



**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS**

**SEPARACIÓN DE RENIO POR ELECTRODIÁLISIS A PARTIR DE SOLUCIONES
ÁCIDAS CON PRESENCIA DE MOLIBDENO**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS

CLAUDIO ANTONIO ARGANDOÑA REYES

**PROFESOR GUÍA:
LUIS CIFUENTES SEVES**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
JESÚS CASAS DE PRADA
WILLY KRACHT GAJARDO**

SANTIAGO DE CHILE

ABRIL 2010

Resumen

El objetivo de este estudio fue separar compuestos de renio y molibdeno en una solución de ácido sulfúrico por medio de electrodiálisis. Se pretendió además determinar la eficacia en la separación de los compuestos, y optimizar los parámetros de operación.

Para este proceso se utilizó una celda de 5 compartimientos, que se encontraban separados por membranas de intercambio iónico (aniónicas y catiónicas). El estudio se centró en 4 variables, cuyos valores fueron establecidos de manera de asemejarse a los valores que son utilizados en la industria, de la siguiente forma:

- Re: 1-3 [g/l]
- Mo: 0,4-1 [g/l]
- H₂SO₄: 1-2 [M]
- T°: 25-50° C

Los resultados indican que iones de renio migran desde la solución de trabajo hacia el concentrado aniónico, en forma de ReO₄⁻, mientras que el molibdeno se traslada preferentemente hacia el concentrado catiónico, pero a una tasa de transferencia muy baja. Los mejores resultados fueron obtenidos al aumentar la concentración de renio a 3 [g/l] y al aumentar la temperatura de la solución a 50° C, mientras que al aumentar la concentración de ácido la tasa de transporte disminuye y al aumentar la concentración de molibdeno la tensión de celda aumenta sobre los 22 V.

Para optimizar los parámetros se realizó una matriz experimental, en la cual se dejaron fijas, la concentración de renio y la temperatura de la solución (3 [g/l] y 50° C respectivamente), variando las concentraciones de molibdeno y ácido sulfúrico en los mismos rango establecidos anteriormente.

Con estas consideraciones se logró concentrar, en el mejor de los casos, un 33,1 % del renio inicial en el compartimiento aniónico, con una tensión de celda promedio de 17 V, una tasa de transferencia de 0,415 [mol/m²h] y un CEE de 236,18 [kWh/kg]. Estos resultados fueron conseguidos con 0,4 [g/l] de molibdeno y 1 M de H₂SO₄.

Además se observó un depósito en la membrana aniónica del compartimiento aniónico, formado por un compuesto de renio-molibdeno (3:7), lo que provocó un aumento en la tensión de celda y una disminución en el transporte de especies desde la solución de trabajo hacia el concentrado aniónico, lo cual además aumenta el consumo de energía del sistema.

Agradecimientos

En primer lugar agradezco al proyecto FONDECYT, sin el cual este trabajo no podría haberse realizado. A la empresa MOLYMET, gracias a la cual se obtuvieron datos claves para el desarrollo de este informe, además de analizar los experimentos realizados.

También debo agradecer al profesor Dr. Luis Cifuentes, quien apoyó constantemente con sus conocimientos e ideas y a los profesores Jesús Casas y Willy Kracht por sus aportes a lo largo de este año.

A Gloria Crisóstomo por su disposición, ayuda y consejos en cada una de las etapas de este trabajo, y a Loreto Bravo por su paciencia y buena disposición para facilitar tiempo y espacio dentro del laboratorio.

Agradezco a mis padres, hermanos y sobrina, que apoyaron y se preocuparon durante todos estos años para lograr que llegara hasta este punto de la carrera, y que sin ellos nada de esto hubiese sido posible. A mis amigos de los primeros años de universidad (Jaime, Seba, Lindio, Chico Ruz, Gabriel, etc), que hasta hoy siguen siendo un gran apoyo, y a mis amigos de estos últimos años (Lily, Pame, Wati, Javier, Chuck, Carlitos Corral, David, Pablo), que fueron fundamentales tanto en el estudio como en la convivencia diaria, tan necesaria en los semestres finales. No puedo dejar de mencionar y agradecer a mi buena amiga Matilde, que siempre me motivó para que lograra este objetivo, y a Elizabeth que me alegró y ayudó mucho en los últimos meses, tanto dentro como fuera del laboratorio.

Un agradecimiento especial para Juanita y su eterna disposición para resolver cualquier problema que le presentemos en el camino.

Muchas gracias a todos los que me han apoyado, de cualquier manera, porque en gran parte este trabajo también es suyo.

Índice

1. INTRODUCCIÓN	10
1.1. PROPIEDADES Y USOS DEL RENIO.....	10
1.2. RENIO EN PÓRFIDOS CUPRÍFEROS	11
1.3. PROCESO DE PRODUCCIÓN DEL RENIO	12
2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	15
2.1. MOLIBDENO	17
3. FUNDAMENTOS ED	18
3.1. MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	18
3.1.1. <i>Transporte de materia a través de membranas.....</i>	<i>21</i>
3.2. TENSIÓN DE CELDA	22
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	24
4.1. EQUIPOS Y MATERIALES.....	24
4.1.1. <i>Celda de trabajo</i>	<i>24</i>
4.1.2. <i>Rectificador y multímetro.....</i>	<i>25</i>
4.1.3. <i>Bombas.....</i>	<i>26</i>
4.1.4. <i>Baño termostatzado.....</i>	<i>27</i>
4.1.5. <i>Otros equipos</i>	<i>28</i>
4.1.5.1. Balanza analítica	28
4.1.5.2. pH-metro	29
4.1.5.3. Bomba de vacío.....	29
4.1.6. <i>Materiales</i>	<i>30</i>
4.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
4.2.1. <i>Condiciones experimentales iniciales</i>	<i>30</i>
4.2.2. <i>Preparación de soluciones.....</i>	<i>32</i>
4.2.3. <i>Tratamiento de membranas.....</i>	<i>32</i>
4.2.4. <i>Detalles experimentales a seguir</i>	<i>33</i>
5. OBJETIVOS.....	34
5.1. OBJETIVO PRINCIPAL	34
5.2. OBJETIVOS GENERALES	34
5.3. ALCANCES	34
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
6.1. MATRIZ INICIAL	35
6.1.1. <i>Direcciones de transporte.....</i>	<i>35</i>
6.1.2. <i>Variación de pH</i>	<i>36</i>
6.1.3. <i>Tensión de celda.....</i>	<i>39</i>
6.1.4. <i>Tasa de transporte</i>	<i>40</i>
6.1.5. <i>Consumo Específico de Energía</i>	<i>41</i>
6.2. MATRIZ DE EXPERIMENTOS FINAL.....	43
6.2.1. <i>Dirección de transporte</i>	<i>43</i>

6.2.2.	<i>Tensión de celda</i>	44
6.2.3.	<i>Tasa de transporte</i>	45
6.2.4.	<i>Consumo específico de energía</i>	46
6.3.	COMPARACIÓN MATRICES INICIAL Y FINAL.....	47
6.4.	DETERIORO DE MEMBRANAS.....	51
7.	CONCLUSIONES	54
8.	RECOMENDACIONES	56
9.	REFERENCIAS	57
10.	ANEXOS	59
10.1.	ANEXO A.....	60
10.1.1.	<i>Técnica de análisis químico</i>	60
10.2.	ANEXO B.....	62
10.2.1.	<i>Microscopio electrónico de barrido (SEM) y microsonda (EDS)</i>	62
10.3.	ANEXO C.....	64
10.3.1.	<i>Memoria de cálculo</i>	64
10.3.1.1.	Preparación de soluciones.....	64
10.3.1.2.	Tasa de transporte.....	67
10.3.1.3.	Consumo específico de energía.....	68
10.4.	ANEXO D.....	69
10.4.1.	<i>Membranas de intercambio iónico</i>	69
10.4.1.1.	Características membranas utilizadas.....	69
10.4.1.2.	Membranas aniónicas de compartimiento aniónico.....	70
10.5.	ANEXO E.....	72
10.5.1.	<i>Comportamiento de la tensión de celda</i>	72
10.6.	ANEXO F.....	81
10.6.1.	<i>Experiencias exploratorias</i>	81

Índice de Tablas

Tabla 1: Solubilidad de compuestos de Re [1]	11
Tabla 2: Concentraciones típicas de Re en pórfidos cupríferos [20]	12
Tabla 3: Dimensiones compartimientos de celda de trabajo.....	25
Tabla 4: Marca y modelo de rectificador y multímetro	26
Tabla 5: Marca, modelo y rpm de las bombas	27
Tabla 6: Marca y modelo del Baño termostatzado.....	28
Tabla 7: Marca, modelo y precisión de la Balanza analítica.....	29
Tabla 8: Marca y modelo de pH-metro	29
Tabla 9: Marca y modelo para bomba de vacio	30
Tabla 10: Matriz de experimentos.....	31
Tabla 11: Parámetros experimentales	31
Tabla 12: Concentración de Re y Mo en CA, CC y ST inicial (solución de trabajo) para matriz primaria....	35
Tabla 13: Porcentaje de Re y Mo con respecto a concentración en ST inicial	36
Tabla 14: Tensión de celda y duración de las pruebas.....	39
Tabla 15: Matriz de experimentos final	43
Tabla 16: Concentraciones finales para Experimentos finales.....	43
Tabla 17: Porcentaje de concentración con respecto a concentración inicial en experimentos finales....	44
Tabla 18: Tensión de celda para experimentos finales.....	44
Tabla 19: Tensiones de celda de ambas matrices experimentales.....	47
Tabla 20: Porcentaje de CEE con respecto a Experimento 2.....	49
Tabla 21: Porcentaje de CEE con respecto a Experimento 6.....	49
Tabla 22: Contenido membrana limpia.....	51
Tabla 23: Contenido membrana cargada	52
Tabla 24: Composición punto 1 (imagen 2).....	52
Tabla 25: Composición punto 2 (imagen 2).....	53
Tabla 26: Pesos atómicos y moleculares.....	64
Tabla 27: Propiedades de las membranas	69
Tabla 28: Tensión de celda en Experimento 1.....	72
Tabla 29: Tensión de celda en Experimento 2.....	73
Tabla 30: Tensión de celda en Experimento 3.....	74
Tabla 31: Tensión de celda en Experimento 4.....	75
Tabla 32: Tensión de celda en Experimento 5.....	76
Tabla 33: Tensión de celda en Experimento 6.....	77
Tabla 34: Tensión de celda en Experimento 7.....	78
Tabla 35: Tensión de celda en Experimento 8.....	79
Tabla 36: Experiencias exploratorias	81
Tabla 37: Parámetros para experimentos exploratorios	81
Tabla 38: Tensiones de celda para experiencias exploratorias	81

Índice de Ilustraciones

Ilustración 1: Proceso simplificado de flotación colectiva Cu - Mo/Re [1].....	12
Ilustración 2: Esquema de procesos de Molymet [1]	14
Ilustración 3: Esquema de celda de ED de cinco compartimientos	16
Ilustración 4: Ejemplo de a) membrana catiónica; b) membrana aniónica	19
Ilustración 5: Esquema de arreglo de membranas en ED para una celda de 5 compartimientos	19
Ilustración 6: Esquema de transporte de iones.....	20
Ilustración 7: Transferencia de masa en membranas	21
Ilustración 8: Celda de trabajo y sus compartimientos.....	24
Ilustración 9: Esquema PVDF	53
Ilustración 10: Tabla periódica para elementos determinados por ICP - MS.....	61

Índice de gráficos

Gráfico 1: Variación de pH Experimento 1	37
Gráfico 2: Variación de pH Experimento 2	37
Gráfico 3: Variación de pH Experimento 4	38
Gráfico 4: Variación de pH Experimento 5	38
Gráfico 5: Tasa de transporte para Re	40
Gráfico 6: Consumo específico de energía.....	42
Gráfico 7: Tasa de transporte para matriz de experimentos finales	45
Gráfico 8: Consumo específico de energía para experimentos finales.....	46
Gráfico 9: Tasa de transporte de matriz 1 y 2	48
Gráfico 10: CEE para matriz 1 y 2.....	48
Gráfico 11: Tensión de celda Experimento 1.....	73
Gráfico 12: Tensión de celda Experimento 2.....	74
Gráfico 13: Tensión de celda Experimento 3.....	75
Gráfico 14: Tensión de celda Experimento 4.....	76
Gráfico 15: Tensión de celda Experimento 5.....	77
Gráfico 16: Tensión de celda Experimento 6.....	78
Gráfico 17: Tensión de celda Experimento 7.....	79
Gráfico 18: Tensión de celda Experimento 8.....	80

Índice de imágenes

Imagen 1: Rectificador (abajo) y multímetro (arriba).....	26
Imagen 2: Bomba de diálisis.....	27
Imagen 3: Baño termostatzado	28
Imagen 4: Balanza analítica	28
Imagen 5: pH-metro.....	29
Imagen 6: Bomba de vacío	30

Imagen 7: Perrenato de amonio y trióxido de molibdeno	32
Imagen 8: A) Membrana limpia (500x); B) Membrana con depósito (500X)	51
Imagen 9: Puntos de la membrana analizados en forma particular	52
Imagen 10: SEM y EDS (USACH)	62
Imagen 11: Membrana aniónica en estado natural	70
Imagen 12: Membranas Experimentos 1 y 2.....	70
Imagen 13: Membranas Experimentos 4 y 5.....	71
Imagen 14: Membranas Experimentos 6 y 7.....	71
Imagen 15: Membrana experimento 8	71

1. Introducción

Chile es el principal productor de renio (Re), con aproximadamente un 45% de la producción mundial [1]. Las reservas mundiales de renio se estiman entre 11 a 17 kt, y su producción anual para el año 2007 llegó a las 51,1 t [2]. Este tonelaje es bajo comparado con otros metales como el cobre, sin embargo se debe tomar en cuenta que la concentración en la tierra de este metal es baja, de aproximadamente 7×10^8 % (0,7 ppm) [3].

Las reservas de renio chilenas son encontradas principalmente en cuatro grandes minas de pórfidos cupríferos y en depósitos menores en la mitad norte del país. El productor líder de concentrados de molibdeno en Chile es la Corporación Nacional del Cobre (CODELCO) y la mayoría de sus concentrados son tostados y procesados para la recuperación de renio por Molibdenos y Metales S.A. (Molymet) [3].

El precio de este metal se ha incrementado de gran manera en los últimos años, llegando a un valor pick de 11.000 US\$/kg a mediados del 2008 [1], y aunque para marzo del 2009 disminuyó a un valor cercano a 7.500 US\$/kg [4], el alto valor motiva de mayor manera a los productores y empresas mineras a recuperarlo.

Existen diferentes métodos para la obtención de renio, ya sea como renio metálico o como solución, pero no se tiene suficiente información sobre ellos, lo cual incentiva al estudio en profundidad de los mismos. En este trabajo, en particular, se estudiará la obtención de soluciones de renio a través del proceso denominado electrodiálisis. Este puede ser definido como un proceso que busca la separación de iones en solución mediante la aplicación de una corriente eléctrica, los que son transportados en solución a través de una membrana iónica permeable. Estas membranas tienen la capacidad de transportar selectivamente aniones o cationes. Este proceso obtiene tales soluciones a partir de sales de perrenato, como por ejemplo perrenato de potasio ($KReO_4$) y perrenato de amonio (NH_4ReO_4).

A continuación se presentan las propiedades y usos del renio, como también el proceso que actualmente se lleva a cabo antes de lograr la separación o extracción de este metal.

1.1. Propiedades y usos del Renio

El renio metal es muy duro. Ocupa el lugar 79 en abundancia natural entre los elementos de la corteza terrestre. Tiene un punto de fusión de $3.180\text{ }^\circ\text{C}$ y una densidad relativa de $20,53\text{ g/m}^3$. La masa atómica es de $186,2\text{ g/mol}$ [5], además este metal tiene muy buena resistencia a la corrosión. Comparándolo con los demás metales, solo el tungsteno es el que posee mayor punto de fusión y sólo el platino, iridio y osmio son más densos que el renio [3].

El renio metálico es insoluble en agua, HF, HCl y es soluble en H_2SO_4 y HNO_3 . La estabilidad del renio metálico está limitada por la formación de sus óxidos, este hecho indica que una manera de obtener soluciones acuosas de renio es mediante el empleo de medios

oxidantes a alta temperatura [1]. A continuación se presenta una tabla con la solubilidad de los compuestos de renio.

