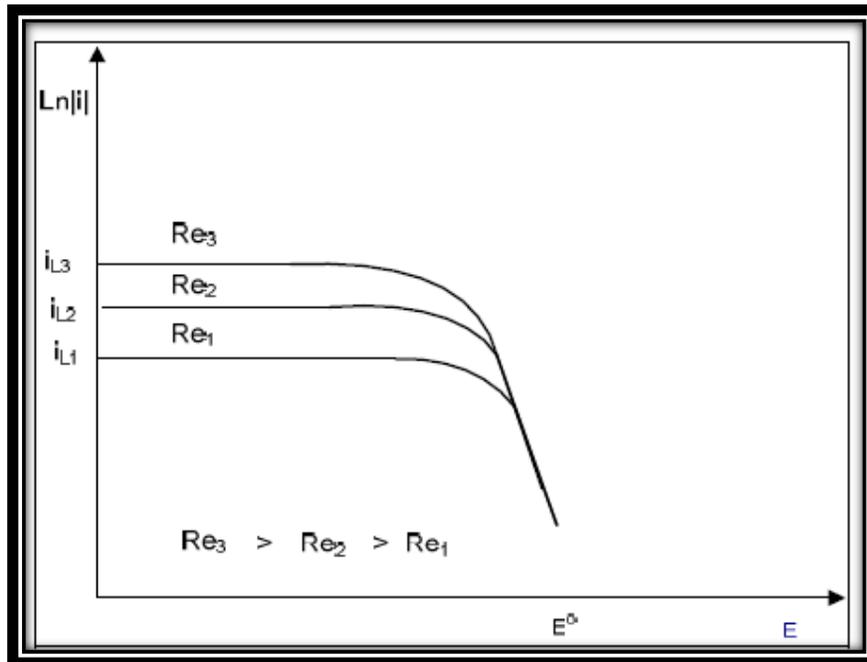


Figura 9: Variaciones de la densidad de corriente límite según agitación ^[24].

Se tiene además la siguiente relación empírica que relaciona la densidad de corriente límite, con propiedades físicas del sistema ^[24].

$$i_L = 0,023 \cdot z \cdot F \cdot C_B \cdot \left(\frac{D}{d}\right) \cdot \left(\frac{d \cdot v_l \cdot \rho}{\mu}\right)^a \cdot \left(\frac{\mu}{\rho \cdot D}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (Ec. 50)$$

2.2.4.3. Control Mixto

Cuando la velocidad de reacción por transferencia de carga es aproximadamente igual a la velocidad de reacción por transferencia de masa, se dice que la cinética del proceso presenta control mixto (CMIX) ^[24]:

$$i_{TC} \approx i_{TM} \quad (Ec. 51)$$

La expresión matemática que define la densidad de corriente para un control mixto es ^[24]:

$$\frac{1}{i_{CMIX}} = \frac{1}{i_{CTM}} + \frac{1}{i_{CTC}} \quad (Ec. 52)$$

Esta expresión es homóloga a la Ec. 53, la que incluye controles por transferencia de masa y de carga ^[24]:

$$i = i_0^b \left[\left(\frac{C_D^S}{C_D}\right) \cdot \exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \left(\frac{C_A^S}{C_A}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right] \quad (Ec. 53)$$

Existe una relación que deriva de la primera ley de Fick (Ec. 43) entre la densidad de corriente límite y las concentraciones, de manera que la Ec. 53 se puede reescribir como ^[24]:

$$i = i_0^b \left[\left(\frac{i_{La} - i}{i_{La}}\right) \cdot \exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \left(\frac{i_{Lc} - i}{i_{Lc}}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right] \quad (Ec. 54)$$

Despejando la densidad de corriente de la Ec. 54 se obtiene que ^[24]:

$$i = \frac{i_0^b \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right]}{\left[1 + \frac{i_0^b}{i_{La}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \left(\frac{i_0^b}{i_{Lc}}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right]} \quad (Ec. 55)$$

Para este caso, la densidad de corriente de intercambio (i_0^b) es ^[24]:

$$i_0^b = i_0^s \cdot \left(\frac{C_A^b}{C_A^s}\right)^{\frac{\alpha_a}{\alpha_a + \alpha_c}} \cdot \left(\frac{C_D^b}{C_D^s}\right)^{\frac{\alpha_c}{\alpha_c + \alpha_a}} \quad (Ec. 56)$$

Los controles cinéticos pueden representarse en un diagrama logaritmo natural de la densidad de corriente versus potencial, denominados diagramas de Evans ^[24]. La Figura 10 presenta un diagrama de Evans general.

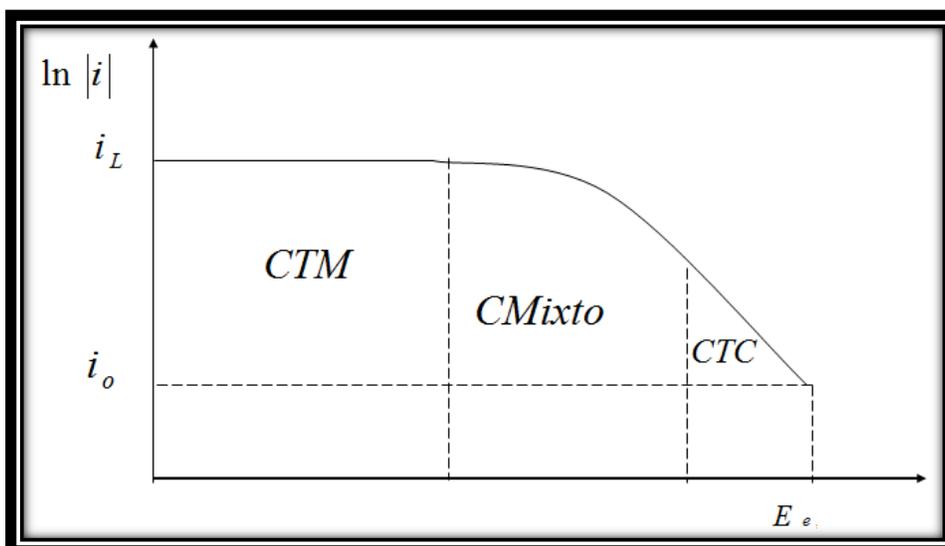


Figura 10: Representación de los controles cinéticos por medio de un diagrama de Evans ^[24].

2.2.5. Procesos de Electrodeposición

La electrodeposición es un proceso electroquímico que ocurre en una serie de etapas ^[29]. Para una reacción del tipo:



donde O es la especie oxidada y R la especie reducida, se tiene que durante el proceso de electrodeposición se observan los siguientes fenómenos ^[29] ^[31]:

1. Transferencia de masa desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo.
2. Transferencia de electrones en la superficie del electrodo.
3. Reacción(es) química(s) que ocurren antes o después de la transferencia de electrones. Estas pueden ser homogénea(s) (protonación o dimerización) o heterogénea (catalítica).
4. Otros fenómenos de superficie (absorción, desorción, cristalización).
5. Transferencia de masa desde la superficie del electrodo hacia el seno de la solución.

Estos fenómenos se esquematizan en la Figura 11.

La velocidad de reacción en el electrodo puede estar controlada por las etapas descritas anteriormente ^[29].

Existen reacciones simples que sólo involucran transferencia de masa de un reactivo hacia el electrodo, las reacciones heterogéneas por su parte, involucran la transferencia de electrones de las especies no absorbidas y transferencia de masa desde la región superficial del electrodo hacia el seno de la solución ^[29]. Otras reacciones son más complejas, involucrando por ejemplo transferencias de electrones y protonaciones, diferentes mecanismos, reacciones en paralelo y cambios en la región superficial del electrodo ^[29].

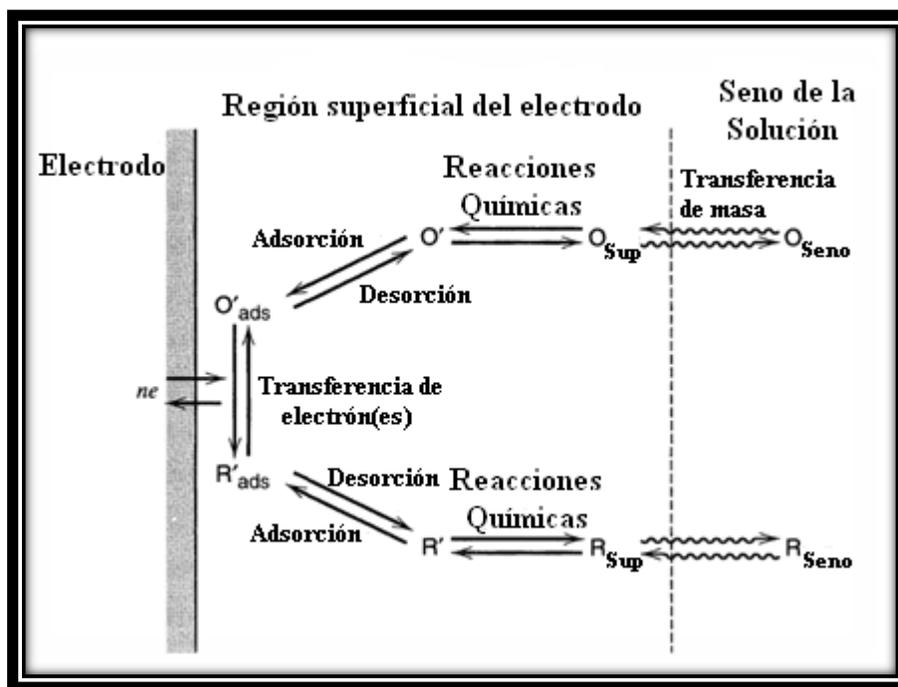


Figura 11: Representación esquemática del mecanismo de electrodeposición ^[29].

2.2.5.1. Electrocrystalización

La electrocrystalización de metales es un caso particular de transformaciones de fases. Comienza con la formación de estructuras microscópicas llamadas núcleos, y mediante métodos electroquímicos su posterior crecimiento hasta la formación de cristales ^[32] ^[25].

El fenómeno de nucleación comienza con la transformación química de los átomos involucrados, no sólo representado por reducción de la especie (Ec. 19), sino que también por el transporte de masa del ion metálico desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo, reducción electroquímica del ion metálico en la superficie del electrodo formando un *ad átomo*³, difusión de los *ad átomos* en la superficie del electrodo, y finalmente la incorporación de estos en los sitios de crecimiento del sustrato ^[25] ^[32]. Esto se describe en la Figura 12.

La formación del núcleo depende también de algunas variables de estado, como presión, temperatura, y potencial aplicado ^[33].

En la Figura 12, se puede observar que los *ad átomos* pueden difundir tanto en el depósito como en la superficie del sustrato. Estas difusiones se realizan hasta que el ad-átomo encuentre algún sitio que le proporcione mayor estabilidad energética. Estos sitios del sustrato varían energéticamente debido a que estos pueden presentar diferentes irregularidades como bordes, escalones, agujeros. Los sitios más favorables para la formación de un núcleo son los que poseen

³ *Ad átomo* se le denomina al átomo adsorbido en la superficie, pero que aún no forma parte de los núcleos existentes, el cual puede moverse sobre el sustrato como también sobre los cristales.

un número de coordinación (NC) mayor ^[25]. Las irregularidades superficiales en el sustrato y su NC asociado, se ejemplifican en la Figura 13.

Los *ad átomos* también pueden interactuar entre sí, formando nuevos núcleos estables o disolverse en solución ^[25].

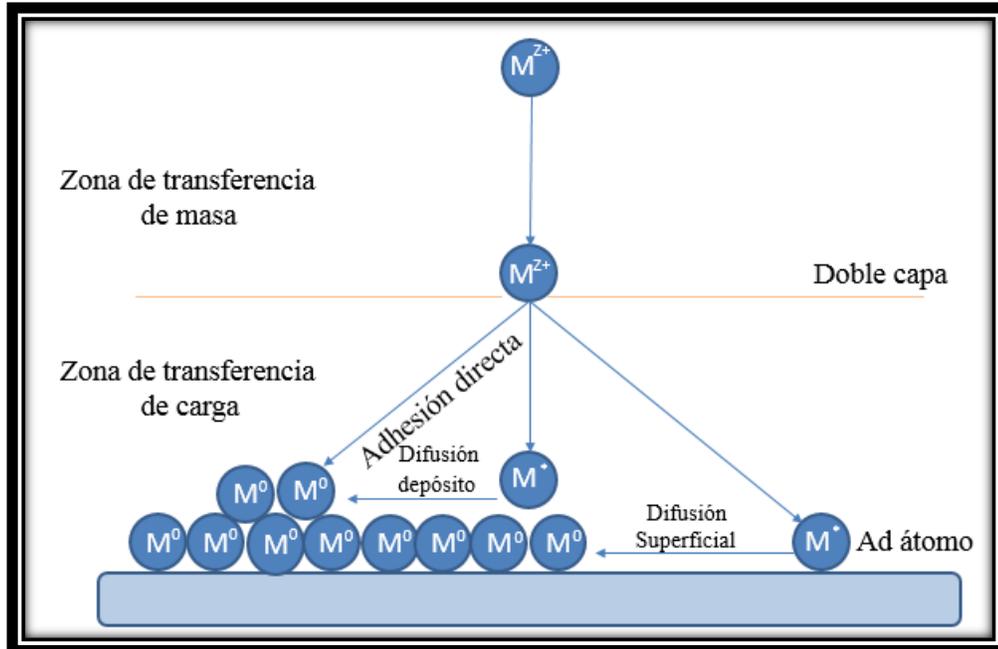


Figura 12: Esquema que representa los posibles caminos de reacción para la electrocristalización de un metal que se reduce de M^{Z+} a M^0 sobre un sustrato de diferente composición, representando M^* un *ad átomo* ^[31].

Por lo tanto, los núcleos se forman en los sitios activos del sustrato, y crecen debido a la incorporación de *ad átomos* a partir de los iones en solución ^[25].

Las velocidades relativas de los procesos de nucleación y crecimiento definen como será el depósito inicial. Éste puede formarse de dos formas ^[25]:

1. Por recubrimiento directo de la superficie del sustrato por núcleos recién formados, lo que se denomina proceso de cristalización 2D.
2. Por crecimiento y coalescencia de los núcleos formados, lo que se denomina proceso de cristalización 3D.

Para relacionar la microestructura metálica del depósito y las condiciones de operación, se usa el Diagrama de Winand (Figura 14).

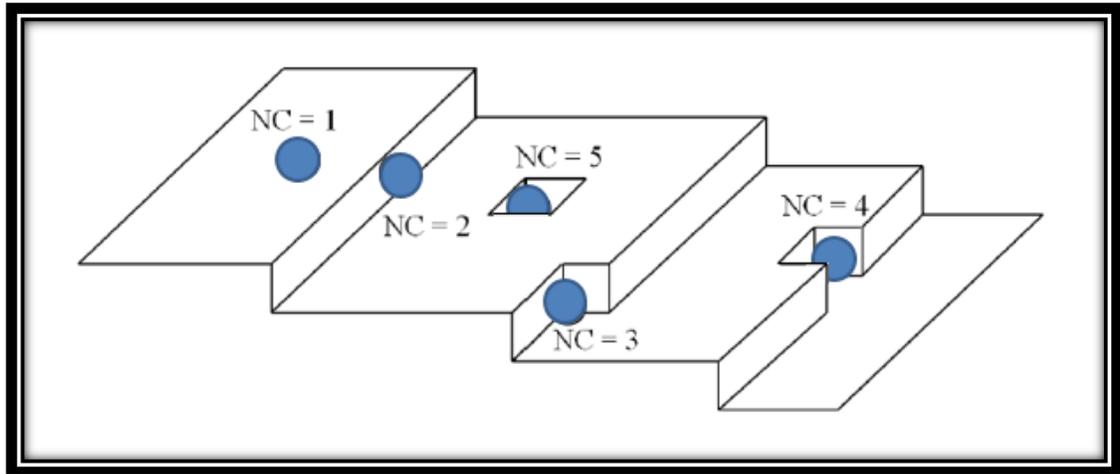


Figura 13: Representación gráfica de los diferentes sitios superficiales de un sustrato, con su respectivo número de coordinación (NC). Superficie lisa sin irregularidades (NC=1), escalones (NC=2), esquinas (NC = 3 y 4) y vacancias o agujeros (NC=5) ^[31].

Winand reconoce la existencia de tres zonas principales en el depósito ^[34]:

1. Interface entre el sustrato y el depósito donde ocurren las primeras etapas de nucleación e interacción entre *ad átomos* y sustrato.
2. Zona intermedia en donde el número y forma de los cristales cambia progresivamente en el tiempo.
3. Zona externa donde el sustrato no tiene influencia y sus características sólo dependen de las condiciones de la electrólisis.

Por lo tanto Winand propuso campos de estabilidad de los diferentes tipos de depósitos mediante un diagrama esquemático en función de dos parámetros principales: i/i_L y la intensidad de inhibición de la velocidad de reacción sobre el electrodo, lo que corresponde al Diagrama de Winand, expresado en la Figura 14. El parámetro i/i_L también se puede escribir como i/C_M^{z+} , reemplazando la corriente límite por la concentración del ion metálico en solución ^[34].

Según lo expresado en la Figura 14, el cambio de morfología expresado de BR a FT se explica por la competencia entre el crecimiento lateral y vertical. Si predomina el crecimiento lateral en todos los granos se obtiene una morfología BR, de caso contrario, si predomina un crecimiento vertical, es decir perpendicular al sustrato, la morfología será FT. La transición morfológica de FT a UD ocurre cuando predomina una estructura dispersa sin orientación (nucleación del tipo 3D) ^[34].

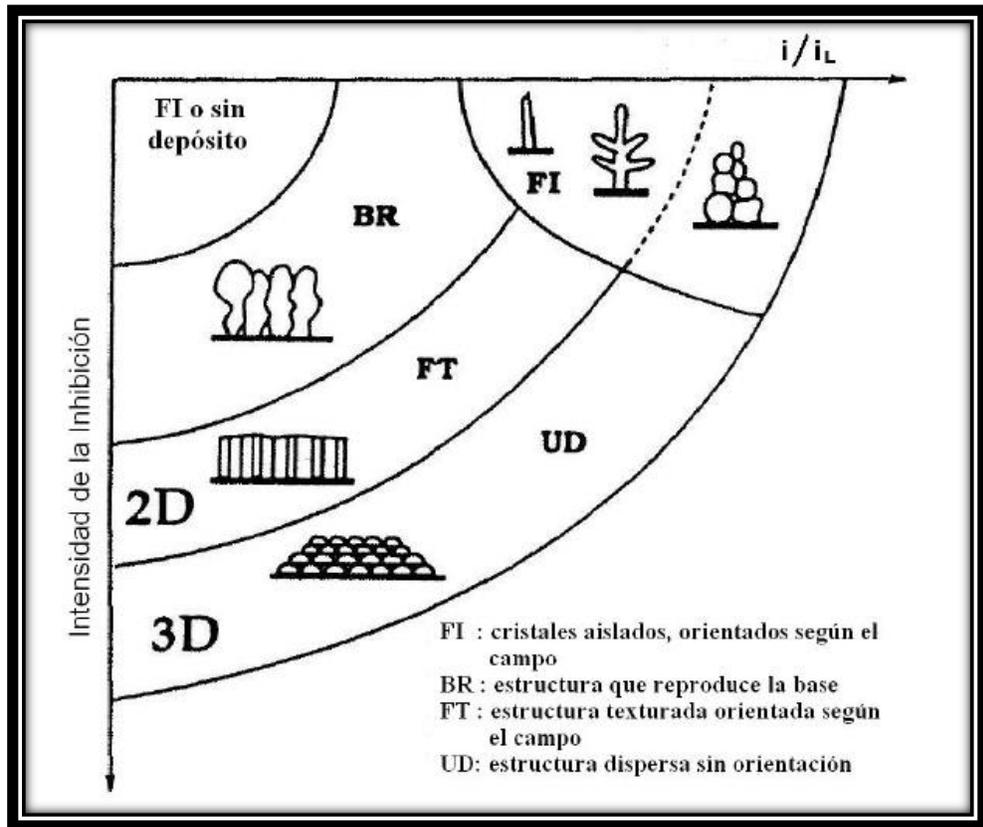


Figura 14: Diagrama de Winand ^[34]

Capítulo 3: Revisión Bibliográfica

3.1. Electrodeposición de Mo-Re-W

Se define la electrodeposición como el proceso de formación de depósitos sólidos de una especie iónica inicialmente disuelta por medio de la aplicación de un potencial reductor ^[3]. No todos los elementos metálicos pueden ser depositados en su estado puro (D^0) a partir de soluciones acuosas, como por ejemplo el tungsteno y el molibdeno, sin embargo, al encontrarse ambos en solución, estos sí pueden ser codepositados ^[3].

El concepto de “codeposición” fue introducido en 1963 por Brenner, quien lo define como el proceso en que “un metal que no puede ser depositado en su estado puro a partir de una solución acuosa puede ser codepositado en presencia de otro metal, formando una aleación” ^[3]. La codeposición es un fenómeno complejo en donde al menos ocurren dos semirreacciones. Esto fue aplicado por primera vez para codepositar Ni-P, y posteriormente para electrodeposiciones de W-Mo con metales del grupo del hierro ^[3]. Para que se produzca la codeposición de dos o más especies, es necesario que sus potenciales estándar (E_0) sean cercanos. Además, cambios en la concentración de alguna de las especies podría disminuir la diferencia de potencial entre los metales ^[3].

Para facilitar la codeposición de alguna de las especies involucradas se puede usar una especie ligante, que tiene la función de acomplejar metales y facilitar su deposición. Es por eso que en el proceso de codeposición pueden presentarse varias semirreacciones en paralelo, logrando depositar cada metal por separado y/o su complejo. Por ejemplo, Podlaha y Landolt estudiaron la codeposición de Ni-Mo, concluyendo que el precursor de la aleación era un complejo de ambos metales previamente absorbido ^[3].

Se ha estudiado el efecto inverso que puede tener un ion metálico en solución para la codeposición. Por ejemplo, se ha observado que al electrodepositar Ni-Fe, el ion ferroso disminuye la velocidad de deposición del níquel, mientras que el ion Ni^{2+} aumenta la velocidad de deposición del Fe^{2+} . Se ha postulado que una posible causa de este efecto inhibitorio es por la formación de óxidos superficiales ^[3]. En la electrocodeposición de Ni-Zn se observa algo diferente, ya que ambos iones en solución potencian ambas velocidades de deposición. Se cree que en lo anterior podría estar involucrada la formación de algún complejo que es más fácil de depositar que los iones por separado, pero aún no ha sido comprobado ^[3].

En muchas publicaciones se han estudiado diversos mecanismos que inducen diferentes electrocodeposiciones, pero aún no se han dilucidado con claridad ^[3].

3.1.2. Electrodeposición y electrocodeposición de molibdeno

El molibdeno no puede ser electrodepositado en su estado puro a partir de soluciones acuosas, ya que es altamente reactivo en agua y se deposita como una mezcla de óxidos e hidróxidos. Sin embargo éste puede ser electrodepositado como óxido de molibdeno o electrocodepositado con uno o más metales ^{[3] [37] [79]}

3.1.2.1. Electrodeposición de óxido de molibdeno

Usando óxido de titanio (TiO_2) como sustrato y a temperatura ambiente, se consiguió depositar óxido de molibdeno amorfo [38]. Se observó que este fenómeno ocurre en dos etapas, formándose primero una capa de óxido de molibdeno sobre el sustrato y posteriormente el crecimiento del depósito a través de la unión de sus núcleos [38].

Patit *et al.* [39] lograron electrodepositar óxido de molibdeno usando un electrolito con 0,05 M de molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) sobre un electrodo de trabajo de FTO (óxido de estaño dopado con flúor o $\text{SnO}_2:\text{F}$) a pH 9, aplicando una densidad de corriente de 1 mA cm^{-2} . Como resultado se obtuvo que el espesor de la película aumenta con el tiempo hasta un valor máximo alcanzado a los 30 segundos de deposición. Luego de ese tiempo, el espesor del depósito de óxido de molibdeno disminuye. Esto se puede ver en la Figura 15.

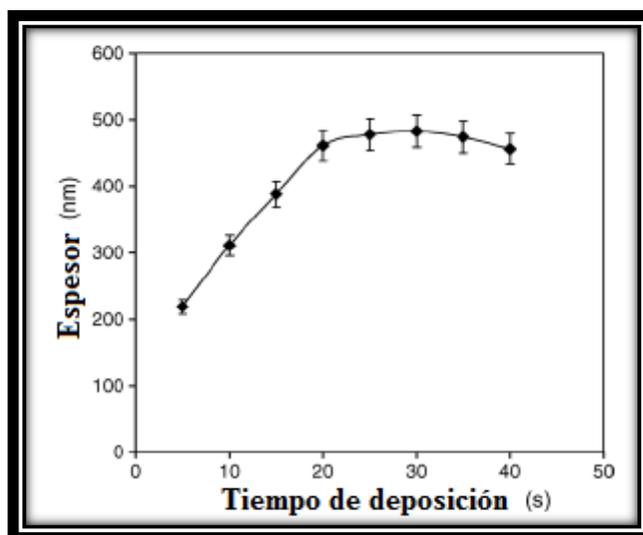


Figura 15: Variación del espesor de óxido de molibdeno depositado sobre un electrodo de FTO como función del tiempo de deposición [39].

Koçak *et al.* [40] obtuvieron depósitos de óxidos de molibdeno sobre ITO (óxido de indio dopado con estaño o $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$). Estos fueron realizados a pH entre 2 y 4, con 1 M de NaOH, 0,005 M de Mo y a 25°C . Al analizar estos depósitos mediante SEM se observaron fracturas, las cuales fueron causadas probablemente por la eliminación de moléculas de agua adsorbidas físicamente en la superficie de película, durante el proceso de secado realizado dentro de un horno a 40°C .

Con respecto a las características superficiales de los depósitos de óxido de molibdeno reportados, éstos presentan diferentes tonalidades, debido al comportamiento polivalente del molibdeno. Un color azul es característico en los depósitos con una película superficial de óxido de molibdeno con valencias Mo^{V} y Mo^{VI} y un espesor de la capa de óxido de 100 nm, aproximadamente. Los colores marrón y violeta son característicos de una capa de óxido de molibdeno con valencias Mo^{IV} , Mo^{V} y Mo^{VI} y mayores espesores de la capa de óxido (300 nm) [37]. A bajos valores de pH (pH=2-4) los depósitos de óxido de molibdeno son de color

azul, los cuales no se encuentran reducidos en su totalidad, mientras que a un mayor pH (pH=4-6,6) el depósito se encuentra más reducido y con tonos amarillos y marrones. Esto además ocurre cuando el molibdeno presenta un estado de oxidación $\text{Mo}^{\text{IV-V}}$ [41]. Según Gómez *et al.* [40], los depósitos pardos están constituidos por óxido de molibdeno con un mayor estado de oxidación (Mo^{VI} , Mo^{V} , Mo^{IV}) y los depósitos de color azul corresponden a MoO_3 .

En la deposición de óxido de molibdeno también se ha reportado una disminución de la eficiencia de corriente debido a la presencia de la evolución de hidrogeno. Fukushima *et al.* [42] planteó como hipótesis que el hidrógeno atómico adsorbido induce la reducción de óxidos de molibdeno o de hidróxidos de molibdeno [37].

3.1.2.2. Electrodeposición de molibdeno

El molibdeno se puede electrodepositar con elementos metálicos del grupo del hierro, como por ejemplo cobalto, níquel, zinc y cromo [3]. Se ha logrado electrodepositar Co-Mo a una temperatura de 25 °C y a un pH de 6,6. No se recomienda usar bajos pH en la electrodeposición de Co-Mo debido a que potencia la evolución de hidrógeno, reduciendo la eficiencia [43] [44]. Con respecto al mecanismo de codeposición de Co-Mo, éste aún no ha sido dilucidado.

En la electrodeposición de Co-Mo, se plantea que los núcleos de cobalto se forman sobre una capa de óxido de molibdeno depositada inicialmente, la cual induce la codeposición [45].

Mediante análisis SEM a los electrodepósitos de Co-Mo obtenidos por Gómez *et al.* [43], se pudo revelar que estos presentan grietas. En la Figura 16 se puede ver la superficie del codepósito, la cual presenta una superficie agrietada de óxido de molibdeno e islas con baja concentración de molibdeno (<10% en peso), indicando que el depósito obtenido no es homogéneo.

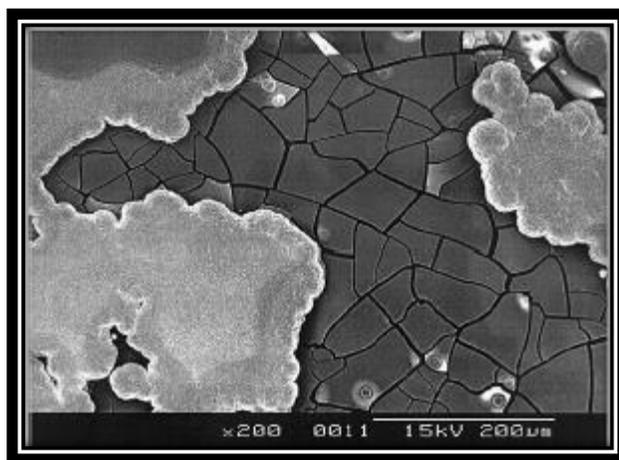


Figura 16: Micrografía SEM de un codepósito de Co-Mo. Se usó un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo, 0,01 M de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$, 0,1 M de CoSO_4 , 0,005 M de Na_2MoO_4 , una densidad de corriente de $15,9 \text{ mA cm}^{-2}$ y un pH de 6,6 [43].

Podlaha *et al.* [46] logró electrocodepositar Ni-Mo, usando dos tipos de electrolito, los que se detallan en la Tabla 6:

Tabla 6: Concentraciones experimentales del electrolito usado para electrocodepositar Ni-Mo [46].

Electrolito	pH	NiSO ₄ ·6H ₂ O [M]	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O [M]	NH ₃ [M]	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·2H ₂ O [M]
A	7,4	0,700	0,005	0,28	0,700
B	10,9	0,005	0,700	0,28	0,005

Para electrodepositar Ni-Mo, los autores usaron un electrodo de trabajo de cobre y una temperatura de 25 °C. El tiempo de deposición fue entre 5 a 10 minutos y obtuvieron depósitos con un espesor del orden de 1 µm [46].

La electrocodeposición Ni-Mo también se logró usando un electrolito con 0,25 M de citrato como acomplejante (C₆H₅Na₃O₇), 0,015 M de ion molibdato, 0,28 M de ion amonio y 0,2 M de Ni²⁺. Esta se llevó a cabo a una temperatura de 25 °C, un pH de 10,2 y una densidad de corriente de 50 mA cm⁻². El electrodo de trabajo usado por Podlaha *et al.* [46] era rotatorio y de cobre. La electrocodeposición la realizó con exceso de níquel, esperando que el molibdeno fuera depositado por efectos de la transferencia de masa. Como resultado los autores obtuvieron que a medida que aumenta la rotación del electrodo, aumenta la concentración de molibdeno en la aleación (Figura 17a). Por otra parte, detectaron que a mayores densidades de corriente, la concentración de molibdeno en la aleación aumenta ligeramente y el espesor del depósito decrece (Figura 17b) [47]. Cuando el electrolito usado para codepositar Ni-Mo tiene baja concentración de molibdeno, la velocidad de deposición está limitada por la transferencia de masa [47].

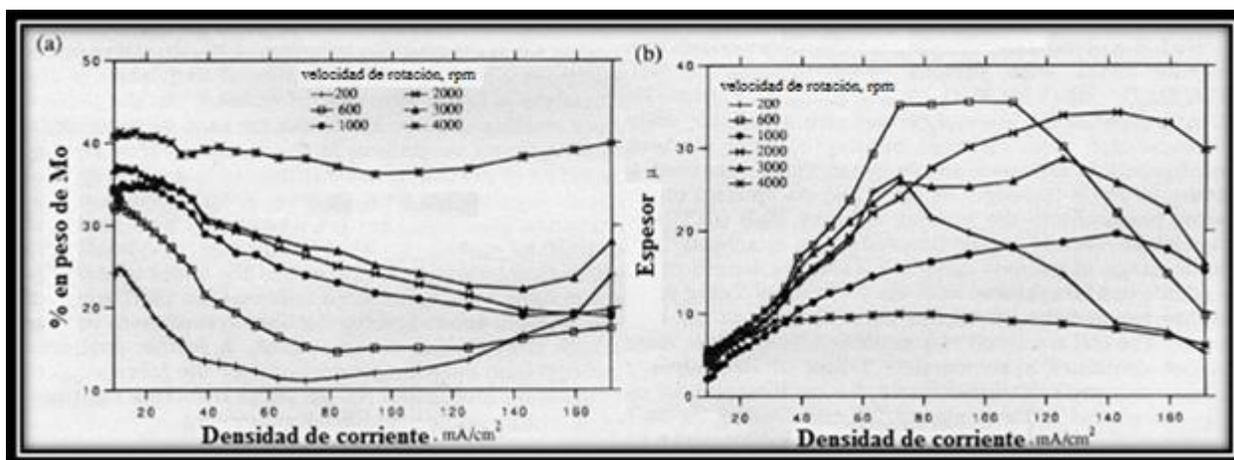


Figura 17: Resultados de codeposición de Ni-Mo sobre un electrodo rotatorio de cobre. a) Porcentaje en peso de Mo depositado vs. densidad de corriente a diferentes velocidades de rotación del electrodo. b) Espesor del depósito vs. densidad de corriente a diferentes velocidades de rotación del electrodo [47].

Los resultados que se exponen en la Figura 18 corresponden a los de una codeposición de Ni-Mo realizada con una velocidad de rotación del electrodo de 2.000 rpm. La Figura 18a muestra cómo afecta la concentración de molibdato en el electrolito, en el porcentaje en peso de molibdeno en el depósito, a diferentes densidades de corriente, indicando que a mayor concentración de molibdato en solución (bajo 0,03 M), mayor es la concentración en peso de molibdeno en el depósito, para iguales densidades de corrientes aplicadas. Si aumenta la densidad de corriente, la concentración de molibdeno en el depósito disminuye. Para 0,03 y 0,045 M de molibdato ocurre algo diferente, ya que para bajas densidades de corriente (menores a 40 mA cm^{-2}), las concentraciones de molibdeno en el depósito son menores que para densidades de corriente mayores a 60 mA cm^{-2} , ya que para este último caso se cumple que a mayor concentración de molibdato, mayor es el porcentaje en peso de molibdeno en el depósito. Además a bajas densidades de corriente (10 a 30 mA cm^{-2}), y con una concentración de molibdato de 0,03 y 0,045 M, los autores obtuvieron un depósito de color negro compuesto por hidróxidos y óxidos de molibdeno. Todos los depósitos metálicos obtenidos fueron de color gris [47].

La Figura 18b muestra cómo afecta la concentración de molibdato en el electrolito en el espesor del depósito, a diferentes densidades de corriente. A medida que aumenta la concentración de molibdato ($< 0,045 \text{ M}$ de molibdato), aumenta el espesor del depósito. Para 0,01 y 0,03 M de molibdato, sobre los 60 mA cm^{-2} , el espesor del depósito no crece significativamente. Para densidades de corriente mayores a 160 mA cm^{-2} el espesor disminuye. Para el caso de una concentración de molibdato de 0,045 M y para densidad de corriente menores a 100 mA cm^{-2} , se tiene un espesor más delgado que para las otras concentraciones [47].

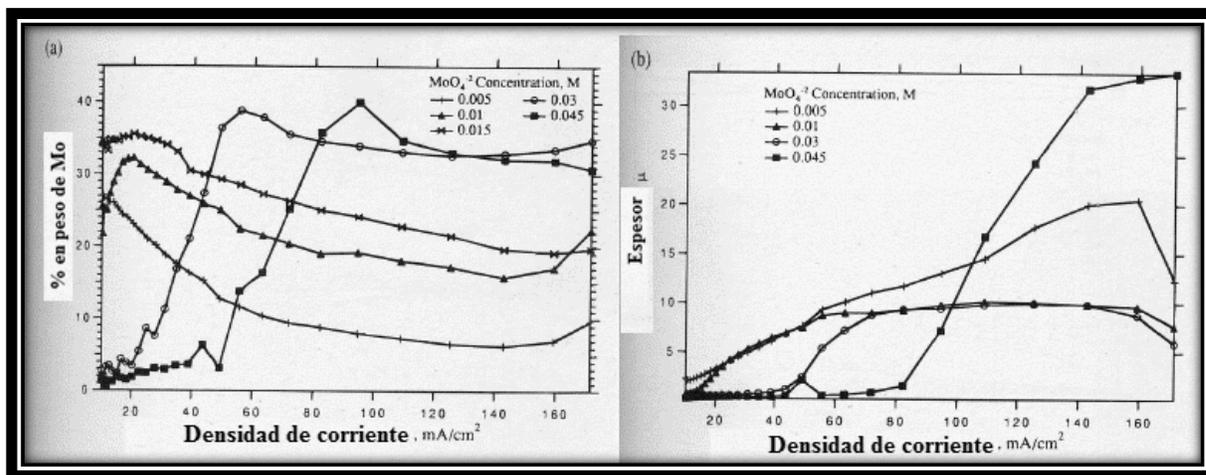


Figura 18: Resultados de codeposición de Ni-Mo sobre un electrodo rotatorio de cobre. a) Porcentaje en peso de Mo depositado vs. densidad de corriente con diferentes concentraciones de molibdato. b) Espesor del depósito vs. densidad de corriente con diferentes concentraciones de molibdato [47].

En la Figura 19a se puede observar que para todas las temperaturas empleadas, aumenta el porcentaje en peso de Mo en el depósito para densidades de corriente menores a 40 mA cm^{-2} , salvo para 80 °C . Además, a medida que aumenta la densidad de corriente, las curvas a diferentes temperaturas alcanzan un máximo, menos en el caso de la codeposición realizada a 80 °C , ya que

posiblemente este valor óptimo se alcance a densidades de corriente mayores. Para densidades de corriente menores a 100 mA cm^{-2} , la concentración en peso de molibdeno a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ es menor que para el caso de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. En cambio, para las otras temperaturas, la concentración en peso de molibdeno en el depósito aumenta considerablemente a partir de los 80 mA cm^{-2} [47].

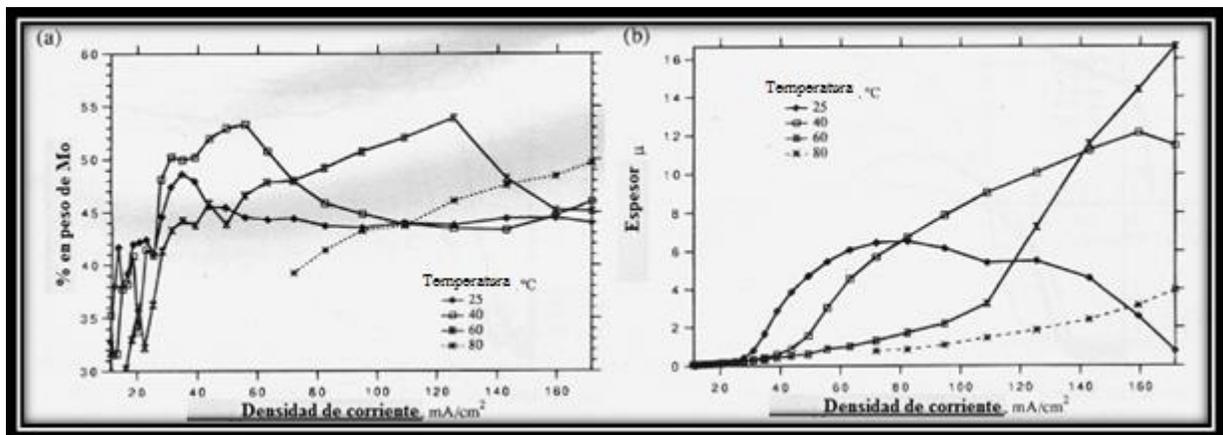


Figura 19: Resultados de codeposición de Ni-Mo sobre un electrodo rotatorio de cobre. a) Porcentaje en peso de Mo depositado vs. Densidad de corriente a diferentes temperaturas de codeposición. b) Espesor del depósito vs. Densidad de corriente a diferentes temperaturas de codeposición [47].

Con respecto a lo observado en la Figura 19b, se puede destacar que para densidades de corriente menores a 120 mA cm^{-2} , los espesores obtenidos a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y $80 \text{ }^\circ\text{C}$ son menores que los obtenidos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y $40 \text{ }^\circ\text{C}$ [47].

La relación entre el porcentaje en peso de molibdeno en el depósito, la densidad de corriente y la velocidad de rotación del electrodo se puede ver en la Figura 20. En ella destaca que el porcentaje de molibdeno en el depósito disminuye a medida que aumenta la densidad de corriente y es menor para los casos con menor velocidad de rotación [47].

En la Tabla 7 se presentan algunos resultados obtenidos por Podlaha *et al.* [47] en la codeposición de Ni-Mo. En ella se puede observar que se obtienen mayores eficiencias de corriente para tiempos de codeposición menores, debido posiblemente a la disminución de la velocidad de deposición de los elementos de interés. También la Tabla 7 indica que a mayor tiempo de deposición, mayor es el espesor del depósito y que la concentración de molibdeno en el depósito crece levemente a medida que aumenta el tiempo de deposición.

La Figura 21 muestra micrografías obtenidas por Podlaha *et al.* [47] mediante SEM de codepósitos de Ni-Mo. La Figura 21a indica un depósito con 10% en peso de molibdeno, destacando su estructura granular, logrando una eficiencia de corriente del 79%, mientras que en la Figura 21b se muestra un depósito con 63% en peso de molibdeno, caracterizado por sus fracturas y una eficiencia de corriente del 8%.

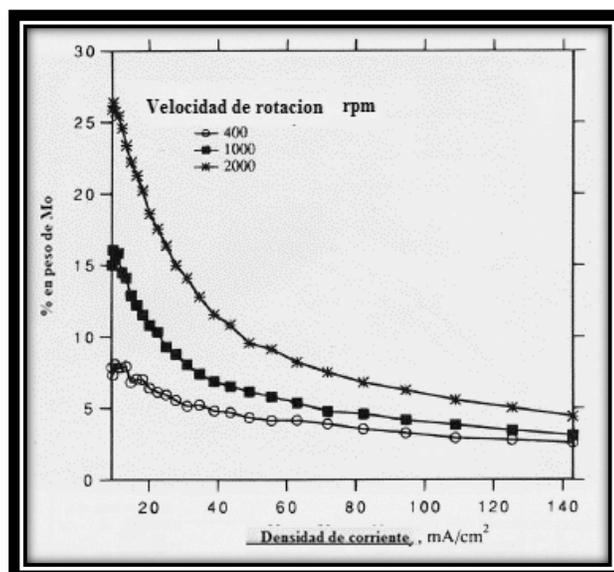


Figura 20: Resultados de una codeposición de Ni-Mo sobre un electrodo rotatorio de cobre. Gráfico de densidad de corriente vs. Porcentaje en peso de molibdeno a diferentes velocidades de rotación del electrodo. El electrolito está compuesto por 1 M de níquel y 0,005 M de molibdato ^[47].

Tabla 7: Electrocodeposición de Ni-Mo con un electrodo rotatorio de cobre, usando una densidad de corriente de 150 mA cm⁻², 4000 rpm, 40 °C y pH 9,9. El electrolito estaba compuesto por 0,03 M de molibdeno, 0,2 M de níquel, 0,95 M de citrato y 0,28 M de amonio ^[47].

Tiempo de deposición [min]	Porcentaje en peso de Mo [%]	Espesor [μm]	Densidad de corriente de Mo [mA cm ⁻²]	Eficiencia de corriente [%]
5	52,1	5,9	58,9	57
10	53,1	11,6	59,4	59
20	54,0	19,4	50,4	50

Kazimierzak *et al.* ^[42] ^[48] estudiaron la electrocodeposición de Zn-Mo, en donde varió la concentración de molibdato de sodio entre 0,02 a 0,24 M, manteniendo constante la concentración de citrato (0,25 M) y la concentración de sulfato de zinc (0,16 M). Los autores observaron que a mayor concentración de molibdato de sodio en la solución, mayor es el contenido de molibdeno en los depósitos. Con respecto a la eficiencia de corriente, esta decrece a medida que aumenta la concentración de molibdato de sodio hasta 0,16 M, y luego crece la eficiencia de corriente para la concentración de 0,24 M de Na₂MoO₄. La máxima eficiencia de corriente se obtiene para 0,02 M de molibdato de sodio. Los depósitos resultantes se caracterizan por ser irregulares y presentar estructuras granulares y grietas (Figura 22).

Gómez *et al.* ^[49] estudiaron aleaciones ternarias de Co-Ni-Mo, en las que se observa que el porcentaje de molibdeno aumenta directamente con la concentración de molibdato de sodio (Na₂MoO₄). Los autores recomiendan tener una baja concentración de molibdato en solución

($0,005 \text{ mol dm}^{-3}$) para obtener una concentración en el depósito menor al 15% en peso. Esta codeposición se realizó a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, con un pH igual a 4 y con baja agitación (60 rpm).

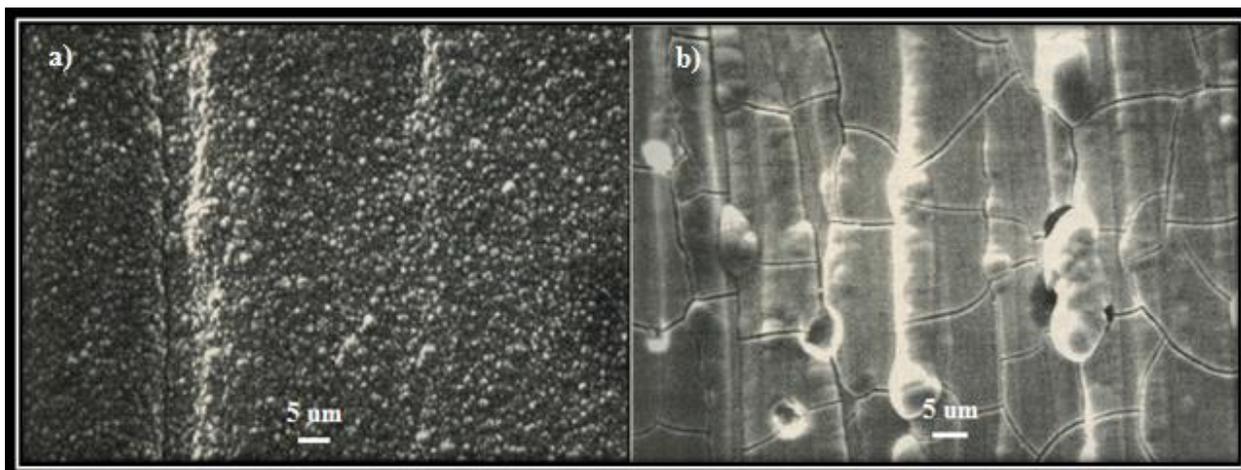


Figura 21: Micrografías obtenidas mediante SEM de codepositos de Ni-Mo. a) Codepósito con 10% en peso de molibdeno. b) Codepósito con 63% en peso de molibdeno ^[47].

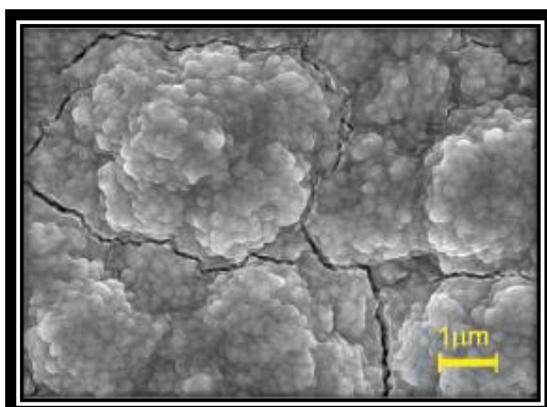


Figura 22: Micrografía obtenida mediante SEM de un codepósito Zn-Mo sobre cobre. Se usó un electrolito con 0,24 M de Na_2MoO_4 , 0,16 M de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 0,25 M de citrato a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. El depósito resultante contiene 9% de Mo ^[48].

Los codepositos de Co-Ni-Mo son brillantes y plateados. Micrografías obtenidas mediante SEM (Figura 23) muestran que los depósitos con porcentajes de molibdeno mayores al 6% en peso presentan forma de “coliflor” y fracturas ^[49].

Gómez *et al.* ^[49] recomiendan depositar previamente óxido de molibdeno para favorecer la codeposición de Co-Ni-Mo.

Al comparar codepositos de Co-Mo con Co-Ni-Mo se puede decir que los primeros tienen una apariencia oscura y ligeramente mate, mientras que la aleación ternaria tiene una apariencia platinada y brillante. Esta diferencia se asocia a que la aleación de Co-Ni-Mo posee una menor rugosidad y un menor tamaño de grano ^[50].

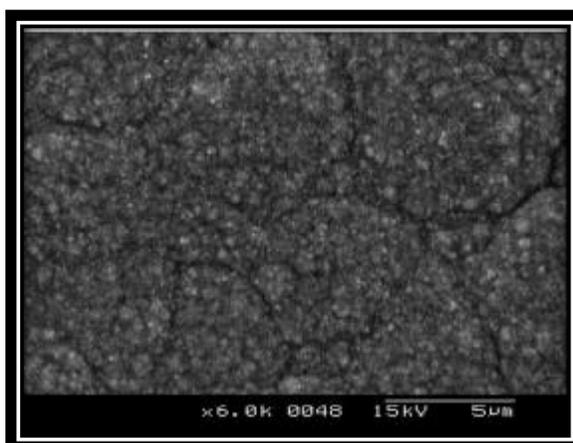


Figura 23: Micrografía obtenida mediante SEM de un codepósito ternario de Co-Ni-Mo sobre grafito. Se usó una concentración en el electrolito de $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ de CoSO_4 , $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ de NiSO_4 , $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$ de Na_2MoO_4 . El espesor es de $10 \mu\text{m}$, y una concentración de Mo de 9,7% en peso ^[49].

Crnkovic *et al.* ^[51] logró electrocodepositar Ni-Fe-Mo usando una temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$, una densidad de corriente de 40 mA cm^{-2} durante 100 min y un electrolito básico de KOH a 6 M.

Dolati *et al.* ^[52] electroobtuvo una aleación de Fe-Cr-Ni-Mo usando una densidad de corriente entre 10 y 30 A dm^{-2} , una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 min. La Figura 24 indica que el porcentaje en peso de molibdeno codepositado aumenta levemente (de 0,5 a 1,7 % en peso) a medida que aumenta la densidad de corriente.

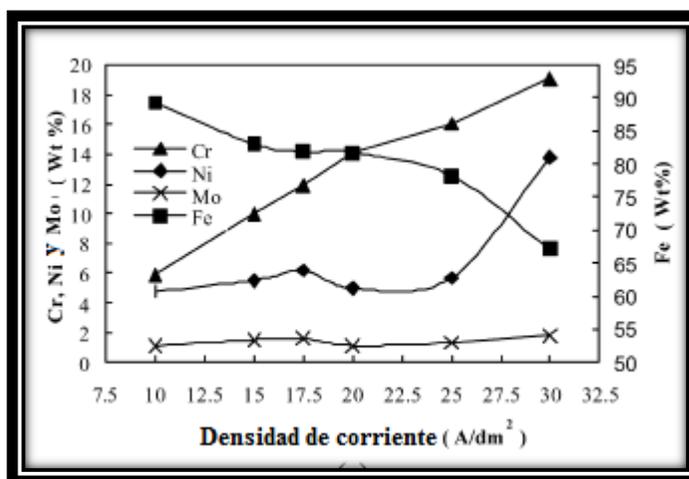


Figura 24: Efecto de la densidad de corriente en la composición en peso del codepósito Fe-Cr-Ni-Mo ^[52].

3.1.2. Electrodeposición y electrocodeposición de renio

El renio, a diferencia del molibdeno y el tungsteno, puede ser electrodepositado en su estado puro, como óxido de renio y electrocodepositado con uno o más metales ^[3].

3.1.2.1. Electrodeposición de renio y de óxido de renio

La literatura sobre la electrodeposición de renio es limitada debido a que este metal es usado principalmente en proyectos confidenciales alrededor del mundo ^[3].