Tabla 1: Solubilidad de compuestos de Re [1]

Compuesto	Fórmula química	Solubilidad
Renio metálico	Re	Insoluble en H ₂ O, HCl y HF. Soluble en medios oxidantes para formar HRe ₄
Ácido Perrénico	HReO ₄	Muy soluble en H ₂ O
Perrenato de Amonio	NH ₄ ReO ₄	Muy soluble en H ₂ O. Solubilidad decrece en presencia de cloruro de amonio Poco soluble en etanol
Heptaóxido de Renio	Re ₂ O ₇	Soluble en alcoholes, cetonas, esterres, éteres, anhídridos y agua

Ya que el renio se encuentra generalmente en pórfidos de cobre, es importante destacar que este metal es usualmente recuperado desde el mineral molibdenita (MoS₂), el cual posee concentraciones de renio en el rango de 0,002 a 0,02 % [3].

Debido a estas propiedades, los usos principales que actualmente tiene el renio son:

- Es adicionado a las aleaciones de níquel, pues mejora la resistencia de éstas frente a altas temperaturas, lo que hace que sea muy útil en la fabricación de turbinas de aviones y turbinas a gas.
- El renio es usado como catalizador, especialmente en la industria del petróleo, en donde, junto con el platino es utilizado en catalizadores para la producción de gasolina de alto octanaje libre de plomo.
- Es utilizado en termocuplas.
- Recubrimiento de metales, etc.

1.2. Renio en pórfidos cupríferos

Como se mencionó anteriormente, las reservas de renio se encuentran principalmente en pórfidos cupríferos o cobre-molibdeno. De este tipo de yacimientos proviene más del 50% de la producción mundial de cobre.

Debido a sus bajas leyes, la minería de los pórfidos debe ser de bajo costo, por lo tanto las faenas asociadas a este tipo de yacimientos son de gran tamaño y en general el procesamiento de las principales especies se realiza de manera colectiva.

Una característica que prevalece en la molibdenita (MoS_2) asociada a este tipo de depósitos es la presencia de pequeños porcentajes de renio. A continuación se presenta una tabla con concentraciones típicas de renio, expresadas como partes por millón sobre una base de 100% de molibdenita.

Tabla 2: Concentraciones típicas de Re en pórfidos cupríferos [20]

Concentración de Re en Pórfidos de cobre (ppm). Base 100% MoS_2	
McGill, Nevada	1650
El Teniente, Chile	440
El Salvador, Chile	570

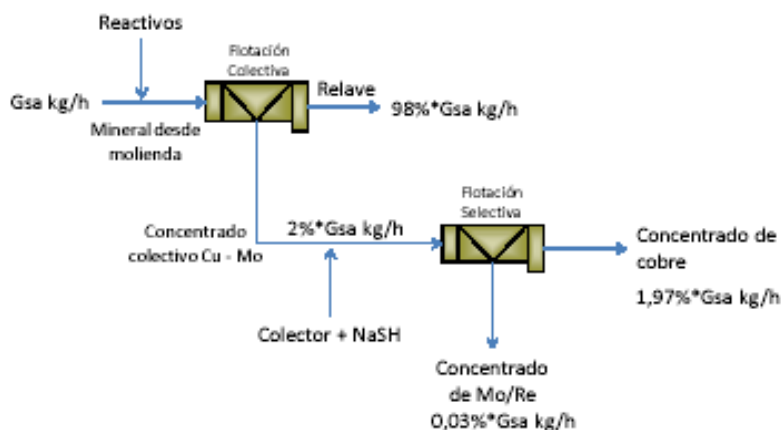
1.3. Proceso de producción del Renio

Como se explicó anteriormente, el renio es un subproducto del molibdeno, por lo que se hace imposible pensar en la producción de renio sin antes pasar por el proceso de separación de cobre y molibdeno.

Al comienzo de este proceso el contenido típico del mineral, contiene un 1% de Cu, 0,02% de Mo y 0,2 g/t de Re. Este mineral, luego de ser chancado y molido, es llevado a un proceso de flotación colectiva, en donde mediante la adición de reactivos se separa del resto de los minerales que componen la mayor parte de la roca original. Luego, el concentrado colectivo de Cu-Mo/Re es llevado a un proceso de flotación selectiva, en donde es separado el cobre del molibdeno (y por ende del renio).

A continuación se presenta un esquema simplificado del proceso.

Ilustración 1: Proceso simplificado de flotación colectiva Cu - Mo/Re [1]



Luego, el concentrado de Mo/Re es enviado a plantas especializadas para su posterior separación. En Chile este proceso es llevado a cabo por Molibdenos y Metales S.A (Molymet), por lo que es importante describir el proceso que lleva a cabo para la recuperación del renio, tomando en cuenta que además es el mayor productor a nivel mundial de este metal.

En Molymet, los concentrados son sometidos a análisis de laboratorio para determinar su contenido tanto de Molibdeno e impurezas como Cobre (Cu) y Arsénico (As). La composición del concentrado de molibdenita determinará el proceso que seguirá posteriormente [6].

Los concentrados que contengan grandes cantidades de impurezas, principalmente Cobre, tienen dos alternativas de procesamiento: ser tratados por la Planta de Acondicionamiento de Concentrados (ACC) y luego por la Planta de Tostación, o bien ser tratados por la Planta de Tostación y luego por la Planta de Lixiviación [6].

En la planta de tostación el concentrado es llevado a altas temperaturas (aproximadamente 700 °C), esto con el objetivo de eliminar el azufre (S) contenido en la molibdenita, transformándola en óxido de molibdeno. Luego, el óxido de molibdeno que no cumple con las especificaciones técnicas para ser enviada a la planta de Homogeneización y Envase, es enviado a la Planta de Lixiviación. En esta planta el óxido de molibdeno se lixivia con una solución de ácido sulfúrico, y luego es filtrado en un filtro banda al vacío. La solución obtenida de esta manera, tiene contenido de Molibdeno, renio y Cobre disueltos, y se envía a la Planta de Recuperación de Molibdeno y renio.

La alimentación de la Planta de recuperación de molibdeno/renio proviene, además de la Planta de Lixiviación, de las soluciones ricas en Molibdeno y renio generadas en la Planta de Lavado de Gases y la Solución Madre proveniente de la Planta ACC, las que se mezclan apropiadamente y se acondicionan para un proceso de extracción por solventes.

La operación de extracción por solventes consta de dos etapas, una de extracción y otra de re-extracción. De la etapa de extracción se obtiene una solución de salida con baja concentración de Mo y Re, pero con alto contenido de cobre, que es enviada por bombas y a través de cañerías, a la planta de Cementación de Cobre o a la Planta de Electroobtención de Cobre. En la etapa de re-extracción, la solución orgánica que contiene Mo y Re, se mezcla en contra corriente con agua y amoníaco, con lo que se obtiene como resultado una solución amoniacal rica en Mo y Re, y una solución orgánica agotada o limpia que se reintegra a la etapa de extracción anterior, para volver a ser cargada con Mo y Re [6].

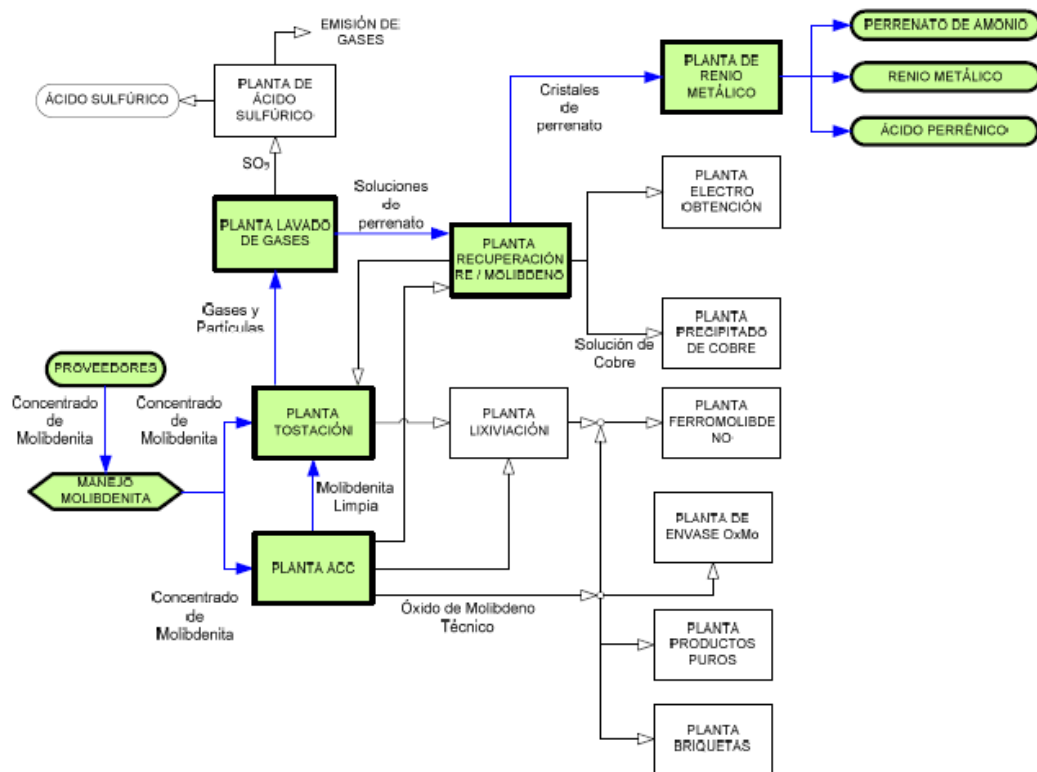
La solución amoniacal, que contiene Mo y Re, pasa a la etapa de Refinación renio y recuperación de Molibdeno como Molibdato, para lo cual la solución es almacenada en un estanque donde se produce el proceso de precipitación de la fase sólida del Molibdato, el cual es enviado a la Planta de Tostación. La solución amoniacal con alta concentración de Re es procesada en etapas sucesivas de extracción por solventes, con lo que finalmente se obtiene una solución amoniacal concentrada de renio, la que se procesa en un evaporador para lograr una mayor concentración.

Esta última solución es sometida a etapas sucesivas de cristalización y centrifugado, obteniéndose cristales de perrenato de amonio. Estos cristales son secados, con lo que finaliza el proceso de refinación.

Los cristales son enviados a la Planta de renio metálico donde son sometidos a un proceso de reducción en hornos con atmósfera reductora de hidrógeno y transformada finalmente a renio Metálico, que se comercializa en forma de polvo seco o briquetas [6].

A continuación se presenta un esquema con el proceso de obtención de Re en la planta Molymet.

Ilustración 2: Esquema de procesos de Molymet [1]



2. Antecedentes Bibliográficos

Ácido perrénico (HReO_4) y perrenato de amonio (NH_4ReO_4) de alta pureza son los compuestos más valiosos a base de renio encontrados en el mercado y utilizados para la producción de renio metálico y muchos otros compuestos. Diferentes métodos son utilizados para obtener ácido perrénico y perrenato de amonio de alta pureza, sin embargo, en el último período se ha popularizado el uso de la electrodiálisis, esencialmente por su simplicidad [7].

La aplicación de electrodiálisis presenta una serie de ventajas en el tratamiento de efluentes. En primer lugar, la obtención de efluentes menos concentrados, evitando así el uso de grandes cantidades de productos químicos necesarios para neutralizarlos. De acuerdo a cifras publicadas en EEUU, el costo de la electricidad en los procesos de ED significa un ahorro potencial frente al uso de compuestos químicos de neutralización. Otras ventajas: recobrar iones en solución a concentraciones dadas y generalmente con la solución a concentrar más concentrada que la solución a diluir; operar como un proceso continuo sin la necesidad de etapas regenerativas [8]. Además de estas ventajas expuestas, se pueden agregar las siguientes:

- La capacidad de obtener concentraciones tan bajas como 100 ppm (o menos en algunos casos).
- La posibilidad de recuperar entre el 75 y 95% del agua involucrada en el proceso, dependiendo del proceso y de las características del agua de alimentación.
- La durabilidad de las membranas de intercambio iónico.
- Las altas eficiencias de corriente en estos procesos, generalmente entre 85 – 95%, para procesos con gran superficie de membrana.
- Las sustancias químicas no iónicas no participan en el transporte de sustancias a través de las membranas.

Entre las desventajas y condiciones limitantes que deben enfrentar los procesos de electrodiálisis, se encuentran:

- El ensuciamiento de la membrana por sustancias orgánicas o inorgánicas insolubles.
- La acidez de las soluciones a tratar es un factor limitante a considerar, ya que a pH muy altos o muy bajos las membranas degeneran, afectando de manera adversa el proceso.
- El costo de la energía eléctrica necesaria para la separación [9].

Como se expuso anteriormente, ácido perrénico concentrado también puede ser obtenido por electrodiálisis de soluciones acuosas de sales de perrenato, como el perrenato de potasio (KReO_4) o perrenato de amonio (NH_4ReO_4), pues el ión perrenato (ReO_4^-) es el más estable ión en solución de renio. Estas sales son comúnmente usadas como soluciones

iniciales de de renio, acompañadas de electrodos de platino [7]. No obstante, la aplicación de electrodos de platino limita la expansión de este método, debido al alto precio de este metal [1].

Una limitación del uso de perrenato de potasio es su baja solubilidad en agua; 0,037 M a 21,5 °C, mientras que el perrenato de amonio tiene una solubilidad de 0,215 M a 20 ° C [10], aunque hay que decir que la solubilidad aumenta en soluciones ácidas.

Agapova et al. (2001) [7] estudiaron la producción de concentrado de ácido perrénico por medio de electrodiálisis con soluciones de renio. De este trabajo se obtuvieron parámetros que buscaban optimizar la concentración final de renio como también la tasa de transporte hacia la solución concentrada. Para ello se trabajó bajo condiciones específicas, como lo son con un cátodo de acero inoxidable y un ánodo de grafito. Además se trabajo con una configuración de siete compartimientos, con el objetivo de eliminar los electrodos de platino. Como electrolito se utilizó ácido clorhídrico (HCl) y las soluciones con contenido de Re fueron perrenato de potasio ($KReO_4$) y perrenato de amonio (NH_4ReO_4).

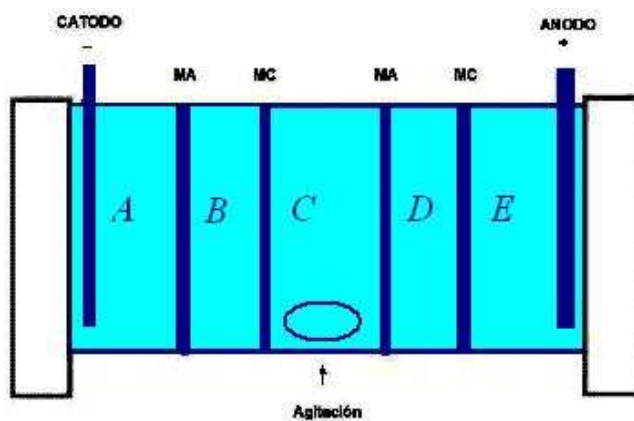
Con esto, las condiciones óptimas que se obtuvieron fueron las siguientes:

- Densidad de corriente: $300 A/m^2$
- Temperatura de la solución: 50 °C
- Concentración inicial de renio en la solución: 35 – 40 g/l

Mediante estas condiciones se obtuvo soluciones de ácido perrénico con una concentración de 300 g/l de renio obtenido de las soluciones de perrenato antes mencionadas.

Durante el año 2008, se llevó a cabo, en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, experiencias de electrodiálisis tanto en soluciones básicas como ácidas. Para realizar las pruebas se utilizó una celda de acrílico conformada por 5 compartimientos, tal y como lo muestra la siguiente figura:

Ilustración 3: Esquema de celda de ED de cinco compartimientos



Donde MC y MA corresponden a las membranas catiónicas y aniónicas respectivamente.

Las condiciones de operación para estos experimentos fueron: 300 A/m², 1 g/l de renio a partir de perrenato de amonio, agitación de la solución de trabajo de 200 rpm, trabajando a temperatura ambiente y con electrodos de platino.

Para los experimentos en soluciones básicas, se realizaron experimentos en soluciones de NaOH y NH₄OH, en donde para ambos casos hubo alteraciones de las membranas utilizadas, que en este caso fueron de marca Sybron, las que cambiaron de color. Debido a esto no se prosiguieron con los experimentos en este tipo de soluciones.

Para las soluciones ácidas se determinó la concentración de renio en la solución catódica, anódica y en la solución de trabajo, además se determinó la tasa de transporte de renio hacia el cátodo y el ánodo. Las condiciones de trabajo en este caso fueron las mismas utilizados para el caso básico, salvo que las soluciones utilizadas como electrolito fueron ácido sulfúrico (H₂SO₄) y ácido clorhídrico (HCl). Tomando en cuenta esto, se concluyó que se logró una mayor tasa de transporte al utilizar ácido sulfúrico como electrolito, además de una mayor concentración de renio en el compartimiento de la solución catiónica [1].

2.1. Molibdeno

El molibdeno por su parte también ha sido estudiado y tratado a través de electrodiálisis, donde según estudios realizados en la misma Universidad de Chile, el molibdeno puede ser separado mediante electrodiálisis para soluciones basadas en hidróxido de amonio (NH₄OH) con mejores resultados que en ácido sulfúrico y ácido clorhídrico [11].

Uno de los aspectos por el cual se obtienen mejores resultados en soluciones básicas es debido a la baja solubilidad del molibdeno en soluciones ácidas, ya que esto impide trabajar con soluciones con una mayor concentración de molibdeno, mientras que en soluciones básicas es posible trabajar con concentraciones mayores a 10 [g/l] de molibdeno, lo que implica una mayor cantidad de iones dispuestos a migrar desde un compartimiento a otro.

La dirección de transporte del molibdeno en electrodiálisis depende de la solución con la cual se esté trabajando, pues mientras que en soluciones básicas (como hidróxido de amonio) el transporte ocurre preferentemente hacia el concentrado aniónico, es decir, hacia el polo positivo, en soluciones ácidas como ácido clorhídrico el transporte ocurre hacia el concentrado catiónico. Esto indica que en presencia de soluciones básicas existe una mayor cantidad de aniones, y de manera análoga en presencia de soluciones ácidas existe una mayor cantidad de cationes.

Por último, las tensiones de celda para este tipo de procedimientos con molibdeno son mucho menores cuando se trabaja con hidróxido de amonio, comparado con las tensiones cuando se trabaja con soluciones ácidas [11].

3. Fundamentos ED

3.1. Membranas de intercambio iónico

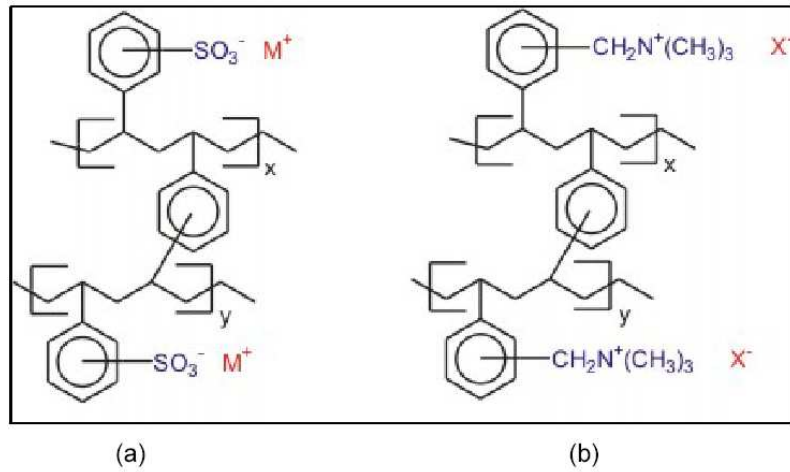
Como se definió anteriormente, la electrodiálisis es un proceso que busca la separación de iones en solución mediante la aplicación de una corriente eléctrica, los que son transportados en solución a través de una membrana iónica permeable. Estas membranas tienen la capacidad de transportar selectivamente aniones o cationes.

Una membrana puede definirse como un film delgado (fino) que separa dos fases y actúa como una barrera selectiva al transporte de materia. Esta definición incluye la de la membrana permselectiva e implica que existe una diferencia de potencial químico entre las dos fases. Es muy importante puntualizar aquí que una membrana no se define como un material pasivo sino como un material funcional. En otras palabras, incluso si las membranas (permselectivas) pueden caracterizarse por su estructura, sus rendimientos en términos de caudales y selectividades dependen principalmente de la naturaleza de los elementos contenidos en las dos fases y de la fuerza directora que se aplica. El término permselectivo se usa para describir las membranas que, si se interponen entre dos soluciones de electrolito, muestran una permeabilidad selectiva hacia los iones de un signo particular [12].

Las membranas pueden ser tanto homogéneas como heterogéneas, de estructura simétrica o asimétrica y puede estar compuesta por una variedad de materiales (orgánicos e inorgánicos) según su aplicación. El espesor de una membrana puede ser desde 100 nanómetros hasta más de un milímetro, y su resistencia varía desde 1×10^6 [Ohm/cm²] a menos de 1 [Ohm/cm²] [1]. En particular, para este estudio, se utilizaron membranas de intercambio iónico (membranas catiónicas y aniónicas).

Una membrana catiónica es una lámina que contiene una matriz porosa de resina (cadenas poliméricas) a la cual están fijos grupos electronegativos, dentro de los cuales se pueden encontrar SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} y SO_2R . A su vez, una membrana aniónica es una matriz porosa que contiene grupos cargados positivamente como NR_3^+ , NH_3^+ , NH_2R^+ y PR_3^+ [9]. Es decir, para el caso de una membrana catiónica, las cadenas de polímeros están unidas químicamente a grupos con carga negativa. Las cadenas de polímeros están entrelazadas y tienen también enlaces cerrados en varios puntos. Los iones positivos se muestran dispersos libremente en los huecos de las cadenas, sin embargo, las cargas fijas negativas de las cadenas repelen a los iones negativos que tratan de penetrar en la membrana y los excluyen. Así pues, a causa de las cargas negativas fijas, los iones negativos no pueden permear la membrana, pero los positivos sí pueden hacerlo. Si hay cargas positivas agregadas a las cadenas de polímeros en vez de cargas fijas negativas, se consigue la selectividad para las cargas iónicas negativas. La exclusión como resultado de la repulsión electrostática se denomina exclusión de Donnan [12]. Ejemplos de estas cadenas son el poliestireno divinilbenceno (PS-DVB), politetrafluoretileno (PTFE) [18] y el polivinilideno fluoruro (PVDF) [19].

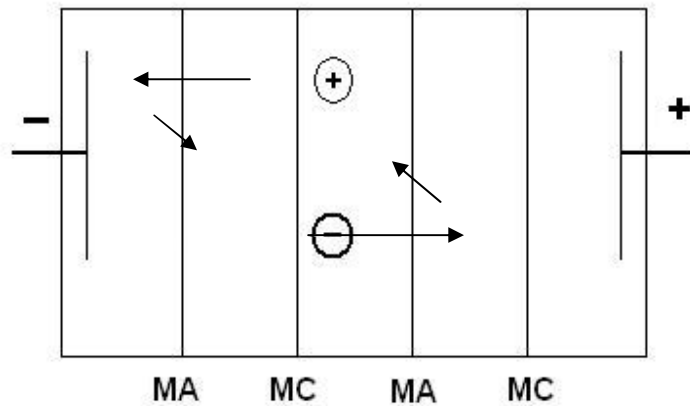
Ilustración 4: Ejemplo de a) membrana catiónica; b) membrana aniónica



En electrodiálisis, un arreglo de membranas de intercambio aniónico y catiónico es ubicado entre dos electrodos, los cuales permiten crear un campo eléctrico constante, perpendicular a las membranas, y que es lo suficientemente fuerte para provocar la migración de los iones en solución. El arreglo de las membranas en la celda de electrodiálisis se hace de tal manera, que las membranas de intercambio aniónico y catiónico, se ubican alternadamente [9].

A continuación se presenta un esquema de un arreglo de membranas en ED:

Ilustración 5: Esquema de arreglo de membranas en ED para una celda de 5 compartimientos

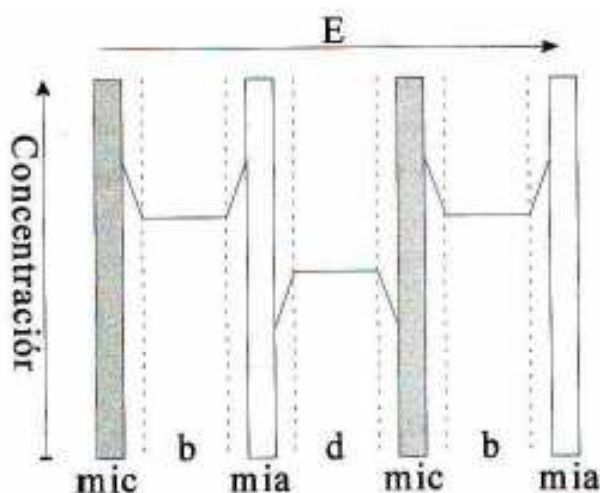


Tal como se muestra en la figura anterior, las membranas aniónicas (MA) sólo permiten el paso de aniones, mientras que las membranas catiónicas (MC) hacen lo propio con los cationes. Debido a esto es que los cationes dejan el compartimiento central, dirigiéndose hacia el polo negativo, pero no son capaces de traspasar el segundo compartimiento ya que en este se encuentra una membrana aniónica que impide su paso. De manera análoga los aniones se

dirigen al polo positivo, dejando el compartimiento central hasta encontrar la membrana catiónica siguiente.

De esta manera se consiguen soluciones concentradas (o diluidas) entre las membranas situadas de manera alternada. A continuación se muestra un esquema que contiene los perfiles de concentración de una celda de ED.

Ilustración 6: Esquema de transporte de iones



En la ilustración anterior se muestra esquemáticamente la manera en que los iones se trasladan desde una solución concentrada a otra diluida, y viceversa.

El transporte de iones ocurre desde la solución a diluir (diluato: d) a la solución a concentrar (concentrado: b) cuando un campo eléctrico suficientemente fuerte es aplicado a una celda. Pero cuando un contra-ión es transportado desde una corriente diluida a una concentrada, su concentración en la interfaz membrana-solución disminuye, ya que no es reemplazado con la misma velocidad con que es removido a través de la membrana. Es por esto que momentáneamente el co-ión se acumula en la interface, pero a objeto de mantener la electroneutralidad, el co-ión acumulado debe migrar instantáneamente desde la interface al seno de la solución. Así la concentración total de iones en el compartimiento del diluato (d) disminuye en ambas interfaces [16]. En este caso se habla de contra-ión para referirse a los iones libres que poseen carga opuesta a las cargas fijas de las membranas, mientras que el co-ión es el que posee el mismo signo de las cargas fijas de las membranas.

Por otro lado, la concentración de iones en el compartimiento del concentrado (b) aumenta en ambas interfaces por razones similares. Estos efectos ocurren en una delgada zona conocida como capa de polarización por concentración (cpc), cuyo espesor varía entre 1 a 200 μm . Cuando esta polarización por concentración ocurre, la caída de voltaje en una solución diluida aumenta considerablemente debido a que la resistencia óhmica de una solución electrolítica es inversamente proporcional a su contenido iónico. Por lo tanto la velocidad de transporte iónico neta se ve disminuida considerablemente para un potencial dado [9].

3.1.1. Transporte de materia a través de membranas

La velocidad de una reacción electroquímica no puede ser superior a la velocidad con la que el reactivo alcanza la superficie del electrodo. La transferencia electrónica depende, en consecuencia, de la transferencia de masa. El transporte de masa entre dos sistemas homogéneos a través de una membrana, es resultado de la difusión, convección o migración, dependiendo de la fuerza motriz del sistema y de la estructura de la membrana.

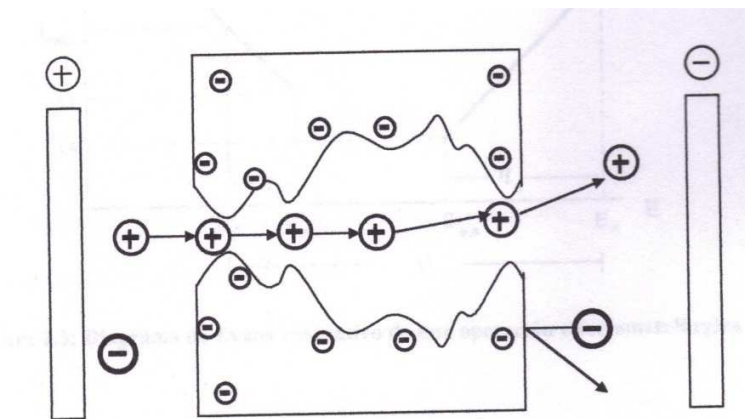
La difusión, que se rige por medio de las leyes de Fick, se produce como consecuencia del gradiente de concentración que existe entre la interfase de los dos sistemas homogéneos.

La convección se produce cuando el movimiento del fluido es provocado naturalmente debido a los gradientes de densidad del electrolito o por una fuerza mecánica externa debido a la agitación.

La migración se debe al movimiento de las especies cargadas como consecuencia de una diferencia de potencial. La tasa de migración depende del gradiente de potencial eléctrico y la movilidad de los componentes en la matriz.

En electrodiálisis, los tres mecanismos son importantes, pero la migración de iones bajo un campo eléctrico es la forma dominante de transporte, aunque bajo ciertas condiciones de proceso, la difusión y la convección pueden llegar a ser relevantes. El transporte de masa es resultado de un gradiente de potencial electroquímico a través de la membrana, es decir, el resultado de un gradiente de potencial químico y eléctrico. El potencial eléctrico actúa como fuerza motriz de las componentes cargadas, lo que se traducirá en que los aniones migrarán hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo.

Ilustración 7: Transferencia de masa en membranas



En la ilustración anterior se esquematiza el intercambio iónico bajo la influencia de un potencial eléctrico. En este caso la membrana es una de intercambio catiónico, la que solo es permeable por iones cargados positivamente, mientras que los iones negativos son rechazados debido a que los grupos fijos de la membrana son del mismo signo. Para las membranas aniónicas, el principio es el mismo pero con signos opuestos [13].

3.2. Tensión de celda

Una de las condiciones que más influye dentro del proceso de electrodiálisis es la tensión de celda, puesto que podría limitar la realización de este procedimiento, además de encarecer los costos, si es que su valor es demasiado alto ya que influye directamente en la energía que se consume.

En particular la tensión de celda está determinada, para este proceso, por la suma de distintos elementos, como son: [11]

- Caída de voltaje de las soluciones en los compartimientos (caso más común tiene 5 compartimientos)
- Caída de voltaje de las membranas (en general son utilizadas 4 membranas)
- Sobrepotenciales de las reacciones anódica (H_2O/O_2) y catódica (H^+/H_2)

La siguiente ecuación muestra como se relacionan los elementos anteriormente mostrados:

$$V_{cell} = \eta_a + |\eta_c| + \sum_c IR + \sum_m IR \quad (ec.1)$$

en donde :

η_a, η_c : sobrepotenciales de las reacciones anódica y catódica

$\sum_c IR$: caída de voltaje en compartimientos

$\sum_m IR$: caída de voltaje de membranas

Los valores de resistencia de los electrolitos dependen de la conductividad eléctrica de las soluciones de acuerdo a la ecuación siguiente

$$R = \frac{1}{\kappa} \frac{d}{A} \quad (ec.2)$$

donde :

d : distancia

A : Área expuesta

κ : conductividad eléctrica

La distancia se refiere al espesor de cada uno de los compartimientos utilizados, a excepción de los compartimientos en donde se encuentran los electrodos, en donde la distancia es la que se da entre el electrodo y la membrana.