Vargas *et al.* ^[53] estudiaron la electrodeposición de renio y de óxidos de renio, la cual se puede llevar a cabo sobre un sustrato de cobre, con una solución de $0,125 \text{ mol dm}^{-3}$ de NH_4ReO_4 , $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaOH , a pH 13,3 y a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Los depósitos se caracterizan por tener una coloración oscura (negra). Como se puede ver en la Figura 25b, el depósito presenta una superficie con morfología globular, lo que indica que el proceso posterior (crecimiento de los núcleos) a la nucleación de los iones perrenatos adsorbidos superficialmente en los núcleos hemisféricos, está controlado por la difusión. La superficie es homogénea y presenta granos con un tamaño promedio de $480 \pm 100 \text{ nm}$. El depósito presentó un espesor estimado por mediciones en SEM transversal de $5,8 \pm 0,4 \text{ } \mu\text{m}$. La composición química del depósito medido por EDS identificó un 70,73% en peso de renio, 10,58% en peso de oxígeno y 18,69% en peso de cobre.

Schrebler *et al.* ^[54] electrodepositaron renio usando un electrolito compuesto por 0,1 M de Na_2SO_4 , 0,75 mM de HReO_4 . La solución fue acidificada con H_2SO_4 hasta un pH 2, usando además un electrodo de oro como electrodo de trabajo, realizando la electrodeposición a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. La eficiencia de corriente obtenida en este caso fue de un 12,7% para el renio. Realizaron un análisis de XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) a la superficie del depósito, obteniendo como resultado que éste presenta una capa de óxido superficial, compuesta por un 30% de ReO_3 y un 70% por ReO_2 .

La concentración de renio en el depósito disminuye cuando aumenta la densidad de corriente. Este efecto es mayor cuando existe una baja concentración de ReO_4^- en el electrolito ^[3].

Churchward *et al.* ^[55] indicaron que se puede electroobtener renio a partir de soluciones con sulfatos, citratos o percloratos. El rango de concentración de renio en solución fluctúa entre 1 a 15 g L^{-1} . El electrodo de trabajo es de cobre. Para electrolitos con percloratos se usó una densidad de corriente entre 1937 a 3875 A m^{-2} . A bajas densidades de corriente el depósito es más gris, mientras que a mayores el depósito es más oscuro y rugoso. Esta electrodeposición se llevó a cabo a una temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$ y un pH de 0,25. El espesor del depósito fue de 0,1 mm, mientras que la eficiencia de corriente fue de 17% y el potencial de la celda fue de 3 V.

Con respecto a las características del depósito y su morfología obtenidas por Schrebler *et al.* ^[56], la Figura 26a muestra que la mayor parte de la superficie presenta una morfología globular, debido posiblemente al crecimiento de núcleos esféricos. En menor medida se pueden observar estructuras piramidales (Figura 26b). Las eficiencias de corriente obtenidas para estos depósitos varían entre un 12% y un 20%.

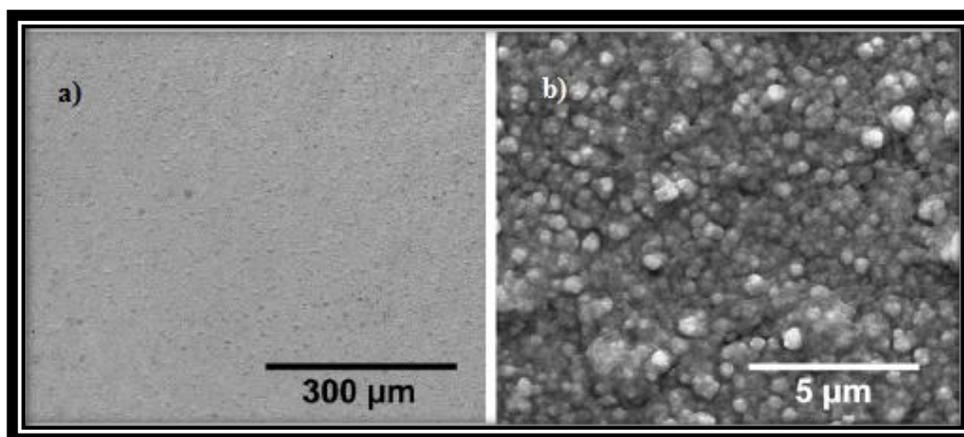


Figura 25: Micrografía obtenida mediante SEM de un electrodepósito de renio sobre un sustrato de cobre ^[53].

Según datos bibliográficos, se sugiere trabajar con las condiciones de operación resumidas en la Tabla 8.

Tabla 8: Condiciones de operación para depositar renio ^[5].

Variable	Valor
KReO ₄ [g L ⁻¹]	10
pH	1,0 - 1,5
H ₂ SO ₄ [g L ⁻¹]	10
Temperatura [°C]	60 - 80
(NH ₂ SO ₃) ₂ Mg [g L ⁻¹]	30
Densidad de Corriente [A m ⁻²]	1000-1500
(NH ₄) ₂ SO ₄ [g L ⁻¹]	25
Agitación [rpm]	500

En la Figura 27 se puede ver un depósito de renio reportado por Eliaz *et al.* ^[3] el cual presenta grietas y fracturas que se pueden asociar a la evolución de hidrógeno.

Treska *et al.* ^[3] demostraron que el uso de perrenato de amonio, en lugar de perrenato de potasio, puede generar un depósito con menos grietas en la superficie y un mayor contenido de renio.

La deposición de renio puro, puede estar asociada a la deposición conjunta de óxidos menores. El depósito obtenido es de color gris y negro cuando se utiliza densidades de corriente entre 10 y 100 mA cm⁻², mientras que a mayores densidades de corriente se observa un color plomizo y zonas de color marrón asociadas a los óxidos de renio ^[3].

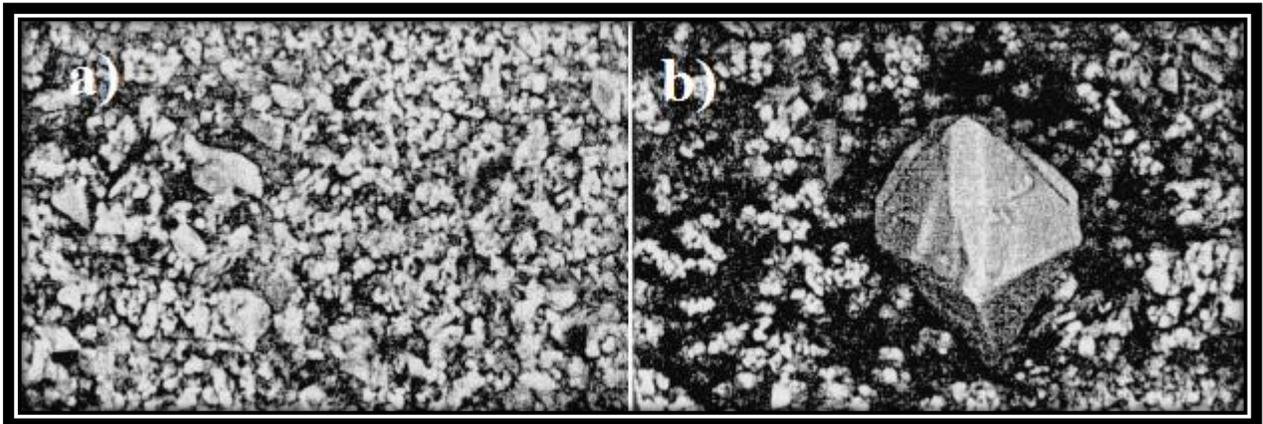


Figura 26: Micrografías SEM de un depósito de renio sobre oro ^[56].

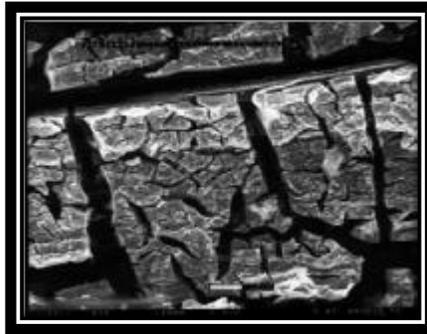


Figura 27: Micrografía obtenida en SEM que evidencia las grietas de un depósito de renio alrededor de fibras de carbono ^[3].

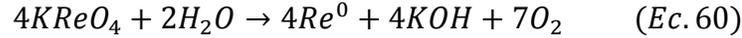
Sligh y Brenner utilizaron soluciones más concentradas de perrenato para aumentar la eficiencia, lo que no pudieron conseguir significativamente. Sus depósitos eran frágiles cuando su espesor superó los 10 μm , oxidándose rápidamente al tener exposición con aire. Esto hizo plantear la hipótesis que el depósito obtenido no era puro y tenía inclusiones de óxido de renio ^[3].

Se ha reportado que la deposición de renio se produce a través de un mecanismo de nucleación progresiva, el cual cambia de dos (2D) a tres dimensiones (3D), controlado por el transporte de masa ^[57].

Con respecto al mecanismo de deposición de renio, se conoce la fórmula general de reducción del perrenato (ReO_4^-), la cual puede ser descrita para un medio alcalino o neutro (Ec. 58) y para un medio ácido (Ec. 59) como ^[3] ^[58]:

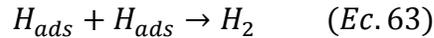
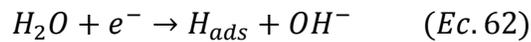
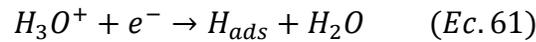


Otra reacción común de reducción de renio es la reacción global del perrenato de potasio ($KReO_4$), la cual está representada por:



Se han propuesto diferentes mecanismos para la electrodeposición de renio, que involucran la reducción gradual del ion ReO_4^- . La deposición de renio posiblemente conste de muchos pasos intermedios debido a que es muy difícil reducir en una sola etapa un compuesto con 4 oxígenos [3]. En la reducción de renio no se considera los iones Re^{z+} ya que son muy inestables en solución [3]. Se ha observado que en el seno de la solución reacciona ReO_3 a ReO_2 . Además se ha propuesto que antes de que ocurra la evolución de hidrógeno, se electroadsorben moléculas de ReO_2 en el electrodo de trabajo. Además el ReO_2 puede actuar como un catalizador para la evolución de hidrógeno [58][59].

Como se mencionó anteriormente, se ha reportado la existencia de la evolución de hidrógeno durante la deposición de renio. El depósito obtenido presentaba elevadas oclusiones, aproximadamente un 30% del volumen total [5][57]. La evolución de hidrógeno gaseoso (como burbujas) en procesos electroquímicos se puede asociar al siguiente mecanismo [3]:



en donde las ecuaciones 61 y 62 describen la formación del hidrógeno atómico adsorbido (H_{ads}) en la superficie del electrodo y la Ec. 63 se asocia a la evolución de hidrógeno gaseoso [3].

La evolución de hidrógeno puede generar fragilización (reducción de ductilidad, modo de fractura frágil y menor resistencia de tracción) de la zona depositada ya que reduce la fuerza de cohesión del metal de interés y la energía superficial debido a la adsorción de hidrógeno [3].

3.1.2.2. Electrodeposición de renio

Con respecto a los codepositos de renio, se ha reportado que este metal puede formar aleaciones con otros metales, obteniendo depósitos más gruesos, con menos fisuras y con eficiencias de corriente mayores (hasta 80%), debido a la disminución de la evolución de hidrógeno [3].

Naor *et al.* [60] obtuvieron codepositos de Ni-Re sobre cátodos de cobre, a pH 5, una temperatura de 70 °C y una densidad de corriente de 50 mA cm⁻², observando que a mayor concentración de ReO_4^- (entre 30 a 100 mM) en solución, mayor es el porcentaje en peso de renio en el depósito, permaneciendo la eficiencia de corriente relativamente constante (Figura 28a). Los autores también reportaron que al aumentar la concentración de Ni^{2+} en solución, se logran mayores eficiencias de corriente y menores porcentajes en peso de renio en el codepósito (Figura 28b) [60]. El tiempo de codeposición de Ni-Re fue entre 20 y 100 minutos, el cual no tuvo gran efecto en la eficiencia de corriente, ya que ésta varió entre 35 y 39%.

Con respecto a la morfología y características de la superficie de codepósitos Ni-Re obtenidas por Naor *et al.* [60], estas presentan más fracturas cuando se aplica un mayor tiempo de deposición. Disminuyen las fracturas cuando existe una mayor concentración de ReO_4^- en solución. Caso contrario ocurre cuando aumenta la concentración de Ni^{2+} en solución ya que se obtienen depósitos más frágiles y agrietados.

Otra variable importante en la codeposición es la agitación. Se ha reportado por Eliaz *et al.* [3] que en aleaciones Au-Re el porcentaje en peso de renio puede aumentar significativamente (de 0,25% hasta 63,4%) si se aumenta la agitación y densidad de corriente, usando una corriente pulsante.

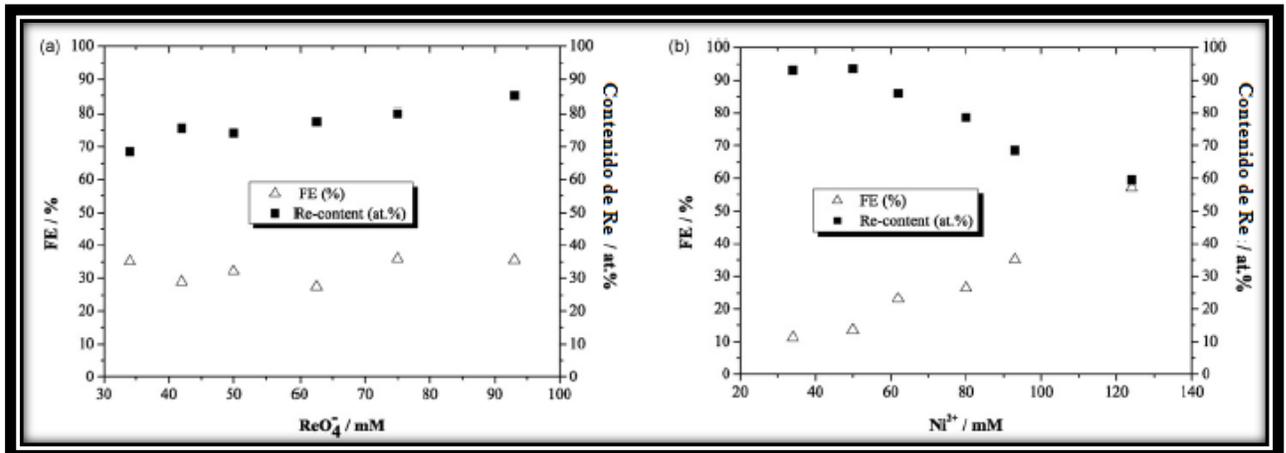


Figura 28: Electrocodeposición de Ni-Re. Variaciones de las concentraciones de iones en solución, a) ReO_4^- y b) Ni^{2+} , y su repercusión en la eficiencia de Faraday (FE) y contenido de Re en el codepósito [60].

Variaciones del pH entre 3 y 8 no afectó de forma significativa el contenido de renio en las aleaciones con elementos del grupo del hierro [3].

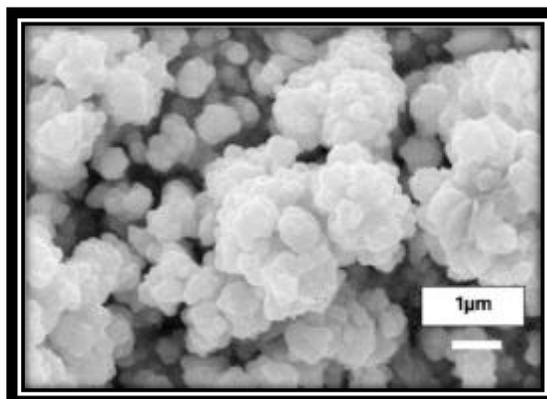


Figura 29: Micrografía SEM de un codepósito Cu-Re, con un 10% en peso de renio. Se usó un electrodo de titanio y una solución a pH 2 compuesta por 6,25 mM de CuSO_4 , 50 mM de HReO_4 , 0,1 M de Na_2SO_4 [61].

La Figura 29 muestra una micrografía SEM de un codepósito Cu-Re obtenido por Schrebler *et al.* [61] La superficie examinada revela una estructura altamente irregular, con una estructura granular de tipo “coliflor”. Los tamaños de granos miden entre 0,3 y 0,5 μm , y están compuesto principalmente de óxido de cobre.

3.1.3. Electrodeposición y electrocodeposición de tungsteno

Al igual que el molibdeno, el tungsteno no puede ser electrodepositado en su estado puro, debido posiblemente a la obstaculización producida por una capa de óxido formada durante la deposición. Sin embargo, el tungsteno si puede ser electrodepositado como óxido de tungsteno o electrocodepositado con uno o más metales [3][72].

3.1.3.1. Electrodeposición de óxido de tungsteno

Se logró electrodepositar una película de óxido de tungsteno sobre ITO, usando un electrolito con ácido túngstico, con 0,05 M de $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ y 5 ml de H_2O_2 . El pH se reguló con HNO_3 y la deposición se realizó durante 300 segundos a 25 °C [72].

Los depósitos se obtuvieron a tres valores de pH diferentes. A pH 0,8, el depósito obtenido fue de color amarillo pastel, poroso y más grueso que en los otros casos. Al aumentar el pH hasta 1,8, el color del depósito se aclara y la película es más delgada y menos continua. Además, durante la deposición hubo evolución de hidrógeno [72].

3.1.3.2. Electrocodeposición de tungsteno

Eliaz *et al.* [3] reportó que la electrocodeposición de Ni-W se puede lograr usando un pH entre 7 y 9 y una temperatura entre 50 y 80 °C. Las concentraciones fueron 0,4 M de tungsteno y entre 0,01-0,05 M de níquel [35]. Se observó en este caso que al aumentar la concentración de níquel se produce un incremento de la densidad de corriente parcial para la deposición de tungsteno. Para el caso inverso, si aumenta la concentración de WO_4^{2-} , también aumenta la densidad de corriente parcial para la electrodeposición de níquel.

Los mismos autores anteriores detectaron que la eficiencia de corriente aumenta con la presencia de Ni^{2+} en solución y disminuye cuando aumenta la densidad de corriente, debido a la evolución de hidrógeno [35]. El porcentaje en peso de tungsteno en el codepósito depende de la concentración de Ni^{2+} en solución. Para una concentración de 0,05 y 0,10 M de Ni^{2+} se obtiene un depósito con un porcentaje en peso de tungsteno de 58% a 63%, en cambio para una menor concentración de Ni^{2+} en solución (0,01 M) se obtienen mayores porcentajes en peso de tungsteno en el codepósito (83% a 90%), pero menores eficiencias de corriente [35]. Al aumentar la temperatura (de 30 a 70 °C), Eliaz *et al.* [35] percibieron un incremento en la eficiencia de corriente y escasa repercusión en la concentración de tungsteno en el codepósito.

La Figura 30 presenta una de micrografía SEM un codepósito de Ni-W obtenido con una solución de 0,10 M de Ni^{2+} , 0,40 M de WO_4^{2-} y 0,60 M de citrato a temperatura ambiente. Como resultado Eliaz *et al.* [35] obtuvieron un codepósito amorfo con 63% en peso de tungsteno. Además, el codepósito revela fracturas debido a la evolución de hidrógeno.

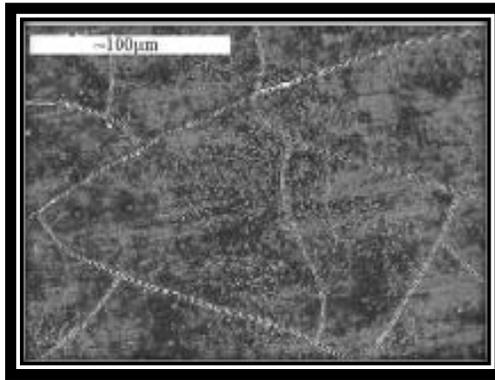


Figura 30: Micrografía SEM de un codepósito de Ni-W ^[35].

Con respecto a codepósitos de Fe-W, se descubrió que el hierro induce más eficientemente la codeposición del tungsteno que el níquel o el cobalto. Se ha registrado además que al subir el pH de 2 a 5, no afecta significativamente el contenido de tungsteno en el codepósito, pero sí revelan variaciones importantes en la eficiencia de corriente. Además, se tiene que al disminuir la densidad de corriente también disminuye el contenido de tungsteno en el codepósito. Por otro lado, si aumenta la temperatura del electrolito se obtienen mayores eficiencias de corriente y mayor contenido de tungsteno en el codepósito ^[3].

Las aleaciones binarias de tungsteno con hierro, cobalto y níquel son depositadas fácilmente a partir de soluciones alcalinas. La evolución de hidrógeno es menos pronunciada en celdas agitadas, obteniendo mejores eficiencias ^[3].

En la Figura 31, se puede observar un diagrama que muestra la formación de algunos codepósitos, ya sea a nivel laboratorio como a escala industrial. En ella destaca la formación de codepósitos a nivel laboratorio de W-Re y W-Mo. Por otra parte, no existen antecedentes de codepósitos formados a nivel laboratorio ni a escala industrial de Mo-Re ^[3].

3.1.4. Efecto del níquel como aditivo

Para aumentar la eficiencia de corriente en la electrodeposición de zinc y disminuir el consumo de energía, Lins *et al.* ^[36] adicionó níquel al electrolito como aditivo en bajas concentraciones (0,001-0,008 g L⁻¹). Los depósitos resultantes fueron analizados mediante SEM y EDS, encontrando sólo zinc en el depósito.

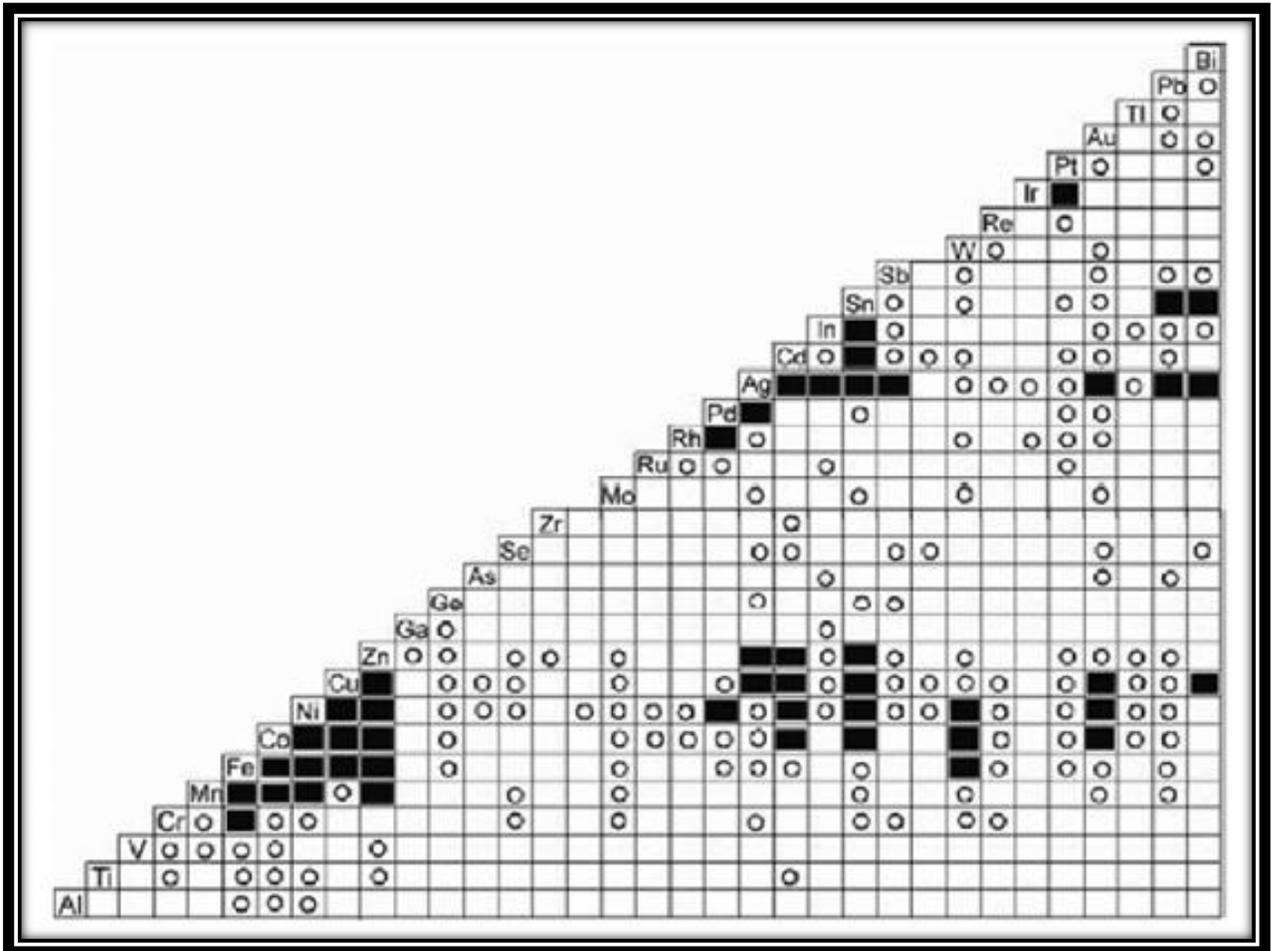


Figura 31: Combinaciones metálicas codepositadas. ○ Demostrada a nivel laboratorio o a pequeña escala. ■ Aleación altamente utilizada a escala industrial ^[3].

3.2. Objetivos Específicos

De acuerdo a lo expuesto en el objetivo general en el apartado 1.6 y los antecedentes presentados en este capítulo, se plantean para este trabajo de tesis los siguientes objetivos específicos:

- Analizar el efecto de la variación de temperatura, agitación, densidad de corriente y concentraciones en la solución de trabajo de molibdeno, renio, y tungsteno en la codeposición de Mo-Re-W sobre un cátodo de titanio desde soluciones acuosas con un contenido de $0,01 \text{ g L}^{-1}$ de níquel.
- Determinar la tensión de celda, eficiencia de corriente y consumo específico de energía de cada experiencia, con el fin de determinar la factibilidad técnico-económica de este proceso de electroobtención a nivel industrial.
- Caracterizar la microestructura y composición de las aleaciones obtenidas mediante SEM y EDS.
- Realizar estudios de voltametría cíclica para identificar las semirreacciones asociadas a la electrocodeposición de Mo-Re-W en cinco soluciones básicas con pH 10 y a $25 \text{ }^\circ\text{C}$:
 1. Solución N° 1 con NaOH a pH 10.
 2. Solución N° 2 con 1 g L^{-1} de Mo.
 3. Solución N° 3 con 1 g L^{-1} de Re.
 4. Solución N° 4 con 1 g L^{-1} de W.
 5. Solución N° 5 con 1 g L^{-1} de Mo, 1 g L^{-1} de Re, 1 g L^{-1} de W, $0,01 \text{ g L}^{-1}$ de Ni.

Capítulo 4: Sistema Experimental y Metodología

En este capítulo se describen la metodología, los materiales y equipos usados durante el trabajo experimental desarrollado durante esta investigación. Además, se presenta una matriz de trabajo que resume las condiciones de operación que se usaron en cada experimento de electrodeposición de Mo-Re-W. En la Figura 32 se esquematizan las etapas metodología experimental usada.

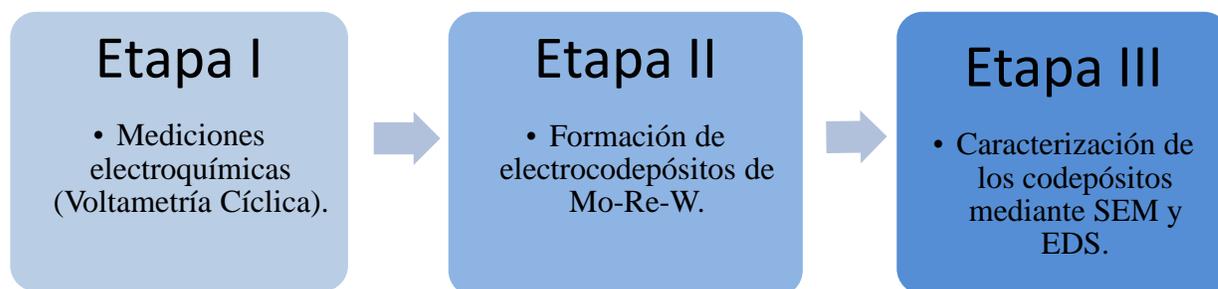


Figura 32: Esquema de la metodología experimental usada para el desarrollo de esta investigación.

4.1. Etapa I: Mediciones electroquímicas

Las mediciones electroquímicas fueron realizadas en el Laboratorio de Electrometalurgia del Departamento de Ingeniería de Minas, de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

Esta etapa tuvo como propósito generar voltametrías cíclicas (VC) para poder identificar las semirreacciones involucradas en los procesos de electrodeposición de Mo-Re-W.

La voltametría cíclica es un método electroquímico usado para estudiar la cinética de las reacciones que ocurren en la superficie del electrodo ^[29]. Además, esta técnica puede determinar el número de electrones transferidos, potenciales formales, constantes de velocidad de reacción, mecanismos de reacción y coeficientes de difusión ^[62].

La técnica de voltametría cíclica consiste en aplicar una señal triangular de potencial al sistema, como se muestra en la Figura 33a, que va desde un potencial inicial E_i hasta un potencial máximo E_f en un tiempo λ , instante en el cual cambia el sentido del barrido del potencial regresando a E_i ^[62]. En la Figura 33b, se presenta una voltametría cíclica típica en donde se pueden apreciar dos *peaks*, uno catódico y uno anódico que describe las reacciones de reducción y oxidación, respectivamente. Estas alcanzan su máximo valor en E_{pc} para el *peak* catódico y E_{pa} para el anódico; cada cual con sus respectivas corrientes I_{pc} e I_{pa} .

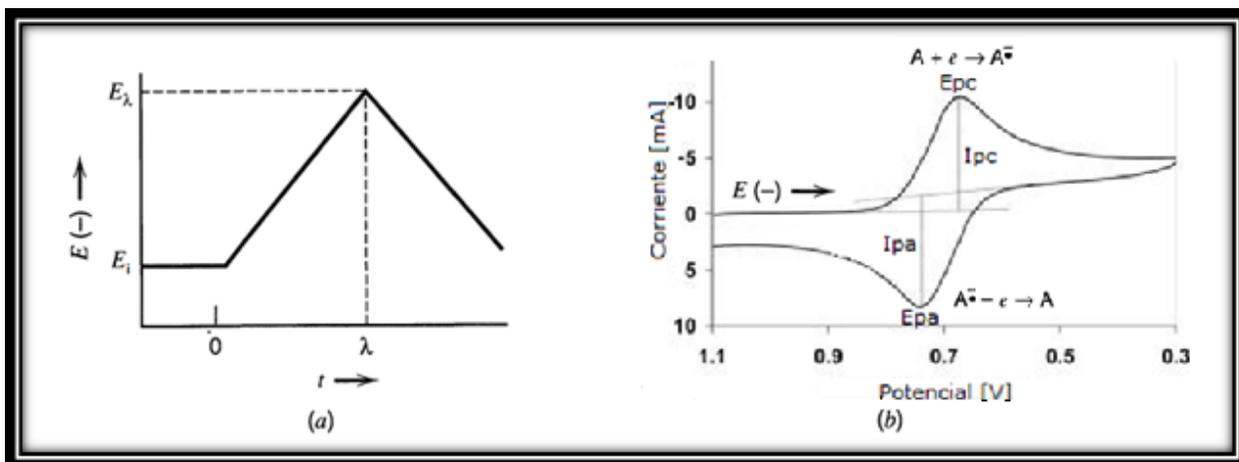


Figura 33: (a) Función de potencial ciclo o señal triangular, en donde λ representa el tiempo donde el barrido cambia de dirección. (b) Caracterización del voltamograma (en esta imagen los potenciales negativos se encuentran a la derecha y la corriente catódica o de reducción se considera negativa) ^{[29] [62]}.

4.1.1. Materiales, equipos y montaje experimental

Para los experimentos de voltametría cíclica realizados durante este trabajo de tesis se usó un sistema compuesto por una celda de vidrio de 100 ml con doble camisa para poder recircular el agua proveniente del baño termostatzado Lauda EcoGold RE415 y tres electrodos: un electrodo auxiliar de platino (Pt) de 4 cm^2 , un electrodo de referencia (Ag/AgCl/KCl) (sat), y un electrodo de trabajo de oro policristalino (pc-Au) de $0,785 \text{ cm}^2$. Se usó un electrodo de oro como electrodo de trabajo debido a su naturaleza noble (no reacciona ante sustancias corrosivas u oxidativas). Lo anterior se puede ver en la Figura 34.

Para la preparación de soluciones se usaron los siguientes reactivos de grado analítico (máxima pureza):

- Perrenato de amonio (NH_4ReO_4 , Molymet S.A.).
- Hidróxido de sodio (NaOH, Sharlau).
- Óxido de tungsteno (WO_3 , Aldrich).
- Óxido de Molibdeno (MoO_3 soluble, Molymet S.A.).
- Sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck).
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Merck)

Los reactivos anteriores se pesaron en una balanza analítica BOECO, modelo XX43-0019. Para disolverlos se usó agua desionizada (Barnstead, Nanopure, $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) e hidróxido de sodio. Para regular pH y medir potencial se usó un instrumento Schott Prolab 1000.

Para la realización de las curvas de voltametrías cíclicas se usó un potenciostato - galvanostato Radiometer PGZ301 y un computador con el software Voltmaster 4. Las curvas fueron realizadas sin agitación y se inyectó nitrógeno a la celda para desplazar y evitar el oxígeno

presente. Además, para evitar ruidos electromagnéticos en la medición de las voltametrías cíclicas, todo el sistema fue dispuesto dentro de una jaula de Faraday.

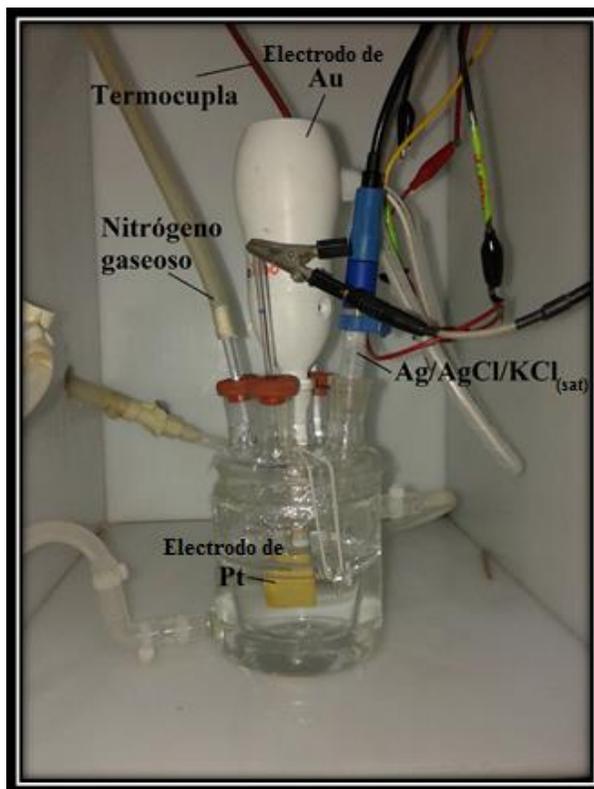


Figura 34: Diseño experimental para la realización de voltametrías cíclicas.

4.1.2. Procedimiento Experimental

Para la realización de las voltametrías cíclicas se usaron las cinco soluciones que se describen en la Tabla 9.

Tabla 9: Soluciones usadas durante las voltametrías cíclicas.

Solución	Mo [g L ⁻¹]	Re [g L ⁻¹]	W [g L ⁻¹]	Ni [g L ⁻¹]	E _h [V]
N° 1	0	0	0	0	-0,073
N° 2	1	0	0	0	-0,119
N° 3	0	1	0	0	-0,033
N° 4	0	0	1	0	-0,136
N° 5	1	1	1	0,01	-0,097

*Todas las soluciones se encuentran a pH 10 y el valor de E_h fue medido experimentalmente.

Una vez montada la celda electroquímica, se introdujeron 80 ml de electrolito a la celda. Luego fue necesario acondicionar la temperatura de solución en la celda a 25 °C usando un baño

termostatzado. Además, se inyectó nitrógeno durante 15 minutos para eliminar el oxígeno tanto del ambiente como de la solución. Paralelamente, se limpió el electrodo de trabajo y el contraelectrodo con una solución sulfonítrica 1:1 (5 mol dm⁻³ de H₂SO₄ + 5 mol dm⁻³ de HNO₃) durante 1 minuto, luego se limpiaron con una solución de agua oxigenada (H₂O₂) durante 2 minutos, después se lavaron con agua desionizada y finalmente se secaron ^[53].

Los experimentos de voltametría cíclica fueron realizados a diferentes velocidades de barrido, 150, 100, 50 y 25 mV s⁻¹, para identificar de mejor forma los diferentes *peaks* de las curvas. La región de potenciales que cubrió las voltametrías cíclicas realizadas a las soluciones n° 2, 3 y 4 (ver Tabla 9) sobrepasó el rango de estabilidad del agua, entre -1,2 y 1,8 V vs. (Ag/AgCl/KCl) (sat). Para la solución que contenía 1 g L⁻¹ de Mo, 1 g L⁻¹ de Re, 1 g L⁻¹ de W y 0,01 g L⁻¹ de Ni se barrió entre los potenciales -1 y 1,5 V vs. (Ag/AgCl/KCl) (sat), mientras que para la solución básica libre de iones se barrió entre los potenciales -1,3 y 1,3 V vs. (Ag/AgCl/KCl) (sat).

Los barridos se realizaron desde la región de potencial anódico hacia la región de potencial catódico, realizando un ciclo y se repitió cada experimento tres veces para asegurar reproducibilidad.

4.2. Etapa II: Formación de electrocodepósitos de Mo-Re-W

La formación de los electrocodepósitos fue realizada en el Laboratorio de Electrometalurgia del Departamento de Ingeniería de Minas, de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

4.2.1. Materiales, equipos y montaje experimental

Para la formación de los codepósitos se usó un sistema compuesto por una celda de vidrio de 100 ml de doble camisa (termostatzada con un baño PolyScience, modelo 9012) y dos electrodos: un electrodo de trabajo de titanio (Ti), con un área superficial de 1 cm² y un contraelectrodo de Platino (Pt), con un área de 4 cm², ambos placas cuadradas. Los electrodos se sumergieron en el electrolito manteniendo una distancia de 2,5 cm entre ellos. Lo anterior se muestra en la Figura 35.

Antes de utilizar el electrodo de trabajo, este se pulió usando una pulidora AROTEC modelo APL-4 y tres lijas de papel de SiC al agua de tamaño #320, #800 y #1200.

El electrodo de trabajo y el contraelectrodo se conectaron a un rectificador GW INSTEK, modelo GPC-3030D, el cual generó una corriente fija de operación. Para medir la diferencia de potencial entre ambos electrodos se usó un multímetro GW INSTEK, modelo GDM-8245. Además, para agitar la solución se usó un agitador magnético MIRAK, modelo SP72720-26. En la Figura 36 se puede observar el montaje experimental descrito en esta sección.

Para la preparación de soluciones de trabajo se usaron los siguientes reactivos de grado analítico:

- Perrenato de amonio (NH₄ReO₄, Molymet S.A.).

- Hidróxido de sodio (NaOH, Sharlau).
- Óxido de tungsteno (WO_3 , Aldrich).
- Óxido de Molibdeno (MoO_3 soluble, Molymet S.A.).
- Sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck).
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Merck)

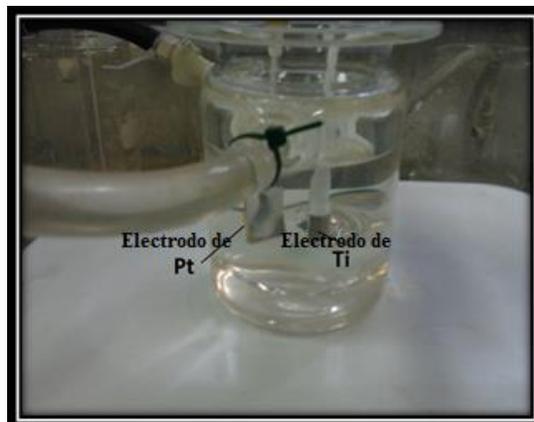


Figura 35: Electrodo y celda ocupada para la codeposición de Mo-Re-W.



Figura 36: Equipos ocupados en la experiencia.

Los reactivos anteriores se pesaron en una balanza analítica BOECO, modelo XX43-0019. Para disolverlos se usó una solución de agua destilada con hidróxido de sodio. Para regular pH y medir potencial se usó un instrumento Schott Prolab 1000.

4.2.2. Procedimiento Experimental

4.2.2.1. Preparación de las soluciones de trabajo

Para realizar la electrocodeposición de Mo-Re-W, se preparó primero una solución básica de hidróxido de sodio (NaOH) a pH 14 para poder disolver los reactivos.

Primero se disolvió níquel como sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ya que es el reactivo menos soluble y tarda más tiempo en disolverlo, a una temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$ y a una velocidad de agitación de 250 rpm. Luego se disolvió tungsteno como óxido de tungsteno (WO_3) a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y con una agitación de 250 rpm. Finalmente se disolvió renio como perrenato de amonio (NH_4ReO_4) y molibdeno como trióxido de molibdeno (MoO_3) fácilmente en la solución básica, a temperatura ambiente y una velocidad de agitación de 250 rpm. Los cálculos para la preparación de las soluciones se ejemplifican en el “Anexo A.1. Preparación de la solución de trabajo”.

4.2.2.2. Preparación de los electrodos de titanio

Los electrodos de trabajo se deben pulir sobre una mesa de pulido antes de realizar la electrodeposición para evitar depósitos residuales e impurezas. La eficacia del procedimiento de pulido fue corroborada mediante análisis EDS (ver Anexo A.2 y A.3.1) y se describe a continuación ^[63]:

- Pulido con papel de SiC #320 al agua, a 300 rpm durante 60 segundos.
- Pulido con papel de SiC #800 al agua, a 300 rpm durante 60 segundos.
- Pulido con papel de SiC #1200 al agua, a 300 rpm durante 60 segundos.

Una vez pulidos los electrodos de titanio se pesaron y cubrieron con resina (ABAPOX, a razón 2:1 de resina EPO-50 y endurecedor EPO-950) en su parte posterior y además se tapó con teflón, dejando de esta forma sólo una cara expuesta a la solución.

4.2.2.3. Electrodeposición de Mo-Re-W

Una vez preparado el electrodo de trabajo y el montaje experimental se realizaron las electrodeposiciones bajo las condiciones de operación que se resumen en la Tabla 10.

Para electrodepositar Mo-Re-W, se fijaron algunas variables de operación como el volumen de electrolito en 75 ml, la densidad de corriente catódica en 200 A m^{-2} , la concentración de níquel en $0,01\text{ g L}^{-1}$ y el pH en 10. El primer experimento realizado (E1), se repitió hasta obtener reproducibilidad y definir la metodología que se expone en este capítulo.

El tiempo de cada experiencia fue de 5 horas, registrando cada 20 minutos los valores de potencial entregados por el multímetro. La celda se conectó a un baño termostatzado, para que el electrolito tuviera una temperatura constante, definida para cada experimento como lo indica la Tabla 10. Después de 10 minutos la celda estaba acondicionada según la temperatura fijada en el baño termostatzado. La celda estaba sobre un agitador magnético para que la solución estuviera bajo constante agitación.

Una vez transcurridas 5 horas, se apagó el rectificador y todos los demás equipos. Luego, cuidadosamente, se retiraron los electrodos de la solución, se limpiaron con acetona y agua desionizada y finalmente se secaron con una corriente de aire caliente.

Una vez seco el electrodo de trabajo, el cual posee el codepósito obtenido en su superficie, se pesó en una balanza y guardó cubierto con papel parafilm, para evitar contaminación. Además, se midió el pH final del electrolito ocupado en la electrocodeposición de Mo-Re-W.

Tabla 10: Matriz con las principales variables de operación de cada experimento de electrocodeposición.

Experimento	Mo [g L ⁻¹]	Re [g L ⁻¹]	W [g L ⁻¹]	T [°C]	Agitación [rpm]
E1	1	1	1	25	200
E2	1	1	1	40	200
E3	1	1	1	25	300
E4	5	1	1	25	200
E5	5	1	1	40	200
E6	5	1	1	25	300
E7	1	5	1	25	200
E8	1	5	1	40	200
E9	1	5	1	25	300
E10	1	1	5	25	200
E11	5	5	1	25	200
E12	1	1	1	25	200

El experimento E12 se realizó bajo las mismas condiciones de operación que el experimento E1, pero se aplicó una densidad de corriente de 400 A m⁻² para ver el efecto que tiene ésta en las variables de estudio.

Las condiciones de operación indicadas en esta sección, están basadas en pruebas experimentales previas y datos bibliográficos expuestos en el capítulo 3.

4.3. Etapa III: Caracterización de los codepósitos mediante SEM y EDS

El análisis SEM y EDS de los codepósitos de Mo-Re-W fueron realizados en el Laboratorio de Microscopía SEM y EDS del Departamento de Metalurgia de la Universidad de Santiago de Chile, en donde se usó un Microscopio SEM-EDS JSM, modelo 5410 (ver Figura 37).

El microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope* o SEM) es capaz de generar una imagen a partir de la emisión de electrones generadas desde un cátodo de tungsteno. Estos electrones son concentrados por una serie de lentes circulares, que disminuyen su diámetro hasta hacerse casi puntual. Lo anterior produce una disminución de la intensidad de corriente, generando de esta manera la reducción de los electrones primarios. Este haz de electrones, se desplaza por toda la superficie de la muestra, produciendo electrones secundarios, que son captados por un detector ^[64].

Cada electrón generado, da origen a varios fotones, los que son dirigidos a un fotomultiplicador. Por consiguiente, cada fotón produce un fotoelectrón, los que a través de una serie de dinodos, con diferencias crecientes de potenciales, producen una gran cantidad de electrones secundarios. Finalmente, son estos electrones los que llegan a un tubo semejante a un osciloscopio y posteriormente a un videoamplificador para generar la imagen que refleja la superficie de la muestra. Esta técnica es capaz de generar imágenes con magnificaciones de hasta 200.000X ^{[5] [64] [65]}.

Por su parte, el análisis de EDS (Espectroscopía de dispersión de rayos X) consiste en un análisis superficial que permite identificar la composición elemental de una muestra. Su principio se centra en la detección de rayos X generados por el átomo debido a la emisión de electrones del microscopio. Además, los rayos X generados son particulares para cada átomo debido a sus diferentes longitudes de onda ^{[5] [66]}.

Para el análisis EDS de las muestras estudiadas primero se realizó un análisis general (barrido sobre un área preestablecida por el equipo) a 500X en tres zonas del electrodo, como se indica en el Anexo A.2.1. Posteriormente, se realizó un análisis puntual (análisis químico en un punto de la muestra) a 2.000X en el centro de la superficie del depósito. Paralelamente, se realizó un análisis SEM de la superficie del codepósito usando las mismas magnificaciones. Una vez analizado tanto química como superficialmente el codepósito, se determinó a partir de análisis SEM su espesor midiendo en varias zonas del codepósito. Ya finalizado el análisis SEM y EDS, se procedió a eliminar el codepósito mediante el pulido del electrodo descrito en la Etapa II.

Se realizaron varios experimentos hasta conseguir reproducibilidad de los mismos. Por ello, se analizaron mediante SEM y EDS dos codepósitos duplicados, siguiendo la metodología anterior. Para cada codepósito se obtuvo un promedio de las fracciones en peso cada elemento en las tres zonas analizadas químicamente, en donde se obtuvieron diferencias porcentuales de hasta 10% en peso de Mo, Re y W.

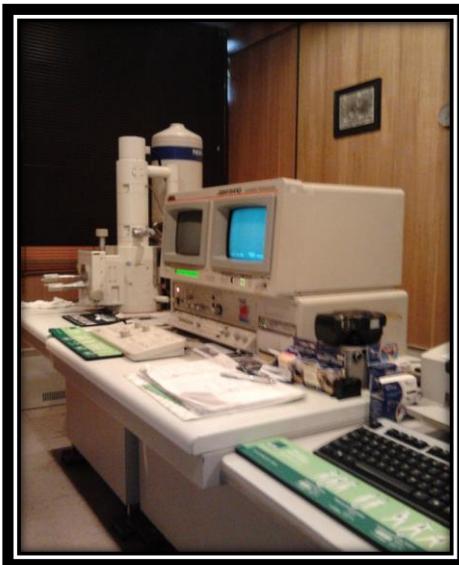


Figura 37: Microscopio SEM-EDS.

Capítulo 5: Resultados y Discusión

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos durante este trabajo de tesis, que incluyen los estudios de las voltametrías cíclicas, los análisis SEM y EDS de los codepósitos, y cálculos de eficiencia de corriente y consumo específico de energía (CEE).

5.1. Voltametrías Cíclicas

Con el fin de identificar las semirreacciones catódicas involucradas en el proceso de electrodeposición de Mo-Re-W, se realizaron experimentos de voltametría cíclica para las distintas soluciones enunciadas en la Tabla 9. En esta sección se presentan las curvas obtenidas a velocidades de barrido de 25 y 150 mV s^{-1} , debido a que son estas las que evidencian de mejor forma los *peaks* resultantes. En el Anexo A5, se reportan todas las voltametrías cíclicas obtenidas a velocidades de barrido de 25, 50, 100 y 150 mV s^{-1} .

5.1.1. Resultados Solución N° 1: NaOH a pH 10

El voltamograma obtenido para la solución N° 1 (ver Tabla 9) en ambiente nitrogenado a 25 °C (velocidades de barrido: 25 y 150 mV s^{-1}) se muestra en la Figura 38, la cual representa el comportamiento electroquímico típico de un electrodo de oro (pc-Au) en medio alcalino ^[67] ^[68]. Según observaciones realizadas por Vargas *et al.* ^[67] y Burke *et al.* ^[68], la zona (a) de la curva representaría la formación de una monocapa de óxido de oro (entre 0,5 y 1 V), seguida de la evolución de oxígeno (> 1 V). La zona (b) representa el proceso de reducción de la monocapa de óxido de oro, el que empieza aproximadamente a los 0,5 V y alcanza su *peak* a los 0,34 V aproximadamente. Además, según estos autores hay un segundo *peak*, pero menor, en la zona (b) a los 0,03 V aproximadamente, el que se asocia a la reducción de un óxido de oro hidratado. Éste último *peak* se encuentra entre los 0,2 y -0,5 V, mientras que la zona (c) se asocia a su oxidación (entre 0,5 y -0,5 V). La zona (d) representa la reacción de evolución de hidrógeno que se encuentra en los potenciales menores a -0,5 V ^[69].

Al comparar las curvas obtenidas a 25 y 150 mV s^{-1} se puede observar que a 150 mV s^{-1} no se distinguen con claridad los *peaks* descritos anteriormente. Esto se debe a que la amplitud de los *peaks* dependen de la velocidad de barrido usadas, ocurriendo muchas veces superposición de curvas, como se puede observar en este caso ^[67] ^[74].

5.1.2. Resultados Solución N° 2: 1 g L⁻¹ de Mo

En la Figura 39 se muestra el voltamograma obtenido para la solución N° 2 (ver Tabla 9) en ambiente nitrogenado a 25 °C (velocidad de barrido de 25 y 150 mV s^{-1}) sobre un electrodo de oro (pc-Au). Como se puede observar, la reacción catódica de evolución de hidrógeno se asocia a la zona entre los potenciales -0,7 y -0,95 V aproximadamente, mientras que la reacción de evolución de oxígeno, se asocia a la zona entre los potenciales 0,55 y 1,1 V. Al comparar las zonas (d) de las Figuras 38 y 39, se distingue un claro aumento de pendiente de la curva que evidencia el efecto electrocatalítico que poseen las especies de molibdeno depositadas en el electrodo de trabajo sobre el proceso de evolución de hidrógeno. Similarmente, si se comparan

las zonas (a) de las Figuras 38 y 39, se puede evidenciar un efecto electrocatalítico con respecto a la semirreacción anódica de evolución de oxígeno. Según lo reportado en bibliografía, se ha demostrado el efecto catalítico que tiene el molibdeno con respecto a las semirreacciones de evolución de hidrógeno y de oxígeno, cuyo efecto se ve incrementado cuando aumenta el pH ^[75].