La conductividad eléctrica en soluciones concentradas depende de la difusividad de los iones, concentración y fuerza iónica de acuerdo a una expresión de la siguiente forma:

$$\kappa = f(c_j, D_j, S^v)$$

Como se mencionó anteriormente, la tensión de celda influye directamente en el costo energético de operación, el cual a su vez depende de la energía consumida durante el proceso, tal y como queda expresada en la siguiente ecuación:

$$W = V_{cell} \times I \times t \quad (ec.3)$$

El consumo energético por su parte puede relacionarse con el consumo específico de energía, el cual toma en cuenta la cantidad de metal separado, según la expresión que sigue: [14]

$$CEE = \frac{W}{m} \quad (ec.4)$$

con m : masa del metal separado

4. Procedimiento Experimental

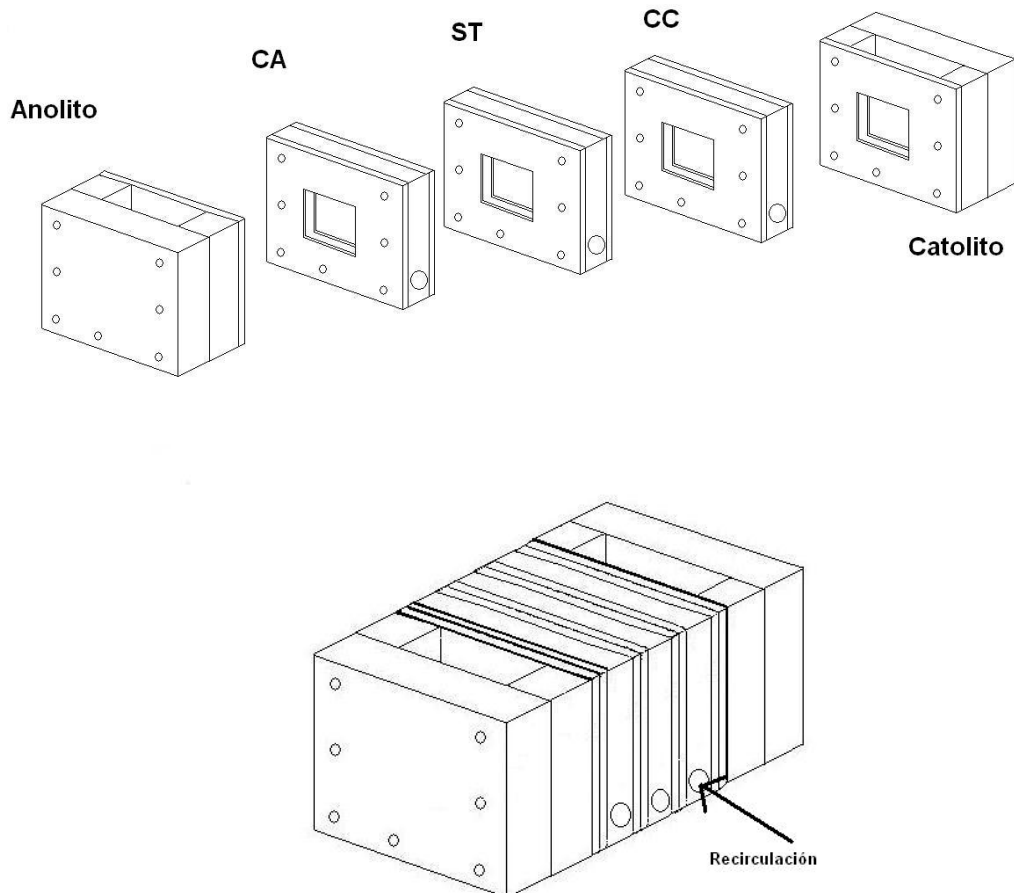
En este capítulo se detallarán los equipos a utilizar en el proceso de electrodiálisis, además del desarrollo experimental utilizado para el desarrollo de este trabajo.

4.1. Equipos y materiales

4.1.1. Celda de trabajo

Existen distintas configuraciones de celdas de trabajo para desarrollar el proceso de electrodiálisis. Estas configuraciones difieren entre sí en la cantidad de compartimientos utilizados. En particular, para el desarrollo de este trabajo se utilizó una celda con una configuración de 5 compartimientos, los cuales serán llamados: Anolito, Catolito, Concentrado Catiónico (CC), Concentrado Aniónico (CA) y Solución de Trabajo (ST), en donde los 2 primeros compartimientos son en los que contienen el ánodo y cátodo de platino, respectivamente, tal y como se muestra en la siguiente ilustración.

Ilustración 8: Celda de trabajo y sus compartimientos



La celda empleada fue construida en polímero acrílico, ya que este material es resistente al tipo de soluciones ácidas con la que se va a trabajar ($\text{pH} < 1$) [1]. Las dimensiones internas de cada uno de los compartimientos se expresan en la siguiente tabla:

Tabla 3: Dimensiones compartimientos de celda de trabajo

Compartimiento	Dimensiones internas	Unidad
Anolito	80x60x20	mm^3
Catolito	80x60x20	mm^3
CA	60x60x10	mm^3
CC	60x60x10	mm^3
ST	60x60x10	mm^3

La celda cuenta con un sistema de recirculación del fluido en los compartimientos CA, CC y ST, tal y como se muestra en la ilustración 7.

Tal y como se explicara en capítulos anteriores, cada compartimiento es separado mediante una membrana de separación iónica, en donde el área expuesta a la solución es de dimensiones $3 \times 3 \text{ cm}^2$.

Para evitar filtraciones y pandeo en las membranas, se utilizan láminas de goma de 1,5 mm de espesor, que son ubicadas entre la membrana y el compartimiento respectivo. Estas láminas tienen las mismas dimensiones que las membranas y son colocadas de manera de no interferir en el área expuesta de la membrana con la solución.

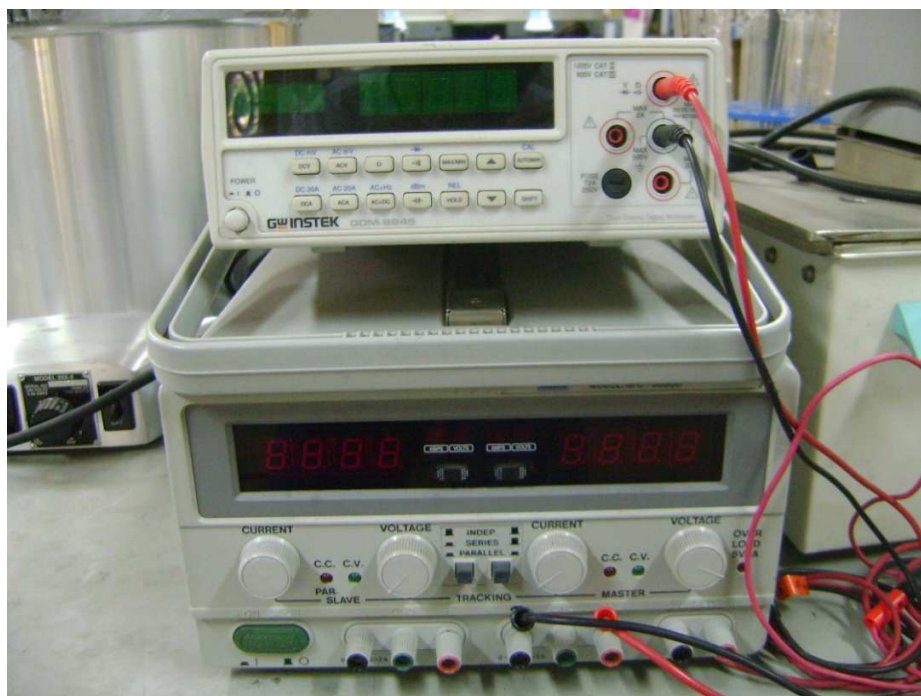
Para unir cada uno de estos compartimientos, existe en cada uno de las piezas 7 orificios por donde pasan pernos tipo esparrago de acero inoxidable de 16 cm de largo. En uno de los extremos son colocados golillas y pernos, mientras que en el otro extremo son colocadas las golillas y mariposas, de manera de mantener fijos los módulos (o piezas) de la celda, así como también las membranas y láminas de goma.

El diseño es de tal manera que permitiría, si así se quisiera, variar el número de compartimientos a utilizar.

4.1.2. Rectificador y multímetro

El rectificador es el equipo que entrega corriente al sistema, mientras que el multímetro indica la tensión de la celda, que se produce por las reacciones y migraciones de los iones dentro de la celda. A continuación se tiene una imagen con ambos equipos.

Imagen 1: Rectificador (abajo) y multímetro (arriba)



La marca y modelo de ambos equipos se expresan en la tabla siguiente:

Tabla 4: Marca y modelo de rectificador y multímetro

Equipo	Marca	Modelo
Rectificador	GW INSTEK	GPC-3030D
Multímetro	GW INSTEK	GDM-8245

4.1.3. Bombas

Las bombas son las que a través de las mangueras recirculan el electrolito desde los reservorios hacia los compartimientos correspondientes. Estos equipos son los que controlan el caudal dentro del proceso, para lo cual deben ajustarse las rpm. Para el montaje utilizado fueron utilizadas 3 bombas para los compartimientos CA, CC y ST.

Imagen 2: Bomba de diálisis



La marca, el modelo y las rpm que pueden alcanzarse con este equipo se muestran a continuación.

Tabla 5: Marca, modelo y rpm de las bombas

Equipo	Marca	Modelo	RPM
Bomba	Watson Marlow Limited	505S	0,5 - 220

4.1.4. Baño termostatzado

Cada uno de los experimentos realizados requirió una cierta temperatura del electrolito, la cual fue entregada a través de este equipo. Esto se logra mediante la recirculación de agua entre este equipo y los reservorios utilizados.

A continuación se muestra el equipo utilizado para estos fines.

Imagen 3: Baño termostatzado



Los datos de este equipo se dan a conocer en la tabla siguiente:

Tabla 6: Marca y modelo del Baño termostatzado

Equipo	Marca	Modelo
Baño termostatzado	Polyscience	9012

4.1.5. Otros equipos

4.1.5.1. Balanza analítica

Imagen 4: Balanza analítica



Tabla 7: Marca, modelo y precisión de la Balanza analítica

Equipo	Marca	Modelo	Precisión
Balanza analítica	BOECO	XX43-0019	1 [mg]

4.1.5.2. *pH-metro*

Imagen 5: pH-metro



Tabla 8: Marca y modelo de pH-metro

Equipo	Marca	Modelo
pH-metro	SCHOTT instruments	Prolab 1000

4.1.5.3. *Bomba de vacío*

Este equipo fue utilizado para filtrar el electrolito. En específico se utilizó el siguiente modelo

Imagen 6: Bomba de vacio



Tabla 9: Marca y modelo para bomba de vacio

Equipo	Marca	Modelo
Bomba de vacio	Cole-Parmer	L-79200-05

4.1.6. Materiales

Se utilizaron distintos materiales tanto para el desarrollo del experimento como para la preparación de las soluciones utilizadas, como son:

- Electroodos de platino de 16 cm² (4 x 4 cm²)
- Membranas de intercambio iónico (aniónicas y catiónicas)
- Agitadores
- Filtro de 1 µm

4.2. Desarrollo experimental

4.2.1. Condiciones experimentales iniciales

Los factores a evaluar, en una primera instancia, fueron los siguientes:

- [Re]: 1 - 3 g/l
- [Mo]: 0,4 - 1 g/l
- [H₂SO₄]: 1 - 2 M
- T°: 25 – 50 °C

Estas condiciones tienen como fundamento los parámetros que se ocupan actualmente en la industria, especialmente los que tienen que ver con las concentraciones, tanto de renio como del electrolito a ocupar (en este caso ácido sulfúrico), además de la concentración de molibdeno que, para los análisis de este informe, es considerado una impureza.

Debido a que la composición del electrolito en la industria es de carácter variable, los valores utilizados para este trabajo representan los valores extremos o críticos encontrados en las plantas procesadoras de renio.

Teniendo en cuenta lo anterior se diseñó la siguiente matriz de experimentos:

Tabla 10: Matriz de experimentos

	Re	Mo	H ₂ SO ₄	T°
Experimento	[g/l]	[g/l]	M	°C
1	1	0,4	1	25
2	3	0,4	1	25
3	1	1	1	25
4	1	0,4	2	25
5	1	0,4	1	50

Además se tienen en consideración los siguientes parámetros:

Tabla 11: Parámetros experimentales

Parámetro	Unidad	Valor
i	A/m ²	300
A cátodo	cm ²	16
A ánodo	cm ²	16
Agitación	rpm	200
Caudal	cm ³ /min	500
Duración	h	3

Hay que notar que para tener 300 A/m² hay que aplicar una intensidad de corriente de 0,96 A, ya que los electrodos tienen un área de 16 cm² por lado, es decir, 32 cm² totales. Esto se aplica para todos los experimentos.

Luego de realizado cada uno de los experimentos especificados en la matriz, se procedió a analizar los resultados de modo de confeccionar una segunda matriz de experimentos con la finalidad de optimizar las condiciones experimentales y obtener mejores resultados, además de confirmar el comportamiento del sistema bajo ciertas condiciones específicas. La segunda matriz se da a conocer en el capítulo de Resultados y Discusión.

4.2.2. Preparación de soluciones

Para la preparación de las soluciones, se utilizó agua desionizada, con el objetivo de no introducir ningún elemento externo al sistema a estudiar, además de diluir el ácido sulfúrico, originalmente concentrado a un 96%.

Para conseguir la concentración de renio y molibdeno deseado se utilizan los siguientes minerales:

- Perrenato de amonio (NH_4ReO_4)
- Trióxido de molibdeno (MoO_3)

Imagen 7: Perrenato de amonio y trióxido de molibdeno



Las cantidades utilizadas para cada concentración están detalladas en los anexos.

Las soluciones utilizadas en cada uno de los experimentos fueron previamente filtradas, a un tamaño de poro de $0,1 \mu\text{m}$, de modo de que no existiese ningún elemento externo que pudiera dañar o alterar las membranas y así evitar cualquier aumento en la tensión de celda, además de no impedir la migración de iones a través de ellas.

4.2.3. Tratamiento de membranas

Las membranas que se utilizaron para este procedimiento, fueron una catiónica MC-3470 y a una aniónica MA-3475, ambas de marca Sybron.

Las membranas debieron ser acondicionadas antes de ser utilizadas en los experimentos, para lo cual fueron sumergidas en el electrolito a ocupar (en este caso ácido sulfúrico previamente filtrado) por aproximadamente 48 horas, esto con el fin de intercambiar los iones Na^+ y Cl^- , presentes en las membranas, por los iones H^+ y SO_4^- , respectivamente [12]. Luego de este acondicionamiento, las membranas fueron lavadas con agua desionizada para eliminar el exceso de electrolito.

4.2.4. Detalles experimentales a seguir

Al realizar estos procedimientos se pretende medir la concentración final de renio así como también la concentración final de molibdeno, mediante las técnicas de Plasma OES (espectrometría de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado o ICP-OES) y MS (espectrometría de masas con plasmas de acoplamiento inductivo o ICP-MS), realizadas por Molymer, en la solución de trabajo inicial y en los compartimientos aniónico y catiónico, y por consecuencia la dirección de transporte, la tasa de transferencia, y el consumo específico de energía. Además se observará el comportamiento de las membranas y la variación de voltaje en el tiempo.

En la sección anexos se detalla la técnica utilizada para el análisis químico realizado por Molymer.

5. Objetivos

5.1. Objetivo principal

- Separar compuestos de renio (Re) a partir de soluciones que contengan renio (Re), molibdeno (Mo) y ácido sulfúrico (H_2SO_4), por medio de electrodiálisis.

5.2. Objetivos generales

- Determinar la eficacia en la separación de los compuestos.
- Optimizar los parámetros de operación.

5.3. Alcances

Generar conocimiento para la industria acerca del procedimiento de electrodiálisis, y en particular, su uso para separar compuestos de renio y molibdeno, dando para ello los parámetros más significativos que afectan su funcionamiento.

6. Resultados y Discusión

Como se mencionó en el capítulo de desarrollo experimental, se diseñó una matriz de experimentos primaria, en la que se utilizó para su confección, los valores de concentraciones de renio y molibdeno más comunes en la industria. Luego de analizados los resultados de esta matriz primaria, fue confeccionada una segunda matriz de experimentos, en la cual se utilizaron los valores que arrojaron mejores resultados en la matriz inicial.

Cabe destacar que para lograr el diseño final de esta matriz, se realizó un par de experiencias exploratorias, las que dieron las directrices con las que finalmente fue creada esta matriz. El detalle de estos experimentos preliminares se encuentra en el capítulo de anexos (Anexo F).

6.1. Matriz inicial

6.1.1. Direcciones de transporte

Para determinar las direcciones de transporte, se analizaron las concentraciones tanto de Re como de Mo en los compartimientos aniónico y catiónico (CA y CC respectivamente). Con esto se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 12: Concentración de Re y Mo en CA, CC y ST inicial (solución de trabajo) para matriz primaria

Experimento	Concentración [g/l]					
	Re			Mo		
	CA	ST final	CC	CA	ST final	CC
1	0,229	0,765	0,015	0,001	0,414	0,006
2	0,947	2,062	0,004	0,003	0,430	0,007
4	0,060	0,863	0,001	0,001	0,400	0,002
5	0,267	0,717	0,001	0,003	0,414	0,008

Se observa claramente que en todos los experimentos realizados, el Re se transporta preferentemente hacia el concentrado aniónico, mientras que hacia el concentrado catiónico sólo pasó un porcentaje muy bajo del total del Re inicial, por lo que puede ser considerado que el transporte hacia ese compartimiento fue nulo. Para el caso del Mo se observó que este migra en mayor proporción hacia el concentrado catiónico, en una relación mínima de 2:1 con respecto al concentrado aniónico, sin embargo, la concentración en estos compartimientos es demasiado bajo con respecto a la concentración inicial de Mo en la solución de trabajo, por lo que el transporte puede ser considerado nulo. A continuación se detalla una tabla con los porcentajes de Re y Mo, en cada uno de los compartimientos estudiados, con respecto a su concentración inicial en la solución de trabajo.

Tabla 13: Porcentaje de Re y Mo con respecto a concentración en ST inicial

Experimento	Porcentaje con respecto a concentración de la ST inicial (%)					
	Re			Mo		
	CA	ST final	CC	CA	ST final	CC
1	22,70	75,82	1,49	0,24	98,34	1,43
2	31,43	68,44	0,13	0,68	97,73	1,59
4	6,49	93,40	0,11	0,25	99,26	0,5
5	27,11	72,79	0,10	0,71	97,41	1,88

Cabe destacar que no se incluye en las tablas el experimento 3 debido a que la duración de la experiencia fue de aproximadamente 10 minutos (mientras que el resto tuvo una duración de 3 horas), ya que la tensión de celda aumentó demasiado rápido, comprometiendo así los equipos de laboratorio utilizados. Este último punto se abordará en una sección posterior.

Estos resultados indican claramente que el Re forma, en su mayoría, aniones, puesto que para que estos ingresen al compartimiento o concentrado aniónico deben traspasar la membrana aniónica correspondiente. Según la literatura correspondiente, el anión formado es ReO_4^- [7], los que son capaces de migrar de la solución de trabajo al concentrado aniónico correspondiente, en un medio ácido, que en este caso es ácido sulfúrico.

6.1.2. Variación de pH

Las variaciones en los valores de pH en los distintos compartimientos de la celda son indicadores de la pérdida o ganancia de protones en cada una de las distintas soluciones resultantes, así como también de la pérdida de hidrogeno debido a la formación de moléculas gaseosas. A continuación se presentan, mediante gráficos, las variaciones de pH en cada uno de los compartimientos para los distintos experimentos:

Gráfico 1: Variación de pH Experimento 1

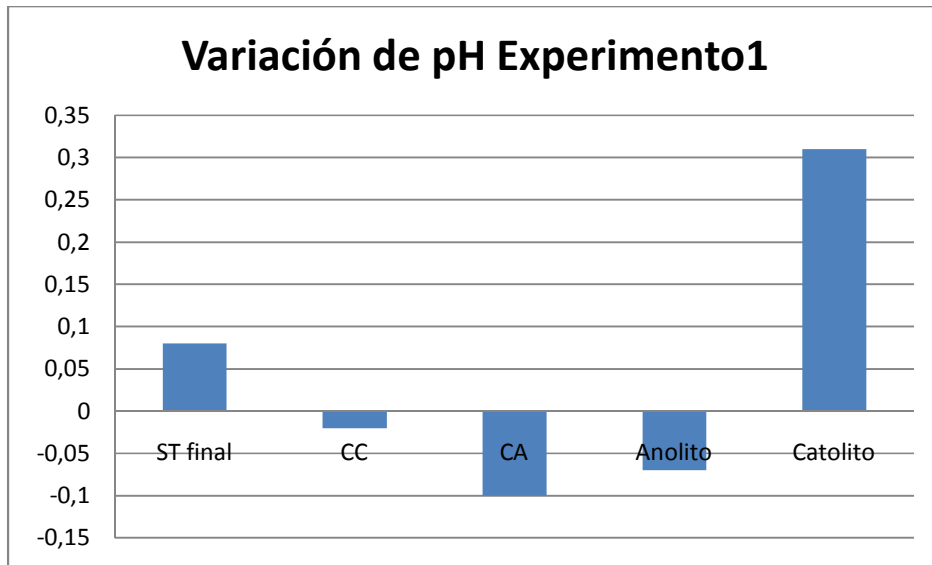


Gráfico 2: Variación de pH Experimento 2

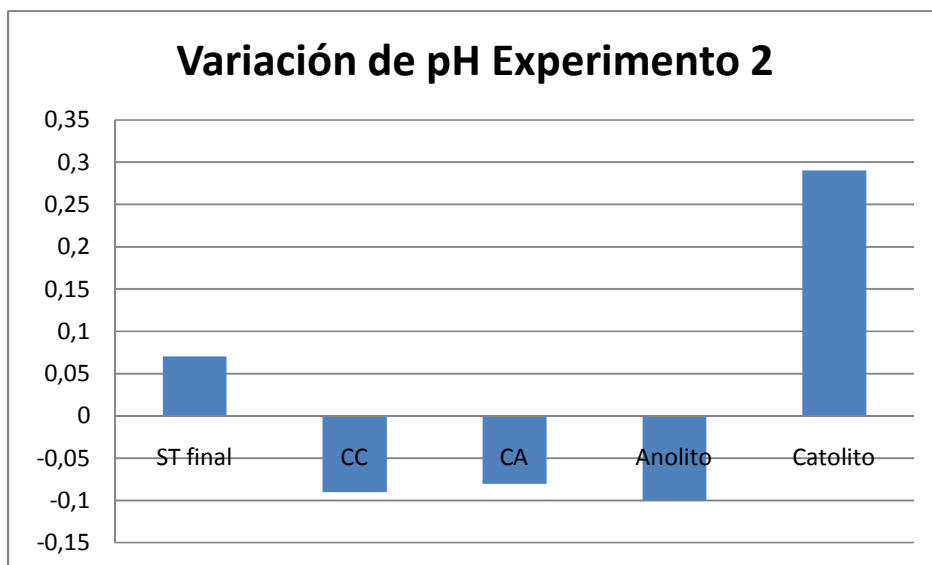


Gráfico 3: Variación de pH Experimento 4

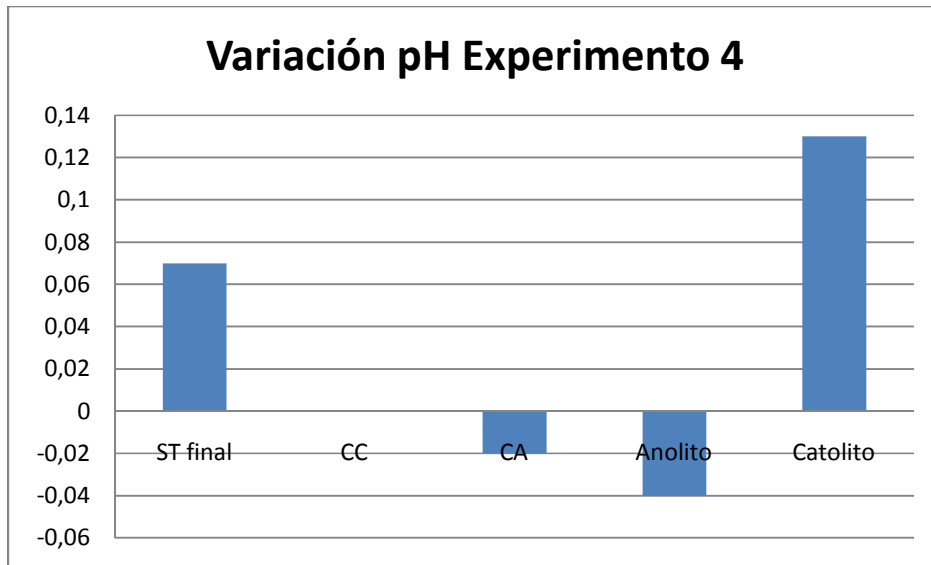
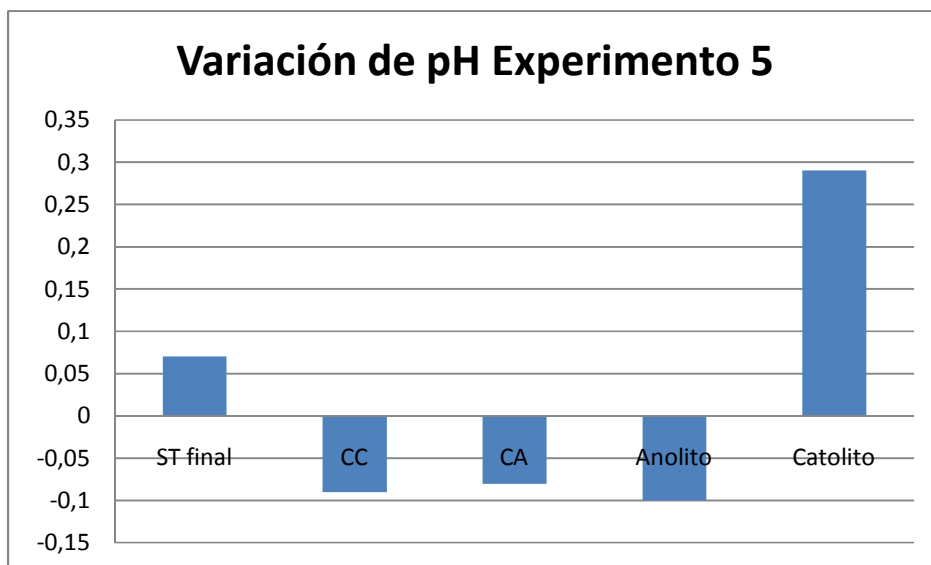


Gráfico 4: Variación de pH Experimento 5



Se observa que en todos los experimentos se repite el mismo comportamiento, en cuanto, tanto para la solución de trabajo final (ST final) como para el catolito, existe una variación positiva en el pH, con lo que se concluye que en ambos compartimientos existe una pérdida de protones (H^+), ya sea por medio de migración de especies iónicas hacia otros compartimientos o debido a la formación de moléculas de hidrogeno gaseoso en el catolito, esto último generado por la reacción catódica $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$.

En el resto de los compartimientos, las soluciones finales resultaron ser más ácidas que al comienzo de las experiencias, esto debido a la migración de protones producida durante el proceso, mientras que para el caso del compartimiento del anolito es justificado por la generación de protones tras la hidrólisis del agua de la reacción anódica, en donde la formación de oxígeno en el electrodo libera estos protones a la solución, lo cual trae como consecuencia un aumento de la acidez de la misma [15].

6.1.3. Tensión de celda

Tal y como se ha expuesto anteriormente, la densidad de corriente que se aplica en cada una de las experiencias realizadas es de 300 A/m², mientras que la duración es de 3 horas, menos en el experimento 3. A continuación se muestran las tensiones de celda inicial y final para cada uno de los sistemas estudiados.

Tabla 14: Tensión de celda y duración de las pruebas

Sistema	Tensión de celda (V)			Duración (min)	ΔV (V)
	Inicial	Final	Promedio		
1	16	20,8	18,9	180	4,8
2	16,5	20,5	19,0	180	4
3	17	22,8	20,7	10	5,8
4	10,3	9,6	9,7	180	-0,7
5	14,8	17,6	16,0	180	2,8

A diferencia de las tensiones de celda de los procesos ED de Cu en presencia de As y Sb, en los que las tensiones no superan los 5,5 V a 325 A/m² en una celda batch [14], estas tensiones son inicialmente todas mayores a 10 V, y relativamente menores a los procesos de electrodiálisis en molibdeno en soluciones ácidas [11]. Esto indica que las soluciones utilizadas en este trabajo son menos conductivas que las soluciones normalmente ocupadas en la EO de cobre, ya que no existe ningún reporte de que existan especies sólidas presentes debido a que hubo una filtración previa.

Se observa la tensión de celda en cada uno de los sistemas aumenta en el tiempo, a excepción del sistema 4, en donde disminuye 0,7 V. Esto último se debe principalmente a la mayor concentración de ácido sulfúrico presente en la solución.

Al tomar como referencia el experimento 1, se puede notar que a excepción del 3, todos los demás tienen una tensión de celda final menor a 20,8 V, lo que indica que el aumento en la concentración de Re, así como también el aumento en la concentración de ácido sulfúrico y de la temperatura, influyen positivamente en la diferencia de voltaje que se produce en el proceso, es decir, que impiden que haya un mayor aumento en la tensión de celda. Lo único que influiría negativamente sería, según las experiencias realizadas, el aumento de la concentración de Mo.

Entre estas variables, las que influyen de mayor manera en la variación de la tensión de celda son, la concentración de ácido sulfúrico, la temperatura y la concentración de Mo.

Para el caso del ácido sulfúrico (experimento 4), se esperaba que existiera una menor tensión de celda final, puesto que una mayor concentración implica a su vez, una mayor migración de H^+ desde el anolito al catolito, es decir, que existe una mayor cantidad de especies iónicas móviles disponibles para el proceso, lo cual hace que se tenga una mayor conductividad en el medio. Este último punto está relacionado directamente a la reacción catódica ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$), lo cual explica que a medida que transcurre el tiempo, exista un decrecimiento en la concentración de protones y por ende un aumento en la tensión de celda.

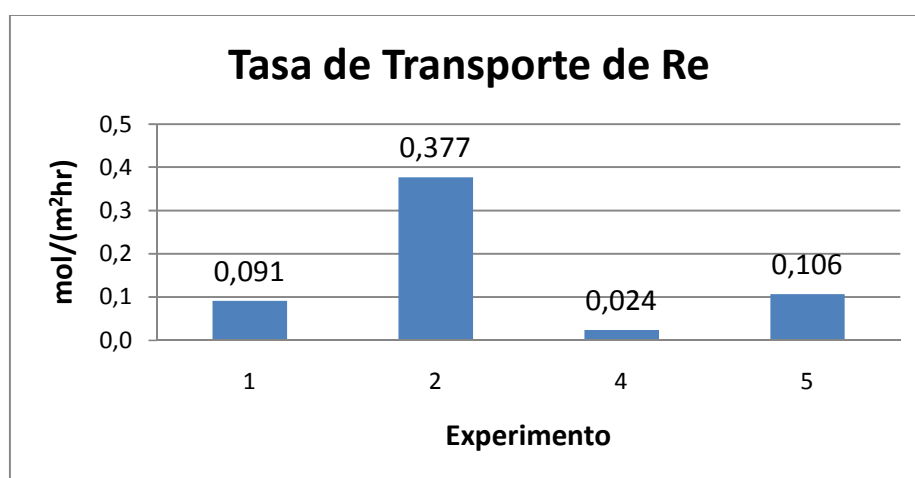
El aumento de temperatura (experimento 5), por su parte, aporta energía cinética al movimiento de los iones y su traspaso a través de las membranas, es por esto que se esperaba que la tensión de celda final fuera menor al caso base o experimento 1.

Al aumentar la concentración de Mo (experimento 3), se esperaba un aumento en la tensión de celda, esto debido a que la mayor presencia de Mo tendría un mayor efecto sobre la membrana aniónica del compartimiento aniónico (CA). La razón es que en cada uno de los experimentos realizados se produjo sobre ellas un depósito de color azul, lo que provocó a su una mayor tensión de celda, ya que impidió que las membranas trabajasen de manera normal. Este depósito azul fue observado en todos los experimentos, pero sin embargo, en donde se notó un menor depósito fue en el 4 en donde existía un medio más ácido que en el resto, lo cual indica también por qué ese experimento es el que posee una menor tensión de celda. Las membranas debieron ser analizadas para poder determinar qué es lo que es depositado en ellas. En el capítulo de anexos (Anexo D) se muestran imágenes de las membranas luego de ser utilizadas en los experimentos. Los posibles depósitos azules son: $(MoO)_3(MoO)_2$ y $(MoO)_2MoO_6$

6.1.4. Tasa de transporte

A continuación se muestra la tasa de transporte de Re (ReO_4^-) hacia CA para los distintos sistemas estudiados.

Gráfico 5: Tasa de transporte para Re



Se puede notar, del gráfico anterior, que las variables del proceso afectan de maneras muy distintas en cada uno de los sistemas, ya sea favoreciendo la tasa de transporte o perjudicándola.

Al tomar como referencia el experimento 1, se observa que un aumento en la concentración de Re (sistema 2) favorece la tasa de transporte, aumentando en más de un 400% su valor, esto debido a que existe una mayor cantidad de aniones de ReO_4^- dispuestos para migrar desde el compartimiento de la solución de trabajo hacia el compartimiento aniónico [7].