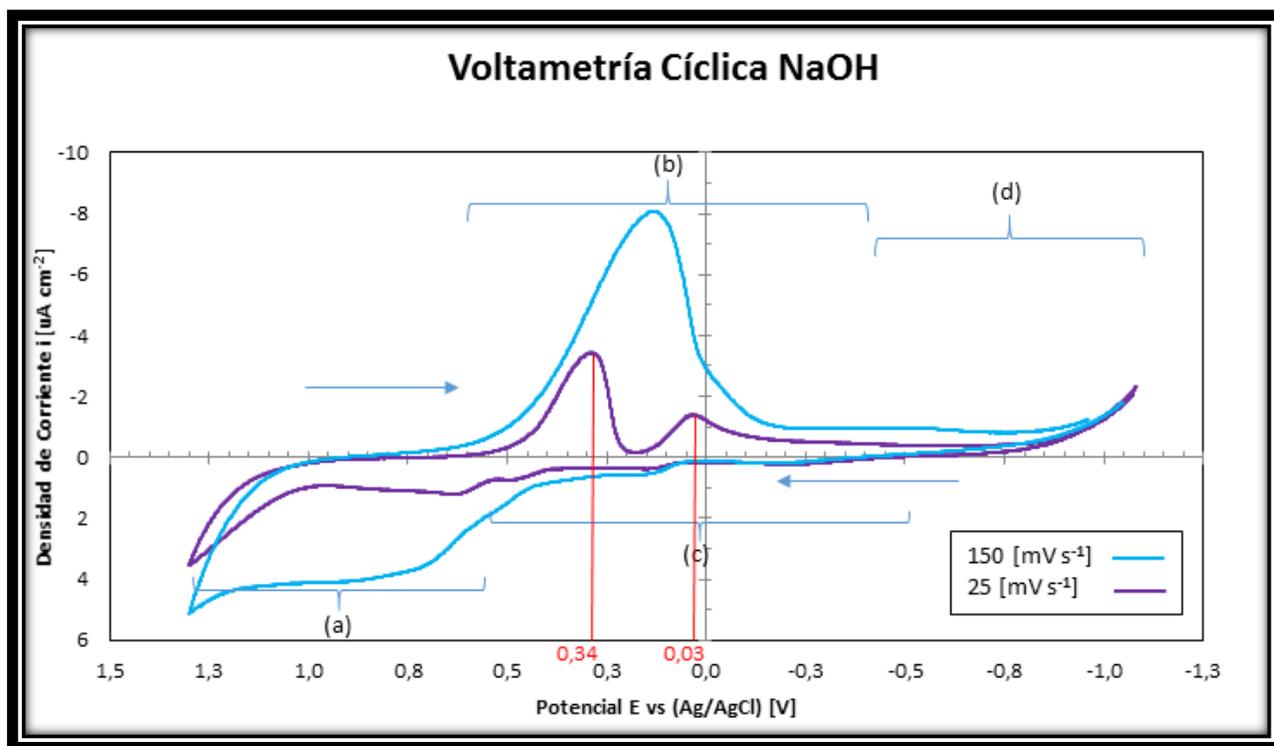


Figura 38: Voltamograma obtenido al realizar un barrido de potenciales sobre un electrodo de oro a velocidades de 25 y 150 mV s^{-1} en solución N° 1 (ver Tabla 9).

De la curva presentada en la Figura 39 para una velocidad de barrido de 150 mV s^{-1} , se identifican cuatro *peaks* catódicos (sin considerar el *peak* de la evolución de hidrógeno). Los *peaks* ubicados en los potenciales 0,39 y 0,03 V aproximadamente, están asociados al comportamiento del electrodo de oro (pc-Au) en un medio alcalino, tal como se describió en la sección 5.1.1. Al comparar las curvas de la Figura 39, realizadas a diferentes velocidades de barrido, se puede observar un aumento de la densidad de corriente *peak* y un corrimiento de 0,05 V asociado a los *peaks* ubicados a los 0,44 y 0,39 V. Lo anterior se debe al uso de diferentes velocidades de barridos empleadas en cada voltametría ^[67] ^[74]. Al comparar las curvas de la Figura 38 con la Figura 39 (para una misma velocidad de barrido), se distingue en esta última un aumento de las densidades de corrientes *peaks*. Esto indica que las especies de molibdeno en solución electrocataliza el proceso de reducción de la monocapa de óxido de oro del electrodo de trabajo.

Con respecto al *peak* ubicado aproximadamente a los 0,68 V, este no se asocia al comportamiento típico del electrodo de oro (pc-Au) en un medio básico ni tampoco se asocia a alguna reacción catódica de algún compuesto asociado al molibdeno en medio básico ^[76]. No se encontró literatura en que se haya observado este *peak*, pero es posible que se deba a alguna

reacción de adsorción del ion molibdato sobre la superficie (oxidada o no) del electrodo de trabajo.

Con el fin de vincular los *peaks* catódicos de la Figura 39 (sin considerar los *peaks* asociados a la evolución de hidrógeno ni a los asociados al electrodo de oro) con alguna semirreacción asociada a la reducción de molibdeno, fue necesario identificar las posibles especies en el electrolito. Éstas se pudieron determinar usando el diagrama de Pourbaix del molibdeno (ver Anexo A.6), sabiendo que el pH de la solución es igual a 10 y que el potencial de reposo de la solución es igual a -0,118 V, tal como se indicó en la Tabla 9. Con esto se determinó que la especie más probable de ser encontrada en el electrolito es el ion molibdato (MoO_4^{2-}).

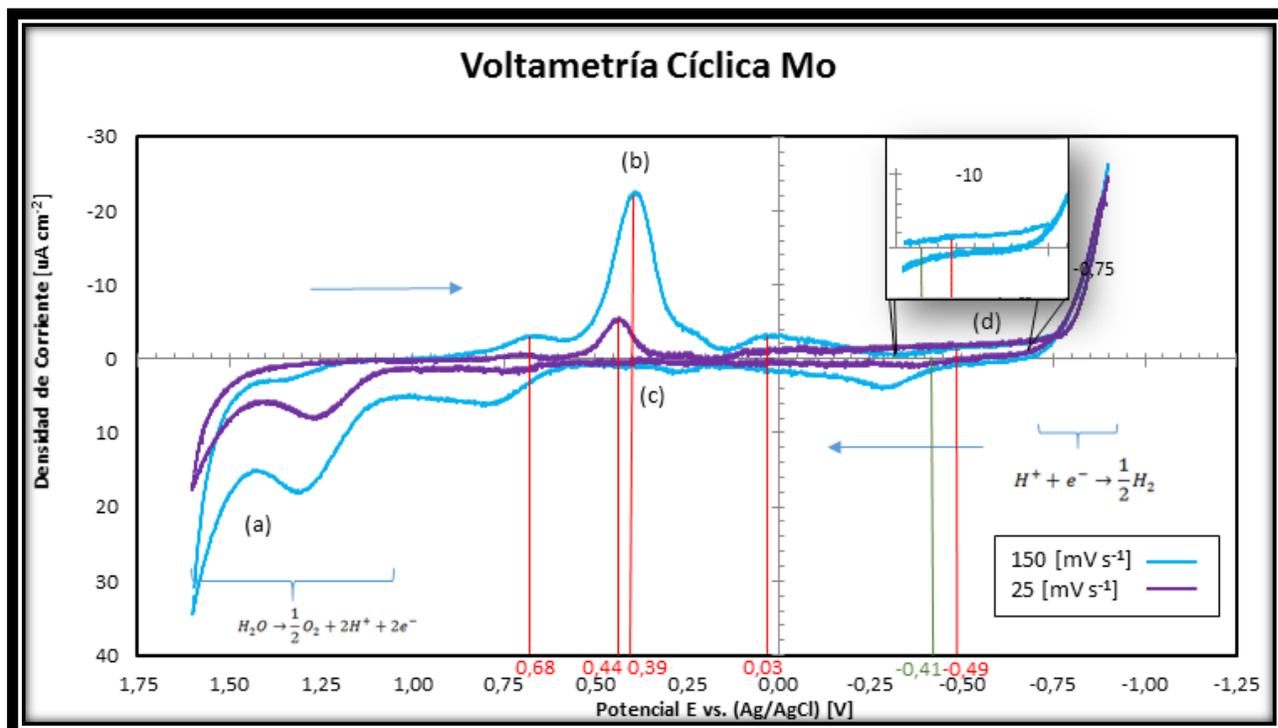
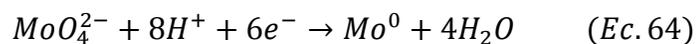


Figura 39: Voltamograma obtenido al realizar un barrido de potenciales sobre un electrodo de oro a velocidades de 25 y 150 mV s^{-1} en solución N° 2 (ver Tabla 9).

Teniendo en cuenta lo anterior, se aplicaron los siguientes criterios de selección a una colección de semirreacciones asociadas al molibdeno (ver Anexo A.7):

- Que el ion MoO_4^{2-} fuera parte de la semirreacción.
- Que el potencial de equilibrio (E_e) de la semirreacción asociada al molibdeno fuera lo más cerca del potencial en donde se observa el *peak* catódico mayor (sin considerar los *peaks* vinculados a la evolución de hidrógeno y a la oxidación del electrodo de oro).

El cuarto *peak* se encuentra aproximadamente a los -0,49 V. En la vecindad del origen de este *peak*, se encuentran dos potenciales de equilibrio, -0,43 y -0,41 [V], asociados a las semirreacciones de las Ec. 64 y 65 respectivamente. Según lo referenciado en bibliografía, se pueden identificar especies de molibdeno a los -0,68 V vs. (Ag/AgCl), aproximadamente ^[77].



Como es difícil reducir en un solo paso seis electrones y eliminar paralelamente cuatro oxígenos de la Ec. 64 ^[3], se puede decir que es altamente probable que ocurra preferencialmente la semirreacción 65.

5.1.3. Resultados Solución N° 3: 1 g L⁻¹ de Re

La Figura 40 muestra el voltamograma obtenido para la solución N° 3 (ver Tabla 9) a 25 °C en ambiente nitrogenado (velocidades de barrido de 25 y 150 mV s⁻¹) sobre un electrodo de oro (pc-Au). Como se puede observar, la reacción catódica de evolución de hidrógeno ocurre entre los potenciales -0,75 y -1,25 V, mientras que la reacción anódica de evolución de oxígeno ocurre entre los potenciales 1,35 y 1,8 V. Al comparar las zonas (d) de la Figura 38 y 40, se distingue un claro aumento de pendiente que evidencia el efecto electrocatalítico que poseen las especies de renio depositadas en el electrodo de trabajo sobre el proceso de evolución de hidrógeno, lo que también fue observado por Vargas *et al.* ^[67]. Similarmente, se puede evidenciar un efecto electrocatalítico si se comparan las zonas (a) de las Figura 38 y 40 para la evolución de oxígeno, lo que también se encuentra reportado en bibliografía ^[67].

Al comparar las curvas de la Figura 40 a diferentes velocidades de barrido, se puede observar un aumento de la densidad de corriente *peak* y un corrimiento de 0,18 V asociado a los *peaks* ubicados a los 0,48 y 0,3 V y un corrimiento de 0,04 V asociado a los *peaks* ubicados a los 0,08 y 0,04 V. Lo anterior se debe al uso de diferentes velocidades de barridos empleadas en cada voltametría ^[67] ^[74]. Al comparar las curvas de la Figura 38 y 40, realizadas a diferentes velocidades de barrido, se puede observar que las densidades de corrientes *peak* alcanzadas tienen valores similares en ambos casos (excepto para la evolución de hidrógeno). Lo anterior indica que las especies de renio en solución no tienen un efecto electrocatalítico significativo en las reacciones típicas de un electrodo de oro en medio básico.

Con el fin de relacionar los *peak* catódicos de la Figura 40 (distintos de la evolución de hidrógeno y reducción de óxidos e hidróxidos de oro) con alguna semirreacción asociada al renio es necesario identificar las especies en solución, como se hizo en la sección 5.1.2 para el caso del molibdeno. Éstas se pudieron determinar usando el diagrama de Pourbaix del renio (ver Anexo A.6), sabiendo que el pH de la solución fue de 10 y su potencial de reposo de -0,033 V, como se mencionó en la Tabla 9. Con esto se determinó que la especie más probable de ser encontrada en la solución N° 3 (ver Tabla 9) es el ion perrenato (ReO₄⁻).

Teniendo en cuenta lo anterior, se aplicaron los siguientes criterios de selección a un conjunto de semirreacciones asociadas al renio para vincular los *peaks* catódicos mostrados en la Figura 40 (exceptuando aquel asociado a evolución de hidrógeno y reducción de óxidos e hidróxidos de oro) con sus potenciales de equilibrio (ver Anexo A.7):

- Que el ion ReO₄⁻ fuera parte de la semirreacción.
- Que el potencial de equilibrio (E_e) de la semirreacción asociada al renio fuera lo más cercano posible al potencial en donde se observa el mayor *peak* catódico (sin considerar

los *peaks* asociados a la evolución de hidrógeno y reducción de óxidos e hidróxidos de oro).

En la curva mostrada en la Figura 40, correspondiente a una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} , se identifican tres *peaks* catódicos. Los *peaks* ubicados sobre los potenciales 0,30 y 0,04 V aproximadamente, se asocian al comportamiento del electrodo de oro (pc-Au) en un medio alcalino, tal como se describió en la sección 5.1.1. La variación del potencial asociado a los *peaks* de la curva de la Figura 38 respecto a los potenciales de los *peaks* de la Figura 40, se debe a las diferentes velocidades de barrido empleadas [67].

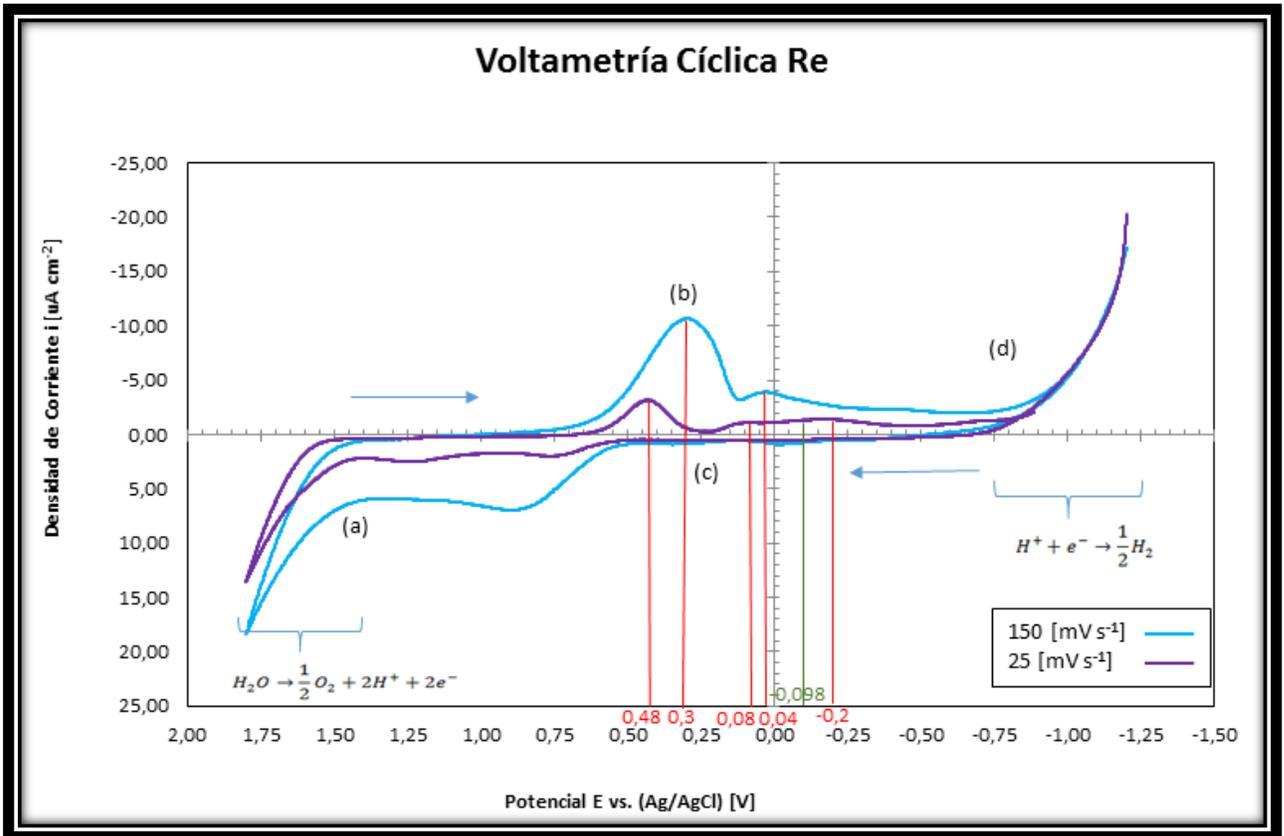


Figura 40: Voltamograma obtenido al realizar un barrido de potenciales sobre un electrodo de oro a velocidades de 25 y 150 mV s^{-1} en solución N° 3 (ver Tabla 9).

El tercer *peak* se encuentra aproximadamente sobre los -0,2 V. En la vecindad del origen de este *peak*, se encuentran cuatro potenciales de equilibrio, -0,102, -0,098, -0,073 y -0,075 V, asociados a las semirreacciones de las Ec. 66, 67 y 68 respectivamente.





Como es sumamente difícil reducir en un solo paso siete electrones y eliminar paralelamente cuatro oxígenos de la Ec. 66, y reducir 8 electrones de la Ec. 68 y 69 ^[3], se puede decir que es altamente probable que ocurra preferencialmente la semirreacción 67.

5.1.4. Resultados Solución N° 4: 1 g L⁻¹ de W

En la Figura 41 se muestra el voltamograma obtenido para la solución N° 4 (ver Tabla 9) en ambiente nitrogenado a 25 °C (velocidades de barrido de 25 y 150 mV s⁻¹) sobre un electrodo de oro (pc-Au). Como se puede observar la reacción catódica de evolución de hidrógeno ocurre entre los potenciales -0,9 y -1,2 V, mientras que la reacción anódica de evolución de oxígeno ocurre entre los potenciales 1,2 y 1,8 V. Al comparar las zonas (d) de la Figura 38 y 41, se distingue un claro aumento de pendiente que evidencia el efecto electrocatalítico que poseen las especies de tungsteno depositadas en el electrodo de trabajo con la evolución de hidrógeno, lo que también se evidencia en bibliografía para superficies de carburo de tungsteno ^[78]. Similarmente, el efecto electrocatalítico de los depósitos de tungsteno se evidencia para la semirreacción de evolución de oxígeno si se comparan las zonas (a) de las Figuras 38 y 41.

Para vincular los *peak* catódicos (excepto los *peaks* asociados a la evolución de hidrógeno y a la reducción de óxidos e hidróxidos de oro) de la Figura 41 con alguna semirreacción asociada al tungsteno en solución, es necesario identificar las posibles especies en el electrolito. Estas se pudieron determinar usando el diagrama de Pourbaix del tungsteno (ver Anexo A.6), sabiendo que el pH de la solución era igual a 10 y su potencial de reposo igual a -0,136 V, tal como se describe en la Tabla 9. Con esto se determinó que la especie más probable de ser encontrada en el electrolito es el ion WO₄²⁻.

En la curva mostrada en la Figura 41 se identifican tres *peaks* catódicos para el voltamograma realizado a 150 mV s⁻¹ y dos *peaks* catódicos para el voltamograma realizado a 25 mV s⁻¹. Los *peaks* ubicados sobre los potenciales 0,35 y 0,03 V están asociados al comportamiento del electrodo de oro (pc-Au) en un medio alcalino, tal como se describió en la sección 5.1.1. La variación del potencial asociado a los *peaks* de la curva de la Figura 38 respecto a los potenciales de los *peaks* de la Figura 41, se debe a las diferentes velocidades de barrido empleadas. Al comparar las curvas de la Figura 41, realizadas a diferentes velocidades de barrido, se puede observar un aumento de la densidad de corriente *peak* y un corrimiento de 0,07 V asociado a los *peaks* ubicados a los 0,42 y 0,35 V y un corrimiento de 0,1 V asociado a los *peaks* ubicados a los -0,25 y -0,35 V. Con respecto a la reacción asociada al *peak* ubicado a los 0,03 V, esta no se identifica con claridad para una velocidad de barrido de 25 mV s⁻¹. Lo anterior se debe también a la utilización de diferentes velocidades de barridos empleadas en cada voltametría ^{[67] [74]}.

Considerando lo dicho anteriormente, se aplicaron los siguientes criterios de selección a una colección de semirreacciones asociadas al tungsteno (ver Anexo A.7):

- Que el ion WO₄²⁻ fuera partícipe de la semirreacción.

- Que el potencial de equilibrio (E_e) de la semirreacción asociada al tungsteno fuera lo más cercana posible al potencial en donde el mayor *peak* se origina (no considerando los *peaks* asociados a la evolución de hidrógeno y a la reducción de óxidos e hidróxidos de oro).

El tercer *peak* se encuentra aproximadamente a los -0,35 V. En la vecindad del origen de este *peak*, se encuentran dos potenciales de equilibrio, -0,53 y -0,6 V, asociados a las semirreacciones de las Ec. 70 y 71 respectivamente.



Como es difícil reducir en un solo paso seis electrones y eliminar paralelamente cuatro oxígenos (como en la Ec. 70) [3], se puede decir que es altamente probable que ocurra preferencialmente la semirreacción 71.

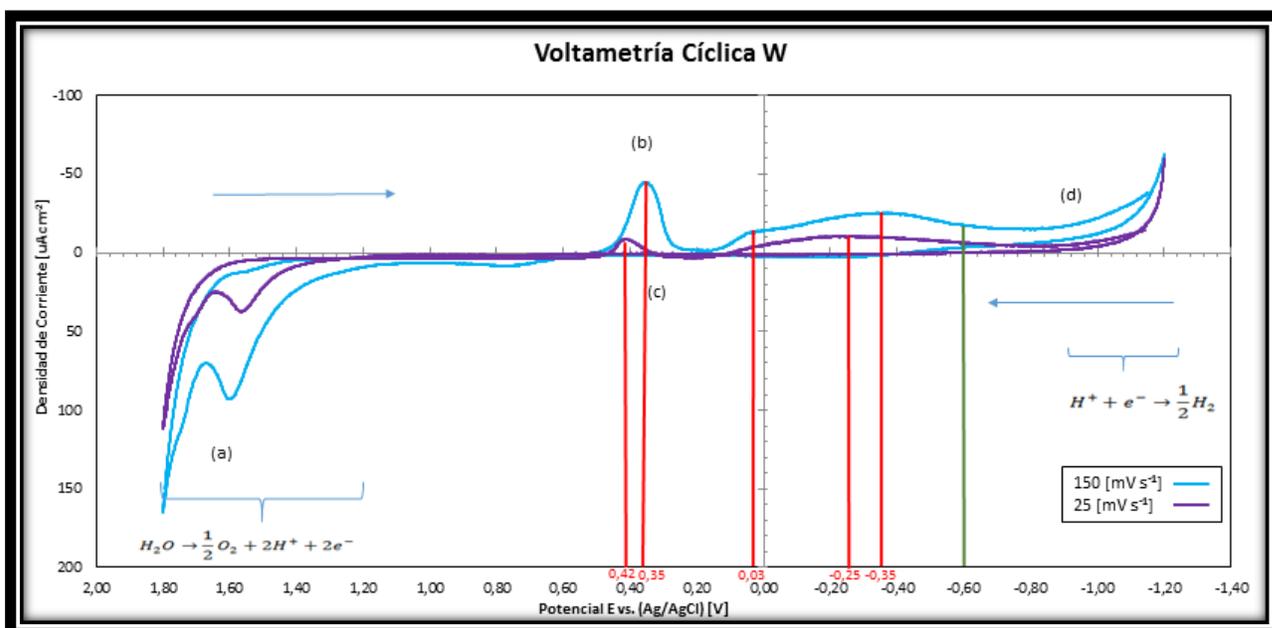


Figura 41: Voltamograma obtenido al realizar un barrido de potenciales sobre un electrodo de oro a velocidades de 25 y 150 $mV s^{-1}$ en solución N° 4 (ver Tabla 9).

5.1.5. Resultados Solución N° 5: 1 $g L^{-1}$ de Mo, 1 $g L^{-1}$ de Re, 1 $g L^{-1}$ de W y 0,01 $g L^{-1}$ de Ni

La Figura 42 muestra el voltamograma obtenido para la solución N° 5 (ver Tabla 9) en ambiente nitrogenado a 25 °C (velocidades de barrido de 25 y 150 $mV s^{-1}$) sobre un electrodo de oro (pc-Au). Como se puede observar, la reacción catódica de evolución de hidrógeno ocurre entre los potenciales -0,75 y -1,0 V, mientras que la reacción anódica de evolución de oxígeno ocurre entre los potenciales 1,3 y 1,5 V. Al comparar las zonas (d) de la Figura 38 y 42, se distingue un claro aumento de pendiente que evidencia el efecto electrocatalítico que poseen las especies de molibdeno, renio y tungsteno depositadas en el electrodo de trabajo con la evolución de hidrógeno. También se puede evidenciar un efecto electrocatalítico que pueden tener las

especies asociadas al molibdeno, renio y tungsteno en solución, al comparar las zonas (a) de las Figura 38 y 42 para la semirreacción de evolución de oxígeno.

Para vincular los *peaks* catódicos de la Figura 42 con las semirreacciones asociada al molibdeno, renio y tungsteno indicadas en las secciones 5.1.2, 5.1.3 y 5.1.4, respectivamente, se supone que el molibdeno, renio y tungsteno se encuentran en solución tal como se describió en dichas secciones, no considerando la formación de especies complejas entre estos metales, dado que no hay certeza de los complejos que pudieron ser formados a partir de estas especies ^[3].

Teniendo en cuenta lo anterior, se aplicaron los siguientes criterios de selección a una colección de semirreacciones asociadas al molibdeno, renio y tungsteno (ver Anexo A.7):

- Que los iones MoO_4^{2-} , ReO_4^- , WO_4^{2-} fueran parte de las semirreacciones, debido a que se supone que estas especies son las más probables de existir en el electrolito según los diagramas de Pourbaix de molibdeno, renio y tungsteno que fueron analizadas en las secciones 5.1.2, 5.1.3 y 5.1.4, respectivamente.
- Que el potencial de equilibrio (E_e) de las semirreacciones asociada al molibdeno, renio y tungsteno, respectivamente, estuvieran en la vecindad del potencial en donde el mayor *peak* se observa en el voltamograma realizado a 150 mV s^{-1} de la Figura 42 (no considerando los *peaks* asociados a la evolución de hidrógeno y a la reducción de óxidos e hidróxidos de oro).

De la curva expresada en la Figura 42 se identifican tres *peaks* catódicos para el voltamograma realizado a 150 mV s^{-1} y dos *peaks* catódicos para el voltamograma realizado a 25 mV s^{-1} (sin considerar el *peak* asociado a la evolución de hidrógeno). Para las curvas expuestas en la Figura 42, se identifica dos *peaks* ubicados sobre los potenciales 0,4 y -0,04 V (para la curva realizada usando una velocidad de barrido de 150 mV s^{-1}) y un *peak* en 0,46 V (para la curva realizada usando una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1}) que están asociados al comportamiento del electrodo de oro (pc-Au) en un medio alcalino, tal como se describe en la sección 5.1.1. La variación del potencial asociado a los *peaks* de la curva de la Figura 38 respecto al potencial de los *peaks* de la Figura 42, se debe a las diferentes velocidades de barrido empleadas. Al comparar las curvas de la Figura 42, realizadas a diferentes velocidades de barrido, se puede observar un aumento de la densidad de corriente *peak* y un corrimiento aproximado de 0,06 V asociado a los *peaks* ubicados a los 0,46 y 0,4 V y un corrimiento de 0,05 V asociado a los *peaks* ubicados a los -0,25 y -0,3 V. Lo anterior se debe también a la utilización de diferentes velocidades de barridos empleadas en cada voltametría ^[67] ^[74]. Con respecto a la reacción asociada al *peak* ubicado a los -0,04 V, esta no se identifica con claridad para una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} .

El tercer *peak* se encuentra aproximadamente a los -0,3 y -0,25 V para la curva realizada usando una velocidad de barrido de 150 y 25 mV s^{-1} respectivamente, evidenciando un corrimiento de 0,05 V. En la vecindad de este *peak*, es decir entre los potenciales en donde el *peak* se origina y termina (-0,05 y -0,7 V respectivamente), se encuentran los potenciales de equilibrio de las semirreacciones 65, 67 y 71, que son -0,41, -0,098 y -0,6 V, respectivamente, indicando que las semirreacciones indicadas en las secciones 5.1.2., 5.1.3., y 5.1.4. para el molibdeno, renio y tungsteno ocurrirían también en el sistema que contienen los tres metales.

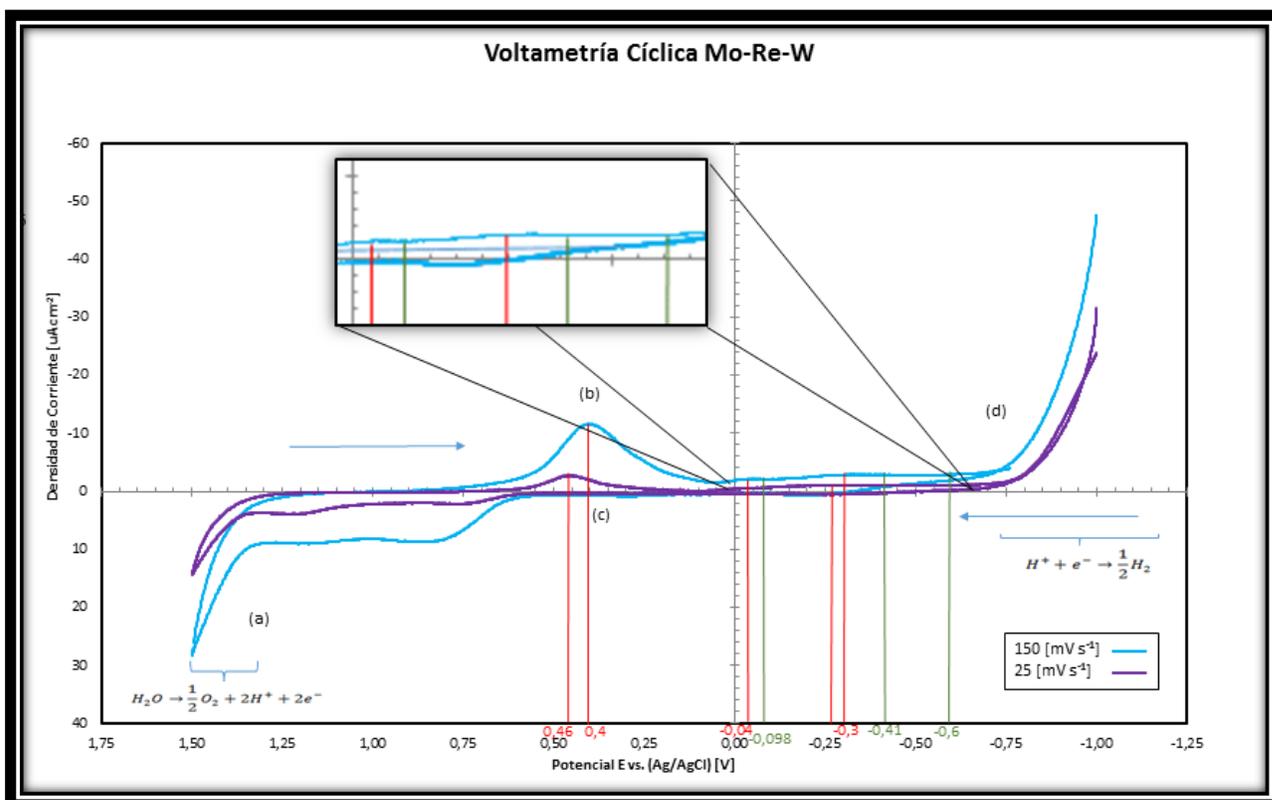


Figura 42: Voltamograma obtenido al realizar un barrido de potenciales sobre un electrodo de oro a velocidades de 25 y 150 mV s^{-1} en solución N° 5 (ver Tabla 9).

5.1.6. Discusión general

La Figura 43 muestra los voltamogramas obtenidos para las soluciones N° 1, 2, 3, 4 y 5 (ver Tabla 9) en ambiente nitrogenado a 25 °C (velocidad de barrido de 150 mV s^{-1}) sobre un electrodo de oro (pc-Au). En ella es posible comparar las pendientes de las curvas que evidencian el efecto catalítico que tienen las especies depositadas en cada caso estudiado sobre la evolución de hidrógeno (zona (d)) y la evolución de oxígeno (zona (a)). En la zona (a), el mayor efecto electrocatalítico lo presenta la curva de tungsteno (W), seguida de la curva correspondiente al Mo-Re-W, luego la de molibdeno (Mo) y finalmente la del renio (Re). En la zona (d), el mayor efecto electrocatalítico lo presenta la curva de molibdeno, seguida por la curva del sistema ternario (Mo-Re-W), luego la de tungsteno y finalmente la del renio. Es importante destacar que para todos los casos estudiados, ya sea en presencia de molibdeno, renio, tungsteno o estos tres en solución, se ve un aumento de la evolución de hidrógeno y evolución de oxígeno con respecto a las soluciones sin estos metales.

En la Figura 44, se pueden observar tres gráficos que representan las zonas de los voltamogramas presentados en la Figura 43 las soluciones N° 2, 3, 4 y 5 (ver Tabla 9). En la Figura 44a, 44b y 44c destacan dos *peaks* correspondientes a los potenciales -0,04 y -0,3 del voltamograma de la solución N° 5 (ver Tabla 9). Con respecto a la Figura 44a, en donde se comparan los voltamogramas de la solución N° 2 y N° 5 (ver Tabla 9), el *peak* asociado la curva del molibdeno se ubica a los -0,49 V aproximadamente. Este potencial está comprendido entre

los potenciales -0,05 y -0,7 V, en donde se origina y termina respectivamente el *peak* catódico correspondiente a la curva del sistema ternario Mo-Re-W. Las densidades de corrientes *peak* tanto para el sistema ternario y el molibdeno tienen un mismo valor aproximado de $-4 \mu\text{A cm}^{-2}$.

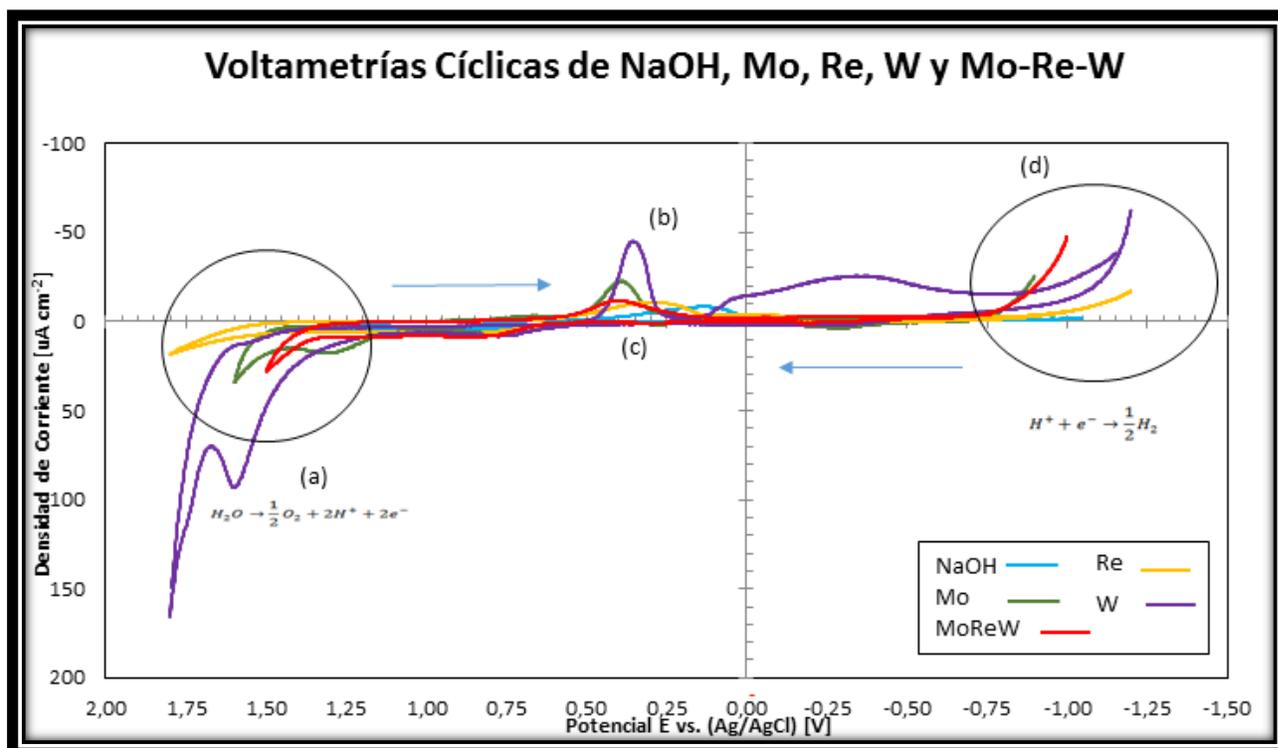


Figura 43: Voltamogramas obtenidos al realizar un barrido de potenciales sobre un electrodo de oro a una velocidad de 150 mV s^{-1} en las soluciones N° 1, 2, 3, 4 y 5 (ver Tabla 9).

La Figura 44b compara los voltamogramas de la solución N° 3 y N° 5. El *peak* asociado a la curva del renio se ubica a los -0,2 V aproximadamente. Este potencial está comprendido entre los potenciales -0,05 y -0,7 V, en donde se origina y termina respectivamente el *peak* catódico correspondiente a la curva del sistema ternario Mo-Re-W. Las densidades de corrientes *peak* para el sistema ternario y para el renio tienen un mismo valor aproximado de $-4 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Con respecto a la Figura 44c, ésta compara los voltamogramas de la solución N° 4 y N° 5. El *peak* asociado la curva del tungsteno se ubica a los -0,35 V aproximadamente. Este potencial está comprendido entre los potenciales -0,05 y -0,7 V, en donde se origina y termina respectivamente el *peak* catódico correspondiente a la curva del sistema ternario Mo-Re-W. La densidad de corriente *peak* de la curva del tungsteno es aproximadamente siete veces mayor que la densidad de corriente *peak* de la curva del sistema ternario, lo que indica que la presencia de molibdeno y renio en solución inhibe la reacción de la especie asociadas al tungsteno sobre el electrodo de oro.

Es importante destacar que el estudio de voltametrías cíclicas que se expone en esta sección se realizó para identificar las semirreacciones asociadas al molibdeno, renio y tungsteno que ocurren durante la electrodeposición de Mo-Re-W. Como se mencionó en este capítulo, se consideró que las soluciones N° 2, 3, 4 y 5 (ver Tabla 9) sólo tenían en solución las especies

determinadas a partir de los diagramas de Pourbaix (ver Anexo A.6). En el Anexo A.6 se pueden observar que estas especies son las mismas para las diferentes temperaturas usadas en el electrolito y para las diferentes concentraciones de los iones en solución, en la electrodeposición de Mo-Re-W. Con respecto al electrodo de oro (pc-Au) usado en las voltametrías cíclicas, éste favorece la formación de óxidos de oro, lo que puede influir en la codeposición de Mo-Re-W, debido a que estos óxidos pueden actuar como mediadores para la reducción y oxidación de las especies en solución [68].

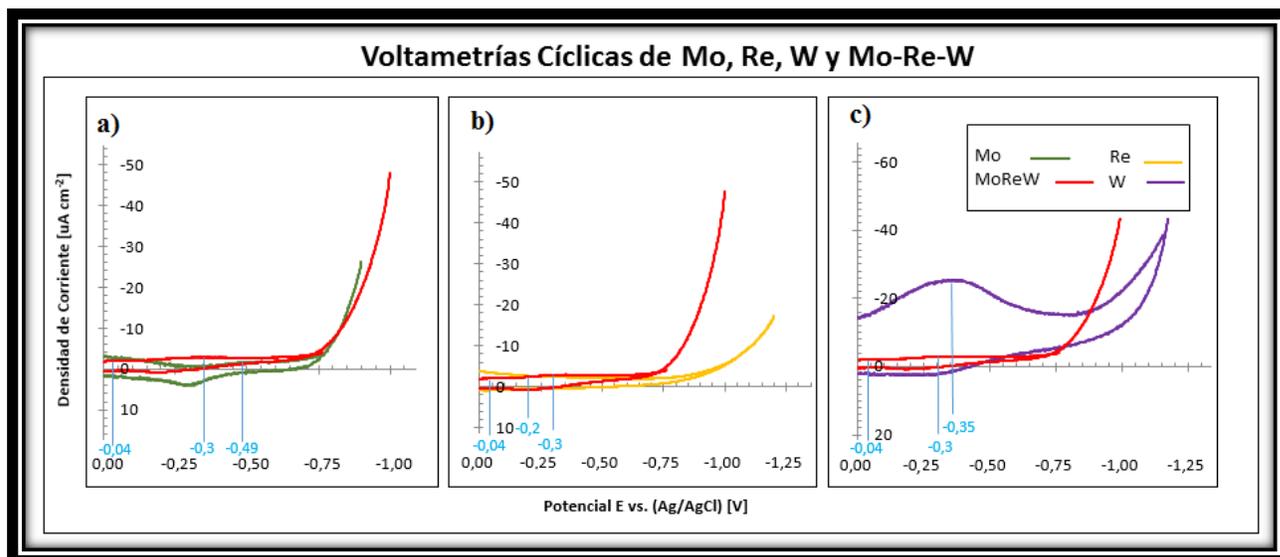


Figura 44: Voltamogramas obtenidos al realizar un barrido de potenciales sobre un electrodo de oro a una velocidad de 150 mV s^{-1} . a) Voltamogramas realizados a la soluciones N° 2 y 5 (ver Tabla 9). b) Voltamogramas realizados a la soluciones N° 3 y 5 (ver Tabla 9). c) Voltamogramas realizados a la soluciones N° 4 y 5 (ver Tabla 9).

Considerar que las Ec. 65, 67 y 71 son altamente probable en ocurrir en el sistema electroquímico estudiado, no excluyendo la presencia de otras semirreacciones, como por ejemplo otras reducciones de algún compuesto asociado al molibdeno, renio o tungsteno sobre el cátodo, ya que los resultados obtenidos no son determinantes para asegurar o no la ocurrencia de ellas. Tampoco se puede asegurar la existencia de alguna semirreacción catódica asociada a posibles compuestos complejos formados entre las especies en solución debido a que se desconoce la interacción química entre el molibdeno, renio y tungsteno [3]. Complementando lo anterior, según lo reportado en bibliografía, se conoce que el molibdeno puede encontrarse en la naturaleza preferentemente como molibdenita (MoS_2), y en menor cantidad como wulfenita (PbMoO_4), powelita [$\text{Ca}(\text{Mo},\text{W})\text{O}_4$] y ferrimolibdita ($\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) [1]. En el caso del renio, se desconoce especies minerales asociadas, encontrándose en bajas concentraciones como un metal isomorfo asociado a la molibdenita. Además se reporta en bibliografía que este metal tiende a formar diferentes tipos de óxidos a altas temperaturas (sobre los $350 \text{ }^\circ\text{C}$) [1]. El tungsteno por su parte se encuentra en la naturaleza mayoritariamente como scheelita CaWO_4 y wolframita ($\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$. Por lo tanto no se tiene antecedentes que en la naturaleza exista alguna especie mineralógica que involucre al molibdeno, al renio y al tungsteno o al menos dos de ellos [1].

5.2. Electrodeposición de molibdeno, renio y tungsteno sobre un cátodo de titanio desde soluciones acuosas con contenido de níquel

En esta sección se analiza el efecto de la variación de temperatura, agitación, densidad de corriente y concentración de iones de molibdeno, renio y tungsteno en la electrodeposición de Mo-Re-W sobre electrodos de titanio desde soluciones acuosas con contenido de níquel.

5.2.1. Variación de la temperatura del electrolito

Para analizar el efecto que tiene la temperatura en el electrolito sobre la electrodeposición de Mo-Re-W se compararan los experimentos E1, E4 y E7 (realizados a 25 °C) con los experimentos E2, E5 y E8 (realizados a 40 °C), respectivamente (ver Tabla 10). Estos experimentos fueron realizados usando diferentes concentraciones de molibdeno, renio y tungsteno en el electrolito, lo que también se describe en detalle en la Tabla 10.

La Tabla 11 presenta los resultados del análisis químico general, sin considerar titanio, realizado a los codepósitos obtenidos (sección con magnificación de 500X) en los experimentos E1, E2, E4, E5, E7 y E8 (ver Tabla 10). En la Tabla 11 se observa que al aumentar la temperatura, aumenta el porcentaje en peso de molibdeno en el codepósito (entre un 14 y un 27% en peso aproximadamente). Un caso similar fue observado por Podlaha *et al.* [47] en la codeposición Ni-Mo, ya que el porcentaje en peso de molibdeno en el codepósito aumentó al variar la temperatura de 25 a 40 °C.

Con respecto al porcentaje en peso de renio en el codepósito, ésta disminuyó ligeramente (entre 2 y 9% en peso) al aumentar la temperatura de 25 a 40 °C. Esta disminución fue reportada por Wangping *et al.* [70], en el estudio de los codepósitos de Re-Ir-Ni. Estos autores observaron que el porcentaje en peso de renio en el codepósito disminuye al aumentar la temperatura de 50 a 80 °C. Wangping *et al.* [70] justifican lo anterior diciendo que a pesar que la temperatura puede aumentar la velocidad de difusión y la tasa de transferencia de carga, también el sistema está sujeto a la formación de diferentes complejos, cuyas constantes de equilibrio cambian con el aumento de la temperatura.

Por otra parte, el efecto de la temperatura en el porcentaje en peso de tungsteno en el codepósito es variable, ya que para los pares E4 y E5, y E7 y E8, el porcentaje en peso de tungsteno disminuye (aproximadamente un 30 y 5% en peso, respectivamente) al aumentar la temperatura, caso contrario para el par E1 y E2, ya que el porcentaje en peso de tungsteno en el codepósito aumenta un 7% en peso aproximadamente. Hamid *et al.* [71] obtuvieron una relación no lineal entre el porcentaje en peso de tungsteno en el codepósito y la temperatura. Sin embargo, también se ha reportado que al aumentar la temperatura aumenta el porcentaje en peso de tungsteno en los electrocodepósitos de Fe-W [3]. Todo lo anterior indica que la variación de la temperatura en el electrolito no tiene una influencia definida sobre el porcentaje en peso de tungsteno en el codepósito de Mo-Re-W, debido posiblemente a que su deposición se deba a la formación de complejos, cuyas constantes de equilibrio cambian a diferentes temperaturas.

El análisis químico, resumido en la Tabla 11, también indicó la presencia de níquel en el codepósito. Esto no se esperaba debido a que este metal se usó en solución en bajas concentraciones, con el fin de aumentar la eficiencia de corriente de las especies de interés y

disminuir el consumo de energía del sistema, tal como lo describe Lins *et al.* [36], quienes obtuvieron depósitos de zinc libres de níquel. El níquel detectado en el análisis químico pudo estar ocluido en el depósito producto de la evolución de hidrógeno, durante el proceso [5] [57]. El análisis también arrojó la presencia de oxígeno en el codepósito, debido posiblemente a la formación de algún óxido superficial, como lo reportan Vargas *et al.* [53], en la deposición de renio y óxidos de renio, y varios autores, entre ellos Gómez *et al.* [40], en la deposición de óxido de molibdeno [37] [41] y Shahizuan *et al.* [72] en la deposición de óxido de tungsteno. Sin embargo, no se detecta una relación proporcional entre los porcentajes en peso del molibdeno, renio y tungsteno con el porcentaje en peso del oxígeno, lo que indica que la temperatura no tiene una clara influencia sobre la formación de los posibles óxidos formados en el codepósito.

Se detectó también mediante el análisis químico (Tabla 11) la presencia de algunas impurezas en el codepósito del experimento E1 como Si, Al, Fe y Ca y en los experimentos E2 y E7 se detectó Ca como impureza (ver Tabla 10). Estas impurezas pudieron ser residuos del proceso de pulido y/o estar disueltas en el agua utilizada en el electrolito o lavado de los electrodos. Los porcentajes en peso de las impurezas y los errores asociados a los análisis químicos (con y sin titanio) se pueden ver en detalle en el Anexo A.3.2.

Tabla 11: Resultado del análisis químico general de los experimentos E1, E2, E4, E5, E7 y E8 (no se considera titanio).

Experimentos						
	E1	E2	E4	E5	E7	E8
Elemento	Porcentaje en peso [%]					
Mo	17,79	32,10	19,32	46,26	39,19	53,47
Re	25,79	16,78	17,08	15,78	11,23	9,05
W	20,34	27,55	52,15	23,87	33,12	27,98
Ni	0,54	0,36	1,21	0,35	0,25	0,27
O	20,63	12,75	10,24	11,53	13,60	9,23
Impurezas	14,92	10,46	0	0	2,61	0

De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 12, el porcentaje de titanio en las muestras analizadas disminuye al aumentar la temperatura. Esto puede indicar que al aumentar la temperatura, el codepósito formado es más continuo o tiene un mayor espesor.

Tabla 12: Resultado del análisis químico general a 500X de los experimentos E1, E2, E4, E5, E7 y E8 (se considera titanio).

Experimentos						
	E1	E2	E4	E5	E7	E8
Elemento	Porcentaje en peso [%]					
Ti	77,74	62,17	89,15	65,00	77,98	7,40

En la Tabla 13 se compara los espesores de los depósitos obtenidos. Al comparar el experimento E1 con E2, y E4 con E5, se observa que el espesor de los codepósitos aumenta al variar la temperatura de 25 a 40 °C. Contrariamente, para los experimentos E7 y E8 el espesor

disminuye al aumentar la temperatura. Si se considera lo reportado en la Tabla 12, es probable que el depósito obtenido en el experimento E8 sea más continuo, pero menos grueso que el codepositado en el experimento E7. Estos resultados permiten inferir que los experimentos realizados presentan diferentes tasas de codeposición, ya que se obtienen diferentes espesores al variar la temperatura. Esto fue reportado previamente por Patil *et al.* [39], quienes proponen la existencia de un fenómeno no faradaico que explica la obtención de una curva no lineal de espesor versus tiempo. Los espesores obtenidos se encuentran dentro del rango reportado en bibliografía. Por ejemplo se han reportado espesores de electrodepósitos de óxidos de molibdeno entre 0,1 y 0,3 μm [37], espesores de codepósitos de Ni-Mo que varían entre 1 y 19 μm [46] [47], y espesores de depósitos de renio metálico de 5,8 μm [53]. La medición de los espesores se presentan con mayor detalle en los Anexos A.3 y A.4.

Tabla 13: Espesores promedios de los electrocodepósitos de Mo-Re-W obtenidos en los experimentos E1, E2, E4, E5, E7 y E8, medidos mediante SEM.

Experimentos	E1	E2	E4	E5	E7	E8
Espesor promedio [μm]	0,21	5,32	1,22	1,41	2,79	1,65

Con respecto a las micrografías SEM de los experimentos E1, E2, E4, E5, se puede decir que se obtuvieron similares resultados morfológicos para una maximización a 500X (ver Anexo A.3.2). También en el análisis anterior, se pudo identificar la formación de núcleos (Figura 45a). A partir del análisis químico puntual presentado en la Tabla 14, se pudo identificar un alto porcentaje en peso de renio en éstos núcleos. La formación de núcleos de renio ha sido reportado por Schrebler en su estudio de electrodeposición de este metal, el cual indica que la mayor parte de la superficie del depósito presenta una morfología globular, debido posiblemente al crecimiento de núcleos esféricos [56]. Por otra parte, la superficie del codepósito de Mo-Re-W libre de núcleos se caracteriza por presentar mayores porcentajes en peso de molibdeno y tungsteno, y menor contenido de renio.

Según las micrografías SEM de los experimentos E7 y E8, estos presentan diferencias morfológicas, al compararlos con los experimentos E1, E2, E4, E5, ya que en el primer par (E7 y E8) se distingue un depósito fracturado (Figura 45b, 45c y 46c) y no se distinguen núcleos. Considerando sólo lo anterior, la variación de la temperatura no tiene un efecto claro sobre la morfología de los codepósitos de Mo-Re-W obtenidos.