El aumento de H_2SO_4 en la solución (experimento 4) disminuye la tasa de transporte de Re, con respecto al de referencia, esto a pesar de que favorece el procedimiento al disminuir la tensión de celda. Esto ocurre debido a un aumento en la viscosidad (dinámica) de la solución, lo que impide una mayor movilidad de los iones, lo que hace que la migración de aniones y cationes sea más lenta a través de la membrana. La viscosidad dinámica del ácido sulfúrico en una concentración de 1 M a 20°C es de aproximadamente 1,206 [mPa s], mientras que es de aproximadamente 1,470 [mPa s] para 2 M [17]. Esto indica un aumento del 21% en la viscosidad, que explicaría la menor transferencia de los iones desde un compartimiento a otro.

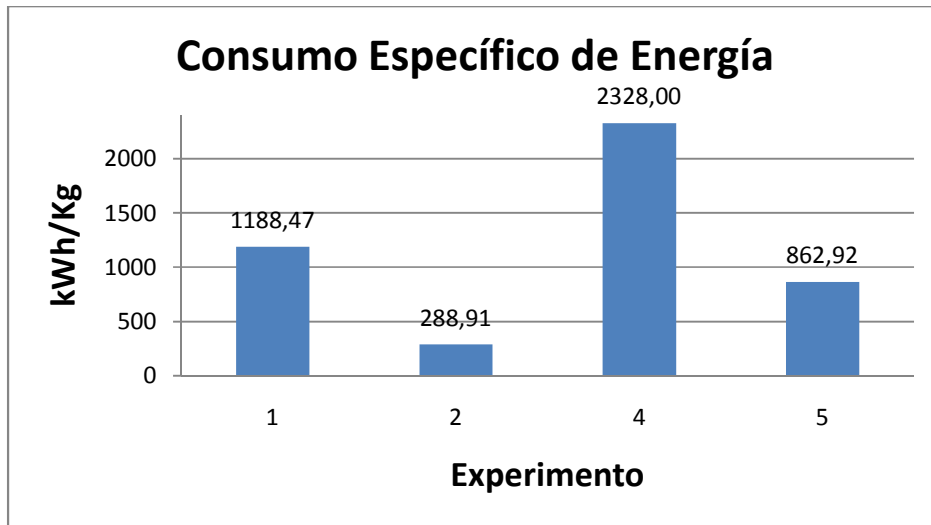
El aumento de temperatura, por su parte, favorece el transporte de Re hacia CA, al comparar con el sistema de referencia, debido a que provoca una mayor movilidad de los iones, complementando así a la aplicación de corriente, y por ende haciendo más fácil el traslado de los iones hacia el compartimiento respectivo.

Debido a lo corto del procedimiento en el experimento 3, en donde se aumenta la concentración de Mo, no es posible definir por sí solo, si esto aumenta o disminuye la tasa de transporte de Re. Sin embargo, tomando en cuenta experiencias anteriores [11, 15], es posible afirmar que el aumento de Mo en la solución afecta de manera negativa la tasa de transporte de Re hacia el concentrado aniónico, ya que disminuye la posibilidad que tienen los iones de Re de atravesar la membrana. Esto, dado que para que un ión migre de un compartimiento a otro, es necesario que se produzca un intercambio de la solución con los iones móviles presentes en la membrana respectiva, y por eso, al existir una mayor concentración de iones de Molibdeno, la probabilidad de intercambio con iones de renio es menor.

6.1.5. Consumo Específico de Energía

Para el cálculo del consumo específico de energía (CEE) del proceso, se tomó como referencia la masa del anión ReO_4^- , sin embargo es posible que existan otros tipos de aniones (e incluso cationes) que se encuentren en el concentrado aniónico, pero al no conocerse estos solo se utilizó el ion perrenato para efecto de los cálculos. En el capítulo de anexos se detalla el desarrollo de este cálculo con mayor claridad. En el siguiente gráfico se aprecian los valores de CEE para cada uno de los sistemas.

Gráfico 6: Consumo específico de energía



Los valores de tensión de celda utilizados para el cálculo del CEE corresponden al valor promedio para cada uno de los sistemas estudiados.

Los valores más interesantes a nivel industrial corresponden a aquellos que sean más bajos con respecto al sistema de referencia, que al igual que en los puntos estudiados anteriormente, es el sistema 1. Tomando en cuenta aquello, los sistemas que llaman la atención, debido a que son más prometedores a nivel industrial, son los sistemas 2 y 5, que corresponden al 24% y 71% del valor del caso base, respectivamente.

Estos resultados indican que en los sistemas destacados anteriormente se requiere una menor cantidad de energía por unidad de peso durante el desarrollo del proceso.

El caso contrario ocurre al aumentar la concentración de Mo , en el cual se nota un gran consumo específico de energía, sin embargo, esto no es del todo concluyente debido al poco tiempo de duración de la prueba.

De igual forma al usar una mayor concentración de ácido sulfúrico, el CEE aumenta a razón de 1,95 veces el valor del sistema de referencia, lo cual indica que a pesar de ser beneficioso para el proceso de ED, en cuanto a la baja tensión de celda, la energía requerida para realizar el traslado de los iones es mucho mayor, debido a la menor movilidad de los iones en una solución más viscosa, tal y como se expuso en la sección anterior.

6.2. Matriz de Experimentos Final

En la matriz inicial se observaron mejores resultados al aumentar la concentración de renio en la solución, así como también al aumentar la temperatura, aunque esta última en menor medida que la primera. Es por esto que en la confección de una segunda matriz fueron usadas ambas variables en los valores que optimizaron los resultados, con el objetivo de observar el comportamiento en conjunto y buscar un mejor rendimiento en el proceso. Los valores de molibdeno como de ácido sulfúrico fueron los mismos que los de la primera matriz, para así ver el comportamiento que se tiene bajo estas condiciones.

Teniendo en cuenta esto, la matriz de experimentos final fue:

Tabla 15: Matriz de experimentos final

	Re	Mo	H2SO4	T°
Experimento	[g/l]	[g/l]	[M]	°C
6	3	0,4	1	50
7	3	1	1	50
8	3	0,4	2	50

Los otros parámetros, tales como caudal, densidad de corriente y agitación se mantuvieron constantes con respecto a la matriz inicial.

A continuación se presentan los resultados de esta segunda matriz, para luego compararlos con los resultados obtenidos en la matriz inicial.

6.2.1. Dirección de transporte

Tal y como sucedió para la primera matriz, la dirección de transporte del renio fue hacia el compartimiento aniónico, siendo un porcentaje muy bajo transportado hacia el compartimiento catiónico. La tabla que sigue muestra los valores de las concentraciones resultantes en cada uno de los experimentos.

Tabla 16: Concentraciones finales para Experimentos finales

Experimento	Concentración [g/l]					
	Re			Mo		
	CA	ST final	CC	CA	ST final	CC
6	1,042	2,106	0,000	0,009	0,416	0,000
7	0,292	2,801	0,004	0,001	1,067	0,007
8	0,389	2,694	0,006	0,004	0,413	0,003

Además se debe destacar que el molibdeno transportado, al igual que en los experimentos iniciales, es una cantidad baja, con lo cual se cumple el objetivo de separar el renio del molibdeno.

A continuación se presentan los porcentajes con respecto a la concentración inicial en cada uno de los compartimientos.

Tabla 17: Porcentaje de concentración con respecto a concentración inicial en experimentos finales

Experimento	Porcentaje con respecto a concentración inicial en ST					
	Re			Mo		
	CA	ST final	CC	CA	ST final	CC
6	33,10	66,90	0,00	2,06	97,94	0,00
7	9,43	90,44	0,13	0,09	99,26	0,65
8	12,6	87,21	0,19	0,95	98,33	0,71

Nuevamente, al igual que en la primera matriz, el experimento en el cual la concentración de molibdeno fue de 1 [g/l], el tiempo de duración del experimento no logró llegar a las 3 horas, sin embargo, a diferencia de la prueba anterior, esta llegó a una hora de duración debido principalmente al aumento de temperatura, la que disminuye la tensión de celda, según fue visto en experiencias anteriores. Los resultados de este experimento mantuvieron la misma tendencia de las demás pruebas, es decir, un transporte prácticamente nulo del molibdeno y una dirección de transporte del renio hacia el compartimiento aniónico.

6.2.2. Tensión de celda

La tensión de celda en los experimentos finales fueron las siguientes:

Tabla 18: Tensión de celda para experimentos finales

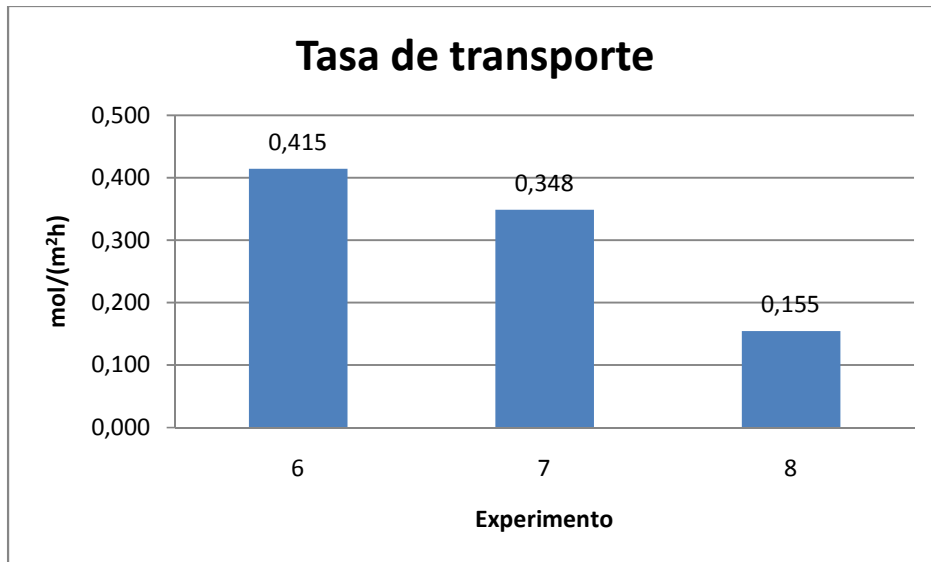
Sistema	Tensión de celda (V)			Duración (min)	ΔV (V)
	Inicial	Final	Promedio		
6	14,80	18,60	17,09	180	3,80
7	14,40	22,24	20,90	60	7,84
8	8,37	7,85	8,09	180	-0,52

Estas tensiones de celda, al ser comparadas con las tensiones de la matriz de experimentos inicial (Tabla 14), siguen la misma lógica, es decir, al aumentar la concentración de molibdeno, la tensión aumenta muy rápidamente en comparación al resto de los experimentos, sin embargo, en este caso la variación de 7,84 V que aumenta el sistema se realiza en 1 hora, mientras que para el sistema inicial el aumento de 5,8 V fue en tan solo 10 minutos. Además, tal y como se vio en la matriz inicial, el aumento de ácido sulfúrico provocó una disminución de la tensión de la celda durante toda la experiencia, debido a la mayor cantidad de protones en la solución dispuestos a migrar desde el catolito hacia el anolito.

6.2.3. Tasa de transporte

Los resultados que arrojan estos 3 experimentos se resumen en el siguiente gráfico:

Gráfico 7: Tasa de transporte para matriz de experimentos finales

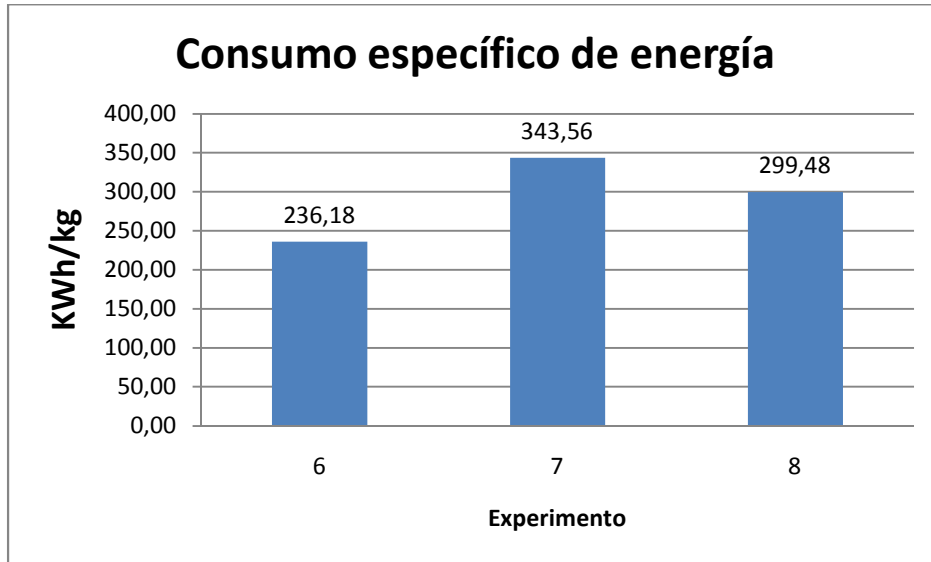


Estos resultados demuestran que al aumentar la concentración de ácido sulfúrico, la tasa de transporte disminuye de manera considerable en comparación al caso base (de esta matriz). Mientras que el aumento de la concentración de molibdeno permite una mayor tasa de transporte (con respecto al aumento de ácido), lo que sin embargo está limitado por la duración de la prueba, que como se mencionó anteriormente es solo de 1 hora.

El experimento 6, por su parte, tiene una tasa de transporte superior en un 19% al experimento 7 y 168% superior al experimento 8.

6.2.4. Consumo específico de energía

Gráfico 8: Consumo específico de energía para experimentos finales



Estos resultados demuestran que a pesar de tener una mayor tasa de transporte, al aumentar la concentración de molibdeno, la energía requerida durante el proceso es mayor que la se requiere al aumentar la concentración de ácido sulfúrico. Sin embargo, ninguno de estos dos sistemas consume menos energía que el sistema base de esta matriz, por lo que en una primera instancia no sería recomendable aumentar la concentración ácido ni de molibdeno, no importando las cantidades de renio utilizadas, ni la temperatura de la solución.

6.3. Comparación matrices inicial y final

Con los resultados obtenidos en ambas matrices experimentales, queda establecido que la dirección de transporte para el renio es hacia el compartimiento aniónico, lo cual hace suponer una presencia considerable de iones perrenato (ReO_4^-), lo cual debe ser comprobado mediante una especiación. De la misma forma, se observa que el molibdeno no posee gran movilidad dentro del sistema, esto ya que los porcentajes que migran, hacia los compartimientos aniónico y catiónico, son muy bajos (menores al 2%), sin importar la temperatura, concentración de renio o de ácido sulfúrico.

Tabla 19: Tensiones de celda de ambas matrices experimentales

Sistema	Tensión de celda (V)		
	Inicial	Final	Promedio
1	16,00	20,80	18,90
2	16,50	20,50	19,00
3	17,00	22,80	20,70
4	10,30	9,60	9,70
5	14,80	17,60	16,00
6	14,80	18,60	17,09
7	14,40	22,24	20,90
8	8,37	7,85	8,09

Al comparar las tensiones de celda de ambas matrices (Tabla 19), se puede observar la influencia que tiene la temperatura de la solución en el proceso, pues logra disminuir en cerca de 2 V la tensión promedio al aumentar de 25° C a 50° C (Sistemas 2 y 6; 4 y 8). Por otro lado, el aumento de la temperatura permitió la realización de un experimento con una mayor concentración de molibdeno, ya que el experimento 3 con una tensión promedio de 20,70 V tuvo una duración de 10 minutos, mientras que el experimento 7 con una tensión promedio de 20,90 V tuvo una duración de 1 hora. Este efecto de la temperatura, en ambos casos, es debido a que provoca una mayor movilidad en los iones, por lo cual beneficia la migración desde un compartimiento a otro.

De esta misma forma se pueden comparar la tasa de transporte y el consumo específico de energía, cuyos gráficos conjuntos se encuentran a continuación.

Gráfico 9: Tasa de transporte de matriz 1 y 2

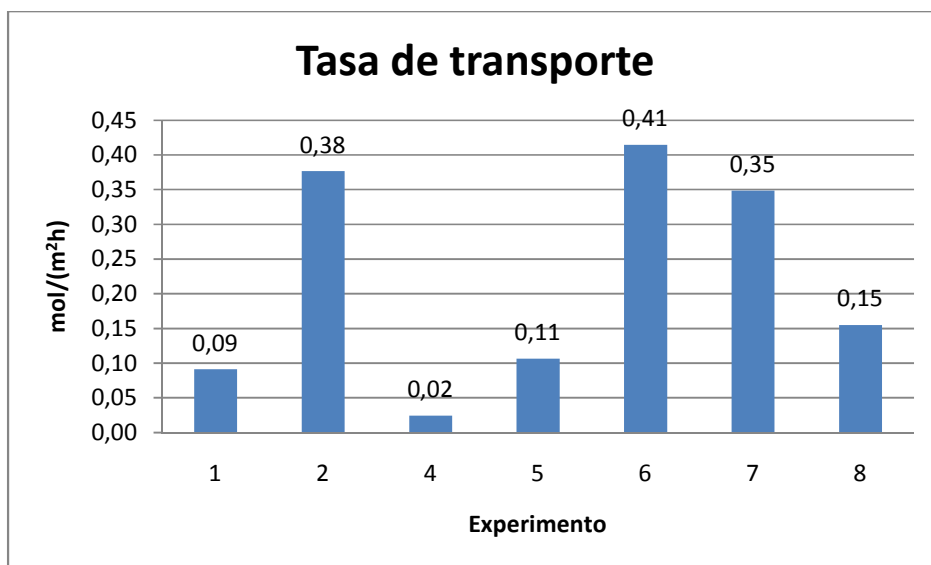
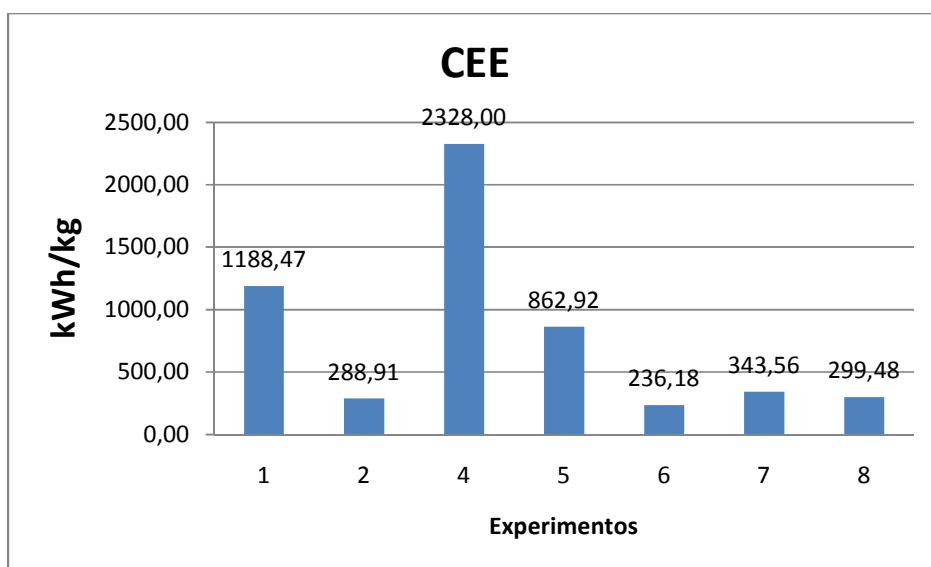


Gráfico 10: CEE para matriz 1 y 2



Se aprecia que la tasa de transporte se ve beneficiada por la mayor presencia de renio en la solución (Gráfico 9) como lo son los casos 2, 6, 7 y 8, además esta tasa es mayor en el caso de una solución de mayor temperatura comparada con una solución con la misma concentración inicial como los experimentos 1 y 5 en donde la tasa de transporte es un 16,5% mayor para el caso con mayor temperatura y para el caso de los experimentos 3 y 6 en el cual la tasa de transporte es mayor en un 10%. En ambas matrices, la mayor concentración de ácido sulfúrico perjudicó la migración de iones de renio hacia el compartimiento aniónico, disminuyendo su tasa entre un 62 y un 74% comparado a los casos bases respectivos.

El consumo específico de energía (Gráfico 10) puede indicar cuál de los sistemas estudiados posee una mayor proyección a nivel industrial, debido a que compara la energía que necesita un sistema en particular para lograr separar el renio y llevarlo hacia el compartimiento aniónico.

En los sistemas estudiados, las variables que benefician al proceso son el aumento en la concentración de renio y el aumento de temperatura, tal y como se pudo concluir al finalizar los experimentos de la primera matriz, es por esto que se esperaba que al aumentar la temperatura a una solución con mayor concentración de renio el CEE fuera menor que en el mejor caso de la primera matriz. Los resultados de la segunda matriz fueron todos muy cercanos al mejor caso de la matriz inicial, tal como lo muestra la siguiente tabla:

Tabla 20: Porcentaje de CEE con respecto a Experimento 2

Experimento	CEE [kWh/kg]	Porcentaje c/r Experimento 2 [%]
2	288,9	0,0
6	236,2	-18,3
7	343,6	18,9
8	299,5	3,7

Se observa que el experimento 6 disminuye en un 18,25% el consumo específico de energía, lo que indica que el aumento de temperatura a una solución más concentrada mejora el rendimiento del proceso, mientras que a pesar de la baja tasa de transferencia, el experimento 8 se encuentra sólo un 3,66% sobre el mejor resultado de la matriz inicial, esto debido principalmente al bajo promedio de tensión de celda del experimento, sin embargo, este resultado no es tan bueno si se considera que es el mismo sistema que en el experimento 6, salvo que se le agrega una mayor cantidad de ácido sulfúrico, lo cual hace que el gasto de recursos sea mayor. En el caso del experimento 7 se ve un aumento de CEE con respecto al experimento 2, pero muestra que el aumento de temperatura influye notablemente en el rendimiento de los sistemas propuestos.

Entonces, al comparar el mejor resultado, es decir el experimento 6 con los experimentos 2, 7, 8, la comparación queda como sigue:

Tabla 21: Porcentaje de CEE con respecto a Experimento 6

Experimento	CEE [kWh/h]	Porcentaje c/r Experimento 6 [%]
6	236,2	0,0
2	288,9	-22,3
7	343,6	-45,5
8	299,5	-26,8

Al ver esta última tabla se nota que existe una gran diferencia en el resultado del mejor caso comparado al experimento 7, con casi un 50 % más de CEE, lo cual es mucho más de lo que aparentaba en un comienzo.

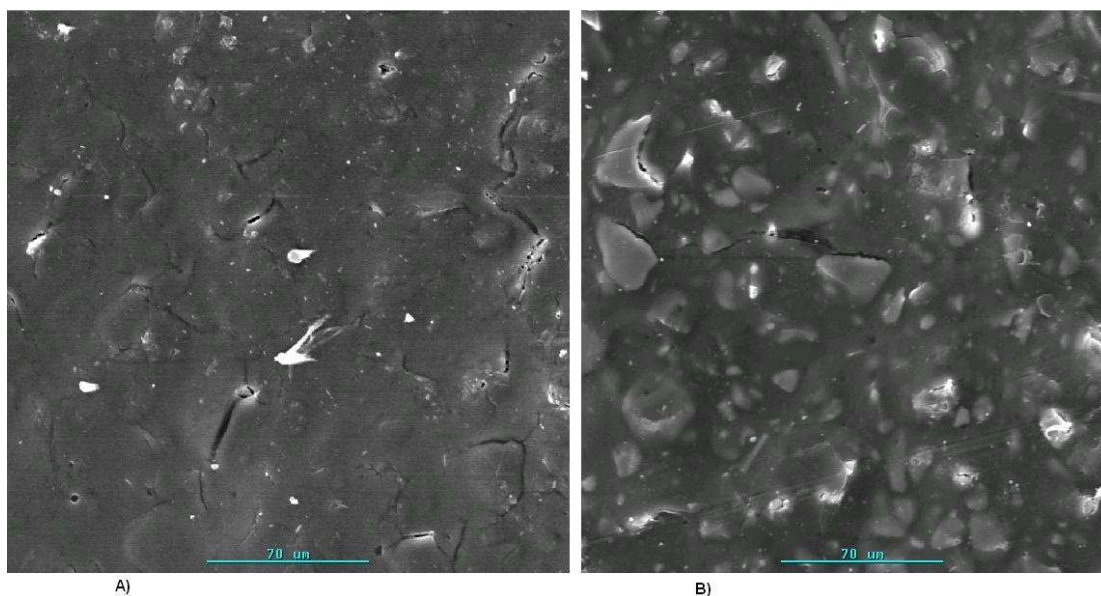
Finalmente, es posible afirmar que el sistema con mayor proyección para la industria es el que representa el experimento 6, sin embargo, su ventaja frente al sistema representado por el experimento 2 debiera ser evaluado económicamente, ya que en estos resultados no se toma en cuenta el costo de aumentar la temperatura al proceso.

6.4. Deterioro de membranas

Como se mencionó en secciones anteriores, uno de los factores fundamentales en el proceso de electrodiálisis es el correcto funcionamiento de las membranas, por lo que cualquier alteración que se produzca en ellas genera inmediatamente un efecto en el resultado final de los experimentos.

En la sección anterior se mencionó que se produjo un depósito de color azul en la membrana aniónica del compartimiento aniónico en cada uno de los experimentos, aunque cabe destacar que la presencia de este depósito es menor en presencia de soluciones con una mayor concentración de ácido sulfúrico. Este depósito azul fue analizado en el laboratorio de microscopía electrónica de la Universidad de Santiago, mediante un análisis SEM y EDS. En el capítulo de Anexos se da una explicación sobre estos métodos de análisis.

Imagen 8: A) Membrana limpia (500x); B) Membrana con depósito (500X)



En la imagen anterior se observa la diferencia entre una membrana tratada con ácido sulfúrico (A) y una membrana utilizada durante 3 horas en el proceso de electrodiálisis (B).

Los resultados muestran que en la membrana limpia contiene:

Tabla 22: Contenido membrana limpia

Elemento	Porcentaje en peso (%)	Error (%)
F	66,4	+/- 3,34
S	33,4	+/- 2,18

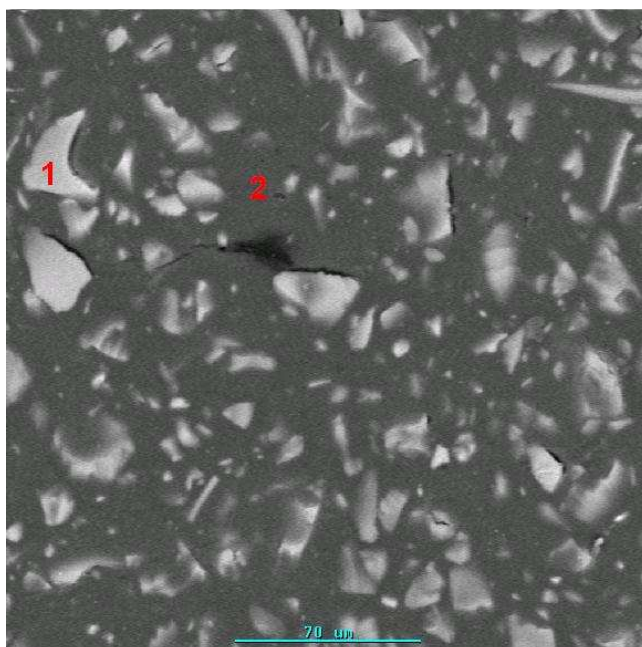
En tanto la membrana cargada con el depósito, contiene:

Tabla 23: Contenido membrana cargada

Elemento	Porcentaje en peso (%)	Error (%)
F	50,8	+/- 2,86
S	7,0	+/- 3,03
Re	19,1	+/- 1,49
Mo	23,2	+/- 7,86

Fueron analizados también dos puntos dentro de la membrana con el objeto de distinguir las distintas composiciones presentes.

Imagen 9: Puntos de la membrana analizados en forma particular



El punto 1 contiene la siguiente composición:

Tabla 24: Composición punto 1 (imagen 2)

Elemento	Porcentaje en peso (%)	Error (%)
Re	30,9	+/- 0,95
Mo	69,1	+/- 3,49

El punto 2, por su parte, tiene la siguiente composición:

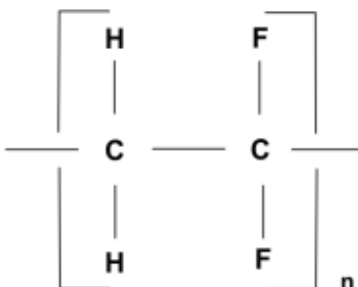
Tabla 25: Composición punto 2 (imagen 2)

Elemento	Porcentaje en peso (%)	Error (%)
F	64,2	+/- 2,50
S	5,4	+/- 1,39
Re	30,4	+/- 2,20
Mo	0,0	0

Estos resultados indican que el depósito azul producido durante los experimentos es un compuesto de renio-molibdeno, el cual varía su composición a través del plano de la membrana, ya que existen puntos en donde la cantidad de molibdeno depositada es mayor que en otros, mientras que para el renio ocurre de manera similar. De cualquier forma, el porcentaje de molibdeno presente en este depósito es mayor que el de renio, por lo que su presencia contribuye de mayor manera al deterioro de la membrana a lo largo del proceso, y por ende al aumento de la tensión de celda.

El fluor presente corresponde al polímero utilizado en la matriz de la membrana utilizada, este polímero es conocido como polivinilidenofluoruro (PVDF) [19], el cual puede verse esquematizado en la siguiente figura:

Ilustración 9: Esquema PVDF



Mientras que el azufre se debe a los intercambios que se producen entre la membrana y la solución de ácido sulfúrico durante el tratamiento que se le realiza antes del proceso, y es por esto que su porcentaje es bajo ya que estos iones no son pertenecientes al polímero del cual está formada la matriz.

7. Conclusiones

- a) Es posible la separación de renio y molibdeno en solución de ácido sulfúrico, mediante un proceso de electrodiálisis, contando para ello con una celda de 5 compartimientos.
- b) La concentración de renio, y por ende su dirección de transporte, se produce hacia el compartimiento aniónico, probablemente en forma de ReO_4^- , por lo cual se formaría ácido perrénico, ya que se produce H^+ debido a la reacción anódica.
- c) El molibdeno migra principalmente hacia el concentrado catiónico, con las condiciones estudiadas, es decir, en una solución de H_2SO_4 , sin embargo la concentración en este compartimiento no supera el 2% con respecto a la concentración inicial en la solución de trabajo, por lo que al finalizar el procedimiento, el molibdeno se encuentra aún en la solución de trabajo, en un porcentaje superior al 97% de la concentración inicial, para todo los casos.
- d) El aumento en la concentración de renio en la ST inicial, tiene como consecuencia un aumento en la tasa de transporte hacia CA. La tensión de celda se mantiene en los mismos rangos que para un sistema con menor concentración de renio, y además se produce un menor consumo específico de energía debido a que la mayor cantidad de iones de renio (ReO_4^-) facilitan su transporte.
- e) Debido al aumento en la temperatura de la solución a 50°C , fue posible realizar la separación de renio y molibdeno, lo cual a 25°C no fue posible, esto ya que se aumento la energía cinética de los iones presentes en la solución, lo que facilita la migración hacia los distintos compartimientos. Sin embargo, la duración de esta experiencia fue menor debido al aumento de la tensión de celda.
- f) En cada una de las experiencias se produjo, sobre las membranas, un depósito de color azul, el cual produce un deterioro de las mismas, con lo que se contribuye al aumento de la tensión de celda y una menor capacidad de selección de iones. Este depósito está formado por un compuesto de renio-molibdeno con presencia mayoritaria de molibdeno (70% de Mo y 30% de Re). Este depósito es uno de los factores que influye mayormente en la alta tensión de celda que se registra en cada uno de los experimentos
- g) El aumento en la concentración de ácido sulfúrico provoca una disminución en la tensión de celda, sin embargo también dificulta el transporte de los iones de renio (ReO_4^-) y por ende aumenta el consumo específico de energía, debido principalmente al aumento en la viscosidad de la solución, que impide la mayor movilidad de los iones. Es posible lograr un buen rendimiento energético, similar al mejor caso, y una tensión de celda promedio muy inferior al resto de los sistemas al aumentar la temperatura y concentración de renio en la solución, pero al tener un CEE superior y ocupar una mayor cantidad de recursos, este sistema pierde proyección a nivel industrial frente a otros sistemas.

- h) Al aumentar la temperatura a 50 °C, la tensión de celda, tanto inicial como final en el proceso, es menor en comparación a un procedimiento en el cual la temperatura es de 25 °C. La tasa de transporte, para todos los casos, aumenta debido a un incremento en la energía cinética de los iones, sin embargo, este aumento es menor cuando se compara con el caso de una mayor concentración de renio. De esta forma, el consumo específico de energía es menor que cuando se opta por una temperatura inferior, pero en un valor superior al CEE que se produce al aumentar el renio en la solución.
- i) El sistema que tiene una mayor proyección a nivel industrial es el que posee una mayor concentración de renio (3 [g/l]) junto a una mayor temperatura (50° C), ya que tiene un CEE un 22,33% inferior al sistema que le sigue en rendimiento. Además de esto posee una mayor tasa de transferencia y logra concentrar 33,1% del total del renio presente.