Al comparar las micrografías SEM de los experimentos E7 y E8 (Figura 45b y 45c), al aumentar la temperatura, la superficie del depósito luce menos agrietada. Estas grietas han sido reportadas en bibliografía por varios autores, como por ejemplo Gómez *et al.* [43], para la codeposición de Co-Mo, quienes observaron grietas en depósitos de óxido de molibdeno. Kokak *et al.* [40] identificaron grietas en depósitos de óxido de molibdeno, causadas probablemente por la eliminación de las moléculas de agua del depósito, producto del secado dentro de un horno a 40 °C. También Kazimierczak *et al.* [48] observaron algo similar en las codeposiciones de Zn-Mo. Naor *et al.* [60] observaron grietas en los codepósitos de Ni-Re, indicando que estas aumentan cuando se incrementa el tiempo de deposición y cuando aumenta la concentración del ion níquel en solución. Por otra parte, estas grietas disminuyen cuando hay una mayor concentración de ReO_4^- en solución. Eliaz *et al.* [35] también observaron grietas en los codepósitos de Ni-W, indicando que estas eran producidas por la evolución de hidrógeno. La evolución de hidrógeno

produce grietas en el depósito ya que reduce la fuerza de cohesión del metal y su energía superficial debido a la adsorción de hidrógeno [3]. En resumen, las grietas se pueden asociar a muchas causas, ya sea a la evolución de hidrógeno, como también a la pérdida de moléculas de agua de algún óxido hidratado, producto del secado del codepósito, entre otras. En el caso de la comparación entre las Figura 45b y 45c, en esta última imagen, se puede observar una disminución de las grietas en la superficie, lo que podría inferir que el aumento de temperatura en el electrolito podría generar un cambio en las constantes de equilibrio de las especies en solución y la formación de posibles complejos, variando de esta forma las especies depositadas. Lo anterior conllevaría a que exista una variación de las moléculas de agua hidratadas en el codepósito, y por consiguiente, una variación del número de grietas.

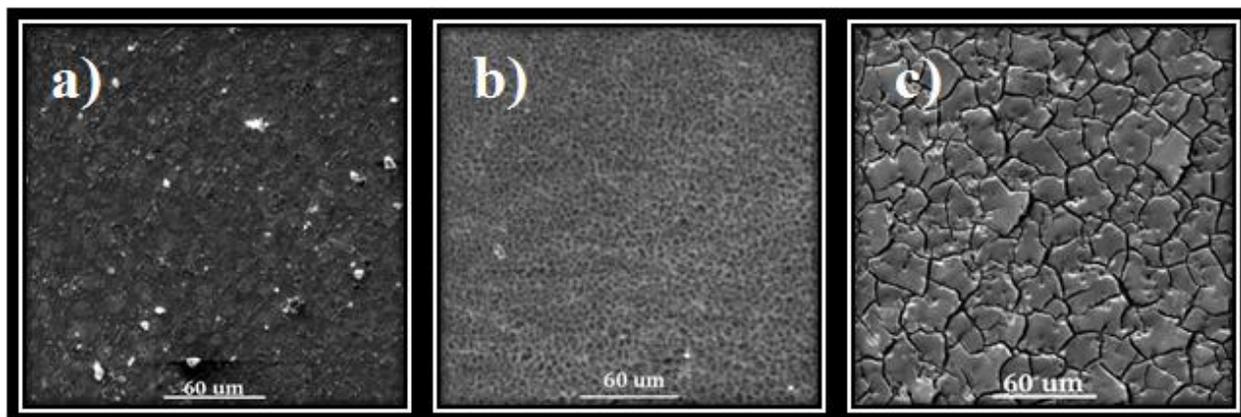


Figura 45: Micrografías SEM con una magnificación de 500X. a) Codepósito obtenido en el experimento E2. b) Codepósito obtenido en el experimento E7. c) Codepósito obtenido en el experimento E8.

En las micrografías SEM mostradas en la Figura 46a, correspondiente al experimento E2 con una magnificación de 2.000X, se distinguen pequeñas grietas al igual que en los depósitos de los experimentos E1 y E5, teniendo similares características morfológicas. Las grietas que fueron distinguidas a 2.000X en los experimentos E1, E2 y E5 no fueron visualizadas con claridad a una magnificación de 500X. Con respecto a la Figura 46b, ésta no muestra grietas en el depósito, lo que podría indicar que el aumento de temperatura bajo las condiciones de operación del experimento E4 produce fracturas en el depósito. Si se comparan las micrografías SEM de la Figura 46c con la Figura 46d, denota que esta última presenta un menor número de grietas en el codepósito. Con respecto a los experimentos E7 y E8, se puede decir que bajo las condiciones de formación de sus codepósitos, el aumento de temperatura disminuye el número de grietas en el codepósito. Considerando lo discutido sobre la Figura 46b, 46c y 46d se puede concluir que la formación de las grietas pueden depender de la variación de temperatura, como también de las otras condiciones operacionales de cada experimento expuestas en la Tabla 10.

La micrografía SEM de la Figura 46a, 46b y 46c se distinguen dos zonas diferentes. En la Figura 46a y 46b se percibe una zona con núcleos con alto porcentaje en peso de renio (punto A) y otra zona con bajo porcentaje en peso de renio (punto B), mientras que en la Figura 46c, se presenta una zona con bajo contenido de renio (punto A) y otra zona con mayor contenido de molibdeno y renio (punto B), lo que indica que los depósitos obtenidos en los experimentos E2, E4

y E7 son mayormente no homogéneos, ya que el porcentaje en peso del depósito varía según la zona analizada. En cambio, en la Figura 46d no se distinguen núcleos, sino más bien un depósito mayormente homogéneo, lo que se demuestra al comparar los análisis químicos puntuales, A y B del experimento E8, expresados en la Tabla 14. En el Anexo A.3.2 se puede ver en detalle los resultados del análisis químico puntual y las micrografías SEM asociadas a los experimentos en estudio.

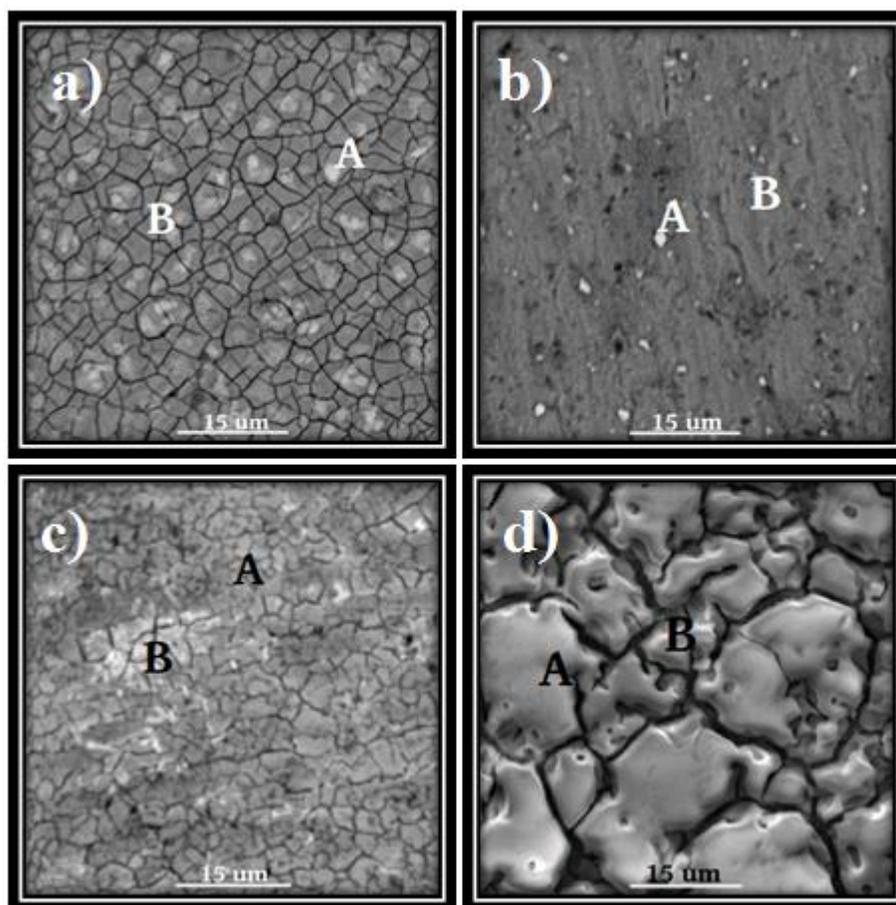


Figura 46: Micrografías SEM, con una magnificación de 2.000X. a) Codepósito obtenido en el experimento E2. b) Codepósito obtenido en el experimento E4. c) Codepósito obtenido en el experimento E7. d) Codepósito obtenido en el experimento E8.

Tabla 14: Resultado del análisis químico puntual a 2.000X de los experimentos E2, E4, E7 y E8, realizado en dos zonas de cada electrocodepósito (no se considera titanio).

Experimento/Punto	E2/A	E2/B	E4/A	E4/B	E7/A	E7/B	E8/A	E8/B
Elemento	Porcentaje en peso [%]							
Mo	24,64	38,18	2,06	26,08	38,24	32,39	61,71	53,78
Re	37,20	10,42	78,86	19,29	11,48	31,51	2,70	7,06
W	27,85	33,75	15,64	34,13	33,13	23,61	26,42	26,10
Ni	0	0,16	0,11	0,3	0,45	0	0	0,11

5.2.2. Variación de la agitación del electrolito

Los electrocodepósitos de Mo-Re-W que se analizan en esta sección fueron obtenidos a 200 y a 300 rpm, tal como se indica en la Tabla 10. Se seleccionaron los experimentos E1, E4 y E7 a una velocidad de agitación de 200 rpm y los experimentos E3, E6 y E9 a una velocidad de agitación de 300 rpm. Estos experimentos fueron realizados a diferentes concentraciones de molibdeno, renio y tungsteno en el electrolito, como se indica en la Tabla 10.

La Tabla 15 presenta los porcentajes en peso de los componentes de estos codepósitos analizados mediante EDS (a 500X) sin considerar titanio. Al comparar los experimentos E1 con E3, E4 con E6 y E7 con E9 se puede observar que al aumentar la velocidad de agitación en el electrolito, aumenta el porcentaje en peso de molibdeno en el codepósito entre un 7 y un 19% aproximadamente. Esto podría indicar que en la codeposición Mo-Re-W la deposición de molibdeno está controlada por la transferencia de masa, de acuerdo a la Ec. 46 que relaciona densidad de corriente y agitación a través del grosor de la capa límite (a mayor agitación, menor es el grosor de la capa límite).

Al comparar los resultados de los experimentos E1 con E3 y E7 con E9 se puede observar que el porcentaje en peso de renio en el codepósito disminuyó ligeramente al aumentar la velocidad de agitación (disminución de aproximadamente 4% en peso de renio en el codepósito), reportados en la Tabla 15. Lo anterior no se detecta al comparar los resultados de los experimentos E4 y E6 (aumento de aproximadamente 3% en peso de renio en el codepósito al aumentar la agitación), cuando el molibdeno está en mayor contenido. Se ha reportado un aumento del porcentaje de renio en los codepósitos Au-Re al aumentar la velocidad de agitación [3]. Lo anterior podría indicar que en la codeposición de Mo-Re-W la deposición de renio está controlado levemente por la transferencia de masa, atenuando la tasa de codeposición de renio cuando hay exceso de molibdeno en solución.

Al comparar los experimentos E4 con E6 y E7 con E9 en la Tabla 15, se puede observar que al aumentar la velocidad de agitación, disminuye el porcentaje en peso de tungsteno en el codepósito en aproximadamente un 27 y un 4% en peso, respectivamente. En cambio, si se compara los resultados de los experimentos E1 con E3 se detecta que el porcentaje en peso de tungsteno en el codepósito crece un 4% en peso aproximadamente al aumentar la velocidad de agitación del electrolito. Esto indica que en la codeposición de Mo-Re-W, la deposición de tungsteno está controlada por la transferencia de masa cuando no hay un mayor contenido de molibdeno (E4 y E6) o renio (E7 y E9) en solución.

El análisis químico expresado en la Tabla 15 también identificó trazas de níquel, oxígeno e impurezas, lo que se explicó en la sección 5.2.1. En el Anexo A.3.2 se puede ver en detalle los resultados del análisis químico general, expuestos en la Tabla 15.

La Tabla 16 presenta los resultados del análisis químico general (a 500X) de los experimentos E1, E3, E4, E6, E7 y E9, sin considerar titanio, en donde se observa que el porcentaje de titanio disminuye al aumentar la agitación del electrolito. Esto puede indicar que al aumentar la agitación, el codepósito formado es más continuo o tiene un mayor espesor. En el Anexo A.3.2 se puede ver en detalle los resultados del análisis químico general, expuestos en la Tabla 16.

Tabla 15: Resultado del análisis químico general a 500X de los experimentos E1, E3, E4, E6, E7 y E9 (ver Tabla 10) (no se considera titanio).

	Experimentos					
	E1	E3	E4	E6	E7	E9
Elemento	Porcentaje en peso [%]					
Mo	17,79	32,15	19,32	38,76	39,19	46,37
Re	25,79	21,01	17,08	20,11	11,23	7,12
W	20,34	24,10	52,15	25,37	33,12	29,35
Ni	0,54	0,10	1,21	0,89	0,25	0,46
O	20,63	13,40	10,24	14,87	13,60	11,79
Impurezas	14,92	9,22	0	0	2,61	4,91

Tabla 16: Resultado del análisis químico general de los experimentos E1, E3, E4, E6, E7 y E9 (ver Tabla 10) (se considera titanio).

	Experimentos					
	E1	E3	E4	E6	E7	E9
Elemento	Porcentaje en peso [%]					
Ti	77,74	58,00	89,15	83,55	77,98	39,56

La Tabla 17 presenta los espesores medidos mediante SEM de los codepósitos obtenidos en los experimentos E1, E3, E4, E6, E7 y E9. Al comparar los resultados de los experimentos E1 con E3 y E4 con E6, el espesor de los codepósitos aumenta con la variación de la agitación de 200 a 300 rpm, reafirmando lo expresado anteriormente. Con respecto al par de experimentos E7 y E9, el espesor disminuye al aumentar la velocidad de agitación, lo que podría indicar que el depósito obtenido en el experimento E9 es más continuo, pero menos grueso que el codepositado en el experimento E8. Estos resultados también indican que los depósitos obtenidos poseen diferentes tasas de codeposición, tal como se indicó en la sección 5.2.1. Además los espesores obtenidos se encuentran dentro del rango observado en bibliografía, lo cual se indica también en el apartado 5.2.1. La medición de los espesores se presenta con más detalle en el Anexo A.3 y A.4.

Tabla 17: Espesores promedios de los electrocodepósitos de Mo-Re-W obtenidos en los experimentos E1, E3, E4, E6, E7 y E9 (ver Tabla 10), medidos mediante SEM.

Experimentos	E1	E3	E4	E6	E7	E9
Espesor promedio [μm]	0,21	5,54	1,22	7,05	2,79	2,11

Con respecto a las micrografías SEM, con una maximización a 500X, de los depósitos obtenidos en E1, E3, E4, E6, E7 y E9 (ver Tabla 10), se puede decir que se obtuvieron similares resultados morfológicos para los experimentos E1, E3, E4, E6, en donde se pudo identificar la formación de núcleos (Figura 47a, 47b y 47c). A través del análisis químico puntual, que se presenta en la Tabla 18, se pudo identificar un alto porcentaje en peso de renio en éstos núcleos. Por otra parte, la superficie libre de núcleos del codepósito de Mo-Re-W se caracteriza por presentar mayor contenido de molibdeno y tungsteno, y menor contenido de renio.

Con respecto a las micrografías SEM de los experimentos E7 (Figura 45b) y E9 (Figura 47d), estos presentan diferencias morfológicas, si se comparan con los obtenidos en los experimentos E1, E3, E4, E6, ya que en el primer par (E7 y E9) se distingue un depósito agrietado (Figura 45b y 47d) y prácticamente no se distinguen núcleos. En la Figura 47b, correspondiente al resultado del análisis SEM realizado al experimento E3 se puede observar mayor número de núcleos que en los resultados obtenidos en los experimentos E1, E4 y E6. En la Figura 47c, correspondiente al análisis SEM realizado al codepósito obtenido en el experimento E6, se distinguen núcleos de mayor tamaño que en los resultados obtenidos para los experimentos E1, E3 y E4. Esto podría indicar que la agitación favorece el crecimiento de los núcleos con alto porcentaje en peso de renio, cuando hay mayor contenido de molibdeno en solución. Al comparar las micrografías SEM de los experimentos E7 y E9 (Figura 45b y 47d), al aumentar la agitación, disminuyen las grietas del depósito. Lo anterior puede deberse a que el aumento de la agitación del electrolito genera una menor adherencia de las burbujas de hidrógeno y una menor adsorción superficial de éstas en el electrodo de trabajo, lo que reduciría en número de grietas. Estas grietas han sido detectadas por varios autores, tal como se describió en la sección 5.2.1.

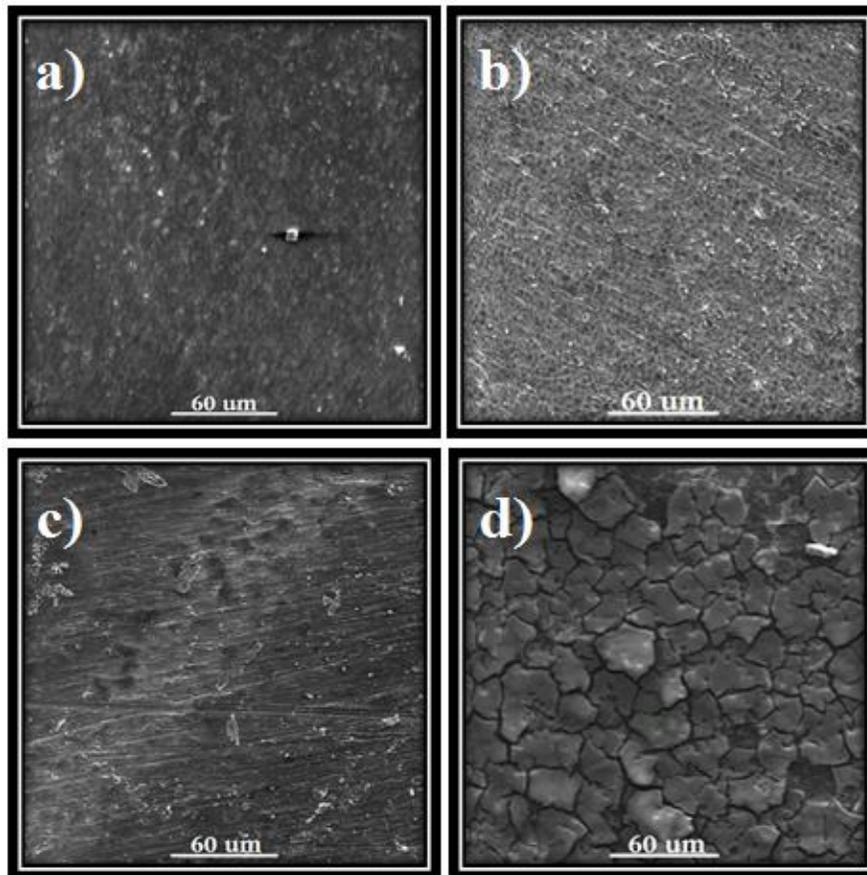


Figura 47: Micrografías SEM, con una magnificación de 500X. a) Codepósito obtenido en el experimento E1. b) Codepósito obtenido en el experimento E3. c) Codepósito obtenido en el experimento E6. d) Codepósito obtenido en el experimento E9.

Las micrografías SEM expuestas en la Figura 48a, correspondiente al experimento E1, con una magnificación de 2.000X, se distinguen pequeñas grietas al igual que en los depósitos de los experimentos E3 y E7 (ver Figura 69). Las grietas que fueron distinguidas a 2.000X en el experimento E1 no fueron visualizadas a una magnificación de 500X, lo que indica que este depósito se encuentra más agrietado. Con respecto a la Figura 48b, esta muestra un depósito agrietado y con una mayor cantidad de núcleos, lo que podría indicar que el aumento de agitación bajo las condiciones de operación del experimento E1 favorece la formación de núcleos con alto porcentaje en peso de renio. Si se comparan las micrografías SEM de la Figura 46b con la Figura 48c, se observa que esta última presenta núcleos de mayor tamaño, tal como se identificó a 500X. Al comparar las micrografías SEM expuestas en la Figura 46c y 48d, se puede observar que esta última es más homogénea, similar a la observada en la Figura 46d.

La micrografía SEM de la Figura 48a, 48b y 48c se distinguen dos zonas diferentes. Una zona la constituyen los núcleos con alto porcentaje en peso de renio y otra zona, libre de núcleos, que se caracteriza por tener bajo porcentaje en peso de renio y mayor porcentaje en peso de molibdeno y tungsteno. Lo anterior indica que los depósitos obtenidos en estos experimentos son en su mayoría no homogéneos. En el Anexo A.3.2 se reportan en detalle los resultados del análisis químico puntual y las micrografías SEM asociadas a resultados discutidos en esta sección.

El análisis químico puntual expuesto en la Tabla 18, también indica que no hay grandes diferencias porcentuales de molibdeno, renio y tungsteno entre los puntos E1/A y E3/B, correspondientes a la superficie libre de núcleos de los codepósitos obtenidos en los experimentos E1 y E3.

Con respecto al oxígeno detectado en el análisis puntual, este puede deberse a la presencia de algún óxido codepositado, tal como se explicó anteriormente, no detectando una relación entre el porcentaje de oxígeno y el porcentaje de los otros elementos depositados. El análisis también detecta impurezas, las que fueron discutidas en la sección 5.2.1.

Tabla 18: Resultado del análisis químico puntual de los experimentos E1, E3, E6 y E9 (ver Tabla 10) (no se considera titanio).

Experimento/Punto	E1/A	E1/B	E3/A	E3/B	E6/A	E6/B	E9/A	E9/B
Elemento	Porcentaje en peso [%]							
Mo	30,04	10,35	23,12	33,98	6,48	47,70	54,97	55,85
Re	12,92	47,31	41,44	14,34	78,82	10,25	3,70	3,14
W	26,91	27,29	24,87	29,48	6,76	24,15	25,62	27,14
Ni	0	0	0	0	0	0,33	0	0
O	22,48	12,46	2,48	11,93	7,94	17,58	9,94	8,75
Impurezas	7,65	2,58	8,09	10,28	0	0	5,76	5,12

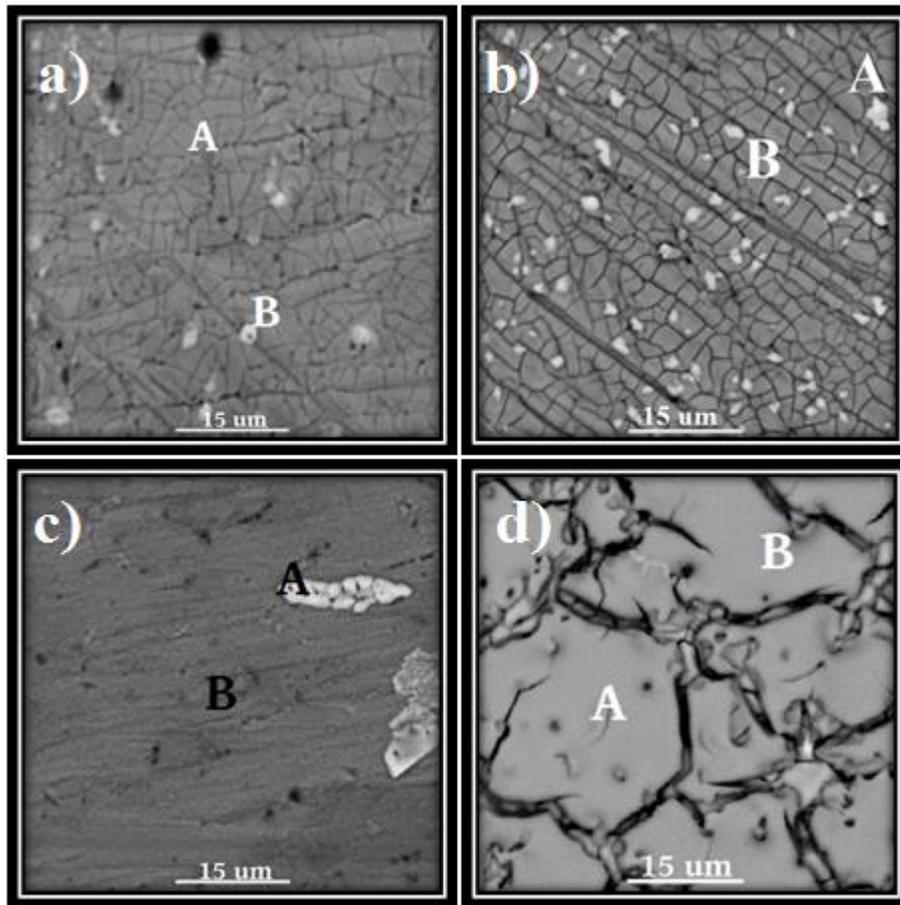


Figura 48: Micrografías SEM, con una magnificación de 2.000X. a) Codepósito obtenido en el experimento E1. b) Codepósito obtenido en el experimento E3. c) Codepósito obtenido en el experimento E6. d) Codepósito obtenido en el experimento E9 (ver Tabla 10).

5.2.3. Variación de las concentraciones de molibdeno, renio y tungsteno en el electrolito

Los electrocodepósitos de Mo-Re-W que se analizan en esta sección fueron obtenidos usando diferentes concentraciones de molibdeno, renio y tungsteno en el electrolito, tal como se indica en la Tabla 10. Los experimentos E1, E4, E7, E10, y E11 fueron realizados usando una temperatura de 25 °C y una agitación de 200 rpm, los experimentos E2, E5 y E8 fueron realizados usando una temperatura de 40 °C y una agitación del electrolito de 200 rpm, mientras que los experimentos E3, E6 y E9 fueron realizados usando una temperatura de 25 °C y una agitación del electrolito de 300 rpm. Los experimentos E1, E2 y E3 se realizaron usando un electrolito que contenía la misma concentración de molibdeno, renio y tungsteno, los experimentos E4, E5 y E6 se realizaron usando un electrolito con mayor contenido de molibdeno, los experimentos E7, E8 y E9 se realizaron usando un electrolito con mayor contenido de renio, el experimento E10 se usó un electrolito que contenía mayor contenido de tungsteno y finalmente el experimento E11 se usó un electrolito que contenía mayor contenido de renio y de molibdeno (ver Tabla 10).

La Tabla 19 presenta los porcentajes en peso de los componentes de los codepósitos analizados mediante EDS a través de un análisis general a 500X, sin considerar titanio. Al comparar los experimentos E1 con E4, E2 con E5 y E3 con E6 se puede observar que al aumentar la concentración de molibdeno en el electrolito, aumenta la fracción en peso de molibdeno en el depósito. Lo anterior fue observado previamente por varios autores, entre ellos destacan Podlaha *et al.* ^[47], quienes detectaron en la electrocodeposición Ni-Mo que a mayor concentración de molibato en solución mayor es el contenido de molibdeno en el codepósito, cuando se usa una densidad de corriente de 200 A m^{-2} . Kazimierczak *et al.* ^[42] ^[48] observaron algo similar en la electrocodeposición de Zn-Mo, ya que a mayor concentración de molibdato de sodio en la solución mayor es el contenido de molibdeno en sus depósitos. En el caso de aleaciones ternarias como Co-Ni-Mo, el autor Gómez *et al.* ^[49] observó que el porcentaje de molibdeno en el depósito aumenta directamente con la concentración de molibdato de sodio en solución. Esto se puede explicar en base a la Ec. 46, ya que la diferencia entre la concentración del reactante en solución y la concentración del reactante en la superficie del electrodo de trabajo es proporcional a la velocidad de reacción por TM, en este caso, la concentración de molibdeno en el seno de la solución es mayor que en la superficie del electrodo de trabajo.

Al aumentar la concentración de molibdeno en la solución de trabajo, disminuye la proporción en peso de renio en el depósito. La disminución porcentual en peso de renio en el depósito es menor cuando se electrocodeposita a una mayor temperatura o con una mayor agitación del electrolito. Con respecto a la proporción en peso de tungsteno en el codepósito, esta aumenta considerablemente, cerca de un 30%, cuando se realiza con mayor contenido de molibdeno en el electrolito, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 200 rpm. Sin embargo, esto no sucede cuando aumenta la temperatura a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, ya que el porcentaje en peso de tungsteno en el codepósito decrece ligeramente (aproximadamente 4%), tampoco sucede cuando se eleva la agitación del electrolito a 300 rpm, ya que la proporción en peso de tungsteno aumenta levemente, cerca de 1%. Lo anterior puede deberse a las diferentes estabilidades de los complejos formados entre las especies del sistema, generando diferentes concentraciones de los reactantes, modificando así las velocidades de reacción.

Al comparar los resultados del análisis químico de los experimentos E1 con E7, E2 con E8 y E3 con E9 (ver Tabla 10), expuestos en la Tabla 20, se puede observar que al aumentar la concentración de renio en el electrolito, aumenta la proporción en peso de molibdeno en el codepósito. Este aumento porcentual es similar tanto para $25 \text{ }^\circ\text{C}$ como para $40 \text{ }^\circ\text{C}$, indicando que la temperatura no es una variable muy influyente en este caso. El aumento porcentual en peso de molibdeno en el codepósito es menos pronunciado cuando aumenta la agitación. Un efecto contrario se puede observar en el porcentaje en peso de renio en el codepósito, debido a que éste se ve reducido al aumentar la concentración de renio en la solución de trabajo. La variación porcentual es prácticamente la misma para 200 y 300 rpm y menor cuando aumenta la temperatura a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Un resultado contrario fue observado por Naor *et al.* ^[60] en la codeposición Ni-Re, donde observaron que a mayor concentración de ReO_4^- (entre 30 a 100 mM) en solución, mayor es el porcentaje en peso de renio en el depósito. Con respecto al porcentaje en peso de tungsteno, se observa en la Tabla 20 que este aumenta cuando se tiene un electrolito con mayor contenido de renio. Este aumento disminuye cuando aumenta la temperatura y también cuando aumenta la agitación, lo que podría deberse a las diferentes estabilidades que poseen los complejos formados entre las especies del sistema, tal como se indicó anteriormente en la sección 5.2.1.

Los resultados del análisis químico de los experimentos E1 y E10, presentados en la Tabla 21, indican que al realizar una electrodeposición de Mo-Re-W con mayor contenido de tungsteno en solución se obtienen codepósitos con menor porcentaje en peso de molibdeno y tungsteno, y mayor porcentaje en peso de renio. Younes-Metzler *et al.* ^[73] observaron que al aumentar la concentración de wolframato en solución entre 0 y 0,4 M, se tiene un incremento del porcentaje en peso de tungsteno en el codepósito. También observó que para una concentración de 0,5 M de wolframato en solución (mayor que la concentración usada en este estudio), lo anterior no se cumple.

Con respecto a los resultados del análisis químico de los experimentos E1 y E11 mostrados en la Tabla 21, estos indican que los codepósitos obtenidos con mayor contenido de molibdeno y renio en el electrolito, producen un aumento porcentual en peso de molibdeno en el codepósito y una disminución porcentual en peso de renio en el codepósito. Por otra parte, el porcentaje en peso de tungsteno en el codepósito permanece prácticamente constante.

Los análisis químicos presentados en las Tablas 19, 20 y 21 detectaron trazas de níquel (excepto para E11), oxígeno e impurezas (excepto para E4, E5, E6, E8, E10y E11), lo que se explica con mayor profundidad en el apartado 5.2.1. En el Anexo A.3.2 se puede ver en detalle los resultados del análisis químico general, expuestos en las Tablas 19, 20 y 21.

Tabla 19: Resultado del análisis químico general a 500X de los experimentos E1, E2, E3, E4, E5 y E6 (no se considera titanio). Los experimentos E4, E5 y E6 fueron realizados con mayor contenido de molibdeno (5 g L⁻¹) en solución.

Elemento	Experimentos					
	E1	E2	E3	E4	E5	E6
	Porcentaje en peso [%]					
Mo	17,79	32,10	32,15	19,32	46,26	38,76
Re	25,79	16,78	21,01	17,08	15,78	20,11
W	20,34	27,55	24,10	52,15	23,87	25,37
Ni	0,54	0,36	0,10	1,21	0,35	0,89
O	20,63	12,75	13,40	10,24	11,53	14,87
Impurezas	14,92	10,46	9,22	0	0	0

Según los resultados expuestos en la Tabla 22, al aumentar la concentración de molibdeno en el electrolito, aumenta el porcentaje de titanio en el análisis químico, lo que significa que los depósitos obtenidos son menos continuos o tienen un menor espesor. Como se puede ver en la Tabla 23, al comparar los resultados de los análisis químicos de los experimentos E1 con E7, que al aumentar la concentración de renio en el electrolito aumenta levemente el porcentaje de titanio. No obstante, al comparar los resultados de los análisis químicos de los experimentos E2 con E8 y E3 con E9, se puede observar en la Tabla 23 una disminución del porcentaje de titanio al aumentar la concentración de renio. Lo anterior podría indicar que el porcentaje de titanio en el codepósito disminuye cuando hay un exceso de renio y se aumenta la temperatura o la agitación. Con respecto a la Tabla 24, cuando hay mayor contenido de tungsteno en el electrolito aumenta el porcentaje de titanio en el análisis químico y cuando hay mayor contenido de renio y de molibdeno, también disminuye el porcentaje de titanio en el análisis químico del codepósito. Lo

anterior puede indicar que al aumentar tanto la concentración de molibdeno o la de tungsteno en el electrolito, se obtienen codepósitos menos continuos o con un menor espesor. Al comparar los resultados del análisis químico de los experimentos E1 con E7, E2 con E8, E3 con E9 y E1 con E11 expuestos en la Tabla 23, al aumentar la concentración de renio (salvo para la comparación de los experimentos E1 con E7, en donde el porcentaje de titanio permanece prácticamente constante) o de molibdeno y renio en el electrolito, se pueden obtener codepósitos más continuos o con un mayor espesor (ver Tabla 10), ya que disminuye el porcentaje de titanio en el análisis.

Tabla 20: Resultado del análisis químico general a 500X de los experimentos E1, E2, E3, E7, E8 y E9 (no se considera titanio). Los experimentos E7, E8 y E9 fueron realizados con mayor contenido renio (5 g L^{-1}) en solución (ver Tabla 10).

Experimentos						
	E1	E2	E3	E7	E8	E9
Elemento	Porcentaje en peso [%]					
Mo	17,79	32,10	32,15	39,19	53,47	46,37
Re	25,79	16,78	21,01	11,23	9,05	7,12
W	20,34	27,55	24,10	33,12	27,98	29,35
Ni	0,54	0,36	0,10	0,25	0,27	0,46
O	20,63	12,75	13,40	13,60	9,23	11,79
Impurezas	14,92	10,46	9,22	2,61	0	4,91

Tabla 21: Resultado del análisis químico general a 500X de los experimentos E1, E10, y E11 (no se considera titanio). El experimentos E10 fueron realizado con mayor contenido de tungsteno (5 g L^{-1}) en solución, mientras que el experimento E11 fue realizado con mayor contenido de molibdeno y de renio (cada uno con 5 g L^{-1}) en solución (ver Tabla 10).

Experimentos			
	E1	E10	E11
Elemento	Porcentaje en peso [%]		
Mo	17,79	5,73	59,57
Re	25,79	33,91	10,31
W	20,34	6,38	20,04
Ni	0,54	0,02	0,00
O	20,63	53,96	10,08
Impurezas	14,92	0	0

Los espesores obtenidos se encuentran dentro del rango observado en bibliografía, los cuales se indicaron en la sección 5.2.1.

La Tabla 25 presenta los espesores promedios de los electrocodepósitos obtenidos en los experimentos E1, E2, E3, E4, E5 y E6 en donde se observa que al aumentar la concentración de molibdeno en el electrolito, aumenta el espesor de los experimentos E4 y E6 si se comparan con los experimentos E1 y E3, respectivamente. Esto indica que los codepósitos obtenidos en E4 y E6 son menos continuos que los obtenidos en los experimentos E1 y E3, respectivamente. Para el

caso del experimento E2, este tiene un menor espesor que el experimento E5, no pudiendo concluir si E2 es más o menos continuo que E5.

Tabla 22: Resultado del análisis químico general de los experimentos E1, E2, E3, E4, E5, y E11 (sólo se considera titanio). Los experimentos E4, E5 y E6 fueron realizados con mayor contenido de molibdeno en solución (ver Tabla 10).

Experimentos						
	E1	E2	E3	E4	E5	E6
Elemento	Porcentaje en peso [%]					
Ti	77,74	62,17	58,00	81,65	65,00	83,55

Tabla 23: Resultado del análisis químico general de los experimentos E1, E2, E3, E7, E8, y E9 (sólo se considera titanio). Los experimentos E7, E8 y E9 fueron realizados con mayor contenido de renio (ver Tabla 10).

Experimentos						
	E1	E2	E3	E7	E8	E9
Elemento	Porcentaje en peso [%]					
Ti	77,74	62,17	58,00	77,98	7,40	39,56

Tabla 24: Resultado del análisis químico general de los experimentos E1, E10 y E11 (sólo se considera titanio). El experimento E10 fue realizado con mayor contenido de tungsteno en solución, mientras que el experimento E11 fue realizado con mayor contenido de molibdeno como de renio en solución (ver Tabla 10).

Experimentos			
	E1	E10	E11
Elemento	Porcentaje en peso [%]		
Ti	77,74	81,65	32,10

Como se puede observar en la Tabla 26, al aumentar la concentración de renio en el electrolito, se obtiene en E7 un depósito más grueso que en E1. Por otra parte, se obtienen mayores espesores en los codepósitos de los experimentos E2 y E3 que en los experimentos E8 y E9 respectivamente, indicando que estos últimos son más continuos, según lo indicado en la Tabla 23.

Con respecto al aumento de concentración de tungsteno en el electrolito, como se puede ver en la Tabla 27, se tiene un leve aumento del espesor del depósito, indicando que en el experimento E10 el codepósito es menos continuo que en E1. Si aumenta la concentración tanto de molibdeno como de renio en el electrolito se obtienen depósitos con espesores mayores. Detalles sobre la medición de los espesores se puede ver en mayor detalle en el Anexo A.3 y A.4.

Con respecto a las micrografías SEM con una maximización de 500X, presentadas en la Figura 49, se puede decir que se obtuvieron similares resultados morfológicos para los experimentos E1 y E7 en donde se pudo identificar la formación de núcleos, tal como se puede

ver en la Figura 49a. Además los experimentos E2 (ver Figura 58), E4 (ver Figura 62), E5 (ver Figura 64) y E10 (ver Figura 74) presentan similares características morfológicas que los experimentos nombrados anteriormente. A través de un análisis químico puntual, que se expone en la Tabla 28, se pudo identificar un alto contenido de renio en éstos núcleos. Lo anterior se discutió con mayor detalle en la sección 5.2.1. Con respecto a la Figura 49b, se identifica un depósito fracturado o agrietado. Por otra parte, la superficie del codepósito de Mo-Re-W libre de núcleos se caracteriza por presentar mayores concentraciones de molibdeno y tungsteno, y menor concentración de renio (excepto para el experimento E10) en los codepósitos (ver Tabla 28). En la Figura 49c se puede identificar núcleos con alto contenido de renio cuando existe un mayor contenido de molibdeno en el electrolito. Para los experimentos E4 y E5 en donde existe un mayor contenido de molibdeno en el electrolito, no se perciben cambios morfológicos al compararlos con las micrografías SEM de los codepósitos obtenidos en los experimentos E2 y E3.

Tabla 25: Espesores promedios de los electrocodepósitos de Mo-Re-W obtenidos en los experimentos E1, E7, E10, y E11 (ver Tabla 10), medidos mediante SEM.

Experimentos	E1	E2	E3	E4	E5	E6
Espesor promedio [μm]	0,21	5,32	5,54	1,22	1,41	7,05

Tabla 26: Espesores promedios de los electrocodepósitos de Mo-Re-W obtenidos en los experimentos E2, E5 y E8 (ver Tabla 10), medidos mediante SEM.

Experimentos	E1	E2	E3	E7	E8	E9
Espesor promedio [μm]	0,21	5,32	5,54	2,79	1,65	2,11

Tabla 27: Espesores promedios de los electrocodepósitos de Mo-Re-W obtenidos en los experimentos E3, E6 y E9 (ver Tabla 10), medidos mediante SEM.

Experimentos	E1	E10	E11
Espesor promedio [μm]	0,21	0,24	1,13

En la Figura 49d se identifican pequeñas fracturas en el codepósito y en la Figura 49c se pueden observar menor cantidad de grietas que en la Figura 49b. Resultados similares se obtuvieron para el codepósito correspondiente al experimento E9 (ver Figura 72). Lo anterior puede indicar que cuando hay un mayor contenido de renio en el electrolito produce un aumento de las fracturas del codepósito. Esto puede relacionarse con dos fenómenos reportados en bibliografía: (i) el aumento de la concentración de renio en el electrolito produce un aumento de especies hidratadas en el codepósito, las que una vez secadas, pierden humedad y se fracturan ^[40], (ii) un aumento de renio en solución produce un incremento de la evolución de hidrógeno, generando un depósito más frágil ^[3]. Similar es el caso del experimento E11, el cual al ser obtenido tanto con mayor contenido de molibdeno y de renio en solución, se genera un depósito agrietado, tal como se indica en la Figura 49f. Con respecto al experimento E10 (ver Figura 74), realizado con mayor contenido de tungsteno en el electrolito, este no mostró diferencias remarcables al compararlo con el experimento E1.

En la Figura 50 se pueden observar la micrografía SEM realizadas con una magnificación de 2.000X de los electrocodepósitos obtenidos en los experimentos E3, E4, E5, E7, E9, E10 y E11. Las micrografías obtenidas para los experimentos E1 (ver Figura 57), E2 (ver Figura 59) y E3 (ver Figura 61) tienen similares características, donde se pueden distinguir pequeñas fracturas y núcleos (ver Anexo A.3.2).

Al aumentar la concentración de molibdeno en el electrolito, no se distingue un patrón común al comparar las micrografías de los codepósitos obtenidos en los experimentos E1 (ver Figura 57), E2 (ver Figura 59) y E3 (ver Figura 61) con los experimentos E4, E5 y E6 (ver Figura 67), respectivamente, ya que por ejemplo en el experimento E4 y E6 no se detectaron fracturas, como en los experimento E1 y E3. Además los núcleos observados en el codepósito obtenido en el experimento E6 son de mayor tamaño que los vistos en la micrografía correspondiente al experimento E3. Al comparar las micrografías obtenidas en los experimentos E2 y E5, en ambas se detectaron fracturas, pero en el codepósito obtenido en el experimento E5 se presentaron en menor cantidad.

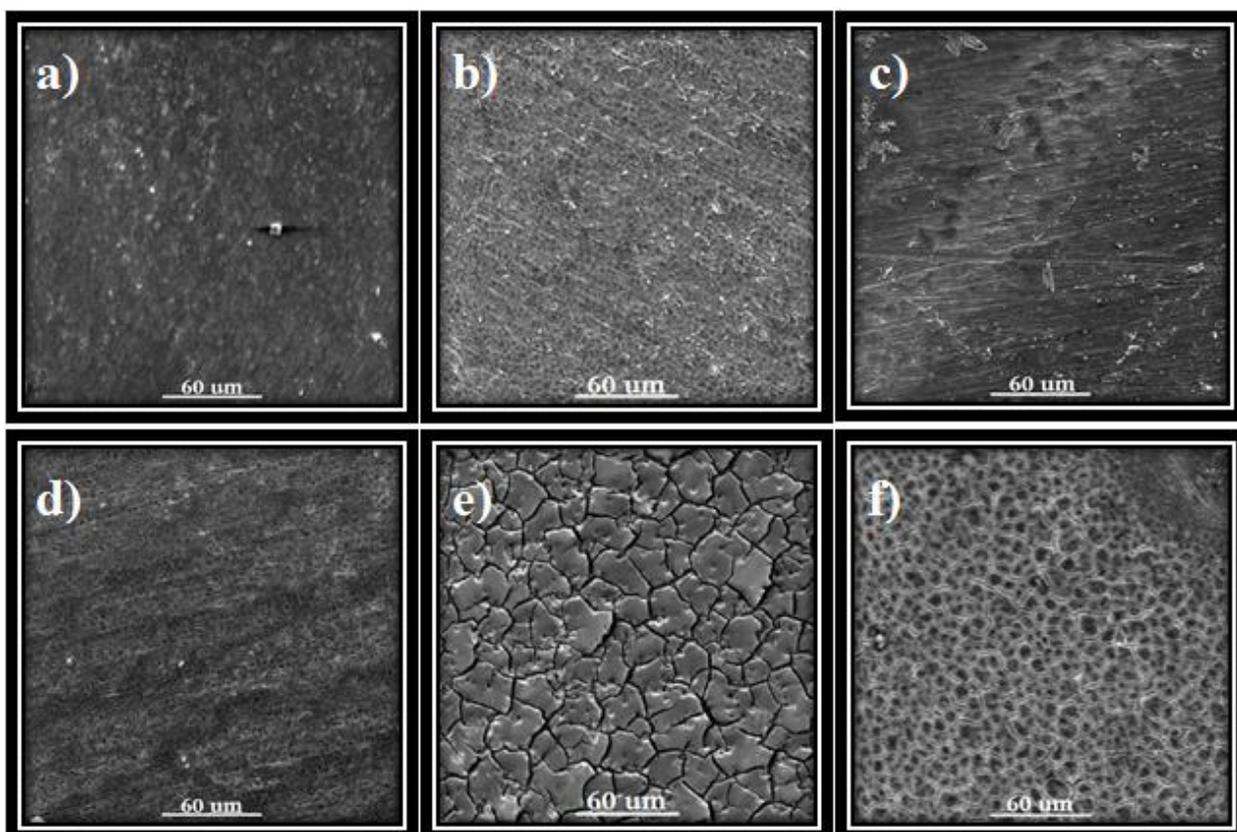


Figura 49: Micrografías SEM con una magnificación de 500X. a) Codepósito obtenido en el experimento E1. b) Codepósito obtenido en el experimento E3. c) Codepósito obtenido en el experimento E6. d) Codepósito obtenido en el experimento E7. e) Codepósito obtenido en el experimento E8. f) Codepósito obtenido en el experimento E11 (ver Tabla 10).

Al comparar la Figura 50a con la Figura 50e se observa que al aumentar la concentración de renio en el electrolito, se obtiene un depósito más homogéneo, no detectando la presencia de

núcleos. Además el análisis químico puntual expuesto en la Tabla 29 indicó que existe una escasa diferencia porcentual entre los puntos E9/A y E9/B de los elementos analizados.

Por otra parte, al aumentar la concentración de tungsteno en el electrolito, se detectan en el experimento E10 núcleos de mayor tamaño que en el experimento E1. Los núcleos mencionados anteriormente poseen un alto contenido de renio (ver Tabla 18 y 29) Mientras que al aumentar tanto la concentración de molibdeno como de renio en el electrolito, se observa en el experimento E11 una menor cantidad de fracturas que en el experimento E1.

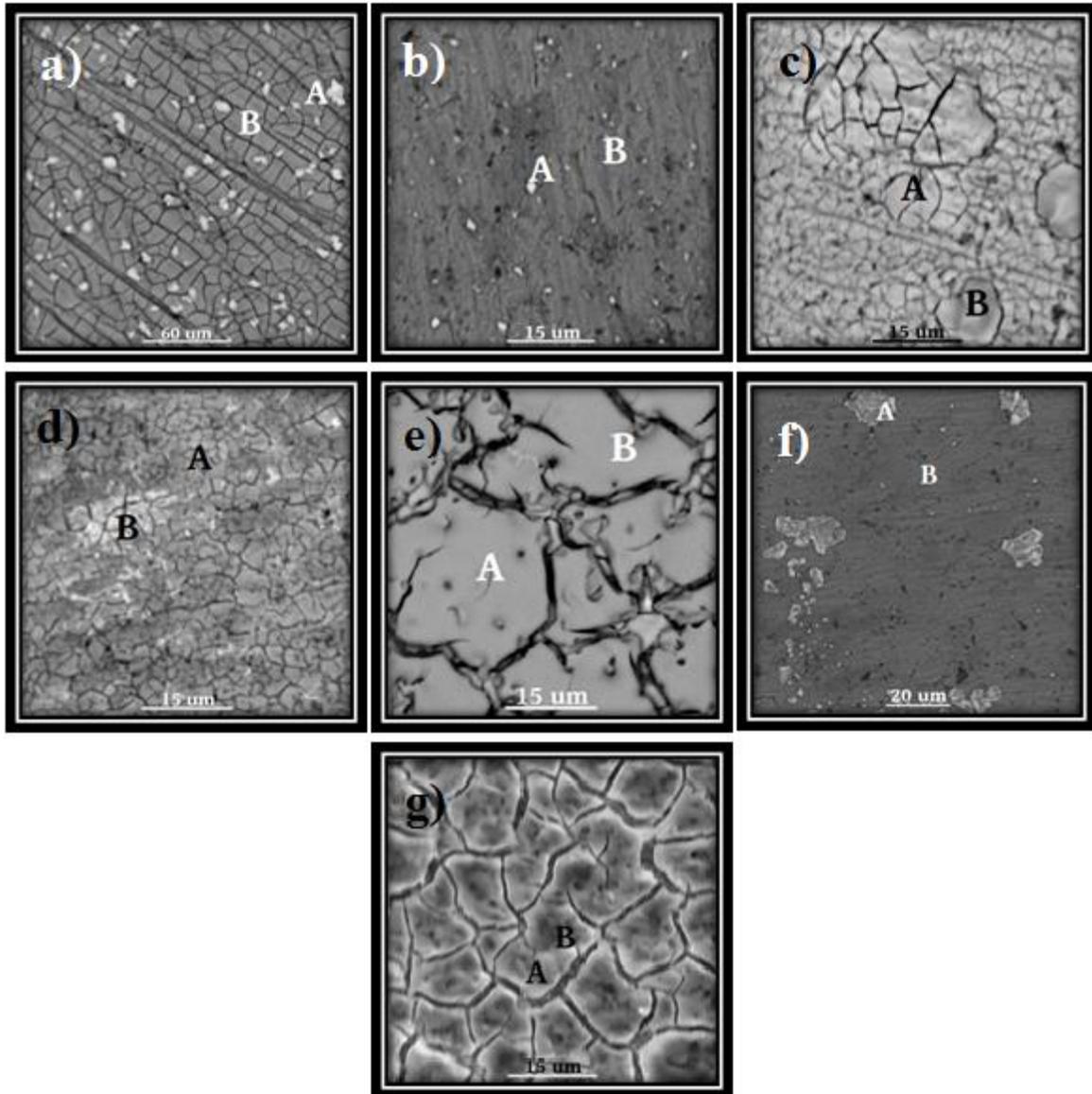


Figura 50: Micrografías SEM, con una magnificación de 2.000X. a) Codepósito obtenido en el experimento E3. b) Codepósito obtenido en el experimento E4. c) Codepósito obtenido en el experimento E5. d) Codepósito obtenido en el experimento E7. e) Codepósito obtenido en el experimento E9. f) Codepósito obtenido en el experimento E10. g) Codepósito obtenido en el experimento E11 (ver Tabla 10).

Con respecto a la Tabla 28 y 29, se puede observar que en los puntos “A” analizados de los codepósitos correspondientes a los experimentos E3, E4 y E10 existe un alto porcentaje en peso de renio en el codepósito en comparación a los otros elementos presentes en el análisis. Este alto porcentaje va unido a la existencia de núcleos que se pueden observar en las imágenes 50a, 50b, 50f. En el análisis puntual “A” y “B” realizado al experimento 5 se detectó una baja en el porcentaje en peso de renio, cuyos valores son inferiores al detectado en el análisis general, lo que se asocia a la poca homogeneidad de la zona analizada. Con respecto al experimento E7, se caracteriza por no presentar zonas con núcleos, pero sí zonas con porcentaje en peso muy similares de los tres metales codepósitos. En el experimento E9, se puede observar un depósito homogéneo con zonas con bajo contenido de renio, mientras que en el experimento E11, se obtiene también bajo contenido de renio en las zonas analizadas y mayor porcentaje en peso principalmente de molibdeno. Lo anterior se complementa con lo discutido en el apartado 5.2.1 y 5.2.2 con respecto a los resultados del análisis puntual como general.

Tabla 28: Resultado del análisis químico puntual de los experimentos E3, E4 y E5 (ver Tabla 10) (no se considera titanio).

Experimento/ Punto	E3/A	E3/B	E4/A	E4/B	E5/A	E5/B
Elemento	Porcentaje en peso [%]					
Mo	23,12	33,98	2,06	26,08	69,40	64,41
Re	41,44	14,34	78,86	19,29	0	1,46
W	24,87	29,48	15,64	34,13	19,56	16,40
Ni	0	0	0,11	0,3	0,21	0,30
O	2,48	11,93	3,33	20,2	10,83	15,65
Impurezas	8,09	10,28	0	0	0	1,8

Tabla 29: Resultado del análisis químico puntual de los experimentos E7, E9, E10 y E11 (ver Tabla 10) (no se considera titanio).

Experimento/ Punto	E7/A	E7/B	E9/A	E9/B	E10/A	E10/B	E11/A	E11/B
Elemento	Porcentaje en peso [%]							
Mo	38,24	32,39	54,97	55,85	1,45	0	57,44	66,55
Re	11,48	31,51	3,70	3,14	52,71	15,77	5,46	5,68
W	33,13	23,61	25,62	27,14	16,59	0	30,30	19,46
Ni	0,45	0	0	0	0	1,46	0	0
O	13,28	8,81	9,94	8,75	29,25	82,77	6,79	8,32
Impurezas	3,43	3,69	5,76	5,12	0	0	0	0

5.2.4. Variación de la densidad de corriente

Los electrocodepósitos de Mo-Re-W que se analizaran en esta sección fueron obtenidos variando sólo la densidad de corriente, tal como se indica en la Tabla 10. El experimento E1 se realizó a una densidad de corriente de 200 A m⁻², mientras que en el experimento E12 se usó una densidad de corriente de 400 A m⁻².

En la Tabla 30 se presentan los porcentajes en peso de los codepósitos analizados mediante EDS a través de un análisis general, sin considerar titanio. Al comparar el experimento E1 con E12, se puede observar que al aumentar la densidad de corriente, aumenta la proporción en peso de molibdeno, renio y tungsteno en el depósito. Similares resultados fueron observados por varios autores, entre ellos destacan Podlaha *et al.* [47] y Dolati *et al.* [52] quienes detectaron para la electrocodeposición de Ni-Mo y de Fe-Cr-Ni-Mo, respectivamente, que a mayores densidades de corriente aumenta ligeramente el porcentaje en peso de molibdeno en el codepósito. Otros autores reportan que a mayor densidad de corriente, mayor es el porcentaje en peso de tungsteno y de renio en el codepósito [3]. También se observa a partir de este análisis que a mayor densidad de corriente aplicada, menor es el porcentaje de oxígeno en el codepósito. Esto no ha sido encontrado en literatura, pero puede que la disminución del porcentaje de oxígeno en el codepósito se deba a que el aumento de la densidad de corriente genere una mayor evolución de hidrógeno, la que actuaría como un agente reductor en el depósito.

El análisis químico expresado en la Tabla 30 también identificó trazas de níquel e impurezas, lo que se explica en la sección 5.2.1. En el Anexo A.3.2 se puede ver en detalle los resultados del análisis químico general expuestos en la Tabla 30.

Tabla 30: Resultado del análisis químico general de los experimentos E1 y E12 (ver Tabla 10) (si se considera titanio).

Elemento	Experimentos	
	E1	E12
	Porcentaje	en peso[%]
Mo	17,79	33,78
Re	25,79	33,87
W	20,34	22,44
Ni	0,54	0,23
O	20,63	9,69
Impurezas	14,92	0

La Tabla 31 presenta los resultados del análisis químico general realizado a los codepósitos obtenidos en los experimentos E1 y E12 (ver Tabla 10), considerando titanio. Éste análisis muestra que el porcentaje de titanio disminuye al aumentar la densidad de corriente. Esto puede indicar que al aumentar la densidad de corriente, el codepósito formado es más continuo o tiene un mayor espesor.

Tabla 31: Resultado del análisis químico general de los experimentos E1 y E12 (sólo se considera titanio).

Elemento	Experimentos	
	E1	E12
Ti	77,74	40,94

La Tabla 32 presenta los espesores medidos mediante SEM de los electrocodepósitos obtenidos en los experimentos E1 y E12 (ver Tabla 10). Al comparar estos espesores se puede decir que al duplicar la densidad de corriente se obtiene un depósito con aproximadamente el doble de espesor. Además los espesores obtenidos se encuentran dentro del rango reportado en bibliografía, lo cual se indica también en la sección 5.2.1. La medición de los espesores se puede ver en mayor detalle en el Anexo A.3 y A.4.

Tabla 32: Espesores promedios de los electrocodepósitos de Mo-Re-W obtenidos en los experimentos E1 y E12 (ver Tabla 10), medidos mediante SEM.

Experimentos	E1	E12
Espesor promedio [μm]	0,21	0,46

En la Figura 51 se muestran las micrografías SEM, con una maximización a 500X, de los codepósitos obtenidos en los experimentos E1 y E12. En la Figura 50a se puede observar la presencia de núcleos con mayor porcentaje en peso de renio y una superficie libre de núcleos con mayor porcentaje en peso de molibdeno y tungsteno (ver Tabla 33), tal como se describió en la sección 5.2.1. Al comparar la Figura 50a con la 50b, se puede observar que en esta última se evidencia el crecimiento de los núcleos con una alto contenido de renio. Esto fue observado también por Vargas *et al.* ^[53] quienes describen el crecimiento de los núcleos de renio hasta una estructura globular. El crecimiento de los núcleos con un alto porcentaje en peso de renio se puede observar en la Figura 52.

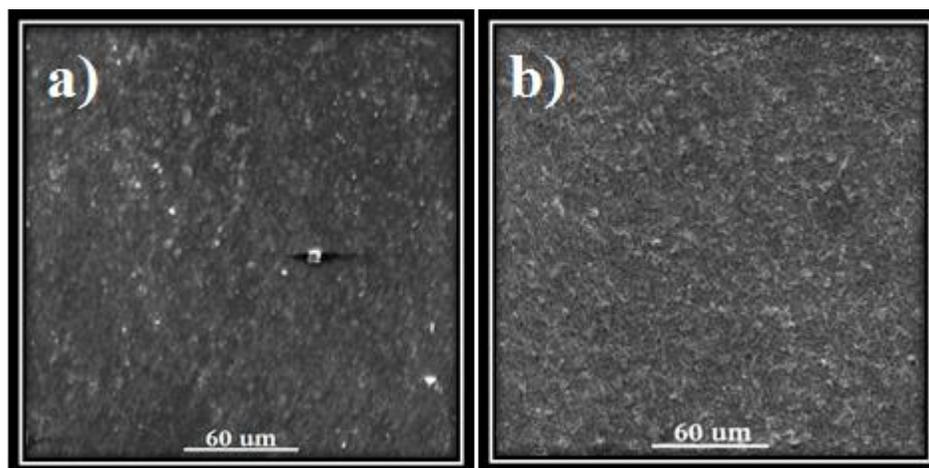


Figura 51: Micrografías SEM con una magnificación de 500X. a) Codepósito obtenido en el experimento E1. b) Codepósito obtenido en el experimento E12 (ver Tabla 10).

La Figura 52 muestra las micrografía SEM con una magnificación de 2.000X de los experimentos E1 y E12 (ver Tabla 10). En ambas micrografías se distinguen pequeñas grietas, las que no fueron distinguidas a una magnificación de 500X. Al comparar las Figuras 52a con la 52b, se puede concluir que el aumento de la densidad de corriente favorece el crecimiento de los núcleos descritos en esta sección.

La Tabla 33 expone el análisis químico puntual de los experimentos E1 y E12. En ella se puede observar que en ambos depósitos existen al menos dos zonas, una con alto contenido de renio y bajo contenido de los otros metales (punto B analizado en los codepósitos obtenidos en E1 y E12) y otra zona con alto porcentaje en peso tanto de molibdeno como de tungsteno y bajo contenido de renio (punto A analizado en los codepósitos obtenidos en E1 y E12).

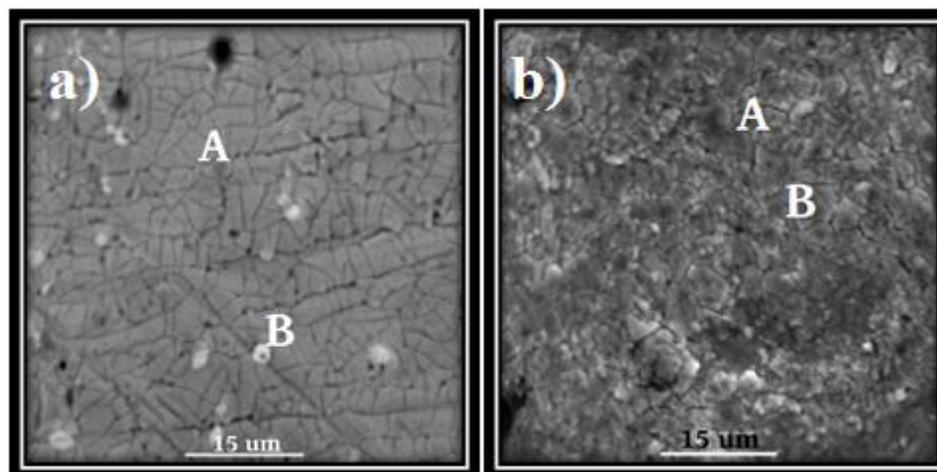


Figura 52: Micrografías SEM, con una magnificación de 2.000X. a) Codepósito obtenido en el experimento E1. b) Codepósito obtenido en el experimento E12 (ver Tabla 10).

Tabla 33: Resultado del análisis químico puntual de los experimentos E1y E12 (ver Tabla 10) (no se considera titanio).

Experimento/ Punto	E1/A	E1/B	E12/A	E12B
Elemento	Porcentaje en peso [%]			
Mo	30,04	10,35	35,87	8,44
Re	12,92	47,31	22,21	49,88
W	26,91	27,29	31,17	6,13
Ni	0	0	0	0,01
O	22,48	12,46	10,74	5,21
Impurezas	7,65	2,58	0	0,41

5.2.5. Características cromáticas de los codepósitos obtenidos de Mo-Re-W

En el Anexo A.8 se presentan las diferentes tonalidades de los codepósitos obtenidos de Mo-Re-W.

Según los colores y tonalidades obtenidas en los codepósitos, estos se pueden clasificar en cuatro grupos:

- Grupo 1: Zonas con tonalidades brillantes de colores azul, violeta y verde.
- Grupo 2: Zonas oscuras, opacas y negras.
- Grupo 3: Zonas con tonalidades doradas y marrones.

- Grupo 4: Zonas opacas y grises.

Al clasificar los codepósitos obtenidos en los grupos mencionados anteriormente, se obtiene la Tabla 34.

Tabla 34: Clasificación de los codepósitos obtenidos en los experimentos según sus tonalidades.

Grupo	Experimentos
1	E1, E2, E4, E5 y E7
2	E3, E8, E9 y E12
3	E6, E10, E12
4	E7 y E11

En la clasificación realizada en la Tabla 34, algunos codepósitos presentaban características pertenecientes a dos grupos, como por ejemplo el codeposito obtenido en E12, el que tiene zonas con tonalidades opacas y negras y otras marrones y doradas.

De acuerdo a lo expuesto en bibliografía, las tonalidades de los codepósitos se relacionan con el estado de oxidación de los elementos depositados. Por ejemplo, en los depósitos de óxido de molibdeno un color azul se asocia a óxidos de molibdeno con valencias Mo^{V} y Mo^{VI} mientras que los colores marrón y violeta a las valencias Mo^{IV} , Mo^{V} y Mo^{VI} [37]. Gómez *et al.* [41] han identificado que los tonos amarillos y marrones se asocian a los óxidos de molibdeno con valencia Mo^{IV} y Mo^{V} y los depósitos de color azul corresponden a MoO_3 [40]. Por otra parte, en la codeposición de Ni-Mo, realizada a bajas densidades de corriente (10 a 30 mA cm⁻²), y con una concentración de molibdato de 0,03 y 0,045 M, se obtuvo un depósito de tonos gris y negro compuesto por hidróxidos y óxidos de molibdeno [47]. Con respecto al renio, los depósitos obtenidos se caracterizan por tener una coloración oscura (negra) [53]. Mientras que los depósitos de óxidos de tungsteno se caracterizan por ser de color amarillo pastel [72].

En base a lo anterior, posiblemente el grupo 1 tenga óxidos de molibdeno en la superficie con valencias Mo^{V} y Mo^{VI} , mientras que el grupo 2 puede tener superficialmente especies depositadas de hidróxidos y óxidos de molibdeno y óxidos de tungsteno. El grupo 3 y 4 puede presentar óxidos de molibdeno superficiales con valencias Mo^{IV} y Mo^{V} y especies de renio (renio metálico u óxido de renio).

Con respecto a las variables en estudio, no se detectó una relación entre las tonalidades obtenidas en los codepósitos y la variación de la temperatura. Tampoco se encontró una dependencia con la variación de la concentración de molibdeno ni con la variación de la concentración de renio. Sin embargo, se pudo observar que al variar la agitación, la tonalidad del depósito cambia desde el grupo 1 a otro grupo (grupo 2, 3 o 4). Lo anterior puede tener relación con la evolución de hidrógeno y el burbujeo superficial en el electrodo de trabajo, el cual se ve disminuido al aumentar la agitación, modificando a su vez la energía superficial del codepósito, generando diferentes estados de oxidación de los metales [3].

Se puede observar también que al aumentar la concentración de tungsteno o de molibdeno y renio en el electrolito, la tonalidad del codepósito cambia desde el grupo 1 al grupo 4. También al aumentar la densidad de corriente aplicada, la coloración cambia del grupo 1 al grupo 3. Lo

anterior significa que posiblemente esta variable influye en la formación de especies superficiales del codepósito, cuya información no se ha reportado en bibliografía.

5.3. Masa experimental de las especies codepositadas y Eficiencia de corriente

La eficiencia de corriente se determinó usando la Ec. 26 para los experimentos que se describen en la Tabla 10. Para ello se determinó la masa depositada o experimental de cada codepósito para obtener una corriente experimental a partir de la ecuación de Faraday (Ec. 20).

La masa experimental se calculó mediante un método indirecto, ya que ésta no se pudo determinar directamente en una balanza analítica debido a que este instrumento no permite medir con precisión la masa del codepósito. Para obtener una aproximación de este valor se usó la Ec. 72, la que considera los porcentajes en peso de los elementos depositados obtenidos a través del análisis químico general, sus densidades ^[1] respectivas expuestas en el Anexo A.2.2 y el volumen depositado, el cual se calculó en base a los valores de los espesores medidos mediante SEM y el área del electrodo.

$$m_{depositada} = \frac{A * \varepsilon}{\sum \frac{x_i}{\rho_i}} \quad (Ec. 72)$$

Para usar la Ec. 20, es necesario conocer el número de electrones transferidos (z) de las semirreacciones asociadas en la electrocodeposición de Mo-Re-W. Las semirreacciones consideradas son las Ec. 65, 67 y 71, definidas en la sección 5.2 a partir del análisis de los resultados de voltametría cíclica. Por lo tanto, los números de electrones de transferidos para cada semirreacción son los siguientes:

$$z_{Mo} = 2 \quad ; \quad z_{Re} = 3 \quad ; \quad z_W = 2$$

Tabla 35: Resumen de los cálculos de las masas depositadas obtenidas mediante la Ec. 72.

Experimento	$m_{depositada}$ [mg]
E1	0,18
E2	4,37
E3	3,94
E4	2,55
E5	2,15
E6	11,42
E7	3,59
E8	2,31
E9	2,19
E10	0,51
E11	1,53
E12	0,75

Para determinar la eficiencia de corriente, se calculó la corriente experimental aplicada para depositar cada elemento de interés (Mo, Re y W). Reescribiendo la Ec. 20 para cada elemento i se tiene:

$$I_i = \frac{z_i * F * m_i}{t * PM_i} = \frac{z_i * F * m_{depositada} * x_i}{t * PM_i} \quad (Ec. 73)$$

donde:

$$I_{Total\ Experimental} = \sum I_i \quad (Ec. 74)$$

Usando las ecuaciones Ec. 28, Ec.73 y Ec. 74 se calculó la corriente experimental y la eficiencia de corriente para cada experiencia.

Con respecto a las masas experimentales presentadas en la Tabla 35, se cree que éstas se encuentran sobreestimadas, ya que en primer lugar sólo se consideran especies puras, las cuales son más densas que las oxidadas^[3], afectando el cálculo de la Ec. 72. Idealmente se debería haber analizado la superficie del codepósito mediante difracción de rayos X, para corroborar la existencia y el tipo de óxidos superficiales depositados. En segundo lugar, el volumen estimado del depósito no considera porosidad, la que puede presentarse por el burbujeo constante de la evolución de hidrógeno mientras se realizaba la codeposición.

Al sobreestimar las masas de los codepósitos, también se sobreestiman las corrientes experimentales calculadas y por ende las eficiencias de corriente, indicando que estas realmente son menores a las calculadas.

Tabla 36: Corrientes experimentales totales y eficiencia de corriente de cada experimento (ver Tabla 10).

Experimento	$I_{Total\ Experimental}$ [μA]	η [%]
E1	1,15	0,01
E2	34,87	0,17
E3	32,21	0,16
E4	20,40	0,10
E5	20,47	0,10
E6	103,42	0,52
E7	31,35	0,16
E8	23,22	0,12
E9	19,70	0,10
E10	78,83	0,39
E11	16,01	0,08
E12	7,23	0,04

Para el cálculo de las eficiencias de corriente sólo se consideró la reacción catódica más probable por elemento, según lo determinado en la sección 5.2, pero es probable también que ocurran otras reacciones, las que tienen asociado otro número de electrones transferidos. Idealmente, debería estudiarse en mayor profundidad el mecanismo de codeposición de Mo-Re-W para obtener una mejor aproximación en los cálculos. Por otra parte, sólo se consideraron las especies determinadas a través del diagrama de Pourbaix del molibdeno, renio y tungsteno, no considerando posibles complejos formados entre estos elementos debido a la falta de información bibliográfica al respecto ^[3].

Con respecto a las eficiencias calculadas, todas resultaron ser menores al 1%. Se cree que este resultado se deba principalmente a la evolución de hidrógeno, la que consume gran parte de la corriente entregada. Lo anterior se respalda por lo observado en la Figura 43, donde el mayor *peak* catódico está asociado a la evolución de hidrógeno. Además, en literatura los autores McEvoy *et al.* ^[37] y Kazimierzak *et al.* ^[42] indican que en la deposición de óxidos de molibdeno, las eficiencias de corriente son menores cuando se evidencia evolución de hidrógeno. Por su parte, Schreiber *et al.*, al estudiar la electrodeposición de renio sobre oro, determinaron eficiencias entre los 12 y 20%, mayores a las calculadas en este estudio.

5.4. Consumo específico de energía

Para el cálculo del consumo específico de energía (CEE) se usó la Ec. 25 y para determinar el potencial de celda (V_{cell}) se promediaron las diferencias de potenciales registradas cada 20 minutos durante las 5 horas que dura cada experimento (ver Anexo A.2.3).

La Tabla 37 resume los potenciales de celda y el CEE para una densidad de corriente aplicada de 200 A m^{-2} para todos los experimentos, excepto para E12, en donde se ocupó una densidad de corriente de 400 A m^{-2} . De acuerdo a la Tabla 37, los valores de los potenciales de celda medidos para los experimentos E1 al E11 (ver Tabla 10) estuvieron en el rango de 2,9 a 3,7 V. La mayor diferencia la presenta el experimento E12, debido a que fue el único en el que se utilizó una corriente mayor a 0,02 A. En el Anexo A.2.3 se reporta con mayor detalle el cálculo asociado a la Tabla 37.

Las diferencias registradas entre los experimentos E1 al E11 (ver Tabla 10) pueden deberse a el efecto que poseen los cambios de variables como temperatura, agitación y concentración del electrolito en la resistencia del electrolito y los sobrepotenciales.

Al comparar el experimento E1 con el E2 (ver Tabla 10), se puede constatar que a mayor corriente aplicada, mayor es el potencial de celda. Lo anterior se debe a la relación óhmica entre el potencial y la corriente aplicada, y el aumento de los sobrepotenciales anódicos y catódicos ^[29].

Los experimentos E3 y E1 presentaron el mayor potencial de celda para la misma densidad de corriente. Lo anterior puede deberse a que estos experimentos se realizan a una menor temperatura y con una menor concentración de iones en solución. Esto reduce la conductividad, aumentando la resistencia en el electrolito, y por consiguiente, la tensión de celda es mayor ^[3].

Con respecto a la CEE calculado para cada experimento, se puede mencionar que el menor CEE corresponde al experimento E6 y el mayor CEE corresponde al experimento E1. Lo

anterior puede deberse a la fuerte influencia que tiene el espesor medido sobre el CEE, ya que el mayor espesor (y mayor masa depositada) se midió en el codepósito obtenido en el experimento E6 (menor CEE), mientras que el menor espesor (y menor masa a depositada) se midió para el codepósito obtenido en el experimento E1 (mayor CEE).

Tabla 37: Resumen de los potenciales de celda promedio (V_{cell}) y CEE de cada experimento.

Experimento	V_{cell} [V]	CEE [kWh/kg]
E1	3,66	2058,29
E2	3,08	70,34
E3	3,86	98,06
E4	2,97	116,66
E5	2,91	135,28
E6	3,08	26,96
E7	3,33	92,71
E8	3,46	150,09
E9	3,33	152,18
E10	3,10	328,98
E11	3,23	211,26
E12	4,97	660,65

García *et al.* [5] obtuvieron para la electrodeposición de renio, eficiencias de corriente cercanas a 25,7%, que son mayores a las obtenidas en la codeposición de Mo-Re-W. Este autor también obtuvo como resultado de su investigación un potencial de celda de 2,23 V y un CEE igual a 8,76 kWh kg⁻¹, cuyos valores son menores a los obtenidos en esta investigación. Los resultados referenciados anteriormente se obtuvieron para una electrodeposición de renio sobre titanio usando un electrolito con 1 g L⁻¹ de renio, realizada a 25 °C, a pH 3 y con una agitación de 500 rpm.

Los valores de CEE presentan además una alta variabilidad entre experimentos (un orden de magnitud), siendo esto consecuencia de la amplia diferencia entre los espesores medidos y el cálculo indirecto de las masas depositadas.

Finalmente, para tener una apreciación de los resultados de CEE a escala industrial, se puede comparar los CEE obtenidos con los comúnmente indicados por la industria de cobre (2 [kWh kg⁻¹]) [24], estos se encuentran muy por arriba de los valores típicos. Lo anterior indicaría que para producir un kilogramo de la aleación Mo-Re-W, se consumiría una mayor cantidad de energía que para producir un kilogramo de Cu.

6. Conclusiones

En el presente trabajo de tesis se estudió el proceso de electrodeposición de Mo-Re-W sobre cátodos de titanio en soluciones con $0,01 \text{ g L}^{-1}$ de níquel. El proceso se llevó a cabo a pH 10 y se analizó el efecto que produce la variación de la temperatura, agitación, densidad de corriente y concentraciones de iones de molibdeno, renio y tungsteno en el electrolito, sobre la morfología y composición de los codepósitos.

Mediante análisis SEM y EDS se determinó que:

- Al variar la temperatura de 25 a 40 °C aumentó el porcentaje en peso de molibdeno en los codepósitos entre un 14 (desde 17,79% a 32,10% en peso de molibdeno) y un 27% (desde 19,32% a 46,26% en peso de molibdeno), aproximadamente y disminuyó ligeramente el porcentaje en peso de renio en el codepósito entre un 2 (de 17,08% a un 15,78% en peso de renio) y un 9% (desde 25,79% a 16,78% en peso de renio), aproximadamente. Para el tungsteno, se detecta una no dependencia del porcentaje en peso de tungsteno en el depósito con la temperatura, debido a que hubieron casos en que este porcentaje aumentó hasta un 7% en peso de tungsteno (desde 20,34% a 27,55% en peso de tungsteno) y otros en que disminuyó hasta en un 30% en peso de tungsteno (desde 52,15% a 23,85% en peso de tungsteno). Lo anterior posiblemente pueda deberse a que en la deposición de tungsteno esté involucrada la formación de complejos, cuyas constantes de equilibrio cambien a diferentes temperaturas.
- El análisis químico también indicó la presencia de oxígeno en los codepósitos, no observándose una relación o tendencia entre este porcentaje y el aumento de la temperatura, agitación, y concentración de molibdeno y renio en el electrolito. Con respecto a la densidad de corriente y concentración de tungsteno en solución, a mayor densidad de corriente, menor porcentaje en peso de oxígeno en el codepósito y a mayor contenido de tungsteno en el electrolito, mayor porcentaje en peso de oxígeno en el codepósito. Al aumentar de forma simultánea el contenido de molibdeno y renio en solución, se obtiene un codepósito con menor porcentaje en peso de oxígeno.
- Con respecto a los espesores medidos mediante SEM, no se observó una relación o tendencia entre éstos y el aumento de la temperatura, agitación, y concentración de molibdeno y renio en el electrolito. Con respecto a la densidad de corriente y concentración de tungsteno en solución, al aumentar estas variables de forma independiente, se obtienen codepósitos con mayores espesores. Al aumentar de forma simultánea el contenido de molibdeno y renio en solución, se obtiene un codepósito con un mayor espesor.
- Se cree que las fracturas de los codepósitos observadas mediante SEM fueron causadas por la evolución de hidrógeno o por la pérdida de moléculas de agua de algún óxido hidratado, producto del secado del codepósito, o por una disminución de estas moléculas de agua durante el proceso de deposición, reduciendo el número de grietas en el momento del secado.

- Con respecto a la agitación, esta se aumentó de 200 a 300 rpm, observándose que a mayor agitación, mayor es la concentración de molibdeno en el codepósito, aumentando hasta en un 15% en peso de molibdeno (desde 17,79% a 32,15% en peso de molibdeno). De lo anterior se puede concluir que la tasa de deposición de molibdeno está controlada por la transferencia de masa. Por su parte, el porcentaje en peso de renio en el codepósito presenta una variación aproximada de $\pm 4\%$ en peso al aumentar la agitación (desde 25,79% a 21,01% y desde 17,08% a 20,11% en peso de renio), mientras que el porcentaje de tungsteno en el codepósito disminuyó en un 27% en peso (desde 52,15% a 25,37% en peso de tungsteno) en el experimento E6 (ver Tabla 10) y aumentó levemente un 4% en peso (desde 20,34 a 24,10% en peso de tungsteno) en el experimento E3 (ver Tabla 10). Por lo tanto, los porcentaje en peso de renio y tungsteno en el codepósito no dependen de la agitación. Con respecto a la morfología de los codepósitos, se puede concluir que el aumento de agitación favorece el crecimiento de núcleos con alto contenido de renio y produce una disminución de las grietas del depósito, debido a que la agitación reduce la adherencia de las burbujas producidas por la evolución de hidrógeno en el electrodo de trabajo.
- Al aumentar la concentración de 1 a 5 g L⁻¹ de molibdeno en solución, aumenta la proporción en peso de molibdeno en el depósito entre un 2% (desde 17,79% a 19,32% en peso de molibdeno) y un 14% (desde 32,10% a 46,26% en peso de molibdeno) en peso de molibdeno y disminuye el porcentaje en peso de renio en el codepósito aproximadamente hasta en un 8% en peso de renio (desde 25,79% a 17,08% en peso de renio). Con respecto al porcentaje en peso de tungsteno en el codepósito, no reveló un comportamiento asociado al mayor contenido de molibdeno en solución.
- La concentración de renio en solución se varió de 1 a 5 g L⁻¹. Esto produjo un aumento del porcentaje en peso de molibdeno en el codepósito entre un 14 (desde 32,15% a 46,37% en peso de molibdeno) y un 22% (desde 17,79% a 39,19% en peso de molibdeno) en peso de molibdeno, un aumento del porcentaje en peso de tungsteno en el codepósito hasta en un 13% (desde 20,34% a 33,12% en peso de tungsteno) en peso de tungsteno y una disminución del porcentaje en peso de renio en el codepósito hasta en un 14% (desde 25,79% a 11,23% en peso de renio) en peso.
- Si se aumenta la concentración de tungsteno en solución de 1 a 5 g L⁻¹, aumenta sólo el porcentaje en peso de renio en el codepósito de 25,79% a un 33,91%, disminuye el porcentaje en peso de molibdeno en el codepósito de 17,79% a un 5,73% y disminuye el porcentaje de tungsteno en el codepósito de 20,34% a un 6,38%. Además, el aumento de la concentración de tungsteno en el electrolito produce un codepósito con un menor espesor y menos continuo.
- Al aumentar la concentración de molibdeno y renio simultáneamente en el electrolito de 1 a 5 g L⁻¹, aumenta el porcentaje en peso de molibdeno en el codepósito en un 42% aproximadamente (desde 17,79% a un 59,57% en peso de molibdeno), y disminuye el porcentaje en peso de renio en el codepósito en un 15% aproximadamente (desde 25,79% a 10,31% en peso de renio). El porcentaje en peso de tungsteno en el codepósito no presentó grandes variaciones (0,3% en peso).

- Con respecto a la densidad de corriente, esta se aumentó de 200 a 400 A m⁻². Esto produjo un aumento del 16, 8 y 12% en peso de molibdeno (desde 17,79% a 33,78% en peso de molibdeno), renio (desde 25,79% a 33,87% en peso de renio) y tungsteno (desde 20,34 a 22,44% en peso de tungsteno) en el codepósito, respectivamente. Además, el espesor medido mediante SEM aumenta aproximadamente al doble (desde 0,21 a 0,46 μm) con el aumento de la densidad de corriente.

A partir de la comparación cualitativa de las tonalidades obtenidas en cada codepósito, se concluyó que éstas posiblemente se deban a la presencia de óxidos de molibdeno, renio y tungsteno con distintos estados de oxidación. Además, se pudo observar que al aumentar la agitación, el tono del depósito cambia de azul y violeta a marrón, negro o gris. El cambio de tonalidad del codepósito pudo deberse a que el aumento de agitación produce una disminución del burbujeo generado por la evolución de hidrógeno sobre la superficie del electrodo de trabajo, modificando de esa forma la energía superficial del codepósito, generando diferentes estados de oxidación de los metales.

Los codepósitos obtenidos no se pudieron pesar en una balanza analítica debido a que éstos no eran perceptibles por el instrumento. Es por ello que fue necesario calcular la masa de cada codepósito por un método indirecto, para poder determinar la eficiencia de corriente y el consumo específico de energía (CEE) de cada experimento. Además, para poder calcular la eficiencia de corriente, fue necesario estudiar a través de voltametrías cíclicas las posibles semirreacciones responsables de la electrocodeposición de Mo-Re-W, y de esta forma, identificar el número de electrones transferidos en cada semirreacción. Como el proceso de electrocodeposición de Mo-Re-W aún no se ha caracterizado, desconociendo el comportamiento químico que puedan tener las especies en solución, sólo se determinaron las semirreacciones que tienen una alta probabilidad de ocurrir. Esta aproximación se consiguió al comparar los voltamogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido (25, 50, 100 y 150 mV s⁻¹) sobre cinco soluciones diferentes (ver Tabla 9), concluyendo que las semirreacciones que tienen una alta probabilidad de ocurrir son las asociadas a las reducciones de los iones MoO₄²⁻, ReO₄⁻ y WO₄²⁻ a los óxidos MoO₂, ReO₂ y WO₂ respectivamente. Esto además es respaldado por lo referenciado en literatura, ya que los autores Gómez *et al.* [42], Vargas *et al.* [53] y Shahizuan *et al.* [72], han conseguido electrodepositar estos óxidos.

Las masas calculadas indirectamente están sobreestimadas debido a que las densidades consideradas en los cálculos fueron las de las especies puras, no considerando densidades asociadas a las especies oxidadas debido a que no se sabe con certeza que especies son las que realmente se depositaron. A su vez, lo anterior repercutió en el cálculo de las eficiencias de corriente (sobreestimadas) y CEE (subestimada) debido a se consideró en los cálculos esta masa obtenida indirectamente.

Las eficiencias de corriente obtenidas están en el rango de 0,01 y 0,4%. Al comparar estos valores con los señalados en literatura, las eficiencias obtenidas en este estudio son menores, existiendo por ejemplo diferencias de hasta cuatro órdenes de magnitud, con lo observado por Schrebler *et al.*, en la deposición de renio. Se cree que el resultado anterior se deba a que las especies en solución electrocatalizan la evolución de hidrógeno, cuya reacción consume gran parte de la corriente entregada.

Con respecto a los CEE obtenidos, estos obtuvieron valores entre 26 y 2.059 kWh kg⁻¹. El amplio rango de valores respecto a este indicador operacional se debe a la sobreestimación de la masa. Los potenciales de celda calculados variaron entre 2,90 y 4,98 V. El menor valor se obtuvo para el experimento con 5 g L⁻¹ de molibdeno, 40 °C y 200 rpm de agitación ya que tanto el aumento de concentración de iones en solución y de temperatura, mejora la conductividad de la solución, reduciendo la resistencia del electrolito. El mayor valor se obtuvo para el experimento E12 (ver Tabla 10), en el cual se utilizó el doble de corriente; corroborando un comportamiento óhmico, ya que a mayor corriente aplicada, mayor es la diferencia de potencial.

En conclusión se ha conseguido con este estudio dar una primera aproximación sobre la influencia de variables como temperatura (a mayor temperatura, mayor porcentaje en peso de molibdeno, y menor porcentaje en peso de renio en el codepósito) agitación (a mayor agitación, mayor contenido de molibdeno en el codepósito), densidad de corriente (a mayor densidad de corriente, mayor contenido de molibdeno, renio y tungsteno en el codepósito y codepósitos con mayor espesor) y concentración de molibdeno (a mayor contenido de molibdeno en solución, mayor porcentaje de molibdeno y menor porcentaje en peso de renio en el codepósito), renio (a mayor contenido de renio en solución, mayor porcentaje en peso de molibdeno y tungsteno en el codepósito y menor porcentaje en peso de renio en el codepósito) y tungsteno (a mayor contenido de tungsteno en solución, mayor porcentaje en peso de renio y menor porcentaje en peso de molibdeno y tungsteno en el codepósito) en el electrolito en la electrocodeposición de Mo-Re-W, caracterizar tanto la composición y la morfología de los codepósitos obtenidos y determinar valores aproximados de masas depositadas, tensión de celda, CEE y eficiencias de corriente asociadas a la electrocodeposición de Mo-Re-W.

7. Recomendaciones

- Se recomienda realizar pruebas de difracción de rayos X para analizar la existencia de óxidos superficiales y calcular de esa forma una densidad del depósito más cercana a la real, para que de esa forma se disminuya la sobreestimación de la masa experimental calculada indirectamente.
- Se aconseja realizar un mayor número de experimentos con mayor contenido de tungsteno en solución, para estudiar en profundidad el efecto que tiene éste sobre la codeposición de Mo-Re-W.
- Para aumentar la masa codepositada se recomienda usar algún acomplejante como por ejemplo citrato ^[3].
- También es conveniente estudiar con mayor profundidad el mecanismo de codeposición de las especies involucradas en la electrocodeposición de Mo-Re-W. De esta forma se podría conocer con mayor certeza las semirreacciones asociadas a este proceso y poder así calcular una masa con menor sobreestimación.

Bibliografía

- [1] Enciclopedia Ullmann de la Industria Química. 2007. Molybdenum and Molybdenum Compounds (p. 15989). Rhenium and Rhenium Compounds (p. 22156). Tungsten, Tungsten Alloys, and Tungsten Compounds (p. 26442). 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [2] Cifuentes, L. FONDECYT Project: Kinetics and Design of metallurgical processes for the production of alloys and oxides of Molybdenum, Rhenium and Tungsten and for the separation Mo-Re-W species in solution.
- [3] Vayenas¹ C., White² R., Gamboa-Aldeco³ M. Modern Aspects of Electrochemistry N° 42. University of Patras, Greece¹, University of South Carolina Columbia South Carolina, USA², [Managing Editor Superior, Colorado, USA³.2008].
- [4] Moly el Hermano chico del Cobre. Processos Productivos. Codelco Educa. Codelco. [En Línea] <https://www.codelcoeduca.cl/biblioteca/pdf/cu_otros_minerales/ficha_molibdeno.pdf> [Última consulta: 10 de Noviembre de 2013].
- [5] García, G. Electro Deposición de Renio a Partir de Soluciones de Re-Mo-Cu-H₂SO₄, Re-Mo-Cu-NH₄OH y Re-Mo-Cu-H₂SO₄- NH₄OH. Memoria para optar a título como Ingeniero Civil en Minas. Depto. Ingeniería de Minas, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. U. de Chile. Santiago de Chile. 2011.
- [6] Waseda Y., Isshiki M. “Purification Process and Characterization of Ultra High Purity Metals” [En Línea] < <https://books.google.cl/books?id=yGlsO6Kf5BcC&pg=PA126&lpg=PA126&dq=reduction+perrhenate+in+two+stage+with+H&source=bl&ots=P3giadNEkB&sig=uBqg96n7HJg7935-OSjOHblUgw&hl=es-419&sa=X&ei=uf7HVMtYx4w2KOCyAg&ved=0CDEQ6AEwAw#v=onepage&q=reduction%20perrhenate%20in%20two%20stage%20with%20H&f=false>> [Última consulta: 27 de Enero del 2015].
- [7] Neikov O., Murashova I, Yefimov N., Naboychenko S. Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications [En Línea] <https://books.google.cl/books?id=6aP3te2hGuQC&pg=PA480&lpg=PA480&dq=reduction+rhenium+with+two+stages+with+hydrogen&source=bl&ots=wQYIATW3_5&sig=K0P3vrwazggvE952VGKC9VdRSKk&hl=es-419&sa=X&ei=S_HHVPqwHYeyggTBs4KICQ&ved=0CBwQ6AEwAA#v=onepage&q=reduction%20rhenium%20with%20two%20stages%20with%20hydrogen&f=false> [Última consulta: 27 de Enero del 2015].
- [8] International Tungsten Industry Association. Information on tungsten: sources, properties and uses. [En Línea] < <http://www.itia.info/ntungsten-processing.html>> [Última consulta: 29 de Agosto del 2013].

- [9] Molybdenum. Désirée E. Polyak. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2013. [En Línea] <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/molybdenum/mcs-2013-molyb.pdf>> [Última consulta: 10 de Noviembre de 2013].
- [10] Rhenium. Désirée E. Polyak. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2013. [En Línea] <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rhenium/mcs-2013-rheni.pdf>> [Última consulta: 10 de Noviembre de 2013].
- [11] Tungsten. Kim B. Shedd. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2013. [En Línea] <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rhenium/mcs-2013-rheni.pdf>> [Última consulta: 10 de Noviembre de 2013].
- [12] Makshev V., Pórfidos Cupríferos. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile. Departamento de Geología. Año 2004. [En Línea] <<http://www.cec.uchile.cl/~vmakshev/PORFIDOS%20CUPRIFEROS.pdf>> [Última consulta: 20 de enero de 2015]
- [13] Kracht G. Willy. Ingeniería del Procesamiento de Minerales MI5021. Ingeniería de Minas. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile. Semestre Otoño 2013.
- [14] Calleja L., Cuesta A., “Clasificación y Nomenclatura de rocas Ígneas”, Departamento de Geología, Universidad de Oviedo. [En Línea] <<http://www0.unsl.edu.ar/~geo/materias/geoquimica/documentos/teorias/tema5-clasf-roc.pdf>> [Última consulta: 22 de Enero de 2015].
- [15] Mussatti D., “Torres de limpieza húmedas para materia Particulada”, Capítulo 2. 15 de Julio del 2002. [En Línea] <<http://www.epa.gov/ttn/catc1/dir2/cs6ch2-s.pdf>> [Última consulta: 22 de Enero de 2015].
- [16] International Tungsten Industry Association. Information on tungsten: sources, properties and uses. [En Línea] <<http://www.itia.info/ntungsten-processing.html>> [Última consulta: 29 de Agosto del 2013].
- [17] Pavez O., Apuntes Concentración de Minerales II, Universidad de Atacama, Facultad de Ingeniería, Departamento de Metalurgia. [En Línea] <<http://www.metalurgia.uda.cl/apuntes/Pavez/APUNTES%20%20DE%20CONCENTRACION%20C3%83%E2%80%9CN%20DE%20MINERALES%20II.pdf>> [Última consulta: 29 de Agosto del 2013].
- [18] Tips Tungsten and cost. Midwest Tungsten Service. [En Línea] <<http://www.tungsten.com/tipscost.pdf>> [Última consulta: 10 de Noviembre de 2013].
- [19] Molybmet S.A. [En Línea] <<http://www.molybmet.cl/es/productos/23-industria-metalica-superaleaciones/41-oxido-de-molibdeno-puro-grado-sandy.html>> [Última consulta: 10 de Noviembre de 2013].

- [20] Generalidades del Tungsteno. Capítulo 1. [En Línea] <<http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/5578/Capitulo1.pdf>> [Última consulta: 10 de Noviembre de 2013].
- [21] Garay V., Mercado Internacional del Molibdeno y la Producción en Chile. 2012. [En Línea] < <http://www.cochilco.cl/descargas/estudios/informes/molibdeno/Molibdeno-2012-VF.pdf>> [Última consulta: 27 de Enero de 2015].
- [22] Geological Survey (US), “Minerals Yearbook”, V. 1, Metals and Minerals, 2008, [En Línea] <<https://books.google.cl/books?id=tL4hau707bwC&pg=SA79-PA2&lp=SA79-PA2&dq=Tungsten+USGS+price+metal&source=bl&ots=Jryia08xfq&sig=3mpIlgUJbtAUhMSKPFEl8e6QEyg&hl=es&sa=X&ei=XynIVJDDH8a4ggSM34HYDA&ved=0CHUQ6AEwBw#v=onepage&q=Tungsten%20USGS%20price%20metal&f=false>> [Última consulta: 27 de Enero de 2015].
- [23] Instituto Geológico minero de España. “Wolframio 2012”. [En Línea] <<http://www.igme.es/PanoramaMinero/actual/WOLFRAMIO12.pdf>> Última consulta: 27 de Enero de 2015].
- [24] Cifuentes, L., Apuntes curso MI77A Electro Metalurgia Avanzada, Depto. Ingeniería de Minas, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. U. de Chile, 2012.
- [25] Aravena C. “Estudio y caracterización de ánodos de litio metálico”. Tesis para optar al grado de Magíster en ciencias de la ingeniería, mención química y Memoria para optar al título de Ingeniera Civil Química. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología. Universidad de Chile. Santiago 2015.
- [26] POURBAIX, M. 1963. Atlas d'équilibres électrochimiques. Francia. Gauthier - Villars.
- [27] Muñoz M. “Características y usos de los diagramas de Pourbaix”. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Universidad Politécnica de Valencia. [En línea] <<http://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/13708/Caracter%C3%ADsticas%20y%20usos.pdf?sequence=3>> [Última consulta: 28 de Enero del 2015].
- [28] “Equilibrio ácido base” Capítulo III. Carrera De Enfermería. Facultad de Medicina. Universidad Nacional del Nordeste. Argentina. [En Línea] <<http://med.unne.edu.ar/enfermeria/catedras/fisio/cap%203%20PH.pdf>> [Última consulta: 28 de Enero de 2015].
- [29] Bard A., Faulkner (2001): “Electrochemical methods: Fundamental and applications”. Nueva York, Estados Unidos. John Wiley and Sons Inc. Capítulo N° 1, 4 y 6.
- [30] Codelco Educa. Electroobtención. Celdas electrolíticas. [En Línea] <https://www.codelcoeduca.cl/procesos_productivos/tecnicos_electroobtencion_celdaselectroliticas.asp> [Última consulta: 30 de Enero de 2015].

- [31] VARGAS, T. "Electrocrystallization of chromium from molten salts," Universidad de Londres, Imperial College of Science and Technology, 1984.
- [32] Colet, M. Desarrollo de un Modelo Matemático para el estudio de la Nucleación electroquímica de cobre con Crecimiento Controlado por Difusión. Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil Químico. Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile. Santiago de Chile. Septiembre del 2009.
- [33] Lins, V¹; Castro, M¹; Araújo, C²; Oliveira, D². Effect of nickel and magnesium on zinc electrowinning using sulfate solutions. Braz. J. Chem. Eng. vol. 28 N°3 ¹Chemical Engineer, D. Sc., Corrosion and Surface Engineering Laboratory, Federal University of Minas Gerais, Brazil. ²M.Sc. Metallurgical Engineering, Metallurgical Engineer, Catholic University of Minas Gerais, Brazil. Septiembre 2011. [En Línea] <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010466322011000300013&script=sci_arttext> [Última consulta: 23 de Mayo del 2012].
- [34] Grágeda M. "Diseño, desarrollo experimental y modelación matemática de una celda de electro obtención de cobre basada en EDR y caracterización físico-química del electro depósito". Tesis para optar al grado de Doctor en ciencias de la ingeniería mención Ciencia de los Materiales, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago de Chile, Diciembre 2007.
- [35] Eliaz¹, N., Sridhar¹, T., Gileadi², E. Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition. Elsevier. ¹Biomaterials and Corrosion Laboratory, Department of Solid Mechanics, Materials and Systems, Tel-Aviv University, Israel. ²School of Chemistry, Raymond and Beverly Sackler Faculty of Exact Sciences, Tel-Aviv University, Israel. Diciembre 2004.
- [36] Lins, V¹; Castro, M¹; Araújo, C²; Oliveira, D². Effect of nickel and magnesium on zinc electrowinning using sulfate solutions. Braz. J. Chem. Eng. vol. 28 N°3 ¹Chemical Engineer, D. Sc., Corrosion and Surface Engineering Laboratory, Federal University of Minas Gerais, Brazil. ²M.Sc. Metallurgical Engineering, Metallurgical Engineer, Catholic University of Minas Gerais, Brazil. Septiembre 2011. [En Línea] < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010466322011000300013&script=sci_arttext > [Última consulta: 23 de Mayo del 2012].
- [37] McEvoy T., Stevenson K. "Electrochemical quartz crystal microbalance study of the electrodeposition mechanism of molybdenum oxide thin films from peroxo-polymolybdate solution". Department of Chemistry and Biochemistry, Texas Materials Institute, Center for Nano and Molecular Science and Technology, The University of Texas at Austin, USA. Octubre 2002.

- [38] Domenichini^a B., Blondeau-Patissier^a V., Casanove^b M.J., Lian^c G.D., Bourgeois^a S. “Effect of the Mo atom flow on the molybdenum growth on TiO₂ (1 1 0) surface”.
^aLaboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, UMR 5613 CNRS, Université de Bourgogne, Dijon Cedex, Francia. ^bCEMES-CNRS, Toulouse Cedex, Francia. ^cDepartment of Chemical and Materials Engineering, University of Kentucky, Lexington, USA. November 2003.
- [39] Patil R.S.^a, Uplane M.D.^b, Patil P.S.^c. “Structural and optical properties of electrodeposited molybdenum oxide thin films”. ^aThe New College, Kolhapur, India. ^bDepartment of Electronics, Shivaji University, Kolhapur, India. ^cThin Film Physics Laboratory, Department of Physics, Shivaji University, Kolhapur, India. Octubre 2005.
- [40] Koçak S.^a, Ertas F.^b, Dursun Z.^b. “Electrochemical deposition and behavior of mixed-valent molybdenum oxide film at glassy carbon and ITO electrodes”. ^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science & Letters, Celal Bayar University, Manisa, Turquía. ^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Ege University, Izmir, Turquía. Noviembre 2012.
- [41] Gómez E., Pellicer E., Vallés E. “Intermediate molybdenum oxides involved in binary and ternary induced electrodeposition”. *Electrodep*, Departament de Química Física, Universidad de Barcelona, Barcelona, España. Mayo 2005.
- [42] Kazimierzak H.^a, Ozga P.^a, Socha R.P.^b. “Investigation of electrochemical co-deposition of zinc and molybdenum from citrate solutions”. ^aInstitute of Metallurgy and Material Science, Polish Academy of Sciences, Polonia. ^bJ. Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences. Polonia.
- [43] Gómez E., Pellicer E., Vallés E. “Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt - molybdenum electrodeposition”. *Electrodep*, Departament de Química Física, Universidad de Barcelona, Barcelona, España. Mayo 2003.
- [44] Gómez E., Pellicer E., Vallés E. “Electrodeposited cobalt_molybdenum magnetic materials”. *Electrodep*, Departament de Química Física, Universidad de Barcelona, Barcelona, España. Septiembre 2001.
- [45] Gómez E., Pellicer E., Vallés E. “Electrodeposition of soft-magnetic cobalt – molybdenum coatings containing low molybdenum percentages”. *Electrodep*, Departament de Química Física, Universidad de Barcelona, Barcelona, España. Mayo 2004.
- [46] Podlaha E., Landolt D. “A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni-Mo Alloys”. *The electrochemical Society* ©, Volumen 143, Número 3. Laboratoire de Métallurgie Chimique, Département des Matériaux, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Suiza. Mayo 1996.

- [47] Podlaha E., Landolt D. “An Experimental investigation of Ni-Mo Alloys”. The electrochemical Society ©, Volumen 143, Número 3. Laboratoire de Métallurgie Chimique, Département des Matériaux, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Suiza. Mayo 1996.
- [48] Kazimierzak H.^a, Ozga P.^a, Swiatek Z.^a, Bielanska E.^b. “Characterisation of Zn–Mo alloy layers electrodeposited from aqueous citrate solution” ^aInstitute of Metallurgy and Material Science, Polish Academy of Sciences, Polonia. ^bJerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, Polonia. Mayo 2013.
- [49] Gómez E., Pellicer E., Vallés E. “Structural, magnetic and corrosion properties of electrodeposited cobalt–nickel–molybdenum alloys”. Electrodep, Departament de Química Física, Universidad de Barcelona, Barcelona, España. Enero 2005.
- [50] Gómez E., Pellicer E., Vallés E. “Molybdenum alloy electrodeposits for magnetic actuation”. Electrodep, Departament de Química Física, Universidad de Barcelona, Barcelona, España. Octubre 2005.
- [51] Crnkovic F.C., Machado S.A.S., Avaca L.A. “Electrochemical and morphological studies of electrodeposited Ni–Fe–Mo–Zn alloys tailored for water electrolysis”. Depto. de Fisico-Química, Instituto de Química de Sao Carlos, Universidade de Sao Paulo, Sao Carlos, Brazil. June 2003.
- [52] Dolati A.G., Ghorbani M., Afshar A., “The electrodeposition of quaternary Fe–Cr–Ni–Mo alloys from the chloride-complexing agents electrolyte, Part I. Processing”. Materials Science and Engineering Department, Sharif University of Technology, P.O. Box Tehran, Iran. Agosto 2002.
- [53] Vargas A. “Producción electrometalúrgica de óxidos de renio”. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería, mención Ciencia de los Materiales. Facultad de Ciencias físicas y Matemáticas. Universidad de Chile. Santiago de Chile 2013.
- [54] Schrebler R.^a, Cury P.^a, Suárez C.^a, Muñoz E.^a, Vera F.^a, Córdova R.^a, Gómez H.^a, Ramos-Barrado J.R.^b, Leinen D.^b, Dalchiele E.A.^c “Study of the electrodeposition of rhenium thin films by electrochemical quartz microbalance and X-ray photoelectron spectroscopy”. ^aInstituto de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, Chile. ^bLaboratorio de Materiales y Superficie, Unidad asociada al CSIC, Departamento de Física Aplicada y Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Málaga, España. ^cInstituto de Física, Facultad de Ingeniería, Montevideo, Uruguay. Mayo 2005.
- [55] Churchward P., Rosenbaum J. “Recovery of rhenium by solvent extraction and electrodeposition”. U.S. Department of the Interior Bureau of Mine. National meeting of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Texas 1963.

- [56] Schrebler R.^a, Cury P.^a, Orellana M.^a, Córdova R.^a, Gómez H.^a, Dalchiele E.A.^b. "Electrochemical and nanoelectrogravimetric studies of the nucleation and growth mechanisms of rhenium on polycrystalline gold electrode". ^aInstituto de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, Chile. ^bInstituto de Física, Facultad de Ingeniería, Montevideo, Uruguay. Julio 2001.
- [57] Zerbino J.^a, Castro A.M.^a, Zinola C.^b, Méndez E.^b, Martins M.^a. "A Comparative Study of Electrochemical and Optical Properties of Rhenium Deposited on Gold and Platinum". J. Braz. Chem. Soc., Vol. 13, No. 4, ^aINIFTA, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina. ^bLaboratorio de Electroquímica Fundamental, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay. Julio 2002.
- [58] Petrovich V., Haurylau M., Volchek S., "Rhenium deposition on a silicon at the room temperature for application in microsystems". Belarussian State University of informatics and Radioelectronics. Bileorrusia. 2002.
- [59] Szabo S., Bakos I. "Electroreduction of rhenium from sulfuric acid solutions of perrhenic acid". Institute of Chemistry, Chemical Research Center, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungria. Junio 2000.
- [60] Naor A.^a, Eliaz N.^a, Gileadi E.^b. "Electrodeposition of rhenium–nickel alloys from aqueous solutions". ^aBiomaterials & Corrosion Laboratory, School of Mechanical Engineering & The Materials Science and Engineering Program, Tel-Aviv University, Israel. ^bSchool of Chemistry, Raymond and Beverly Sackler Faculty of Exact Sciences, Tel-Aviv University, Israel. Marzo 2009.
- [61] Schrebler R.^a, Cury P.^a, Merino M.^a, Córdova R.^a, Romo M.^a, Gómez H.^a, Dalchiele E.A.^b. "Electrodeposition of Cu₂Re alloy thin films". ^aInstituto de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, Chile. ^bInstituto de Física, Facultad de Ingeniería, Montevideo, Uruguay. Febrero 2001.
- [62] Electroquímica experimental, Facultad de Ingeniería UROU. [En Línea] <<http://www.fing.edu.uy/iq/cursos/ipeq/teorico/2007/6-9.pdf>> [Última con-sulta: 27 de Octubre de 2014].
- [63] Metallographic preparation of titanium. Struers. Application Notes. [En Línea] <http://www.struers.com/resources/elements/12/104830/Application_Note_Titanium_English.pdf> [Última consulta: 10 de Noviembre de 2013].
- [64] Renau-Piqueras J., Faura M., "Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido". Sección de Microscopía Electrónica. Centro de Investigación, Hospital La Fe. [En Línea] <http://ruc.udc.es/bitstream/2183/9313/1/CC-011_art_5.pdf> [Última consulta: 15 de Enero de 2015].
- [65] Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. Laboratorio de Microscopía FE-SEM. [En Línea] <<http://www.icmm.csic.es/divulgacion/posters/TEC-Microscopia%20Electronica%20de%20Barrido.pdf>> [Última consulta: 15 de Enero de 2015].

- [66] Serra J., Universidad de Vigo. España. Microscopía Electrónica. [En Línea] <<http://www.webs.uvigo.es/jserra/archivos%20de%20docencia/Tecnicas-2004-2005/Tecnicas%20de%20 analisis-parte%202.pdf>> [Última consulta: 15 de Enero de 2015].
- [67] Vargas A.^a, Mosquera E.^b, Cifuentes L.^a. “Analysis of the electrodeposition process of rhenium and rhenium oxides in alkaline aqueous electrolyte”. ^aLaboratorio de Electrometalurgia. Departamento de Ingeniería de Minas. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. ^bLaboratorio de Materiales a nanoescala, Departamento de Ciencias de los Materiales, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. Santiago de Chile, Julio de 2013.
- [68] Burke, L.D. y Nugent, P.F. 1997. The electrochemistry of gold: I the redox behaviour of the metal in aqueous media. *Gold Bulletin* 30(2):43–53.
- [69] Möller, H. y Pistorius, P.. 2004. The electrochemistry of gold–platinum alloys. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 570(2):243–255.
- [70] Wangping Wu, Noam Eliaz, Eliezer Gileadi. “The Effects of pH and Temperature on Electrodeposition of Re-Ir-Ni Coatings from Aqueous Solutions”. ECS Digital Library. [En Línea] <<http://jes.ecsdl.org/content/162/1/D20.full>> [Última consulta: 17 de Marzo de 2015].
- [71] Hamid A. “Electrodeposition of cobalt–tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants”. Elsevier. Central Metallurgical R&D Institute, Cairo, Egipto. Octubre 2002. [En Línea] <<http://atmsp.whut.edu.cn/resource/pdf/6426.pdf>> [Última consulta: 17 de Marzo de 2015].
- [72] Shahizuan W, Mohd Y. “Influence of pH Solution on the Electrodeposition of Tungsten Oxide (WO₃) Films onto Indium Tin Oxide (ITO)-glass Substrate”. *Journal of Science and Technology*. Faculty of Applied Sciences, Universiti Teknologi MARA, Malasia. [En Línea] <<http://penerbit.uthm.edu.my/ojs/index.php/JST/article/viewFile/467/317>> [Última consulta: 17 de Marzo de 2015].
- [73] The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nikel. Younes-Metzler O., Zhu L., Gileadi E. Pergamon. Escuela de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Tel-Aviv, Israel. 2003. [En Línea] <http://www.researchgate.net/publication/244152260_The_anomalous_codeposition_of_tungsten_in_the_presence_of_nickel> [Última consulta: 06 de Abril de 2015].
- [74] Ortíz R. Martínez Y. Hernández R. “Técnicas electroanalíticas parte II, Voltamperometría”. Universidad de Fayoum. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. [En Línea] <http://webdelprofesor.ula.ve/ciencias/rmhr/Index_archivos/GuiAIV2.pdf> [Última consulta: 13 de Abril de 2015].

- [75] Hassnaa Hussein A. “Electrochemical behavior of some metals of technological importance in aqueous solutions”. Universidad de los Andes. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Laboratorio de análisis instrumental. [En Línea] <<http://www.fayoum.edu.eg/thesesdatabase/abstracts/ELECTROCHEMICAL.pdf>> [Última consulta: 13 de Abril de 2015].
- [76] Stadlober M., Kalcher K., Raber G. “A new method for the voltammetric determination of molybdenum (VI) using carbon paste electrodes modified in situ with cetyltrimethylammonium bromide”. Elsevier. Austria 2007. [En Línea] <https://www.google.cl/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=6&cad=rja&uact=8&ved=0CE0QFjAF&url=http%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Fprofile%2FGeorg_Raber%2Fpublication%2F222385241_A_new_method_for_the_voltammetric_determination_of_molybdenum%2528VI%2529_using_carbon_paste_electrodes_modified_in_situ_with_cetyltrimethylammonium_bromide%2Flinks%2F0c96052a84530458b4000000.pdf&ei=4fMtVbmkJeq1sQSm6IGoDQ&usq=AFQjCNGLtvzIJFqkCM7wInjmlSOBVszn6w&sig2=ic_0XCLQqEHCjXYZ-MrFTw> [Última consulta: 14 de Abril de 2015].
- [77] Mansour Arab Chamjangali, Gadamali Bagherian, Hamid Reza Sabbaghian. “Cathodic Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Molybdenum Using Mo (VI)-Cr (VI)-Pyrocatechol Violet Ternary Complex”. Eurasian, Volumen 3, N° 3, Escuela de Química, Universidad tecnológica Shahrood, Iran. 2008. [En Línea] <https://www.google.cl/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CB0QFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Fprofile%2FMansour_Chamjangali%2Fpublication%2F228622218_Cathodic_Adsorptive_Stripping_Voltammetric_Determination_of_Molybdenum_Using_Mo_%2528VI%2529Cr_%2528VI%2529Pyrocatechol_Violet_Ternary_Complex%2Flinks%2F547885350cf205d1687f74dc.pdf&ei=6JsuVbGrH8eIsQSGyICgDg&usq=AFQjCNFFoPsdEWsoiRF_IBHzOLjE_yI9LA&sig2=rZZPz2fuSBWnGHra__n8lQ> [Última consulta: 15 de Abril de 2015].
- [78] Harnisch F., Sievers G., Schröder U. “Tungsten carbide as electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in pH neutral electrolyte solutions”. Elsevier. Alemania. 2009. [En Línea] <https://www.tu-braunschweig.de/Medien-DB/suschemie/2009_app_lcatalb_harnisch_2.pdf> [Última consulta: 15 de Abril de 2015].
- [79] Lazo P. “Estudio de la nucleación y crecimiento de aleaciones obtenidas por electro co deposición de molibdeno y níquel en soluciones de citrato amonio”. Tesis para optar al grado de doctor en ciencias de la ingeniería mención química. Universidad de Chile. 2011. [En Línea] <http://www.tesis.uchile.cl/tesis/uchile/2011/cf-lazo_pa/pdfAmont/cf-lazo_pa.pdf> [Última consulta: 20 de Junio de 2015].

Anexos

Anexo A.1. Preparación de la solución de trabajo

Para preparar las soluciones se consideraron los datos de la Tabla 38, la que contiene los pesos atómicos y moleculares de los elementos y compuestos considerados en este estudio ^[1].

Tabla 38: Pesos atómicos y moleculares de los compuestos y elementos que fueron usados en este estudio.

Compuesto / elemento	Peso atómico/ molecular [g mol ⁻¹]
MoO ₃	143,9370
NH ₄ ReO ₄	268,2446
WO ₃	231,8370
NiSO ₄ · 6H ₂ O	260,8438
H ₂ SO ₄	194,0718
NaOH	39,9969
H ₂ O	186,2100
Mo	95,9400
Re	186,2000
W	183,8500
Ni	18,0148

Se prepararon 2 L de solución básica con NaOH a 1 M, con 1 g L⁻¹ de Mo, 1 g L⁻¹ de Re, 1 g L⁻¹ W y 0,01 g L⁻¹ de Ni.

Por lo tanto, se agregaron:

- 2,881 [g] de NH₄ReO₄
- 2,522 [g] de WO₃
- 0,091 [g] de NiSO₄· 6H₂O
- 3,001 [g] de MoO₃

Para determinar lo anterior se realizó el siguiente cálculo ejemplificado para el compuesto NH₄ReO₄:

$$\frac{186,21 \left[\frac{g}{mol}\right]}{268,2446 \left[\frac{g}{mol}\right]} = \frac{2 [g]}{x} \rightarrow x = 2,881 [g] \text{ de } NH_4ReO_4$$

Anexo A.2. Memoria de Cálculo

A.2.1. Cálculo de promedios del análisis general

Para el análisis general, se analizaron tres zonas del codepósito, cuyos resultados fueron promediadas bajo la fórmula de manejo de errores ^[28].

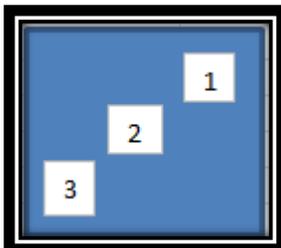


Figura 53: Distribución espacial de las zonas analizadas en la superficie del electrodo con codepósito.

Sea x_i el porcentaje en peso medido en el análisis i de un elemento j , y e_i el error asociado a la misma, escribiendo el análisis por elemento de la siguiente forma: $x_i \pm e_i$. Se tiene entonces para los tres análisis de Mo realizados para el experimento E1 (ver Tabla 10):

- $15,28\% \pm 1,18\%$
- $19,33\% \pm 1,11\%$
- $18,77\% \pm 1,33\%$

Aplicando la fórmula de manejo de errores ^[28], donde x es el promedio de los porcentajes en peso de las tres mediciones y e es el error asociado a las tres mediciones, se tiene:

$$x \pm e = \frac{\sum_{i=1}^{n=3} x_i}{n} \pm \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{n=3} (e_i)^2}}{n} = \frac{15,28 + 19,33 + 18,77}{3} \pm \frac{\sqrt{1,18^2 + 1,11^2 + 1,33^2}}{3}$$

$$x \pm e = 17,79\% \pm 0,70\%$$

A.2.2. Cálculo de la corriente experimental y eficiencia de corriente

La masa depositada se calcula usando la Ec. 72. Considerando un área de 1 cm^2 , un espesor medido para el experimento E1 de $0,21 \text{ }\mu\text{m}$, las densidades expresadas en la Tabla 39 y los resultados del análisis químico del codepósito obtenido en E1 expresado en la Tabla 40.

$$m_{depositada} = \frac{A * \varepsilon}{\sum \frac{x_i}{\rho_i}}$$

$$= \frac{1 \text{ cm}^2 * 0,21 \mu\text{m} * \left(\frac{1 \text{ cm}}{10000 \mu\text{m}}\right)}{\left(\left(\frac{17,79}{10,2}\right) + \left(\frac{25,79}{21,01}\right) + \left(\frac{20,34}{19,2}\right) + \left(\frac{0,54}{8,9}\right) + \left(\frac{8,71}{2,33}\right) + \left(\frac{0,16}{2,7}\right) + \left(\frac{0,49}{7,87}\right) + \left(\frac{5,56}{1,55}\right)\right) \left[\frac{\%}{\text{g/cm}^3}\right]} =$$

$$m_{\text{depositada}} = 0,00018 \text{ g} = 0,18 \text{ mg}$$

Tabla 39: Datos de densidades por elementos utilizadas para los cálculos de las masas depositadas.

	Mo	Re	W	Ni	Ca	Si	Al	Fe
Densidad [g cm⁻³]	10,20	21,01	19,30	8,90	1,55	2,33	2,70	7,87

Tabla 40: Resultados del análisis químico general realizado al experimento E1.

Elemento	Porcentaje en peso [%]
Mo	17,79
Re	25,79
W	20,34
Ni	0,54
O	20,63
Si	8,71
Al	0,16
Fe	0,49
Ca	5,56

Usando la Ec. 73 se tiene por ejemplo el cálculo de la corriente para el Mo, del experimento E1:

$$I_i = \frac{z_i * F * m_{\text{depositada}} * x_i}{t * PM_i} = \frac{2 * 96500 \left[\frac{\text{C}}{\text{mol}}\right] * 0,00018[\text{g}] * 17,79\%}{150000[\text{s}] * 95,94 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]}$$

$$I_{Mo} = 4,31 * 10^{-7}[\text{A}]$$

Análogamente para el renio (Re) y el tungsteno (W):

$$I_{Re} = 4,75 * 10^{-7}[\text{A}]$$

$$I_W = 2,53 * 10^{-7}[\text{A}]$$

Por lo tanto, la corriente experimental total para codepositar las especies de interés queda descrita por la Ec. 49:

$$\sum I_i = I_{Mo} + I_{Re} + I_W = 1,15 * 10^{-6}[\text{A}] = 1,15 [\mu\text{A}]$$

Usando la Ec. 28, y considerando que la corriente total ocupada es de 0,02 [A] y las áreas son iguales entre i_M y $i_{cátodo}$, la eficiencia de corriente se calcula:

$$\eta_{corr} = \frac{i_M}{i_{cátodo}} \cdot 100 = \frac{0,00000115[A]}{0,02[A]} \cdot 100 \approx 0,01\%$$

A.2.3. Cálculo del Consumo Específico de Energía (CEE)

Para determinar el CEE, primero se calculó el consumo de energía W usando los registros de potenciales obtenidos a través del tiempo que duró la codeposición. Éstos se reportan en las Tablas 41 y 42:

Tabla 41: Potenciales de celda registrados en intervalos de 20 minutos durante 5 horas para los experimentos E1 al E6.

	E1	E2	E3	E4	E5	E6
Tiempo [min]	V_{cell} [V]					
0	3,56	3,00	3,74	2,64	2,61	2,79
20	3,65	3,01	3,86	2,89	2,91	3,07
40	3,63	3,04	3,86	2,96	2,98	3,07
60	3,65	3,06	3,87	2,96	2,95	3,09
80	3,64	3,07	3,86	2,96	2,94	3,11
100	3,64	3,06	3,84	3,00	2,92	3,10
120	3,65	3,08	3,84	2,97	2,94	3,09
140	3,66	3,10	3,83	3,00	2,89	3,10
160	3,67	3,10	3,87	3,01	2,87	3,10
180	3,65	3,10	3,87	2,99	2,95	3,10
200	3,66	3,10	3,89	3,02	2,93	3,11
220	3,68	3,11	3,91	2,98	2,95	3,09
240	3,71	3,11	3,90	3,01	2,92	3,09
260	3,70	3,13	3,90	3,06	2,97	3,10
280	3,70	3,09	3,89	3,06	2,92	3,13
300	3,71	3,06	3,88	3,03	2,93	3,11
Promedio	3,66	3,08	3,86	2,97	2,91	3,08

Tabla 42: Potenciales de celda registrados en intervalos de 20 minutos durante 5 horas para los experimentos E7 al E12.

	E7	E8	E9	E10	E11	E12
Tiempo [min]	V_{cell} [V]					
0	3,10	2,92	2,84	3,16	2,63	4,80
20	3,33	3,58	3,27	3,12	3,07	4,90
40	3,36	3,55	3,33	3,12	3,23	4,91
60	3,37	3,50	3,35	3,11	3,27	4,92
80	3,36	3,46	3,36	3,11	3,29	4,95
100	3,33	3,42	3,35	3,10	3,28	4,97
120	3,32	3,42	3,36	3,10	3,28	4,98
140	3,34	3,45	3,36	3,09	3,28	4,99
160	3,35	3,46	3,38	3,10	3,30	5,02
180	3,36	3,45	3,40	3,09	3,31	5,02
200	3,35	3,48	3,38	3,09	3,27	5,01
220	3,34	3,51	3,36	3,09	3,30	5,02
240	3,34	3,51	3,40	3,09	3,31	5,02
260	3,33	3,56	3,38	3,09	3,30	5,02
280	3,32	3,56	3,36	3,08	3,31	5,01
300	3,32	3,57	3,36	3,08	3,31	5,01
Promedio	3,33	3,46	3,33	3,10	3,23	4,97

De acuerdo a la Ec. 24, el consumo de energía para cada experimento es (ejemplo para el experimento E1):

$$W = 3,66 [V] * 0,02 [A] * 18.000[s] = 1.317,60 [J]$$

De manera análoga, se tiene para todos los experimentos. Los resultados se resumen en la Tabla 43.

Tabla 43: Consumo de Energía calculado para cada experimento.

Experimento	W [J]
E1	1.317,60
E2	1.107,45
E3	1.390,73
E4	1.069,65
E5	1.047,73
E6	1.108,13
E7	1.197,45
E8	1.246,50
E9	1.197,90
E10	1.116,45
E11	1.164,15
E12	1.789,88

Si la masa depositada para el experimento E1 es:

$$m_{depositada} = 0,00018 [g] = 1,8 \cdot 10^{-7} [kg]$$

De acuerdo a la Ec. 25 se tiene que el consumo específico de energía será:

$$CEE = \frac{W}{m \cdot 3,6 \cdot 10^6} = \frac{1.317,6[J]}{1,8 \cdot 10^{-7}[kg] \cdot 3,6 \cdot 10^6} = 2.033,3 \left[\frac{kWh}{kg} \right]$$

Los cálculos expresados en esta sección no consideran todas las cifras significativas.

Anexo A.3. Resultados obtenidos mediante SEM y EDS de los experimentos E1 a E12

A.3.1. Pulido de titanio

Los experimentos descritos en la Tabla 10 fueron realizados usando electrodos de titanio. Se dispuso de 5 electrodos para realizar los experimentos, los que se pulieron después de cada codeposición y el análisis SEM y EDS del codepósito. Para asegurarse que el pulido efectivamente eliminaba las codeposiciones, se realizó y corroboró el procedimiento de pulido de titanio encontrado en bibliografía ^[63]. Para ello, se analizaron mediante EDS los electrodos una vez que fueron pulidos, obteniendo los resultados presentados en las Figuras 54 y 55.

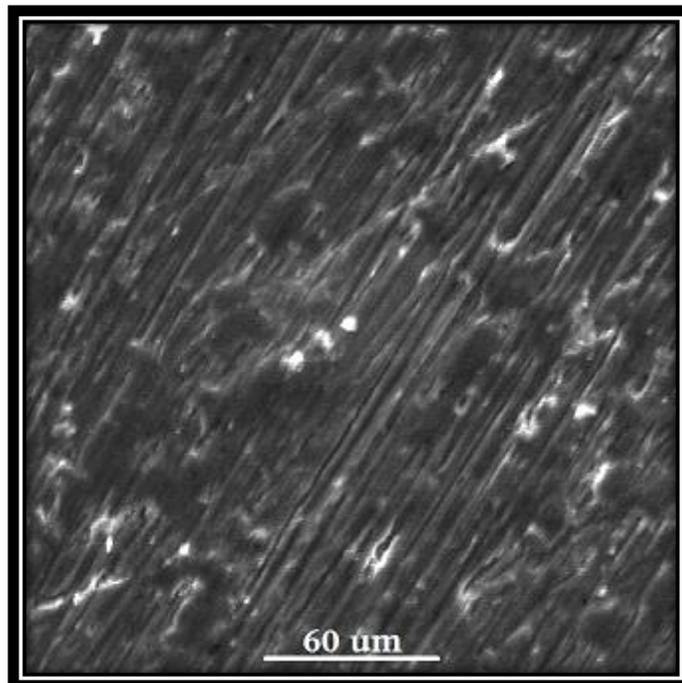


Figura 54: Micrografía SEM del electrodo de titanio con una magnificación de 500X.

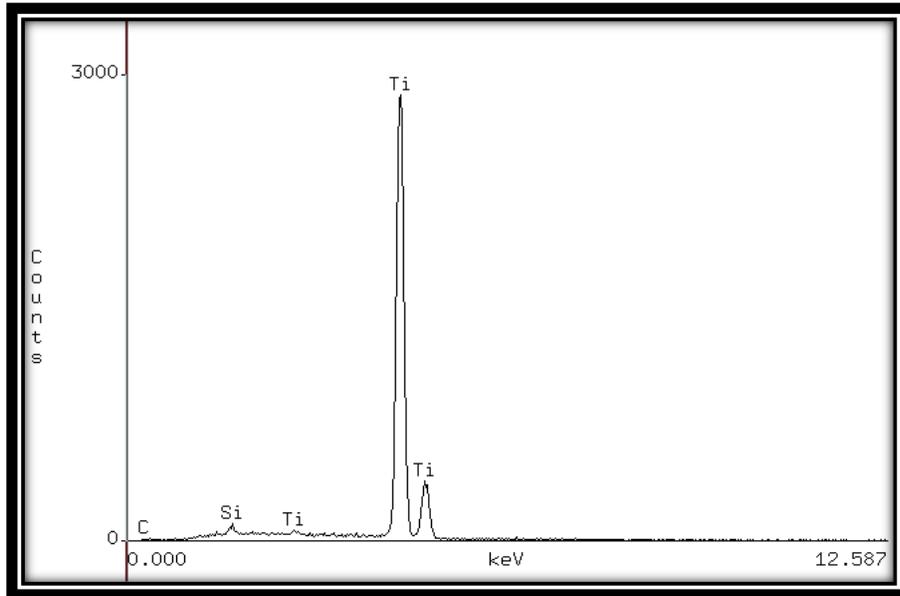


Figura 55: Resultado del análisis químico general obtenido mediante análisis EDS, realizado a 500X, del electrodo de titanio.

La Figura 55 muestra que la superficie del electrodo de titanio no presenta restos de codeposiciones anteriores. Sólo se detectaron trazas de Si, producto residual del papel de SiC ocupado para el pulido.

A.3.2. Resultados del análisis realizado mediante SEM y EDS a los electrocodepósitos de todos los experimentos.

A.3.2.1. Resultados SEM y EDS del experimento E1 (ver Tabla 10)

A.3.2.1.1. Análisis general del experimento E1 (ver Tabla 10)

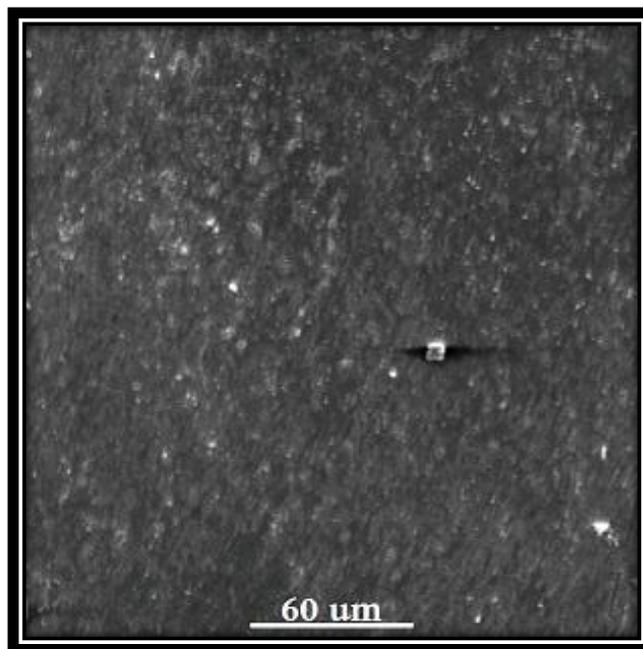


Figura 56: Micrografía SEM con una magnificación de 500X del electrodo de Titanio, después del experimento E1 (ver Tabla 10).

Tabla 44: Resultado del análisis químico general del experimento E1 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	17,79	0,70
Re	25,79	0,90
W	20,34	0,78
Ni	0,54	0,16
O	20,63	0,87
Si	8,71	0,21
Al	0,16	0,05
Fe	0,49	0,12
Ca	5,56	0,28

Tabla 45: Resultado del análisis químico general del experimento E1 (ver Tabla 10), con magnificación de 500X (se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	2,34	0,09
Re	5,01	0,19
W	4,41	0,17
Ti	77,74	0,19
Ni	0,11	0,03
O	7,59	0,32
Si	1,91	0,05
Al	0,03	0,01
Fe	0,11	0,03
Ca	0,75	0,04

A.3.2.1.2. Análisis puntual del experimento E1 (ver Tabla 10)

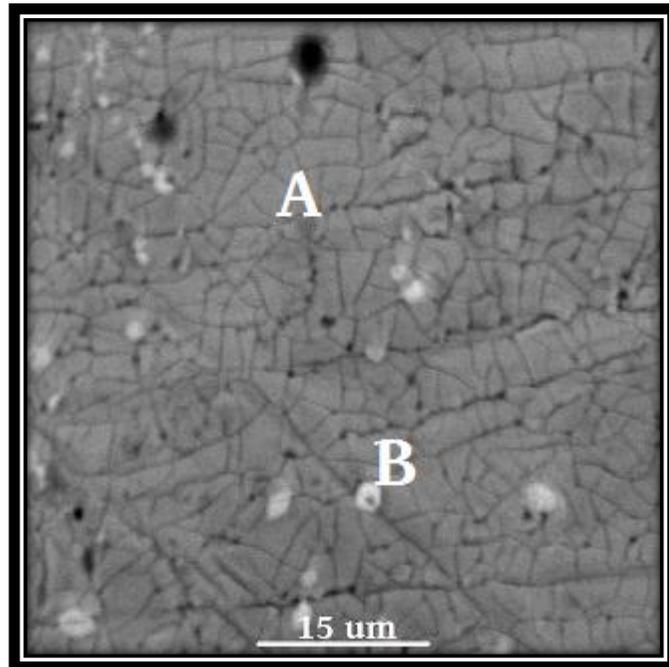


Figura 57: Micrografía SEM con una magnificación de 2.000X del electrodo de Titanio, después de realizar el experimento E1 (ver Tabla 10).

Tabla 46: Resultado del análisis químico puntual (Zona A) del experimento E1 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	30,04	1,57
Re	12,92	0,94
W	26,91	0,78
Ni	0	0
O	22,48	1,44
Ca	7,65	0,37

Tabla 47: Resultado del análisis químico puntual (Zona B) del experimento E1 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	10,35	0,60
Re	47,31	2,23
W	27,29	1,97
Ni	0	0
O	12,46	0,67
Ca	2,58	0,17

A.3.2.1.3. Medición del espesor del codepósito mediante SEM

Tabla 48: Tabla de mediciones de espesor realizadas al depósito obtenido en el experimento E1 (ver Tabla 10).

Número de medición	Espesor [μm]
1	0,21
2	0,17
3	0,21
4	0,23
Promedio	0,21

A.3.2.2. Resultados SEM y EDS del experimento E2 (ver Tabla 10)

A.3.2.2.1. Análisis general del experimento E2 (ver Tabla 10)

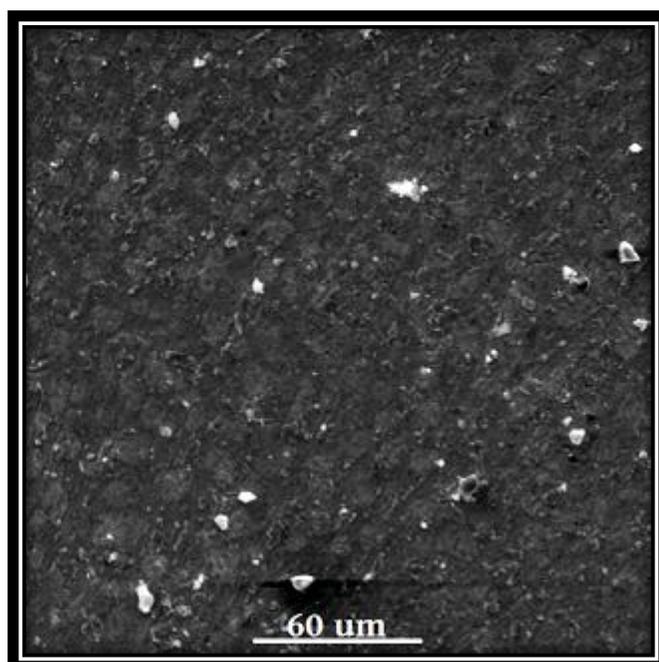


Figura 58: Micrografía SEM con una magnificación de 500X del electrodo de Titanio, después del experimento E2 (ver Tabla 10).

Tabla 49: Resultado del análisis químico general del experimento E2 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	32,10	0,75
Re	16,78	1,19
W	27,55	1,62
Ni	0,36	0,26
O	12,75	0,68
Ca	10,46	0,33

Tabla 50: Resultado del análisis químico general del experimento E2 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	9,86	0,21
Re	6,57	0,45
W	11,53	0,69
Ti	62,17	0,29
Ni	0,16	0,10
O	6,99	0,37
Ca	3,06	0,09

A.3.2.2.2. Análisis puntual del experimento E2 (ver Tabla 10)

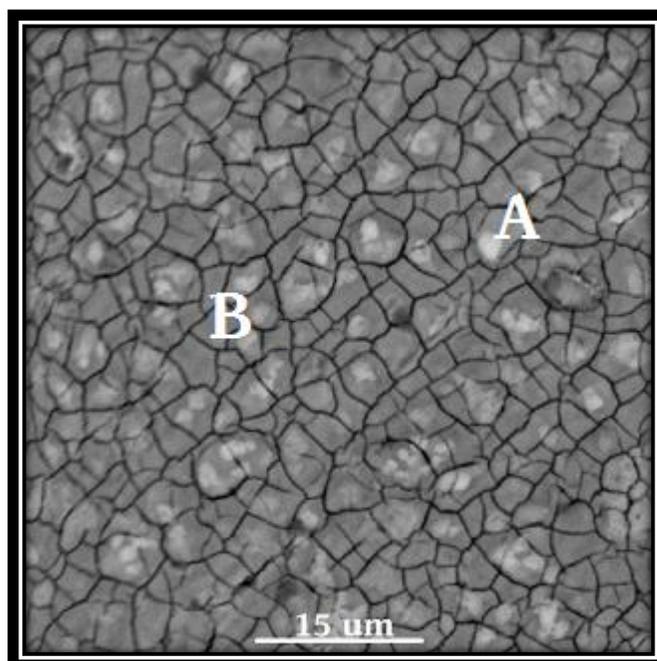


Figura 59: Micrografía SEM con una magnificación de 2.000X del electrodo de Titanio, después de realizar el experimento E2 (ver Tabla 10).

Tabla 51: Resultado del análisis químico puntual (Zona A) del experimento E2 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	24,64	1,10
Re	37,20	0,76
W	27,85	2,29
Ni	0	0
O	3,92	0,73
Ca	6,39	0,25

Tabla 52: Resultado del análisis químico puntual (Zona B) del experimento E2 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	38,18	1,44
Re	10,42	2,3
W	33,75	2,59
Ni	0,16	0,39
O	9,3	0,97
Ca	8,19	0,27

A.3.2.2.3. Medición del espesor del codepósito mediante SEM

Tabla 53: Tabla de mediciones de espesor realizadas al depósito obtenido en el experimento E2 (ver Tabla 10).

Número de medición	Espesor [μm]
1	5,15
2	6,11
3	4,70
Promedio	5,32

A.3.2.3. Resultados SEM y EDS del experimento E3 (ver Tabla 10)

A.3.2.3.1. Análisis general del experimento E3 (ver Tabla 10)

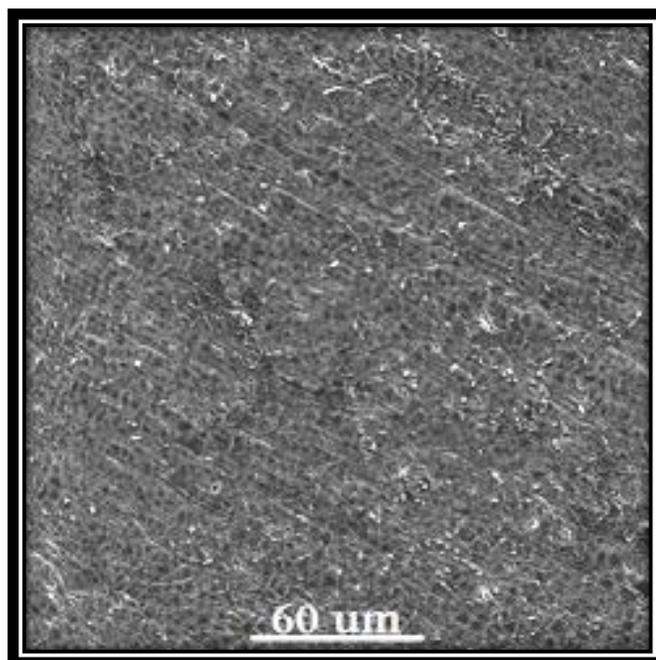


Figura 60: Micrografía SEM con una magnificación de 500X del electrodo de Titanio, después del experimento E3 (ver Tabla 10).

Tabla 54: Resultado del análisis químico general del experimento E3 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	32,15	0,72
Re	21,01	1,12
W	24,10	2,03
Ni	0,10	0,18
O	13,40	0,73
Ca	9,22	0,25

Tabla 55: Resultado del análisis químico general del experimento E3 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	10,97	0,24
Re	9,37	0,48
W	10,71	0,95
Ti	58,00	0,29
Ni	0,04	0,07
O	7,90	0,44
Ca	3,08	0,09

A.3.2.3.2. *Análisis puntual del experimento E3 (ver Tabla 10)*

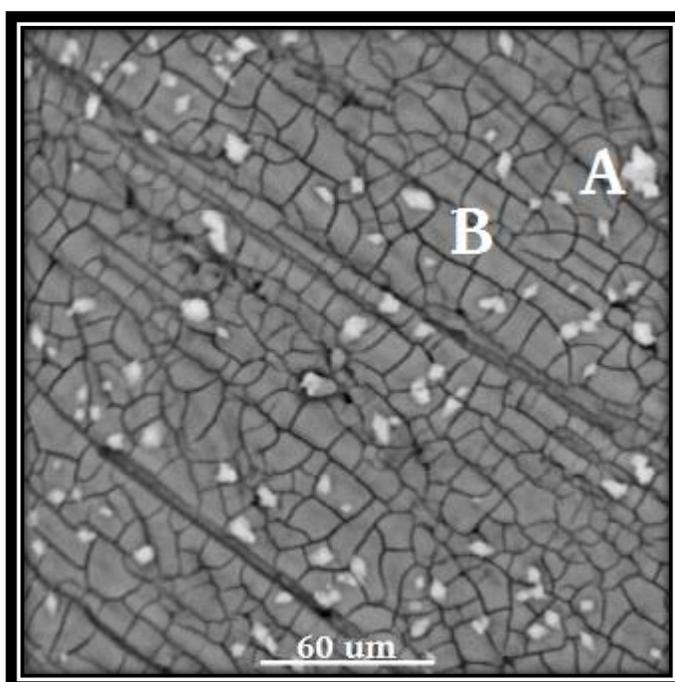


Figura 61: Micrografía SEM con una magnificación de 2.000X del electrodo de Titanio, después de realizar el experimento E3 (ver Tabla 10).

Tabla 56: Resultado del análisis químico puntual (Zona A) del experimento E3 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	23,12	1,7
Re	41,44	1,14
W	24,87	3,21
Ni	0	0
O	2,48	1,16
Ca	8,09	0,41

Tabla 57: Resultado del análisis químico puntual (Zona B) del experimento E3 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	33,98	1,42
Re	14,34	2,24
W	29,48	2,46
Ni	0	0
O	11,93	1,22
Ca	10,28	0,62

A.3.2.3.3. Medición del espesor del codepósito mediante SEM

Tabla 58: Tabla de mediciones de espesor realizadas al depósito obtenido en el experimento E3 (ver Tabla 10).

Número de medición	Espesor [μm]
1	5,26
2	4,61
3	6,75
Promedio	5,54

A.3.2.4. Resultados SEM y EDS del experimento E4 (ver Tabla 10)

A.3.2.4.1. Análisis general del experimento E4 (ver Tabla 10)

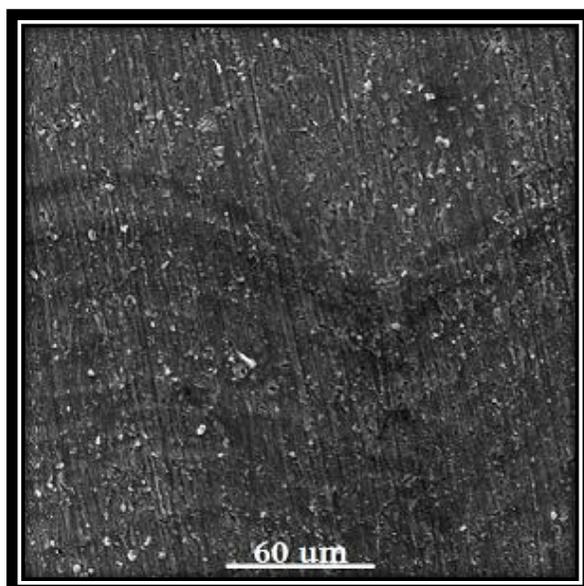


Figura 62: Micrografía SEM con una magnificación de 500X del electrodo de Titanio, después del experimento E4 (ver Tabla 10).

Tabla 59: Resultado del análisis químico general del experimento E4 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	19,32	1,60
Re	17,08	2,80
W	52,15	1,67
Ni	1,21	0,56
O	10,24	1,23

Tabla 60: Resultado del análisis químico general del experimento E4 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	1,02	0,08
Re	1,84	0,30
W	5,83	0,19
Ti	89,15	0,28
Ni	0,13	0,06
O	2,00	0,24

A.3.2.4.2. Análisis puntual del experimento E4 (ver Tabla 10)

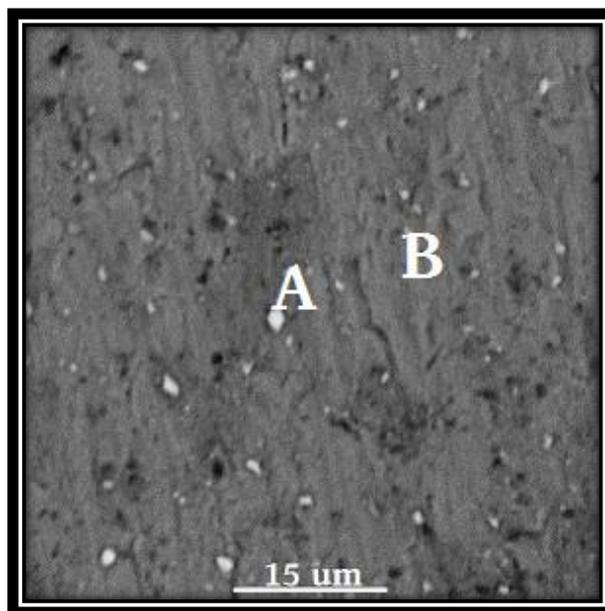


Figura 63: Micrografía SEM con una magnificación de 2.000X del electrodo de Titanio, después de realizar el experimento E4 (ver Tabla 10).

Tabla 61: Resultado del análisis químico puntual (Zona A) del experimento E4 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	2,06	0,44
Re	78,86	3,17
W	15,64	1,49
Ni	0,11	0,22
O	3,33	0,42

Tabla 62: Resultado del análisis químico puntual (Zona B) del experimento E4 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	26,08	4,43
Re	19,29	11,01
W	34,13	2,47
Ni	0,3	2,51
O	20,2	4,77

A.3.2.4.3. *Medición del espesor del codepósito mediante SEM*

Tabla 63: Tabla de mediciones de espesor realizadas al depósito obtenido en el experimento E4 (ver Tabla 10).

Número de medición	Espesor [μm]
1	1,38
2	1,34
3	0,99
4	1,33
5	1,30
6	1,14
7	1,23
8	1,10
9	1,17
Promedio	1,22

A.3.2.5. Resultados SEM y EDS del experimento E5 (ver Tabla 10)

A.3.2.5.1. *Análisis general del experimento E5 (ver Tabla 10)*

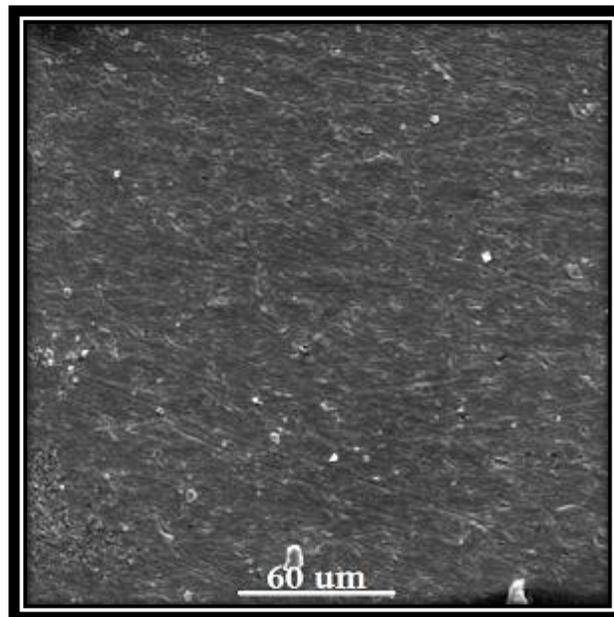


Figura 64: Micrografía SEM con una magnificación de 500X del electrodo de Titanio, después del experimento E5 (ver Tabla 10).

Tabla 64: Resultado del análisis químico general del experimento E5 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	46,26	0,81
Re	15,78	1,21
W	23,87	0,97
Ni	0,35	0,19
O	11,53	0,62

Tabla 65: Resultado del análisis químico general del experimento E5 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	12,91	0,22
Re	6,03	0,47
W	8,98	0,38
Ti	65,00	0,28
Ni	0,14	0,07
O	6,01	0,32

A.3.2.5.2. Análisis puntual del experimento E5 (ver Tabla 10)

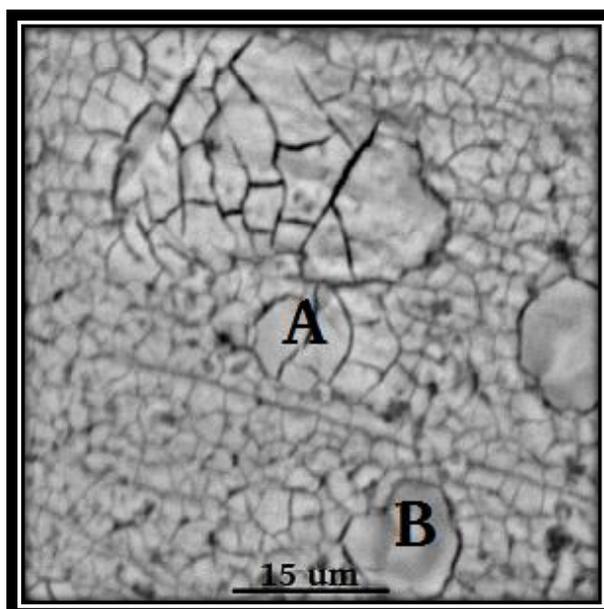


Figura 65: Micrografía SEM con una magnificación de 2.000X del electrodo de Titanio, después de realizar el experimento E5 (ver Tabla 10).

Tabla 66: Resultado del análisis químico puntual (Zona A) del experimento E5 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	69,40	0,60
Re	0	0
W	19,56	1,24
Ni	0,21	0,14
O	10,83	0,88

Tabla 67: Resultado del análisis químico puntual (Zona B) del experimento E5 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	64,41	0,40
Re	1,46	0,60
W	16,40	1,15
Ni	0,30	0,11
O	15,65	0,43
Al	0,18	0,05
Si	1,62	0,10

A.3.2.5.3. Medición del espesor del codepósito mediante SEM

Tabla 68: Tabla de mediciones de espesor realizadas al depósito obtenido en el experimento E5 (ver Tabla 10).

Número de medición	Espesor [μm]
1	1,76
2	1,58
3	1,90
4	1,71
5	1,33
6	0,81
7	0,89
8	1,62
9	1,11
Promedio	1,41

A.3.2.6. Resultados SEM y EDS del experimento E6 (ver Tabla 10)

A.3.2.6.1. Análisis general del experimento E6 (ver Tabla 10)

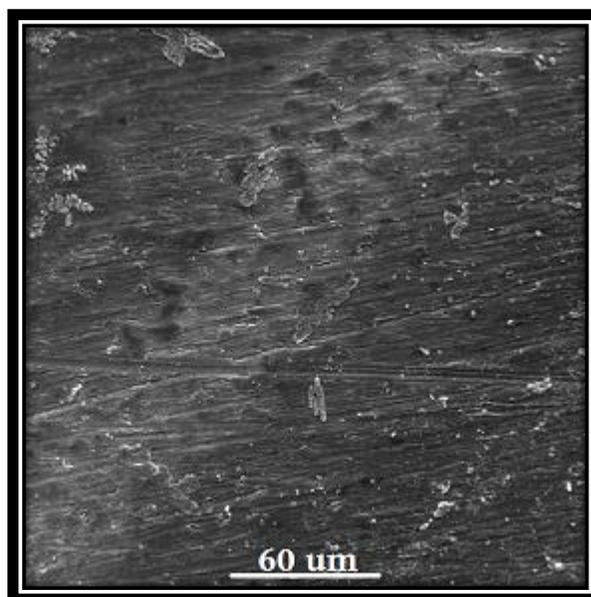


Figura 66: Micrografía SEM con una magnificación de 500X del electrodo de Titanio, después del experimento E6 (ver Tabla 10).

Tabla 69: Resultado del análisis químico general del experimento E6 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	38,76	1,50
Re	20,11	2,58
W	25,37	0,68
Ni	0,89	0,54
O	14,87	1,14

Tabla 70: Resultado del análisis químico general del experimento E6 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	4,26	0,16
Re	3,52	0,44
W	4,45	0,12
Ti	83,55	0,32
Ni	0,14	0,09
O	4,09	0,31

A.3.2.6.2. Análisis puntual del experimento E6 (ver Tabla 10)

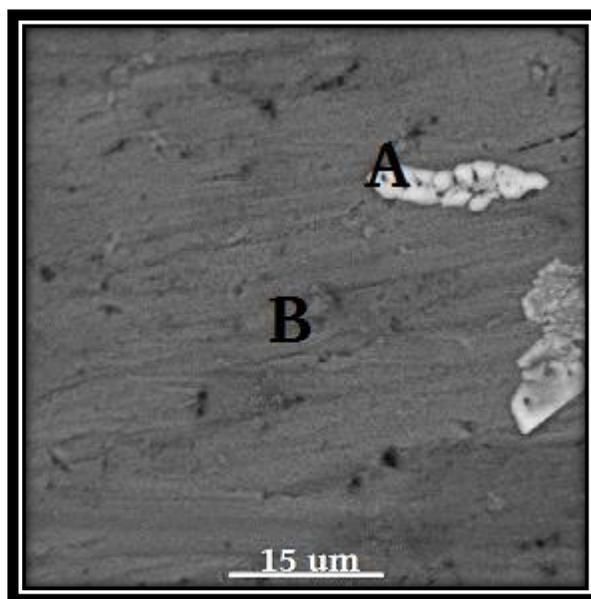


Figura 67: Micrografía SEM con una magnificación de 2.000X del electrodo de Titanio, después de realizar el experimento E6 (ver Tabla 10).

Tabla 71: Resultado del análisis químico puntual (Zona A) del experimento E6 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	6,48	0,7
Re	78,82	2,34
W	6,76	1,94
Ni	0	0
O	7,94	0,44

Tabla 72: Resultado del análisis químico puntual (Zona B) del experimento E6 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	47,70	1,81
Re	10,25	2,42
W	24,15	2,38
Ni	0,33	0,58
O	17,58	1,91

A.3.2.6.3. *Medición del espesor del codepósito mediante SEM*

Tabla 73: Tabla de mediciones de espesor realizadas al depósito obtenido en el experimento E6 (ver Tabla 10).

Número de medición	Espesor [μm]
1	5,91
2	7,18
3	6,15
4	7,54
5	7,87
6	7,63
Promedio	7,05

A.3.2.7. Resultados SEM y EDS del experimento E7 (ver Tabla 10)

A.3.2.7.1. *Análisis general del experimento E7 (ver Tabla 10)*

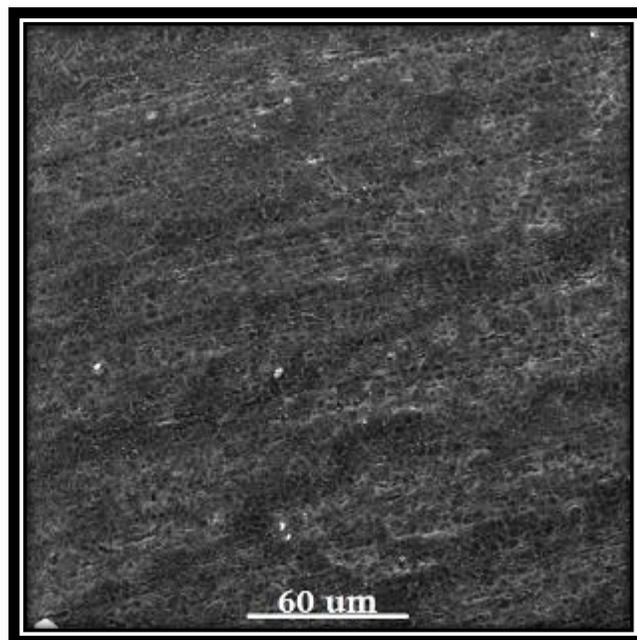


Figura 68: Micrografía SEM con una magnificación de 500X del electrodo de Titanio, después del experimento E7 (ver Tabla 10).

Tabla 74: Resultado del análisis químico general del experimento E7 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	39,19	1,26
Re	11,23	2,15
W	33,12	2,13
Ni	0,25	0,26
O	13,60	0,98
Ca	2,61	0,25

Tabla 75: Resultado del análisis químico general del experimento E7 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	6,26	0,19
Re	2,61	0,49
W	7,93	0,49
Ti	77,98	0,33
Ni	0,07	0,08
O	4,79	0,33
Ca	0,36	0,03

A.3.2.7.2. Análisis puntual del experimento E7 (ver Tabla 10)

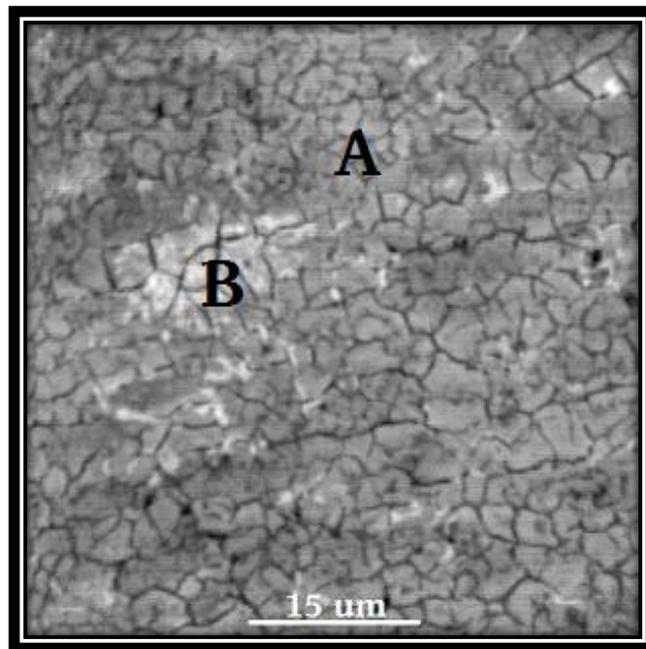


Figura 69: Micrografía SEM con una magnificación de 2.000X del electrodo de Titanio, después de realizar el experimento E7 (ver Tabla 10).

Tabla 76: Resultado del análisis químico puntual (Zona A) del experimento E7 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	38,24	1,21
Re	11,48	1,88
W	33,13	1,98
Ni	0,45	0,40
O	13,28	1,48
Ca	3,43	0,24

Tabla 77: Resultado del análisis químico puntual (Zona B) del experimento E7 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	32,39	0,87
Re	31,51	1,77
W	23,61	2,83
Ni	0	0
O	8,81	0,99
Ca	2,78	0,16
Na	0,91	0,13

A.3.2.7.3. Medición del espesor del codepósito mediante SEM

Tabla 78: Tabla de mediciones de espesor realizadas al depósito obtenido en el experimento E7 (ver Tabla 10).

Número de medición	Espesor [μm]
1	3,47
2	2,09
3	2,81
Promedio	2,79

A.3.2.8. Resultados SEM y EDS del experimento E8 (ver Tabla 10)

A.3.2.8.1. Análisis general del experimento E8 (ver Tabla 10)

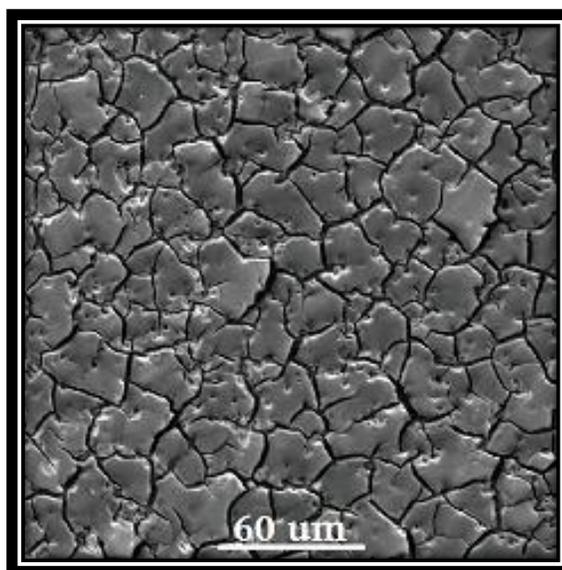


Figura 70: Micrografía SEM con una magnificación de 500X del electrodo de Titanio, después del experimento E8 (ver Tabla 10).

Tabla 79: Resultado del análisis químico general del experimento E8 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	53,47	0,59
Re	9,05	0,91
W	27,98	1,55
Ni	0,27	0,14
O	9,23	0,49

Tabla 80: Resultado del análisis químico general del experimento E8 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	48,77	0,54
Re	8,46	0,85
W	26,20	1,47
Ti	7,40	0,19
Ni	0,25	0,13
O	8,91	0,47

A.3.2.8.2. Análisis puntual del experimento E8 (ver Tabla 10)

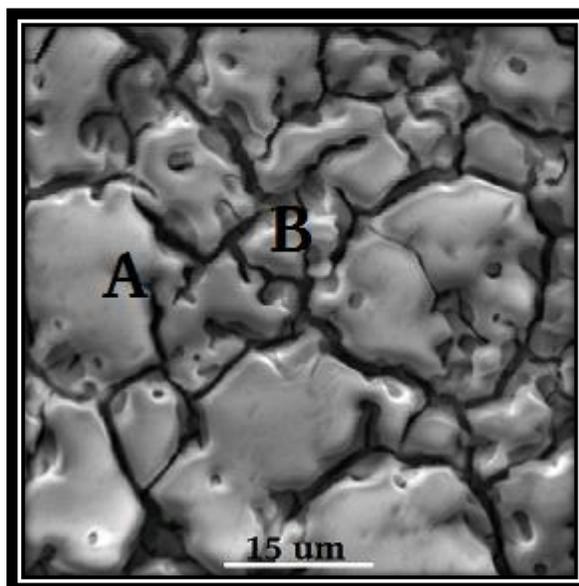


Figura 71: Micrografía SEM con una magnificación de 2.000X del electrodo de Titanio, después de realizar el experimento E8 (ver Tabla 10).

Tabla 81: Resultado del análisis químico puntual (Zona A) del experimento E8 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	61,71	0,80
Re	2,70	1,16
W	26,42	2,22
Ni	0	0
O	9,17	0,59

Tabla 82: Resultado del análisis químico puntual (Zona B) del experimento E8 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	53,78	0,74
Re	7,06	0,98
W	26,10	1,08
Ni	0,11	0,19
O	12,96	0,87

A.3.2.8.3. *Medición del espesor del codepósito mediante SEM*

Tabla 83: Tabla de mediciones de espesor realizadas al depósito obtenido en el experimento E8 (ver Tabla 10).

Número de medición	Espesor [μm]
1	1,52
2	1,70
3	1,73
4	1,61
5	1,69
Promedio	1,65

A.3.2.9. Resultados SEM y EDS del experimento E9 (ver Tabla 10)

A.3.2.9.1. *Análisis general del experimento E9 (ver Tabla 10)*

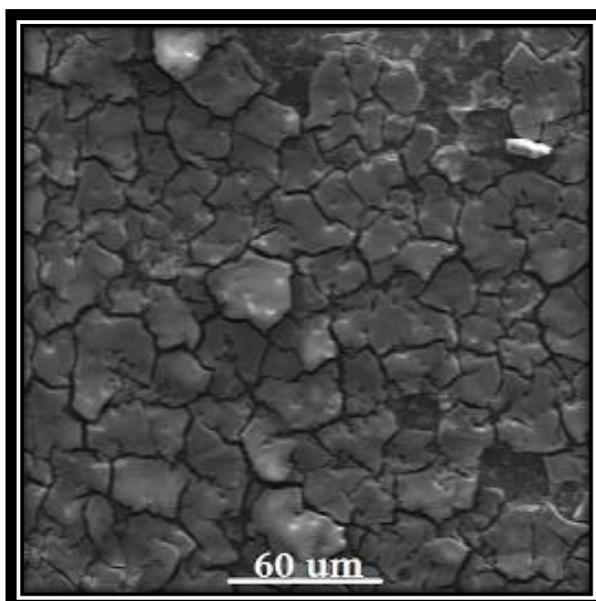


Figura 72: Micrografía SEM con una magnificación de 500X del electrodo de Titanio, después del experimento E9 (ver Tabla 10).

Tabla 84: Resultado del análisis químico general del experimento E9 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	46,37	0,55
Re	7,12	0,64
W	29,35	0,91
Ni	0,46	0,17
O	11,79	0,58
Ca	4,91	0,19

Tabla 85: Resultado del análisis químico general del experimento E9 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	26,81	0,31
Re	3,99	0,32
W	18,35	0,56
Ti	39,56	0,21
Ni	0,27	0,10
O	8,33	0,38

A.3.2.1.2. Análisis puntual del experimento E9 (ver Tabla 10)

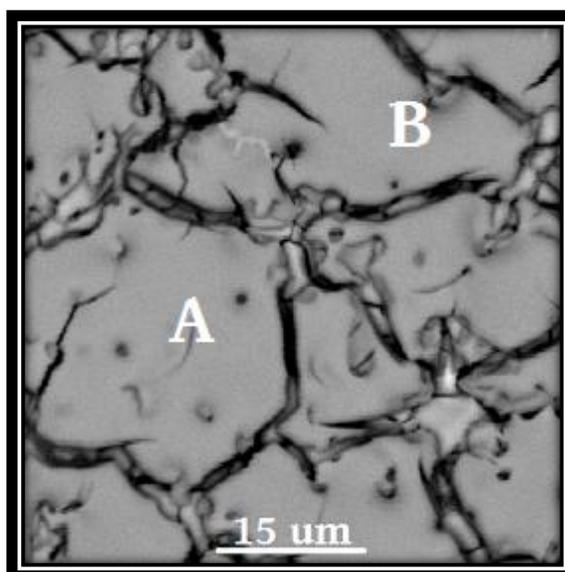


Figura 73: Micrografía SEM con una magnificación de 2.000X del electrodo de Titanio, después de realizar el experimento E9 (ver Tabla 10).

Tabla 86: Resultado del análisis químico puntual (Zona A) del experimento E9 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	54,97	0,79
Re	3,70	0,93
W	25,62	1,14
Ni	0	0
O	9,94	0,87
Ca	5,76	0,25

Tabla 87: Resultado del análisis químico puntual (Zona B) del experimento E9 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	55,85	0,84
Re	3,14	0,45
W	27,14	1,24
Ni	0	0
O	8,75	0,93
Ca	5,12	0,14

A.3.2.9.3. Medición del espesor del codepósito mediante SEM

Tabla 88: Tabla de mediciones de espesor realizadas al depósito obtenido en el experimento E9 (ver Tabla 10).

Número de medición	Espesor [μm]
1	2,37
2	2,54
3	1,74
4	1,77
Promedio	2,11

A.3.2.10. Resultados SEM y EDS del experimento E10 (ver Tabla 10)

A.3.2.10.1. Análisis general del experimento E10 (ver Tabla 10)

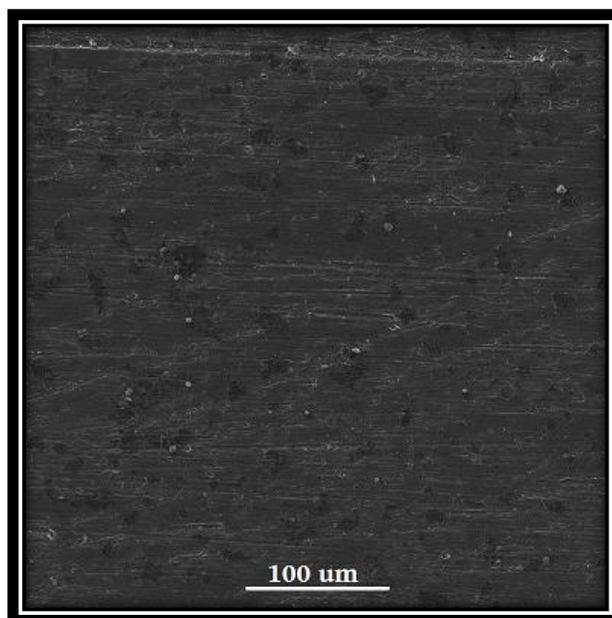


Figura 74: Micrografía SEM con una magnificación de 500X del electrodo de Titanio, después del experimento E10 (ver Tabla 10).

Tabla 89: Resultado del análisis químico general del experimento E10 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	5,73	0,03
Re	33,91	0,08
W	6,38	0,04
Ni	0,02	0,01
O	53,96	0,38

Tabla 90: Resultado del análisis químico general del experimento E10 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	0,00	0,00
Re	2,25	0,07
W	0,64	0,24
Ti	81,65	1,15
Ni	0,08	0,13
O	15,39	1,49

A.3.2.10.2. Análisis puntual del experimento E10 (ver Tabla 10)

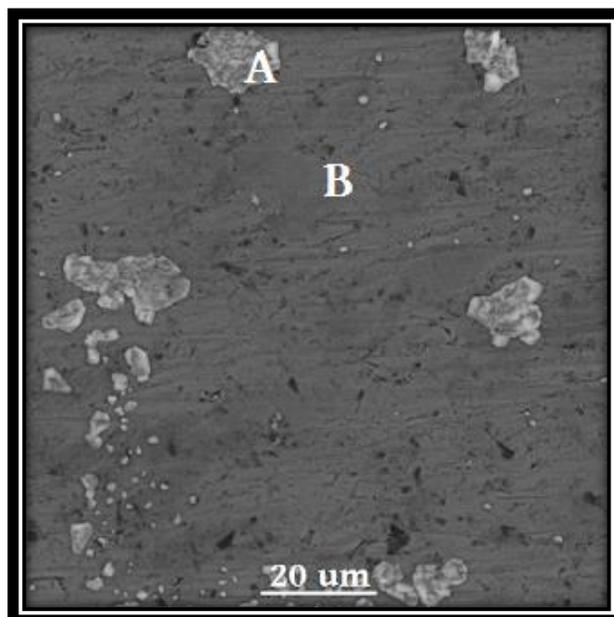


Figura 75: Micrografía SEM con una magnificación de 2.000X del electrodo de Titanio, después de realizar el experimento E10 (ver Tabla 10).

Tabla 91: Resultado del análisis químico puntual (Zona A) del experimento E10 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	1,45	0,06
Re	52,71	0,65
W	16,59	0,27
Ni	0	0
O	29,25	1,75

Tabla 92: Resultado del análisis químico puntual (Zona B) del experimento E10 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	0	0
Re	15,77	0,05
W	0	0
Ni	1,46	0,03
O	82,77	0,19

A.3.2.10.3. Medición del espesor del codepósito mediante SEM

Tabla 93: Tabla de mediciones de espesor realizadas al depósito obtenido en el experimento E10 (ver Tabla 10).

Número de medición	Espesor [μm]
1	0,24
2	0,24
3	0,23
Promedio	0,24

A.3.2.11. Resultados SEM y EDS del experimento E11 (ver Tabla 10)

A.3.2.11.1. Análisis general del experimento E11 (ver Tabla 10)

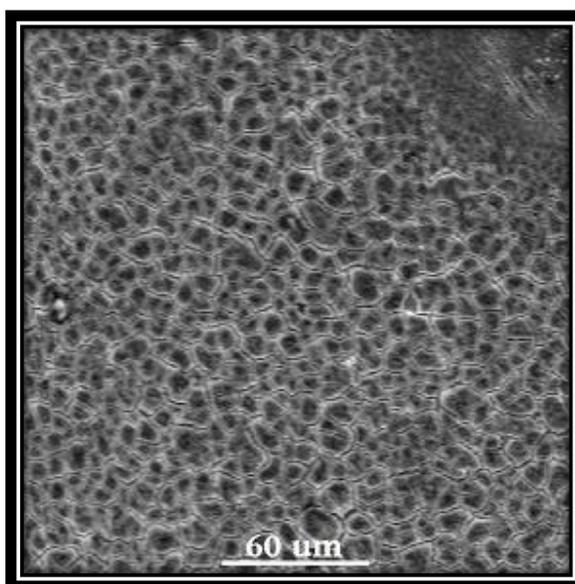


Figura 76: Micrografía SEM con una magnificación de 500X del electrodo de Titanio, después del experimento E11 (ver Tabla 10).

Tabla 94: Resultado del análisis químico general del experimento E11 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	59,57	0,85
Re	10,31	1,14
W	20,04	0,47
Ni	0,00	0,00
O	10,08	0,68

Tabla 95: Resultado del análisis químico general del experimento E11 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	38,17	0,56
Re	7,31	0,84
W	14,35	0,33
Ti	32,10	0,33
Ni	0,00	0,00
O	8,11	0,55

A.3.2.1.2. Análisis puntual del experimento E11 (ver Tabla 10)

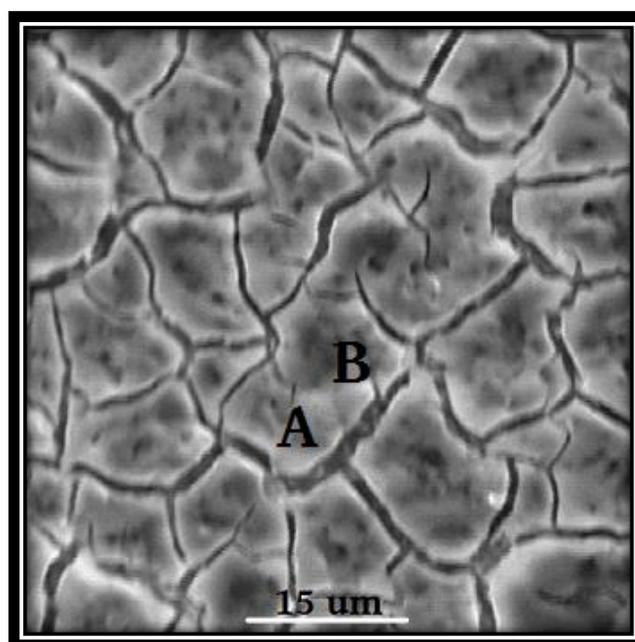


Figura 77: Micrografía SEM con una magnificación de 2.000X del electrodo de Titanio, después de realizar el experimento E11 (ver Tabla 10).

Tabla 96: Resultado del análisis químico puntual (Zona A) del experimento E11 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	57,44	1,35
Re	5,46	1,60
W	30,30	1,32
Ni	0	0
O	6,79	0,89

Tabla 97: Resultado del análisis químico puntual (Zona B) del experimento E11 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	66,55	1,31
Re	5,68	1,61
W	19,46	0,52
Ni	0	0
O	8,32	0,99

A.3.2.11.3. Medición del espesor del codepósito mediante SEM

Tabla 98: Tabla de mediciones de espesor realizadas al depósito obtenido en el experimento E11 (ver Tabla 10).

Número de medición	Espesor [μm]
1	1,33
2	0,93
3	1,19
4	1,29
5	0,90
Promedio	1,13

A.3.2.12. Resultados SEM y EDS del experimento E12

A.3.2.12.1. Análisis general del experimento E12

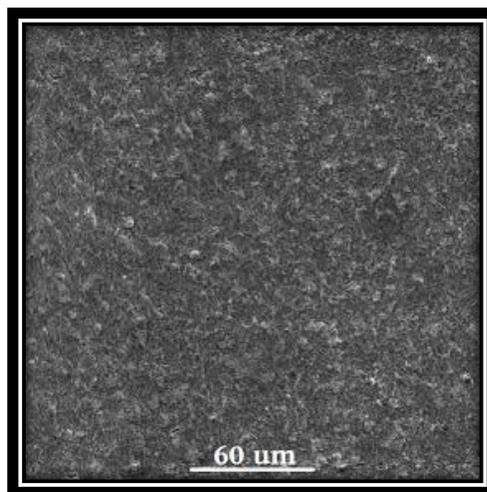


Figura 78: Micrografía SEM con una magnificación de 500X del electrodo de Titanio, después del experimento E12 (ver Tabla 10).

Tabla 99: Resultado del análisis químico general del experimento E12 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	33,78	0,66
Re	33,87	2,11
W	22,44	1,92
Ni	0,23	0,16
O	9,69	0,55

Tabla 100: Resultado del análisis químico general del experimento E12 (ver Tabla 10), con una magnificación de 500X (se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	16,70	0,33
Re	20,96	1,33
W	13,81	1,20
Ti	40,94	0,27
Ni	0,15	0,10
O	7,44	0,42

A.3.2.12.2. Análisis puntual del experimento E12 (ver Tabla 10)

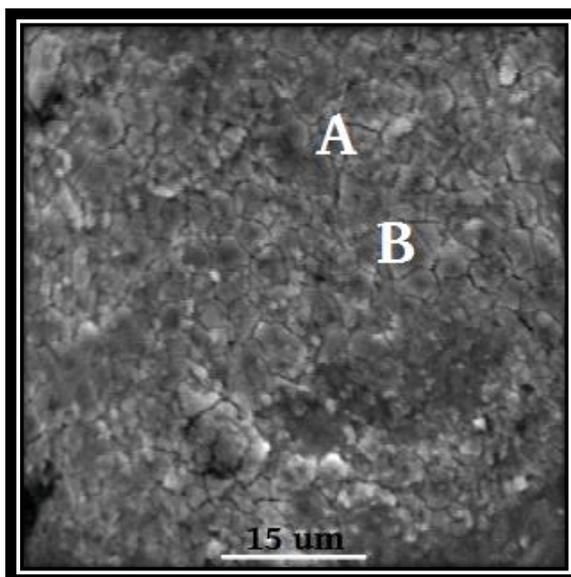


Figura 79: Micrografía SEM con una magnificación de 2.000X del electrodo de Titanio, después de realizar el experimento E12 (ver Tabla 10).

Tabla 101: Resultado del análisis químico puntual (Zona A) del experimento E12 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	35,87	1,99
Re	22,21	3,36
W	31,17	3,25
Ni	0	0
O	10,74	1,40

Tabla 102: Resultado del análisis químico puntual (Zona B) del experimento E12 (ver Tabla 10), con una magnificación de 2.000X (no se considera el Ti).

Elemento	Porcentaje en peso [%]	Error [%]
Mo	8,44	0,5
Re	49,88	2,75
W	6,13	1,16
Ni	0,01	0,2
O	5,21	0,48
Al	0,41	0,07

A.3.2.12.3. Medición del espesor del codepósito mediante SEM

Tabla 103: Tabla de mediciones de espesor realizadas al depósito obtenido en el experimento E12 (ver Tabla 10).

Número de medición	Espesor [μm]
1	0,55
2	0,47
3	0,33
4	0,50
5	0,45
Promedio	0,46

Anexo A.4. Imágenes de los espesores medidos en SEM

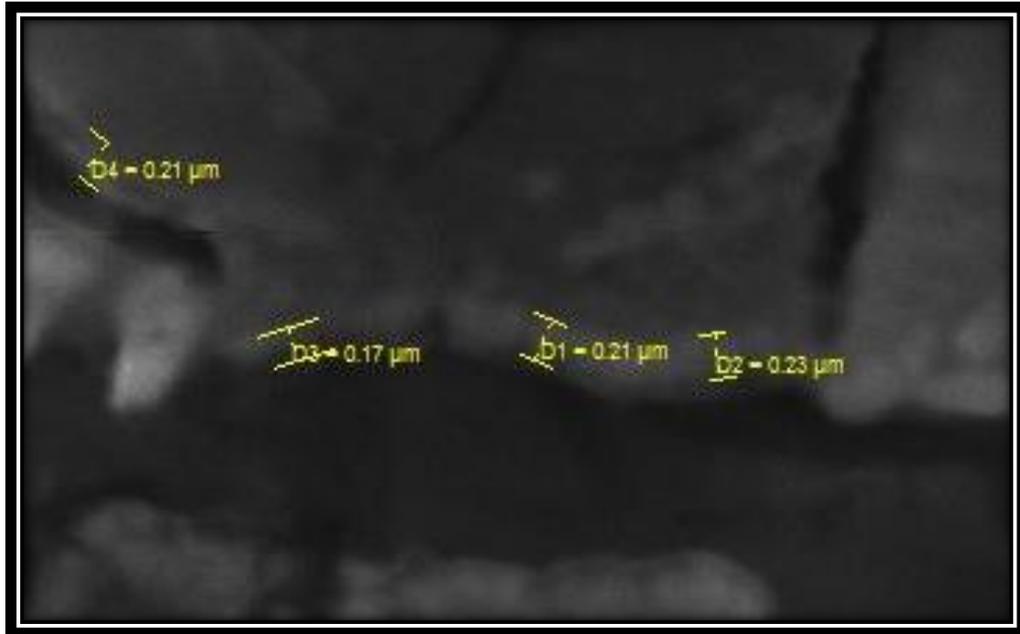


Figura 80 : Micrografía SEM que detalla los espesores medidos del codepósito resultante del experimento E1 (ver Tabla 10).

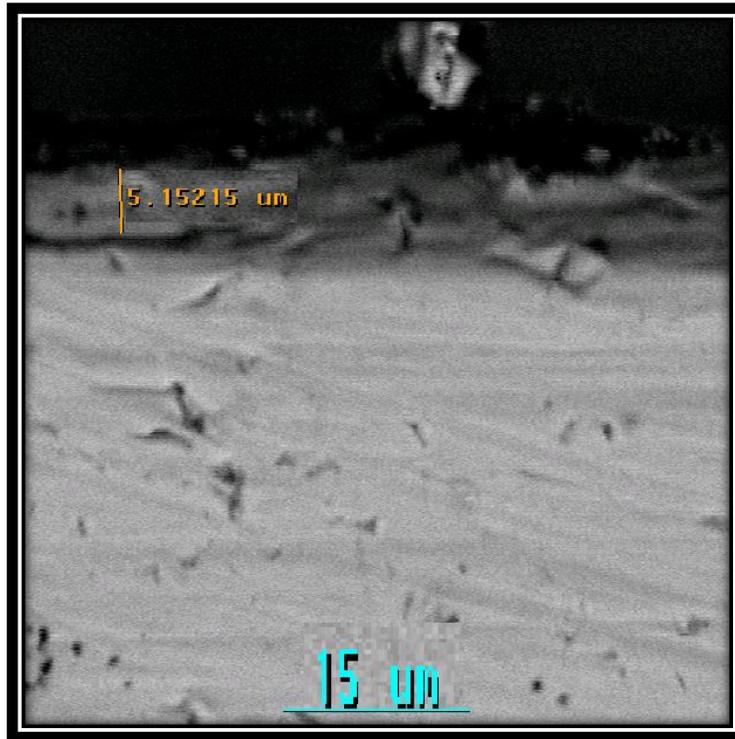


Figura 81 : Micrografía SEM que detalla el espesor medido del codepósito resultante del experimento E2 (ver Tabla 10).



Figura 82 : Micrografía SEM que detalla el espesor medido del codepósito resultante del experimento E2 (ver Tabla 10).

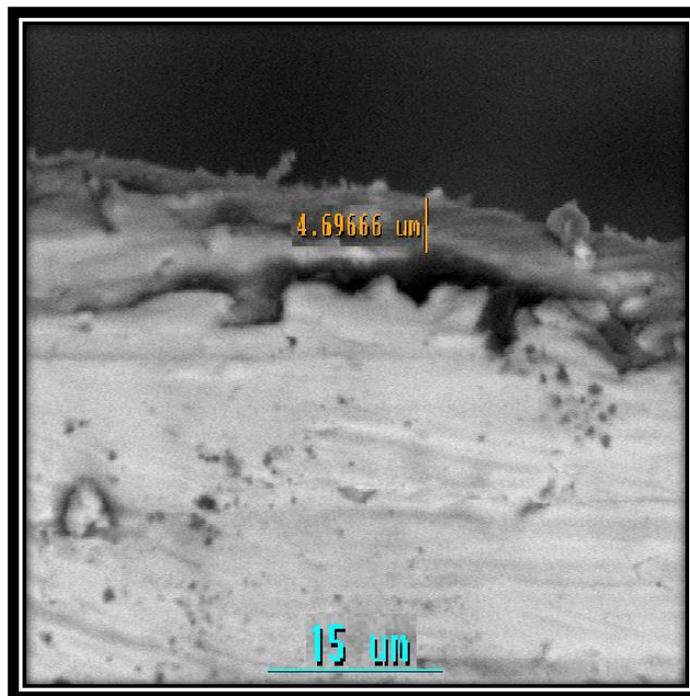


Figura 83 : Micrografía SEM que detalla el espesor medido del codepósito resultante del experimento E2 (ver Tabla 10).

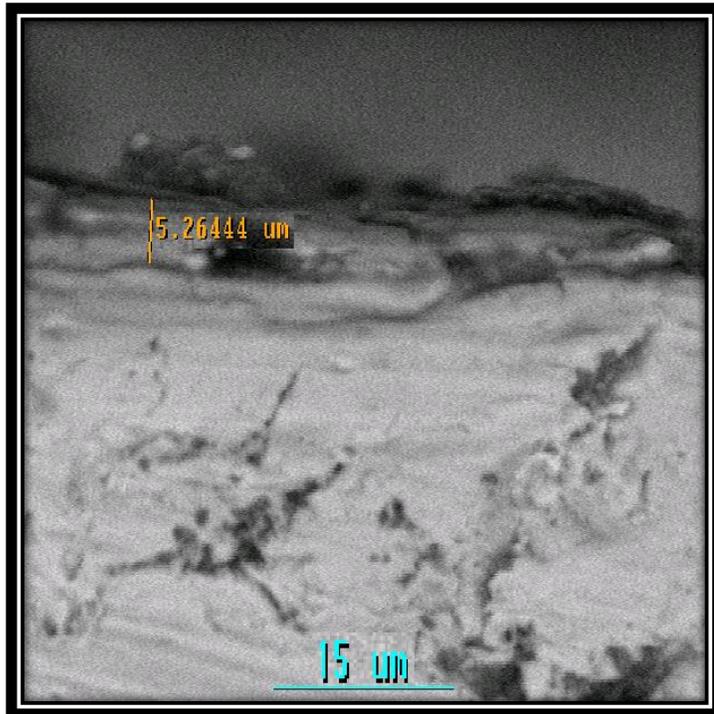


Figura 84 : Micrografía SEM que detalla el espesor medido del codepósito resultante del experimento E2 (ver Tabla 10).

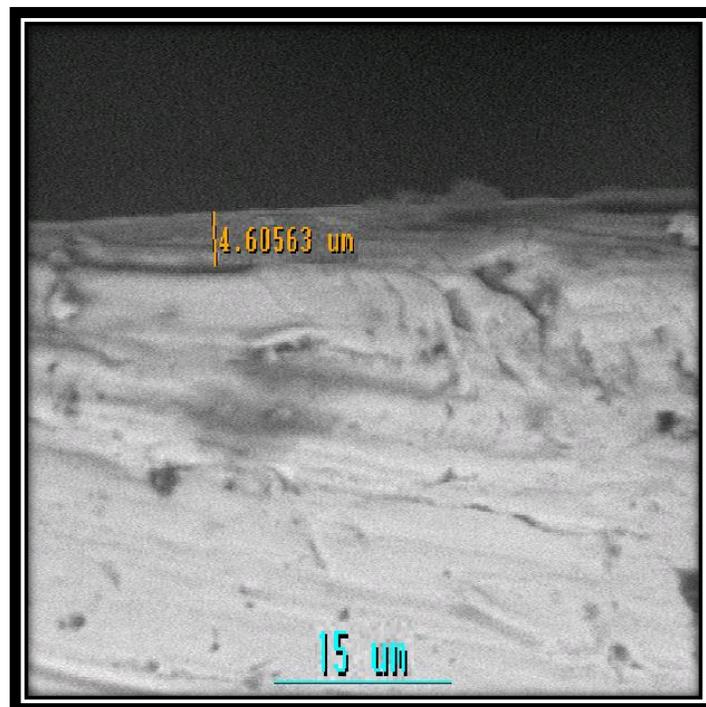


Figura 85 : Micrografía SEM que detalla el espesor medido del codepósito resultante del experimento E3 (ver Tabla 10).

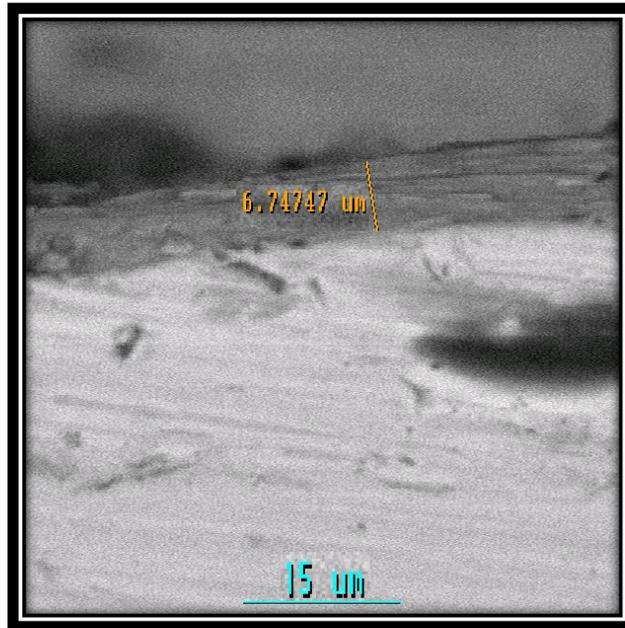


Figura 86 : Micrografía SEM que detalla el espesor medido del codepósito resultante del experimento E3 (ver Tabla 10).

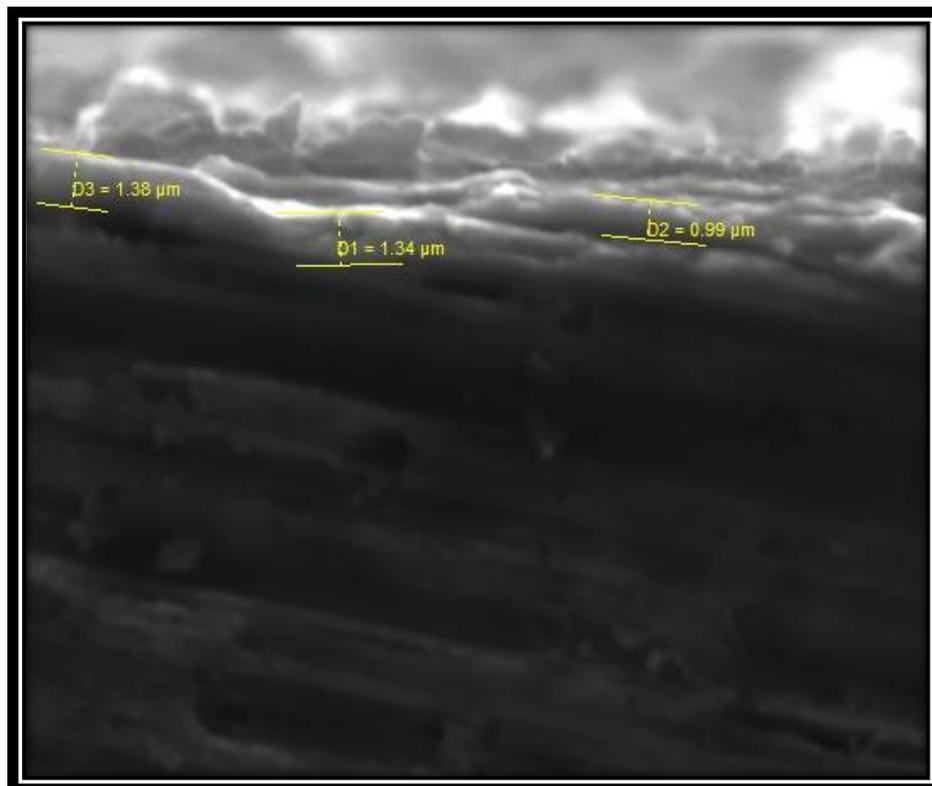


Figura 87 : Micrografía SEM que detalla los espesores medidos del codepósito resultante del experimento E4 (ver Tabla 10).

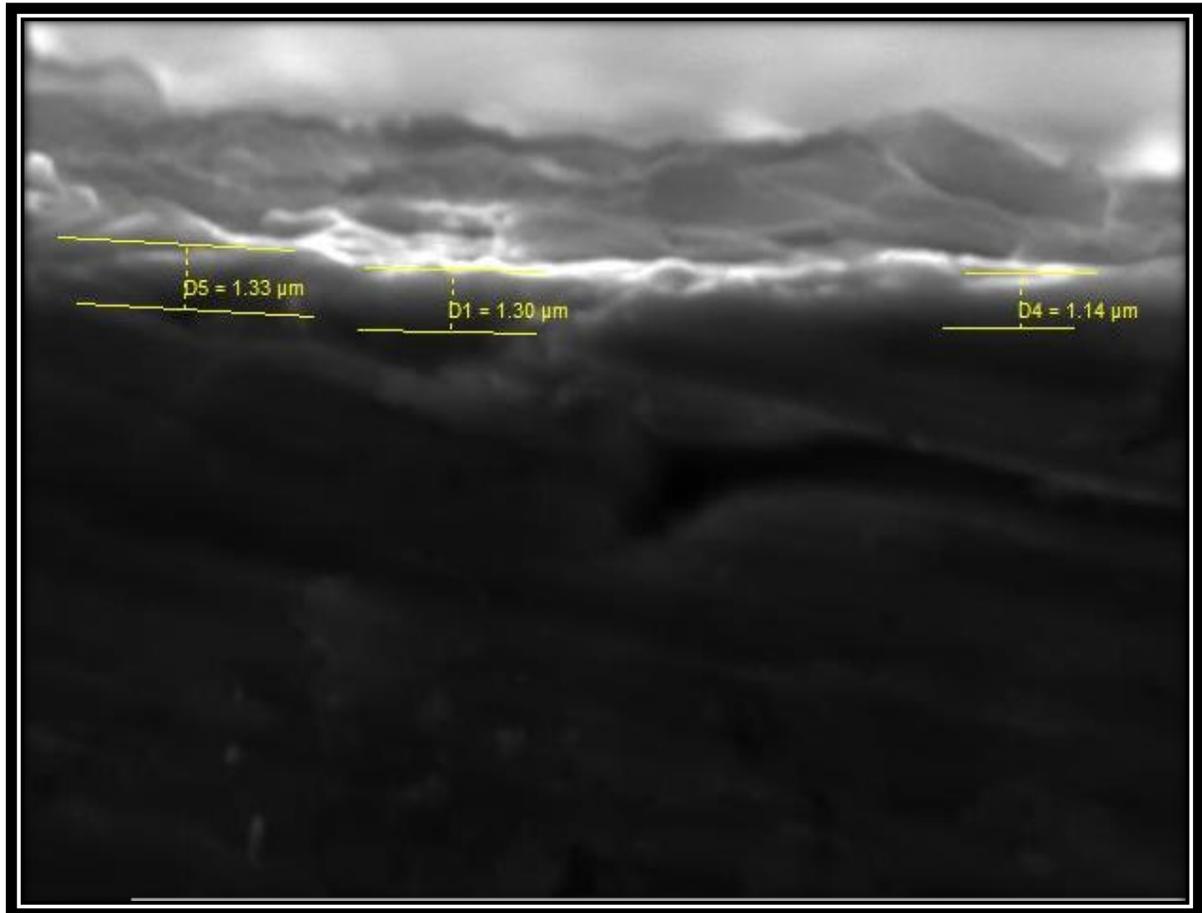


Figura 88 : Micrografía SEM que detalla los espesores medidos del codepósito resultante del experimento E4 (ver Tabla 10).

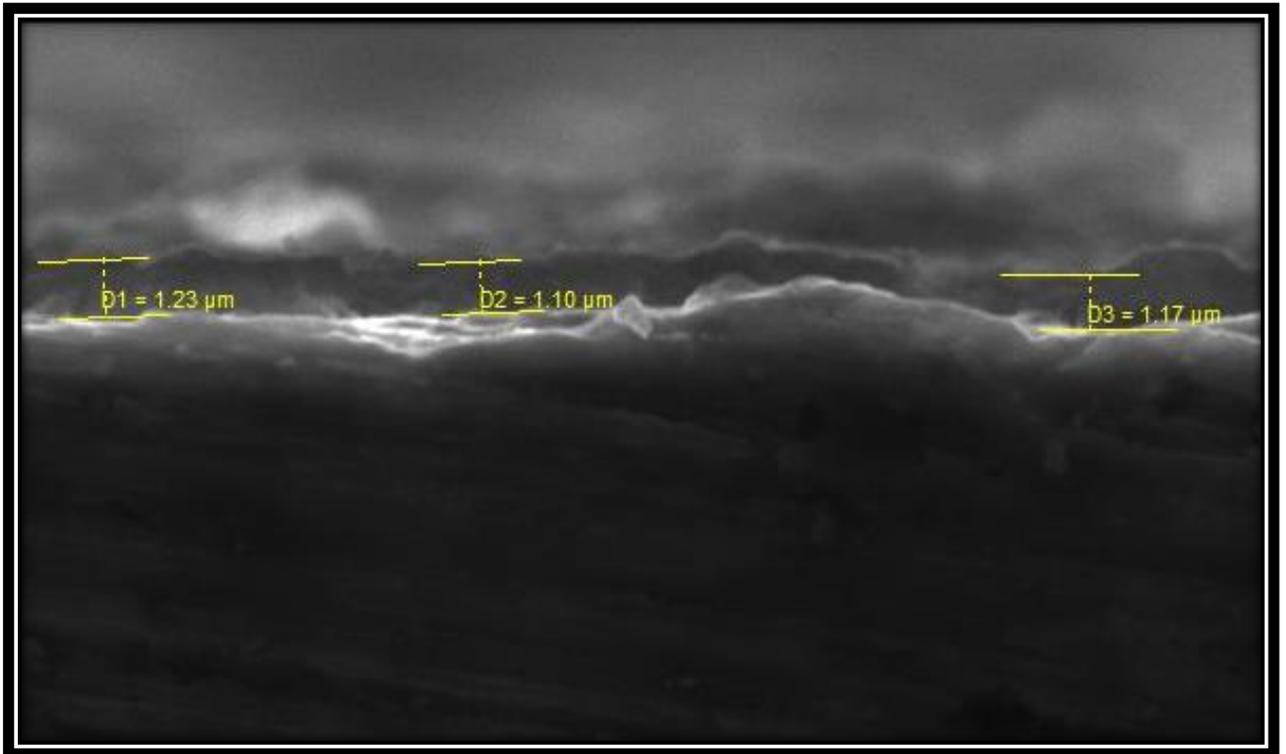


Figura 89 : Micrografía SEM que detalla los espesores medidos del codepósito resultante del experimento E4 (ver Tabla 10).



Figura 90 : Micrografía SEM que detalla los espesores medidos del codepósito resultante del experimento E5 (ver Tabla 10).

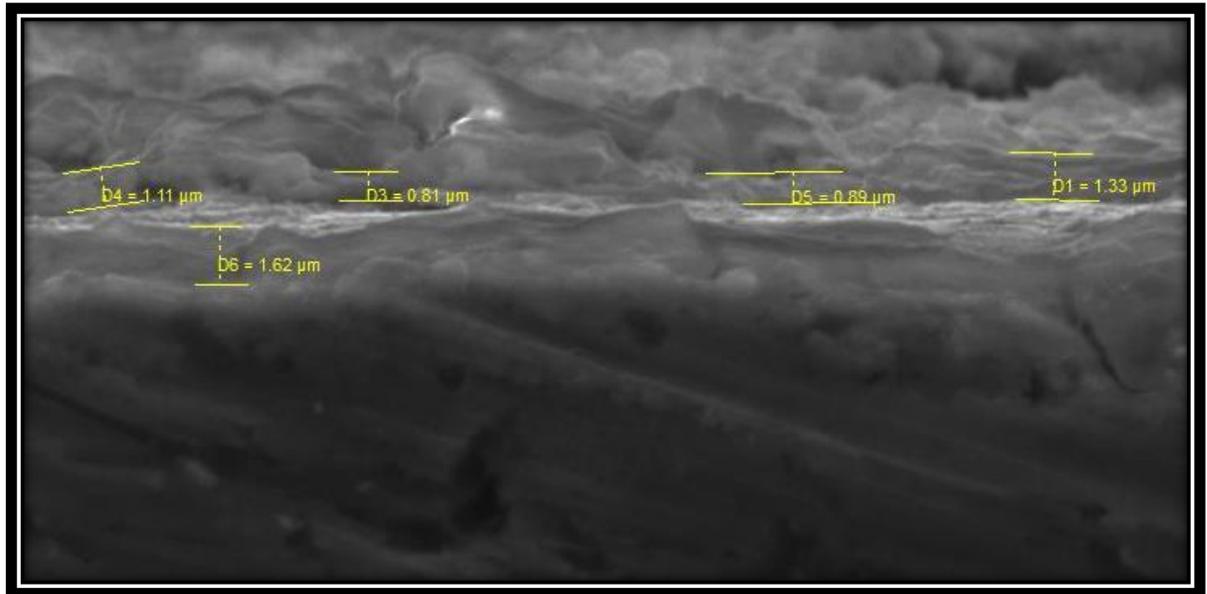


Figura 91 : Micrografía SEM que detalla los espesores medidos del codepósito resultante del experimento E5 (ver Tabla 10).

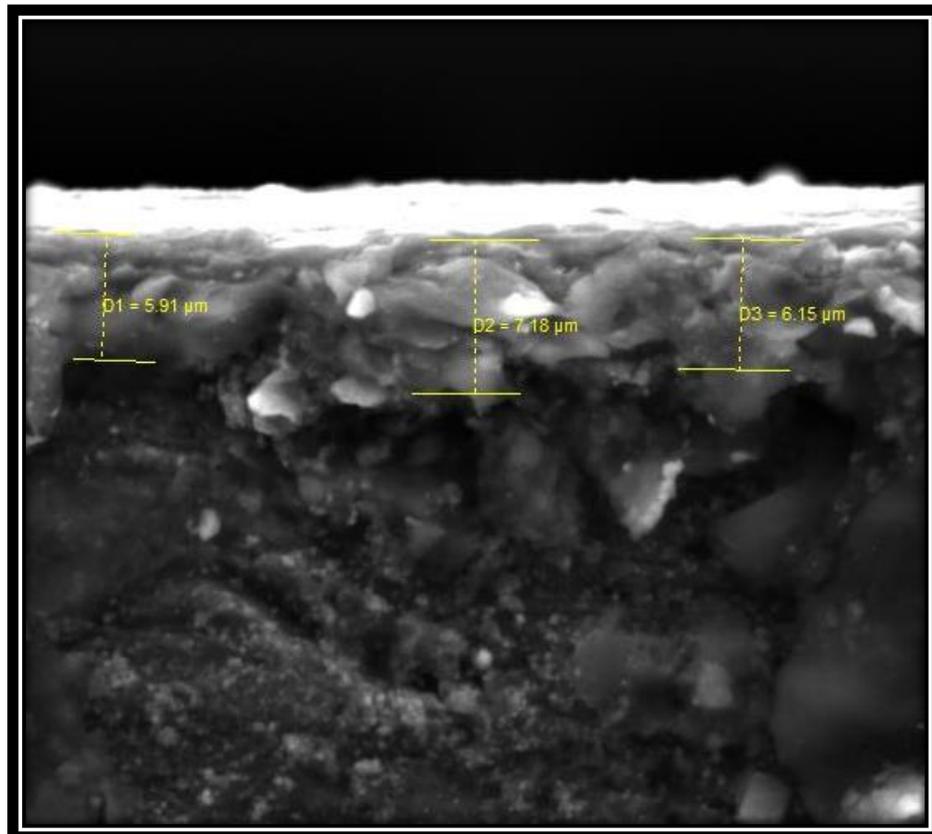


Figura 92 : Micrografía SEM que detalla los espesores medidos del codepósito resultante del experimento E6 (ver Tabla 10).

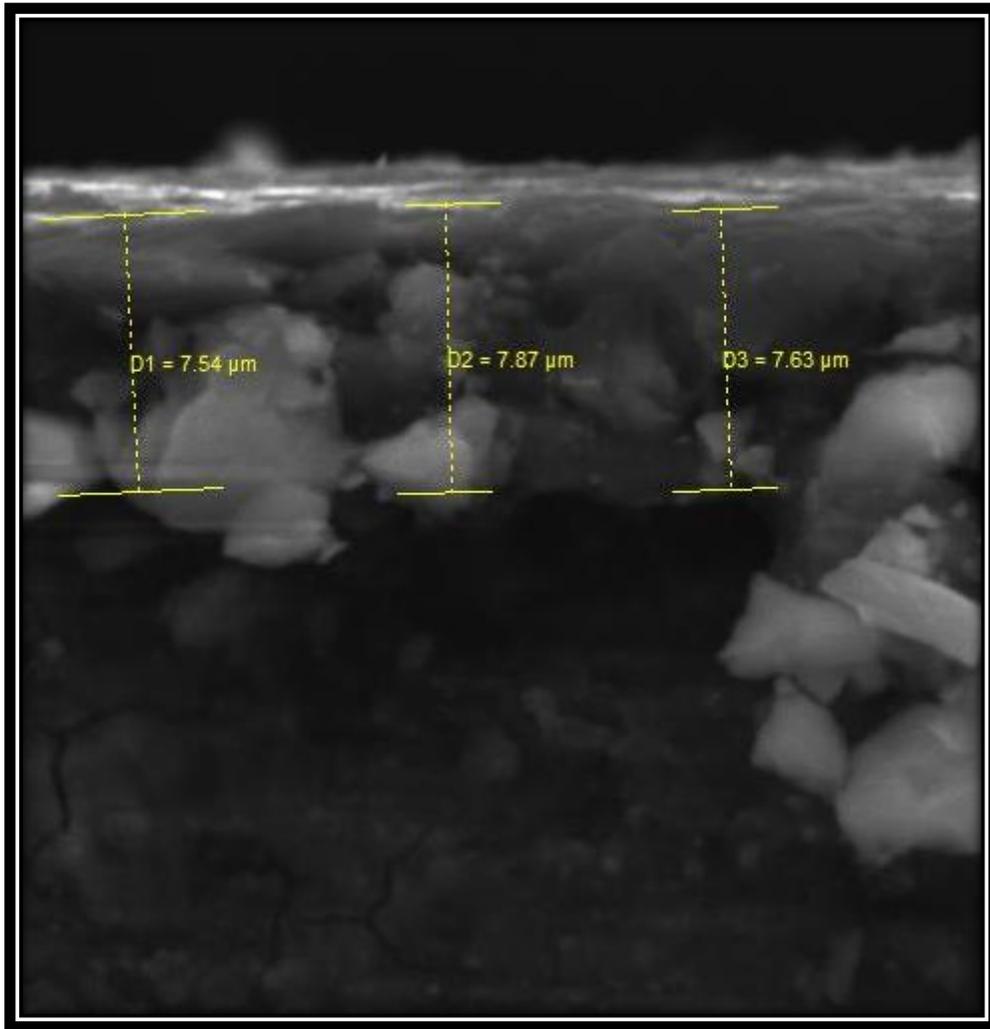


Figura 93 : Micrografía SEM que detalla los espesores medidos del codepósito resultante del experimento E6 (ver Tabla 10).

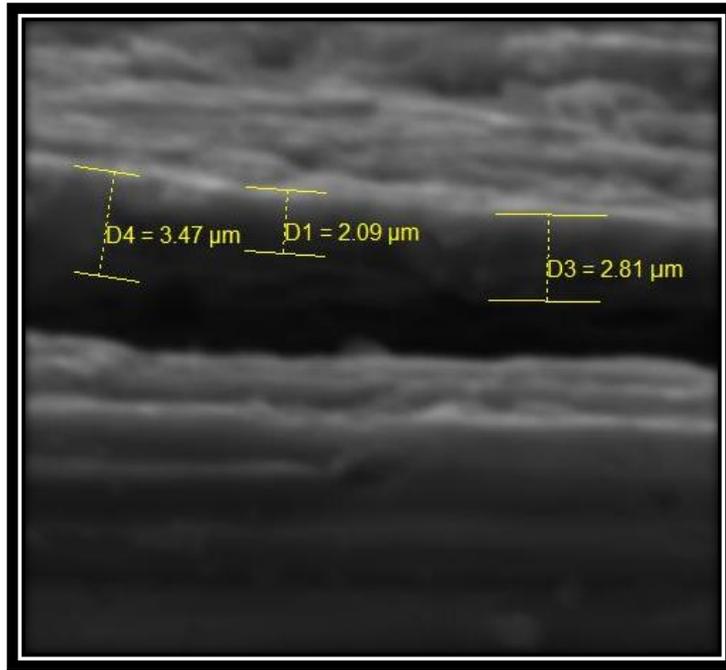


Figura 94 : Micrografía SEM que detalla los espesores medidos del codepósito resultante del experimento E7 (ver Tabla 10).

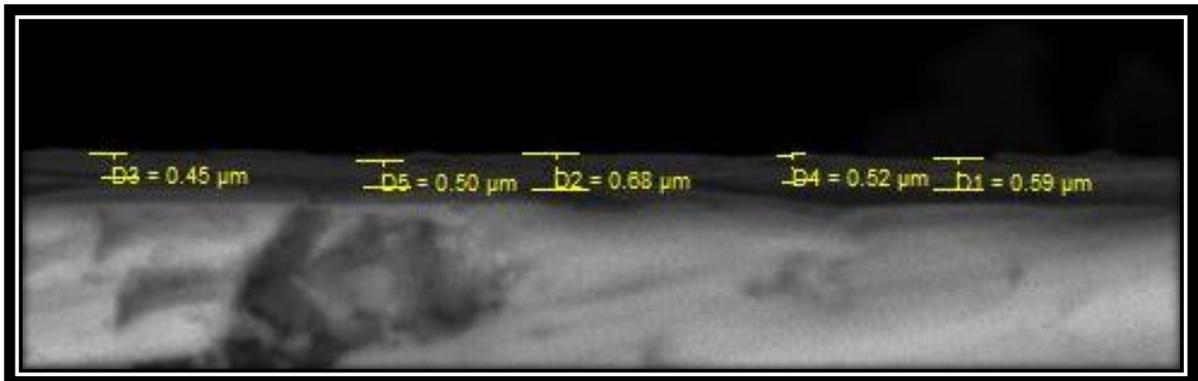


Figura 95 : Micrografía SEM que detalla los espesores medidos del codepósito resultante del experimento E8 (ver Tabla 10).

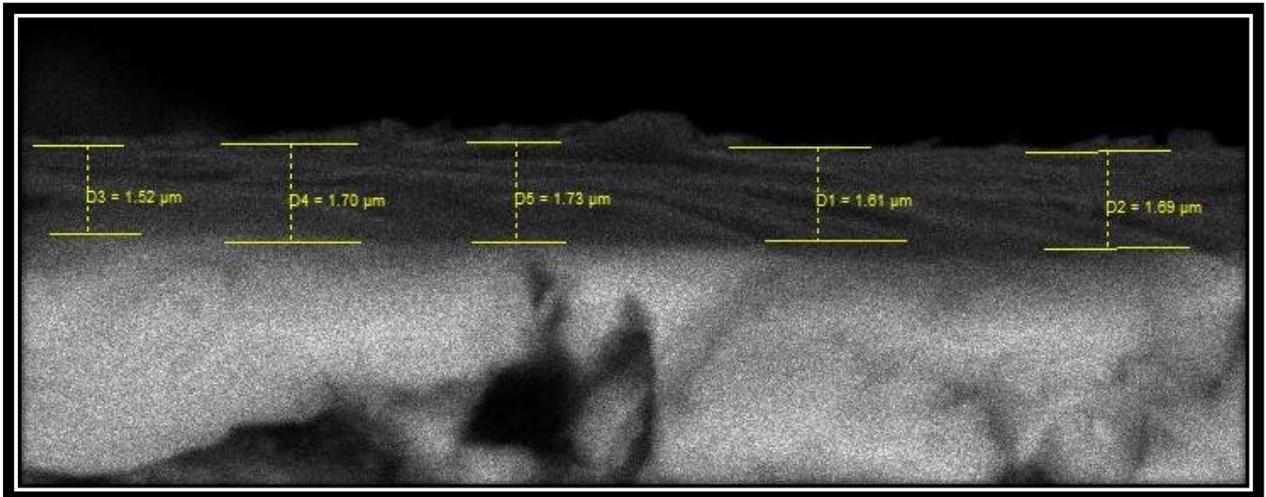


Figura 96 : Micrografía SEM que detalla los espesores medidos del codepósito resultante del experimento E8 (ver Tabla 10).

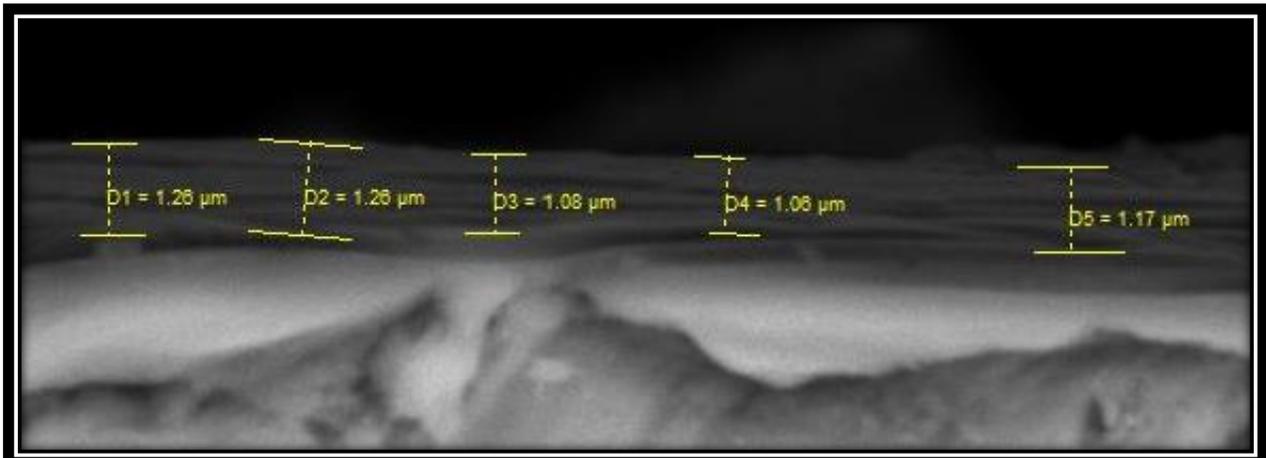


Figura 97 : Micrografía SEM que detalla los espesores medidos del codepósito resultante del experimento E8 (ver Tabla 10).

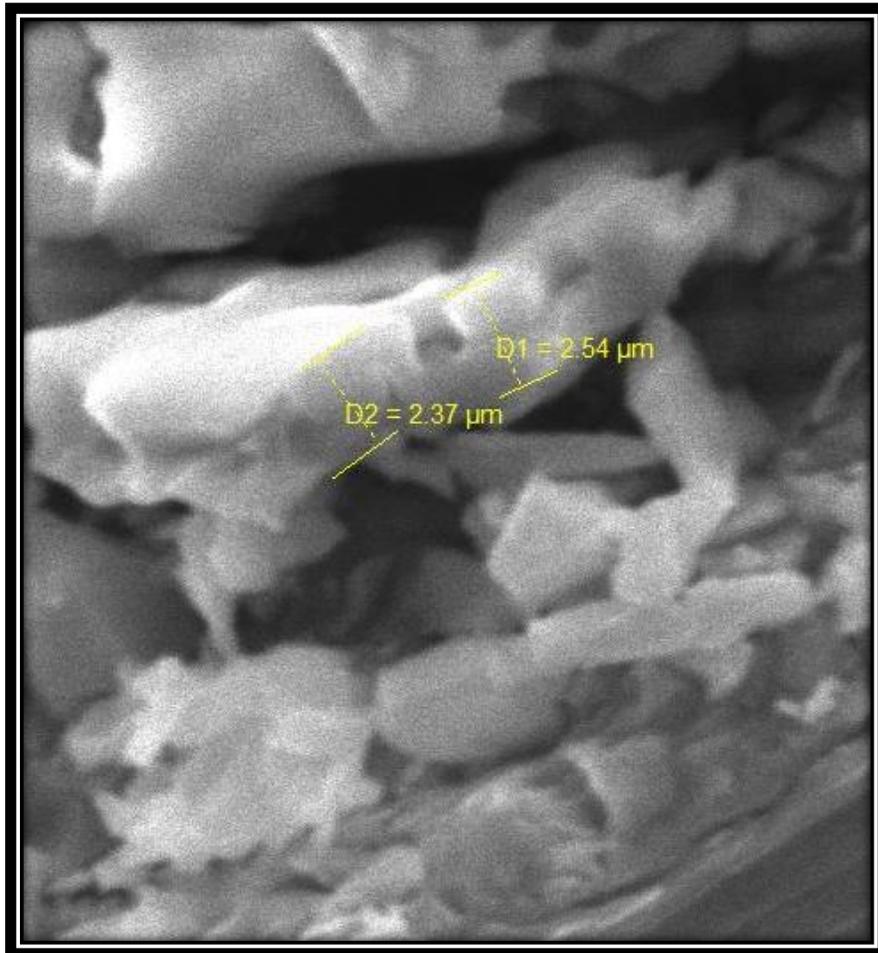


Figura 98 : Micrografía SEM que detalla los espesores medidos del codepósito resultante del experimento E9 (ver Tabla 10).

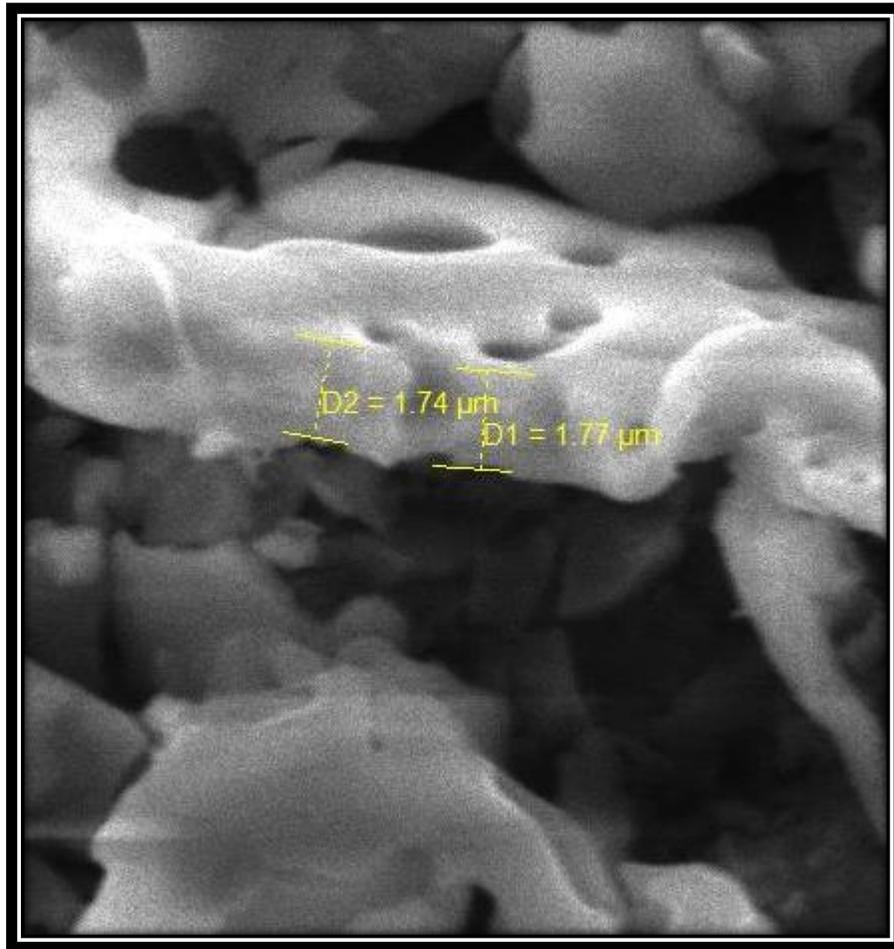


Figura 99 : Micrografía SEM que detalla los espesores medidos del codepósito resultante del experimento E9 (ver Tabla 10).

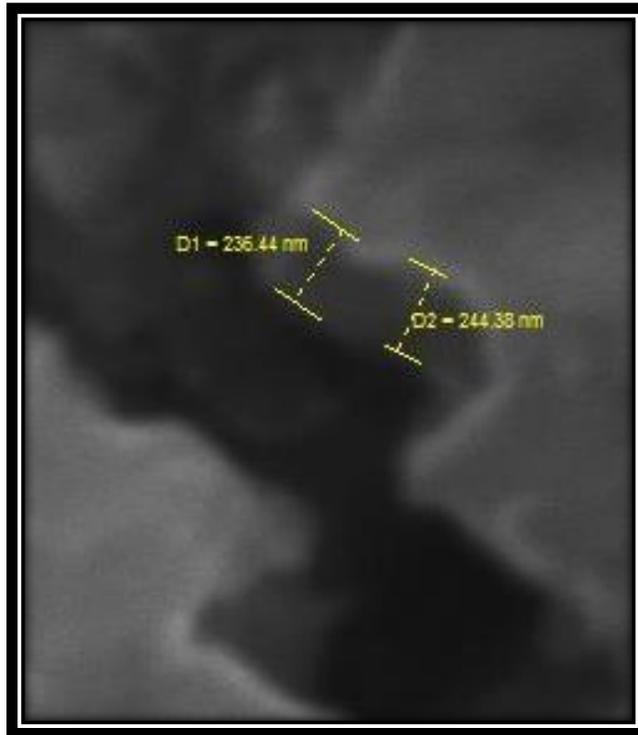


Figura 100 : Micrografía SEM que detalla los espesores medidos del codepósito resultante del experimento E10 (ver Tabla 10).

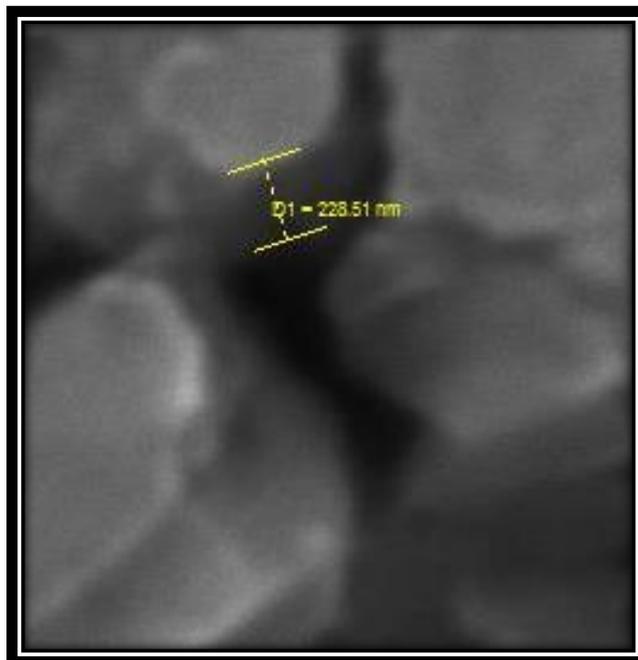


Figura 101 : Micrografía SEM que detalla el espesor medido del codepósito resultante del experimento E11 (ver Tabla 10).

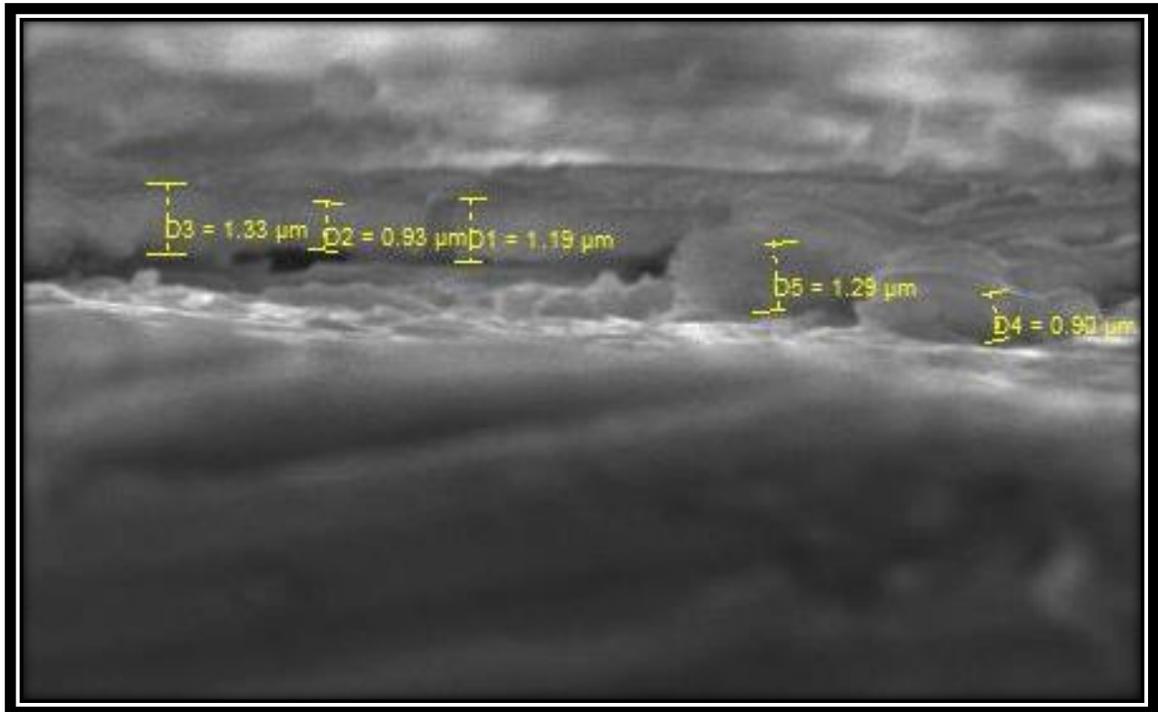


Figura 102 : Micrografía SEM que detalla los espesores medidos del codepósito resultante del experimento E11 (ver Tabla 10) .

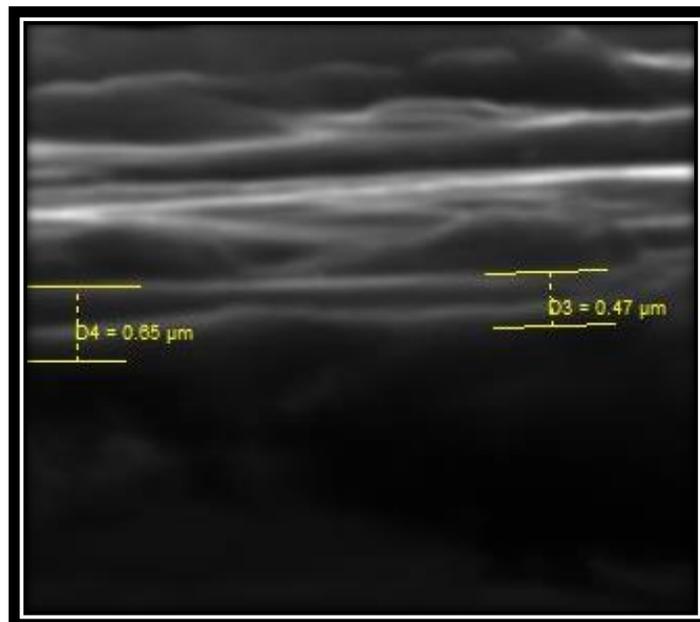


Figura 103 : Micrografía SEM que detalla los espesores medidos del codepósito resultante del experimento E12 (ver Tabla 10).

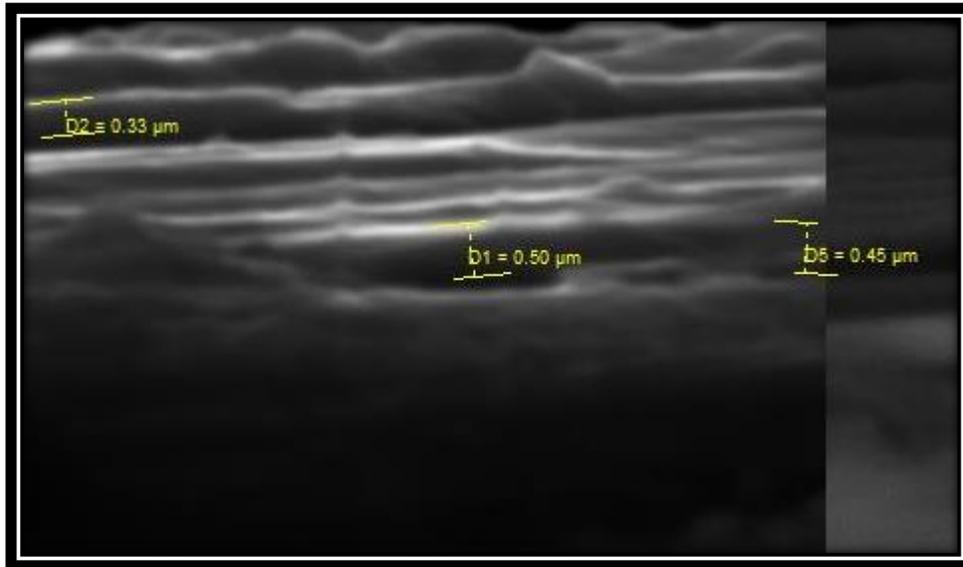


Figura 104 : Micrografía SEM que detalla los espesores medidos del codepósito resultante del experimento E12 (ver Tabla 10).

Anexo A.5. Voltametrías Cíclicas realizadas a diferentes velocidades de barrido.

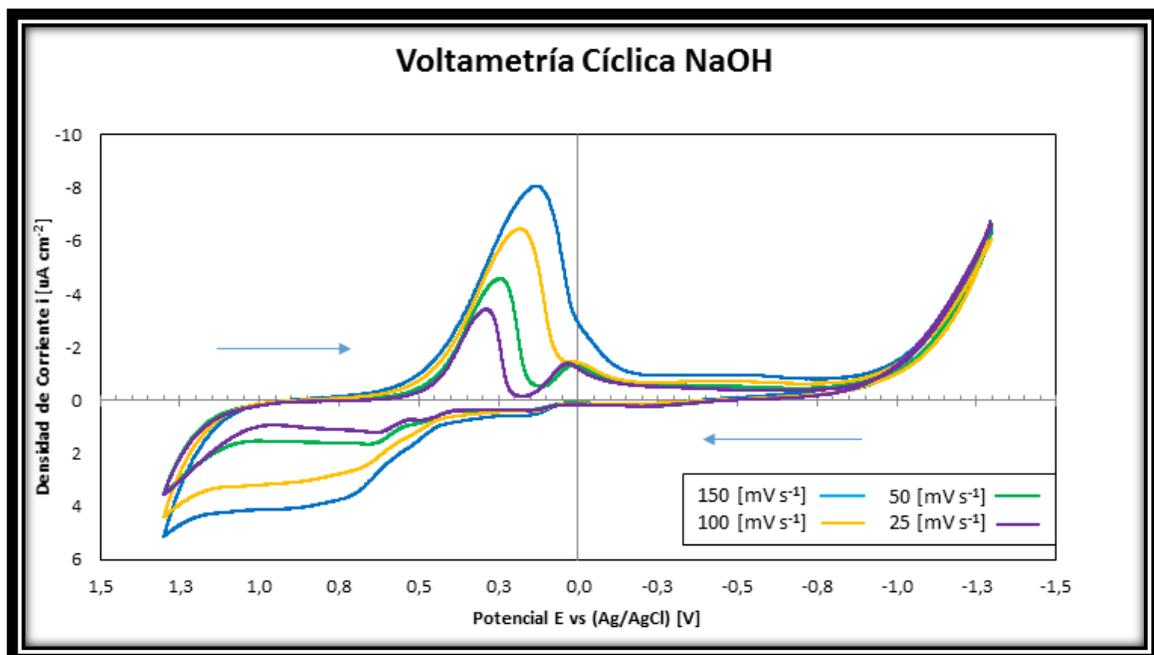


Figura 105: Voltamograma obtenido al realizar un barrido de potenciales sobre un electrodo de oro a velocidades de 25, 50, 100 y 150 mV s^{-1} en solución N° 1 (ver Tabla 9).

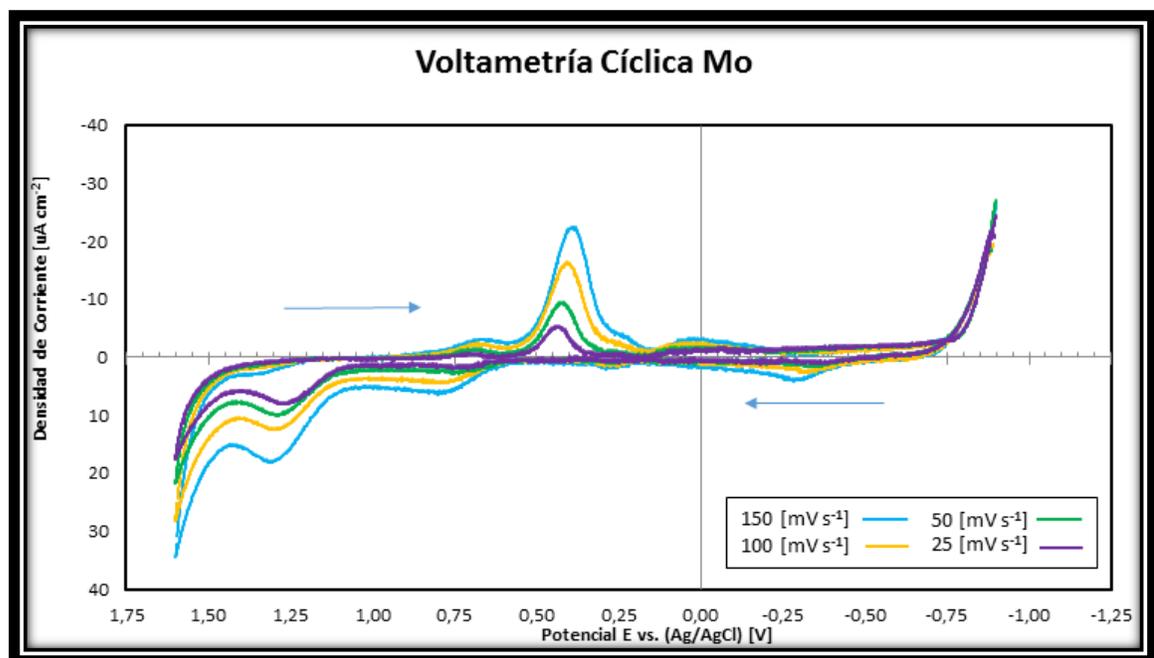


Figura 106: Voltamograma obtenido al realizar un barrido de potenciales sobre un electrodo de oro a velocidades de 25, 50, 100 y 150 mV s^{-1} en solución N° 2 (ver Tabla 9).

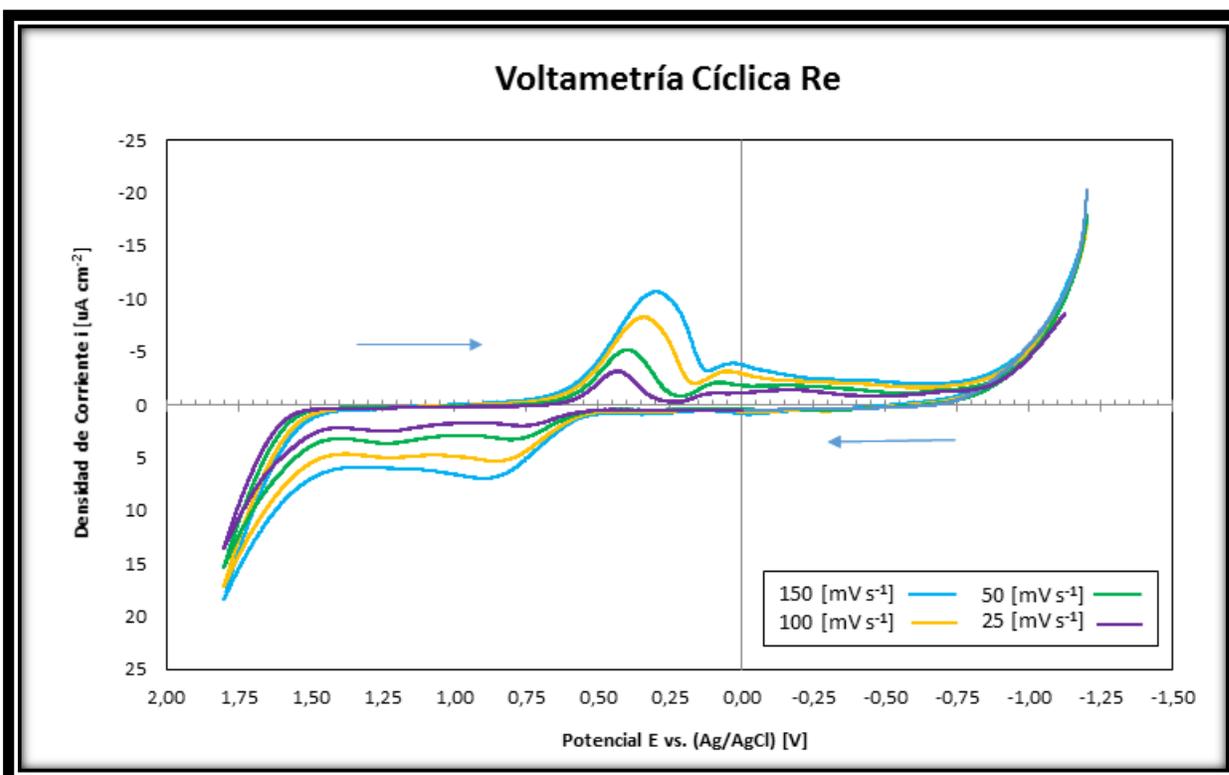


Figura 107: Voltamograma obtenido al realizar un barrido de potenciales sobre un electrodo de oro a velocidades de 25, 50, 100 y 150 mV s^{-1} en solución N° 3 (ver Tabla 9).

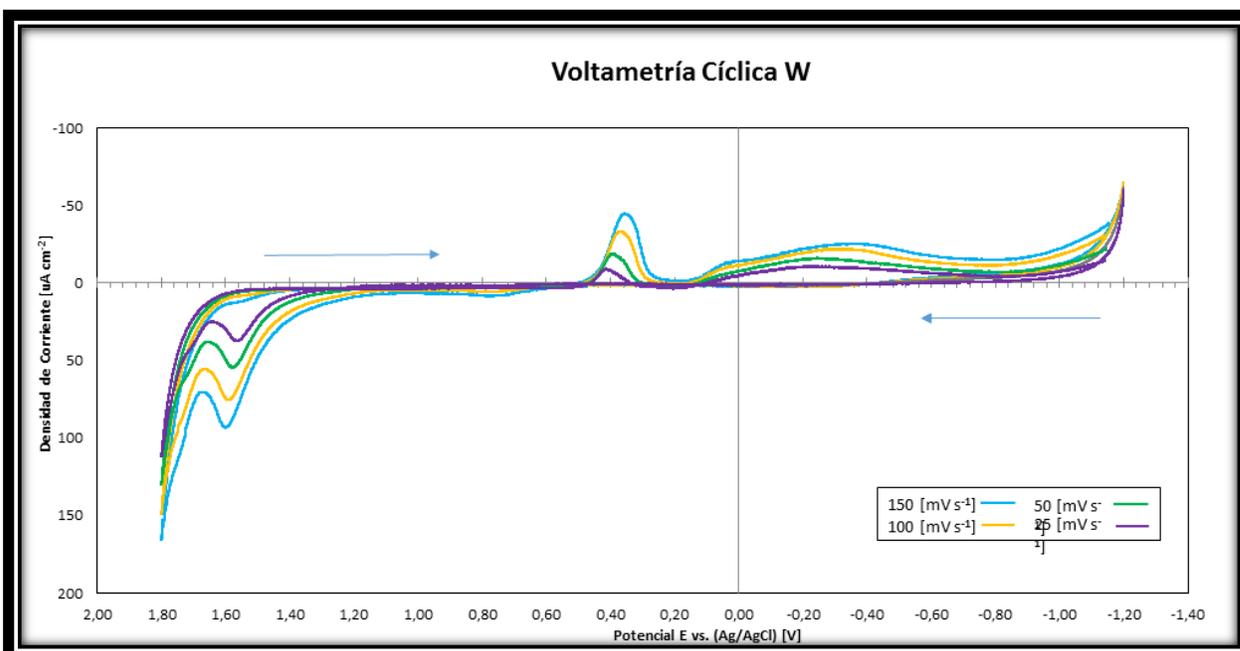


Figura 108: Voltamograma obtenido al realizar un barrido de potenciales sobre un electrodo de oro a velocidades de 25, 50, 100 y 150 mV s^{-1} en solución N° 4 (ver Tabla 9).

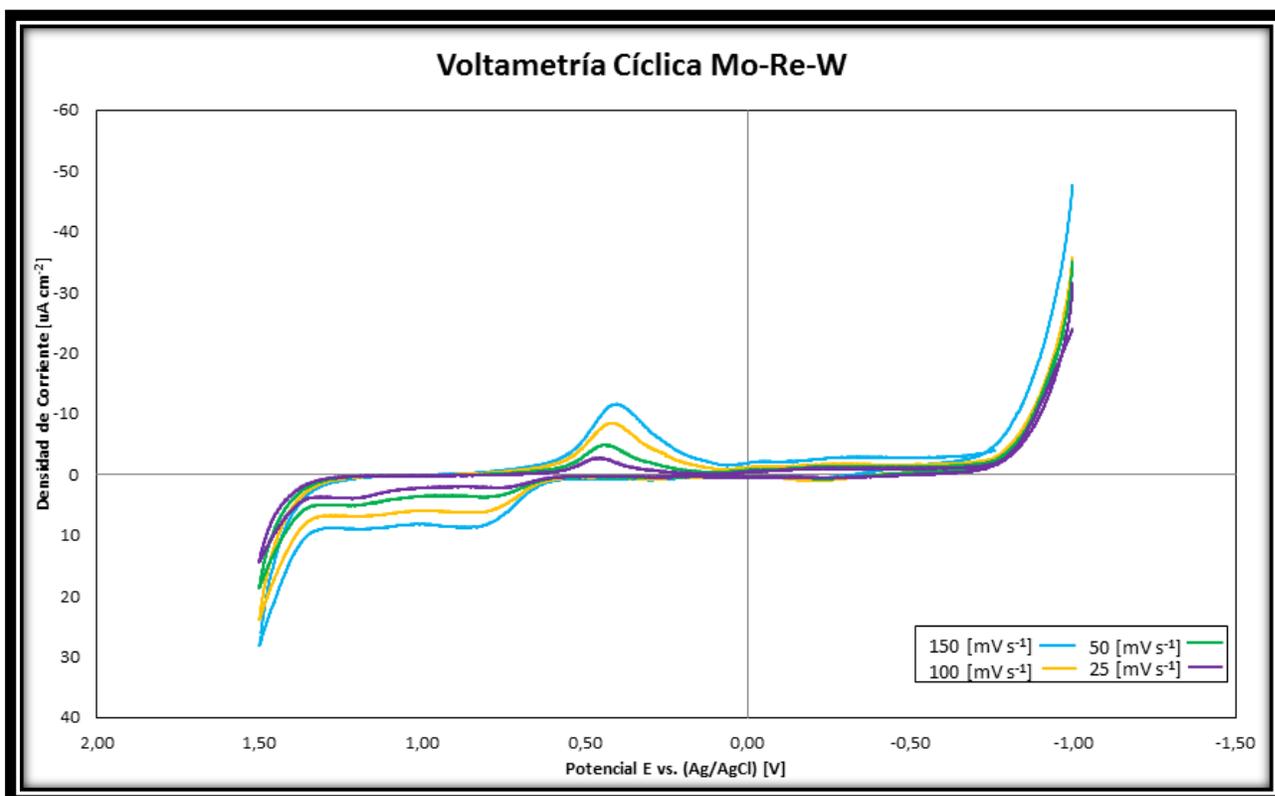


Figura 109: Voltamograma obtenido al realizar un barrido de potenciales sobre un electrodo de oro a velocidades de 25, 50, 100 y 150 mV s^{-1} en solución N° 5 (ver Tabla 9).

Anexo A.6. Diagramas de Pourbaix

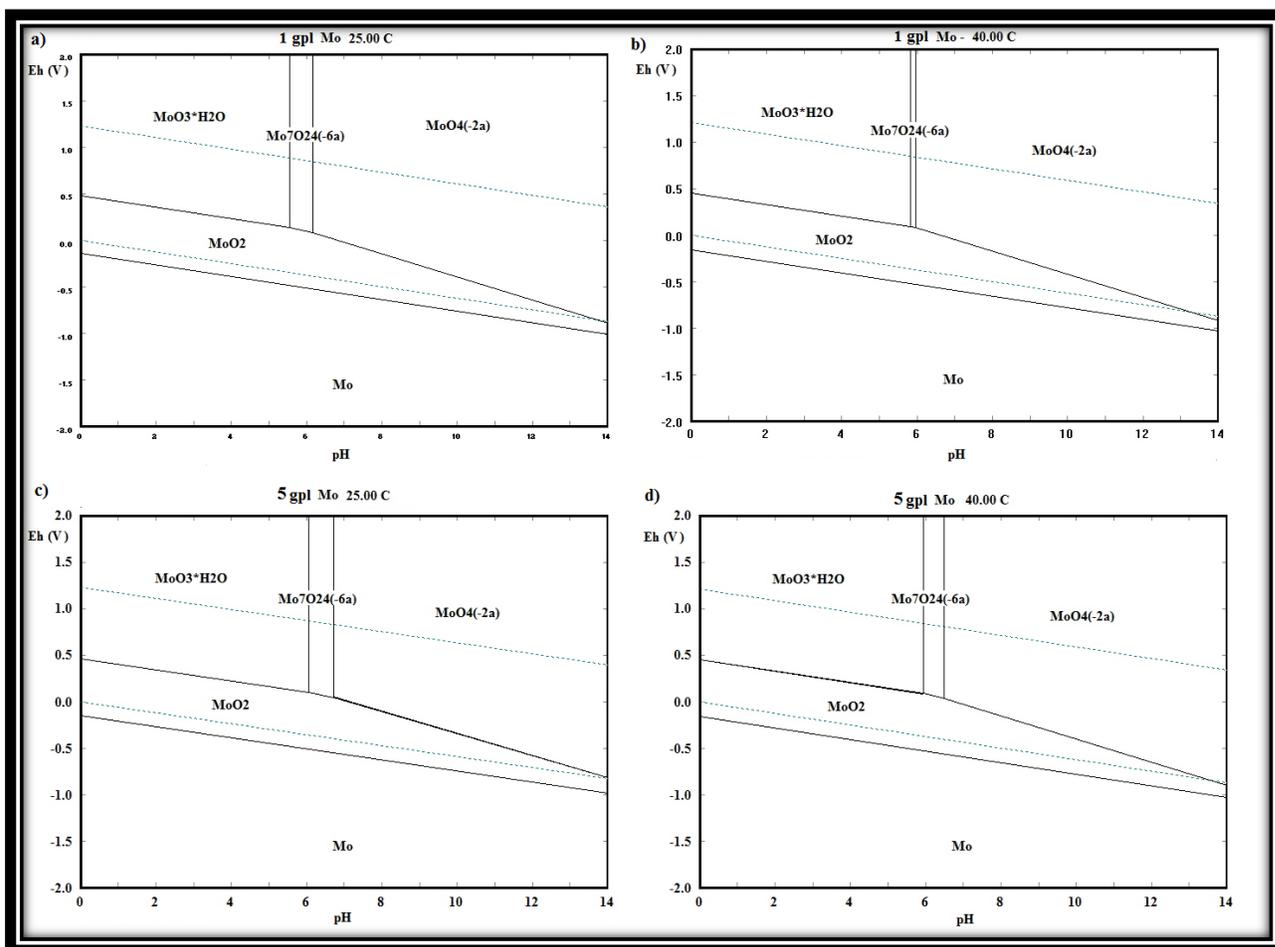


Figura 110: Diagramas de Pourbaix para el molibdeno. a) Sistema a 25 °C y con 1 g L⁻¹ de molibdeno en solución. b) Sistema a 40 °C y con 1 g L⁻¹ de molibdeno en solución. c) Sistema a 25 °C y con 5 g L⁻¹ de molibdeno en solución. d) Sistema a 40 °C y con 5 g L⁻¹ de molibdeno en solución.

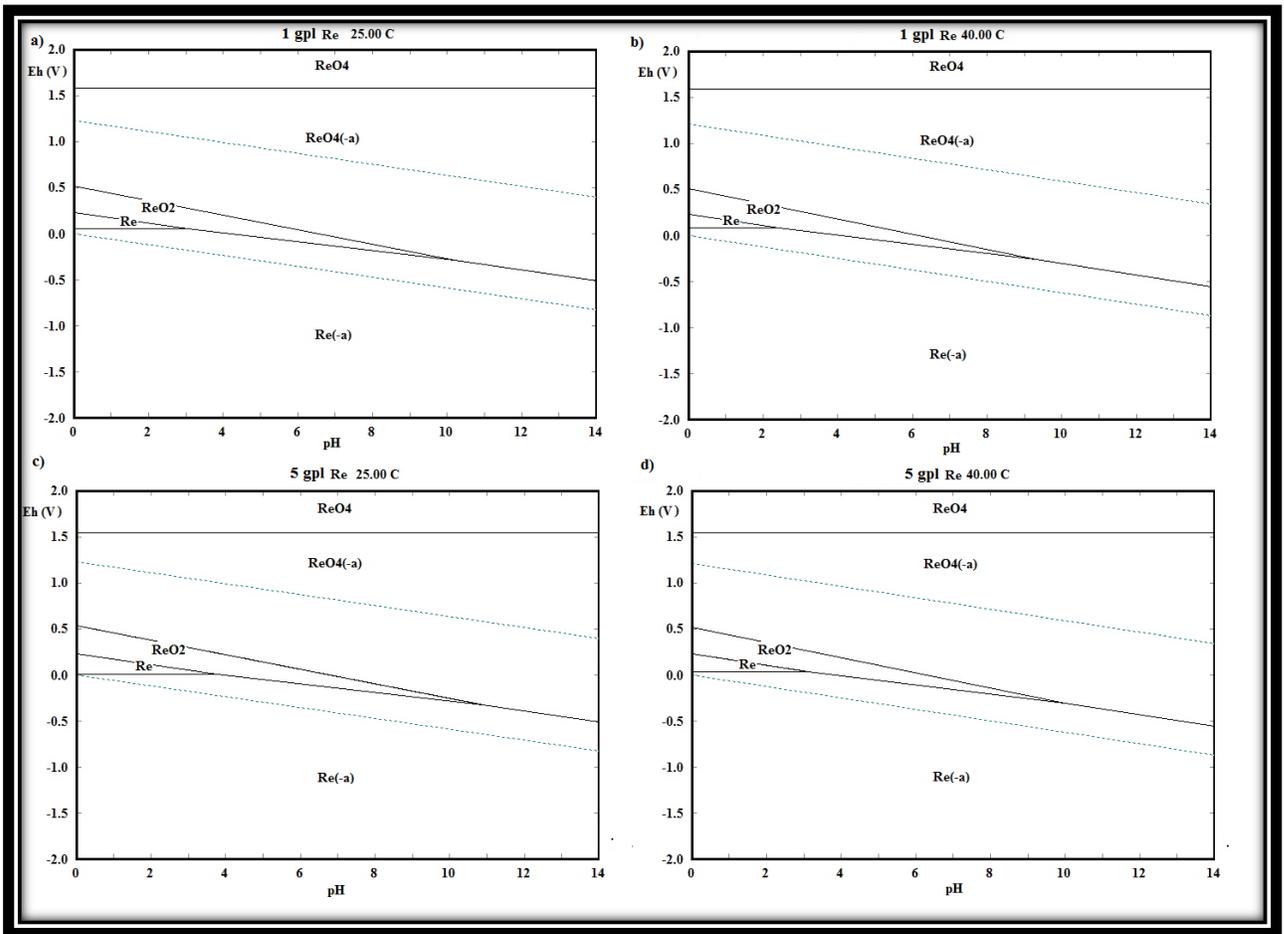


Figura 111: Diagrama de Pourbaix para el renio. a) Sistema a 25 °C y con 1 g L⁻¹ de renio en solución. b) Sistema a 40 °C y con 1 g L⁻¹ de renio en solución. c) Sistema a 25 °C y con 5 g L⁻¹ de renio en solución. d) Sistema a 40 °C y con 5 g L⁻¹ de renio en solución.

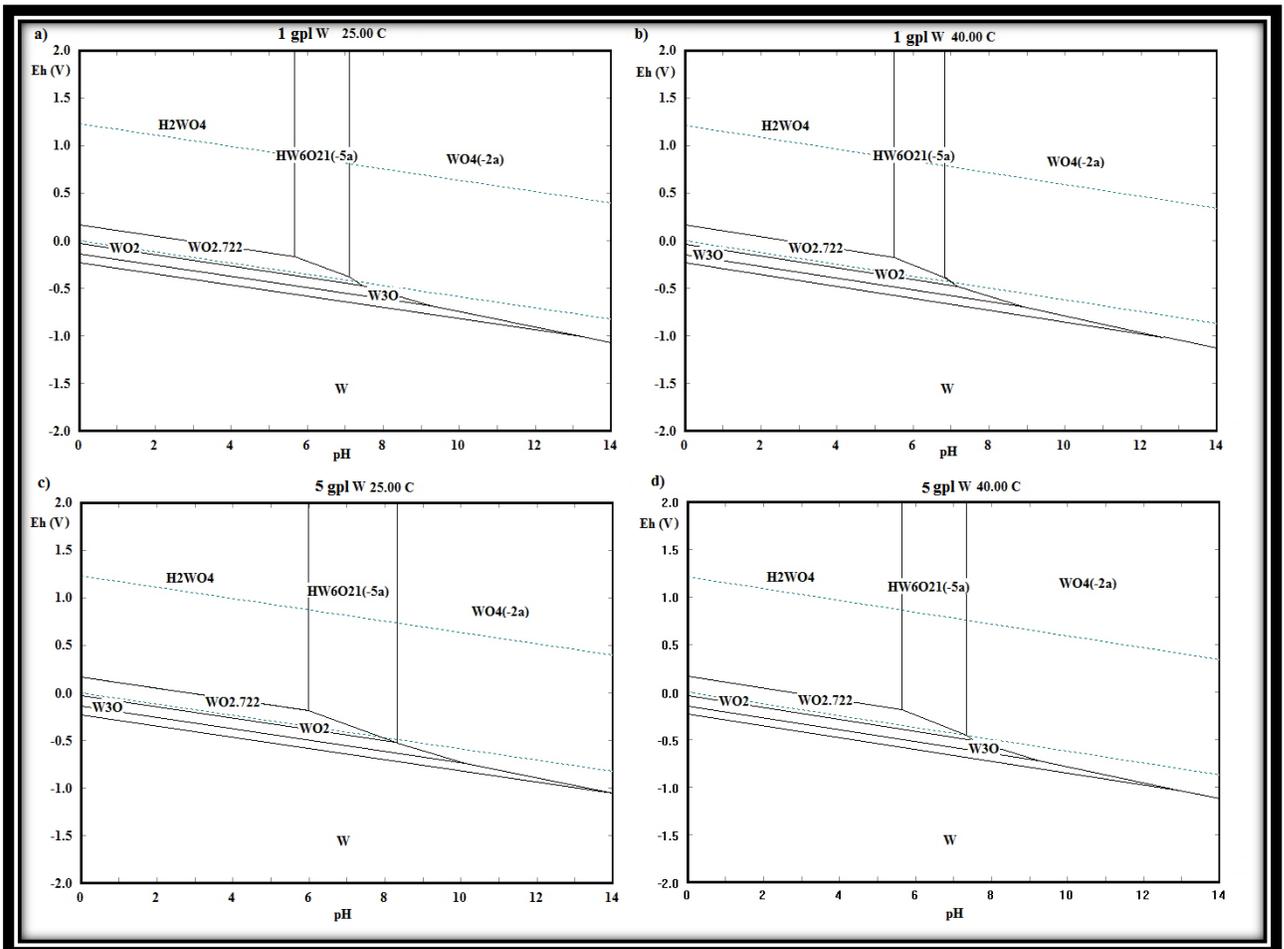


Figura 112: Diagrama de Pourbaix para el renio. a) Sistema a 25 °C y con 1 g L⁻¹ de tungsteno en solución. b) Sistema a 40 °C y con 1 g L⁻¹ de tungsteno en solución. c) Sistema a 25 °C y con 5 g L⁻¹ de tungsteno en solución. d) Sistema a 40 °C y con 5 g L⁻¹ de tungsteno en solución.

Anexo A.7. Semirreacciones asociadas al Mo, Re y W

A través de una recopilación bibliográfica [26], se obtuvieron las semirreacciones de la Tabla 104, 105 y 106. Además con la Ec. 17 se calculó el potencial de equilibrio para cada semirreacción, considerando los supuestos expresados en el sección 5.1, usados para asociar los *peak* catódico (sin considerar los asociados al electrodo de oro y a la evolución de hidrógeno) con las semirreacciones asociadas al molibdeno, renio o tungsteno.

Tabla 104: Semirreacciones con sus respectivos E_0 y E_e asociados al molibdeno.

Semirreacción	E_0 [V] vs (Ag/AgCl)	E_e [V] vs (Ag/AgCl)
$HMoO_4^- / MoO_4^{2-}$	-5,778	∞
$Mo^{3+} / HMoO_4^-$	0,612	-
Mo^{3+} / MoO_4^{2-}	0,730	-0,782
Mo / MoO_2	0,150	-
Mo / Mo^{3+}	0,022	-
Mo / MoO_4^{2-}	0,376	-0,429
Mo^{3+} / MoO_2	0,533	-
Mo^{3+} / MoO_3	0,539	-
$MoO_2 / HMoO_4^-$	0,651	-
MoO_2 / MoO_4^{2-}	0,828	-0,401

Tabla 105: Semirreacciones con sus respectivos E_0 y E_e asociados al tungsteno.

Semirreacción	E_0 [V] vs (Ag/AgCl)	E_e [V] vs (Ag/AgCl)
W / WO_2	0,103	-
$2WO_2 / W_2O_5$	0,191	-
$W_2O_5 / 2WO_3$	0,193	-
WO_3 / WO_4^{2-}	-10,828	∞
W / WO_4^{2-}	0,271	-0,531
WO_2 / WO_4^{2-}	0,698	-0,603
$W_2O_5 / 2WO_4^{2-}$	1,023	-0,834

Tabla 106: Semirreacciones con sus respectivos E_0 y E_e asociados al renio.

Semirreacción	E_0 [V] vs (Ag/AgCl)	E_0 [V] vs (Ag/AgCl)
Re^- / Re^{3+}	0,347	-
Re^- / ReO_4^{2-}	0,634	-
Re^- / ReO_4^-	0,495	-0,075
Re^{3+} / ReO_4^{2-}	1,017	-
Re^{3+} / ReO_4^-	0,644	-0,496
ReO_4^{2-} / ReO_4^-	-0,478	-0,309
$2Re / Re_2O_3$	0,449	-
$Re_2O_3 / 2ReO_2$	0,597	-
ReO_2 / ReO_3	0,621	-
$2Re^{3+} / Re_2O_3$	0,292	-
Re / Re^{3+}	0,522	-
Re / ReO_4^-	0,591	-0,102
Re^{3+} / ReO_2	0,379	-
Re^{3+} / ReO_3	0,540	-
$Re_2O_3 / 2ReO_4^-$	0,698	-0,073
ReO_2 / ReO_4^-	0,732	-0,098
ReO_3 / ReO_4^-	0,954	-0,354

Anexo A.8. Imágenes de codepósitos obtenidos de Mo-Re-W

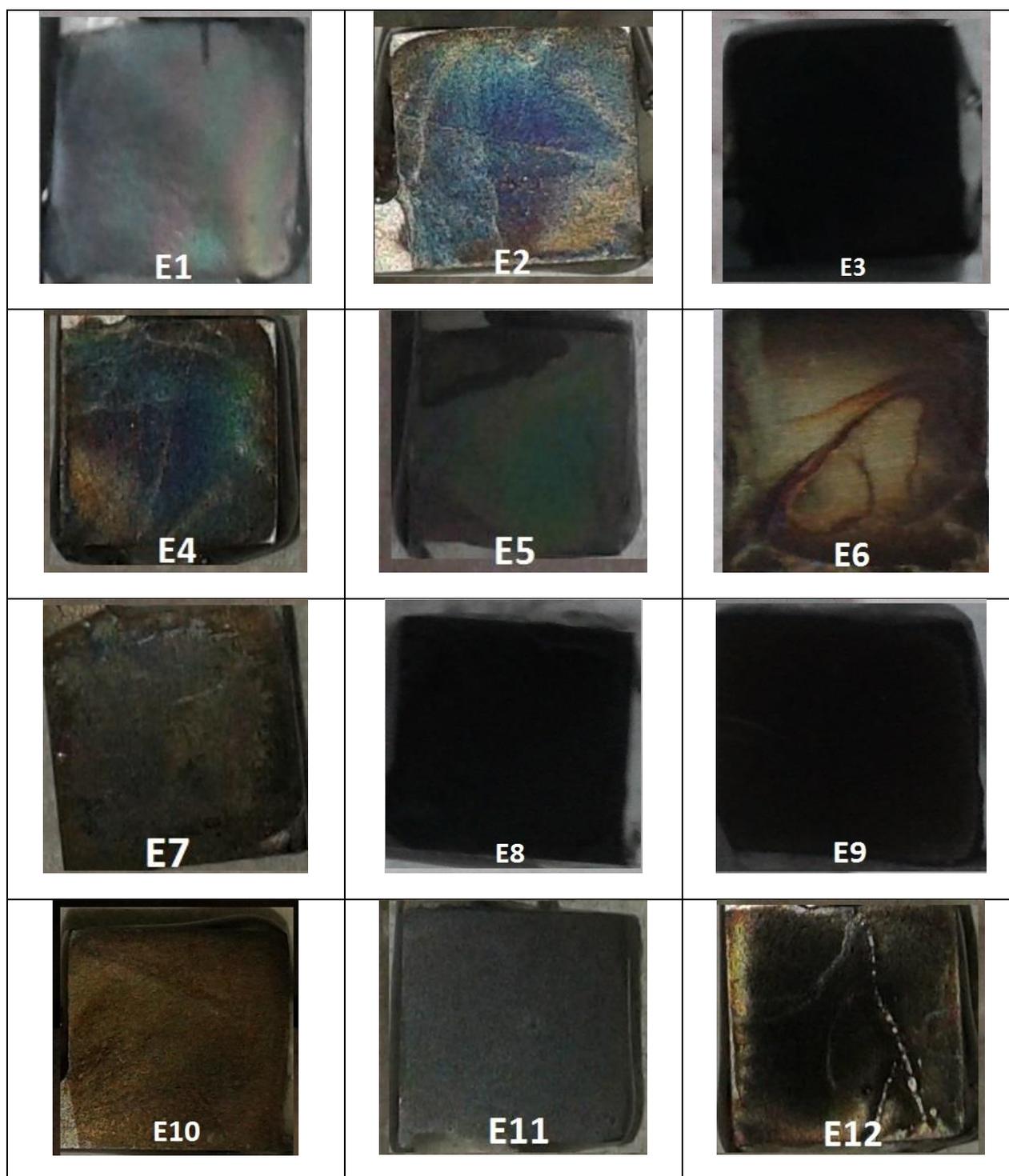


Figura 113: Fotografías de los codepósitos obtenidos en los experimentos E1 al E12.