8. Recomendaciones

Debido a que el renio es extraído como subproducto de la minería del cobre, es importante establecer el comportamiento de este proceso bajo la presencia cobre y molibdeno y establecer si las condiciones óptimas establecidas en este trabajo son validas bajo la influencia de otras impurezas.

Se recomienda realizar experimentos con los mismos parámetros y variables utilizados en este trabajo, pero en soluciones básicas, como por ejemplo NH_4OH . Ya que es importante verificar el comportamiento de los iones y membranas bajo esas condiciones.

Ya que las membranas son parte esencial de este procedimiento, es importante realizar un análisis para ellas vía XPS de O, C, F y S, con la cual se podría estimar la estequiometria, estado químico y estructura electrónica de estos elementos en la membrana.

9. Referencias

- 1) **Cifuentes, L et al.** "Informes relativos a los avances del proyecto FONDECYT 108 5175". Universidad de Chile, 2008
- 2) **U.S. Geological Survey.** www.usgs.gov
- 3) **Lazo, A.** "Informe Renio". Universidad de Chile, 2007
- 4) www.metalprices.com
- 5) http://es.encarta.msn.com/encyclopedia_761555830/Renio.html
- 6) **Cofré, A.** "Declaración de impacto ambiental (DIA): Reducción de emisiones de SO₂ y reutilización de los riles mediante aumento de la capacidad productiva en Planta Nos Molymet". Molymet, Diciembre 2008.
- 7) **Agapova, et al.** "Production of concentrated rhenium acid by electrodialysis of rhenium salts solutions". Hydrometallurgy 60, 2001, pp117 -122.
- 8) **Álvarez F.** "Uso de la electrodiálisis para la separación y concentración de especies químicas". Universidad de Chile, Depto. de Ingeniería Química, Tesis, 1999.
- 9) **Etchart, J.** "Obtención de especies de valor comercial a partir de efluentes mineros por medio de Electrodiálisis". Universidad de Chile, Depto. de Ingeniería Química, Tesis, 1999.
- 10) **Vayenas, C. et al.** "Modern aspects of electrochemistry". Springer, 2008.
- 11) **Cifuentes, L. et al.** "Separation of molybdenum species by electrodialysis". Resultados no publicados. Proyecto FONDECYT 106 1160, Universidad de Chile, Depto. de Ingeniería de Minas, 2008.
- 12) **American Water Works Association.** "Tratamiento del agua por procesos de membrana: Principios, procesos y aplicaciones". McGraw-Hill, 1998.
- 13) **Mondaca, C.** "Aspectos del desarrollo de una celda de electroobtención de cobre basada en electrodiálisis reactiva". Universidad de Chile, Depto Ingeniería de Minas, Memoria, 2003.
- 14) **Cifuentes, L. et al.** "On the electrodialysis aqueous H₂SO₄ – CuSO₄ electrolytes with metallic impurities". Journal of Membrane Science 207, 2002, pp 1 - 16
- 15) **Cifuentes, L. et al.** "Electrodiálisis de renio a partir de soluciones Re – Mo – H₂SO₄". Resultados no publicados Proyecto FONDECYT 108 5175, Universidad de Chile, Depto. Ingeniería de Minas, 2009.
- 16) **Audinos, R.** "Optimization of solution concentration by electrodialysis". Chemical Engineering Science 38, 1983, pp. 431 – 439.

- 17) **Lide D.** "CRC Handbook of Chemistry and Physics". Octagésima Quinta Edición. CRC Press, USA, 1999.
- 18) **Davis, S.** "Electrochemical splitting of sodium sulfate". Georgia Institute of Technology, School of Chemical Engineering, Tesis, 2006.
- 19) **Giuffrida, A.** "Heterogeneous membrane and method". Solicitud de patente europea, EP 0 662 099 B1, 1998.
- 20) **Sutulov, A.** "Molybdenum and Rhenium 1778 – 1977". Universidad de Concepción, 1976.

10. Anexos

10.1. Anexo A

10.1.1. Técnica de análisis químico

La espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente ICP-MS es altamente sensible y capaz de determinar casi todos los elementos presentes en la tabla periódica que tengan un potencial de ionización menor que el potencial de ionización del Argón a concentraciones muy bajas (nanogramo/litro o parte por trillón, ppt). Se basa en el acoplamiento de un método para generar iones (plasma acoplado inductivamente) y un método para separar y detectar los iones (espectrómetro de masas).

La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados.

En el caso del ICP-OES (espectrometría de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado) los iones generados emiten radiación a la longitud de onda característica de cada uno de los elementos presentes en la muestra, la cual es transmitida a través del sistema óptico al detector (CID), donde la imagen captura se convierte a señales de intensidad para cada elemento y consecuentemente a sus concentraciones en la muestra. Se trata de una técnica adecuada para concentraciones mayoritarias (%) o partes por millón (ppm).

En el caso de ICP-MS los iones pasan al interior del filtro cuadrupolar a través de una interface de vacío creciente, allí son separados según su relación carga/masa. Cada una de las masas sintonizadas llega al detector donde se evalúa su abundancia en la muestra.

A continuación se muestra una tabla periódica en donde se presentan los elementos determinados por ICP-MS y los límites de detección aproximados.

Ilustración 10: Tabla periódica para elementos determinados por ICP - MS

ELEMENTOS DETERMINADOS POR ICP-MS

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra																

Lantánidos	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
Actínidos	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U										

Limites de detección
aproximados

	<1 – 10 ppt
	10 – 100 ppt
	0.1 – 1 ppb
	1 – 10 ppb
	10 – 100 ppb
	No determinado

10.2. Anexo B

10.2.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM) y microsonda (EDS)

Imagen 10: SEM y EDS (USACH)



El microscopio electrónico de barrido permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos.

La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie. Los electrones secundarios se asocian a una señal de TV.

El microscopio electrónico de barrido (SEM), que fue utilizado para los análisis de membrana, es de la marca JSM, modelo 5410, que consta de una columna y dos pantallas. La columna recibe la muestra ya depositada a estudiar con lo cual puede observarse en la primera pantalla (pantalla a mano izquierda) el barrido efectuado a toda la muestra, en donde es posible seleccionar áreas específicas para ser magnificadas por el microscopio, estas áreas pueden visualizarse en la segunda pantalla del microscopio (pantalla a mano derecha). El microscopio electrónico puede alcanzar magnificaciones incluso de 200.000 veces, sin embargo, para el caso de las membranas fue utilizado sólo hasta 2.000 veces

La microsonda (EDS) está incluida en el microscopio y con ella podemos obtener la composición química de la capa depositada o del área seleccionada en cuestión.

Finalmente se observa en el extremo derecho un sistema computacional con el software VANTAGE 1.4.2 que entrega los datos obtenidos con el microscopio electrónico.

Cabe destacar que en el caso del análisis de membranas hubo que realizar un tratamiento previo, esto debido a que el material del cual están hechas las membranas hacía

imposible el análisis. Este tratamiento consiste en metalizar la muestra de membrana mediante la aplicación de oro-paladio, haciendo una muestra más conductora. Luego de esto se procedió a realizar el análisis de manera normal.

10.3. Anexo C

10.3.1. Memoria de cálculo

10.3.1.1. Preparación de soluciones

Para cada uno de los experimentos fueron preparados 250 cm³ de solución de trabajo (ST), de los cuales 200 cm³ fueron utilizados para el experimento propiamente tal, mientras que los 50 ml restantes fueron utilizados para los análisis químicos correspondientes.

Los experimentos requirieron las siguientes cantidades de renio, molibdeno y ácido sulfúrico:

- Renio: 1 y 3 [g/l]
- Molibdeno :0,4 y 1 [g/l]
- Ácido sulfúrico: 1 y 2 [M]

Donde los pesos atómicos y moleculares son los que se encuentran en la siguiente tabla:

Tabla 26: Pesos atómicos y moleculares

Elemento	Peso atómico	Unidad
Re	186,20	g/mol
Mo	95,94	g/mol
Compuesto	Peso molecular	Unidad
NH ₄ ReO ₄	268,20	g/mol
MoO ₃	143,94	g/mol

Además debe ser mencionado que en la preparación de ácido sulfúrico fue utilizado ácido concentrado en un 96 %, y que su dilución fue realizada con agua desionizada.

$$\frac{m_{\text{Re}}}{m_{\text{NH}_4 \text{ReO}_4}} = \frac{PA_{\text{Re}}}{PM_{\text{NH}_4 \text{ReO}_4}} \quad (\text{ec.5})$$

Para 1 gramo por litro de renio, la concentración correspondiente es :

$$\frac{1 \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right]}{m_{\text{NH}_4 \text{ReO}_4}} = \frac{186,2 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{268,2 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}$$

$$m_{\text{NH}_4 \text{ReO}_4} = \frac{268,2 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{186,2 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \times 1 \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right]} = 1,44 \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right]$$

entonces para 250 cm^3 la masa a utilizar es :

$$M_{\text{NH}_4 \text{ReO}_4} = 1,44 \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] \times 0,25 [\text{l}] = 0,36 [\text{g}]$$

De la misma forma se calculó para 3 gramos por litro de renio, dando lo siguiente:

para 250 ml :

$$M_{\text{NH}_4 \text{ReO}_4} = 4,32 \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] \times 0,25 [\text{l}] = 1,08 [\text{g}]$$

Para el cálculo de trióxido de molibdeno utilizado, se utilizó el mismo razonamiento, por lo que la concentración de este compuesto para 0,4 gramos por litro de molibdeno fue:

$$\frac{m_{\text{Mo}}}{m_{\text{MoO}_3}} = \frac{PA_{\text{Mo}}}{PM_{\text{MoO}_3}}$$

$$m_{\text{MoO}_3} = 0,6 \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right]$$

Por lo que para 250 ml, la masa es :

$$M_{\text{MoO}_3} = 0,6 \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] \times 0,25 [\text{l}] = 0,15 [\text{g}]$$

Mientras que para 1 gramo por litro de molibdeno, la concentración utilizada fue:

$$m_{MoO_3} = 1,5 \left[\frac{g}{l} \right]$$

por lo que la masa de MoO_3 en 250 cm^3 fue de :

$$M_{MoO_3} = 1,5 \left[\frac{g}{l} \right] \times 0,25[l] = 0,375[g]$$

La cantidad de ácido sulfúrico utilizada en cada experimento, es decir, para los compartimientos aniónico y catiónico, además del anolito y catolito, fue de aproximadamente 600 ml, pero a modo de cálculo se expondrá el cálculo de 1 litro.

Para calcular la cantidad necesaria de ácido (concentrado a un 96%), fue usado el siguiente método:

$$1[M] H_2SO_4 \approx 100 \left[\frac{g}{l} \right] H_2SO_4$$

$$x = \frac{100 \left[\frac{g}{l} \right]}{0,96} \times 1[l] = 104,2[g]$$

$$\text{densidad } H_2SO_4 : \rho = 1,84 \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

entonces, volumen de H_2SO_4 por litro :

$$Vol = \frac{104,2[g]}{1,84 \left[\frac{g}{cm^3} \right]} = 56,3[cm^3] \approx 56[cm^3] = 56[ml]$$

10.3.1.2. Tasa de transporte

La tasa de transporte fue calculado en base a los análisis entregados por Molymet, para el compartimiento aniónico, que tal y como se ha explicado, es el compartimiento en donde se produce el concentrado de renio final, y tiene un volumen de 200 [ml] ó 0,2 [l].

A continuación se presenta el método de cálculo:

TT : Tasa de transporte

$$TT = \frac{m_{Re} \left[\frac{g}{l} \right] \times 0,2[l]}{PA_{Re} \left[\frac{g}{mol} \right] \times t[h] \times A_{mem} [m^2]} \quad (ec.6)$$

donde :

m_{Re} : concentración de renio en CA

t : tiempo del experimento

A_{mem} : Área expuesta de membrana

A_{mem} = 0,0009[m²]

0,2[l] corresponde al volumen del compartimiento aniónico

Ejemplificando con el caso base, en donde se tienen 0,229 [g/l] de renio en el compartimiento aniónico, luego del experimento de 3 horas.

$$TT = \frac{0,229 \left[\frac{g}{l} \right] \times 0,2[l]}{186,2 \left[\frac{g}{mol} \right] \times 3[h] \times 0,0009[m^2]} = 0,377 \left[\frac{mol}{m^2 h} \right]$$

Las concentraciones se encuentran en el capítulo de resultados y discusión (Tabla 12).

10.3.1.3. Consumo específico de energía

Para el cálculo del consumo específico de energía, se utiliza la tensión promedio de cada uno de los experimentos (Tabla 14). Con este dato es posible el cálculo de la energía utilizada en cada uno de los procesos, mediante la siguiente fórmula (ec.3):

$$W[J] = V_{CELL}[V] \times I_{CELL}[A] \times t[s]$$

donde:

V_{CELL} : tensión promedio

I_{CELL} : intensidad de corriente

t : tiempo del experimento

para todos los experimentos se tiene :

$$I_{CELL} = 0,96[A]$$

$$t : 3[h] = 3 \times 3600[s] = 10800[s]$$

También es necesario el cálculo de la masa en kilogramos del renio concentrado en el compartimiento aniónico, a partir de las concentraciones del compartimiento aniónico (CA) que se encuentran en la Tabla 12.

$$M_{Re}[kg] = \frac{m_{Re} \left[\frac{g}{l} \right] \times 0,2[l]}{1000 \left[\frac{g}{kg} \right]} \quad (ec.7)$$

Teniendo estos datos, se calcula el CEE ajustando la ecuación 4 de la siguiente manera:

$$CEE \left[\frac{kWh}{kg} \right] = \frac{W[J]}{M_{Re}[kg] \times 3,6 \cdot 10^6} \quad (ec.8)$$

10.4. Anexo D

10.4.1. Membranas de intercambio iónico

10.4.1.1. Características membranas utilizadas

Tabla 27: Propiedades de las membranas

	MC-3470	MA-3475
Tipo de membrana	Catiónica	Aniónica
Propiedades		
Permselectividad (0,5 NaCl/1,0 NaCl)	96%	99%
Resistencia eléctrica (ohm-cm ² , A.C)		
0,1 N NaCl	14	17
1,0 N NaCl	5	8
Estabilidad térmica	Hasta 80° C	Hasta 80° C
Estabilidad química	Hasta 35%	Hasta 35 %
H ₂ SO ₄ y HCl	Todas las concentraciones	Todas las concentraciones
Soluciones oxidantes	Hasta 16% HIO ₄	Hasta 16% HIO ₄
	5% NaOI	5% NaOI
	150 mg Cl ₂ /l	
Capacidad		
meq/ft ²	60	40
meq/g	1,4	1
Permeabilidad al agua (cm ³ /h/ft ² /5psi)	Menor que 30	Menor que 50
Espesor de la membrana (mils)	16	16
Estabilidad dimensional	Buena	Buena

10.4.1.2. Membranas aniónicas de compartimiento aniónico

En esta sección se mostraran imágenes de las membranas aniónicas del compartimiento aniónico luego de los experimentos, a excepción del experimento 3, donde el tiempo del proceso fue sólo de 10 minutos.

Imagen 11: Membrana aniónica en estado natural

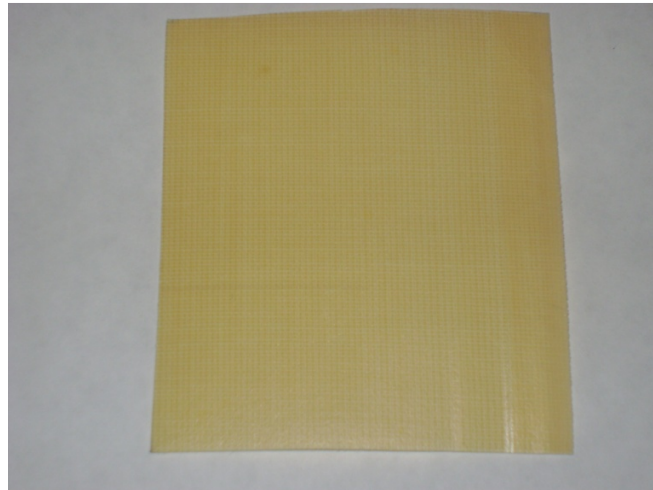


Imagen 12: Membranas Experimentos 1 y 2

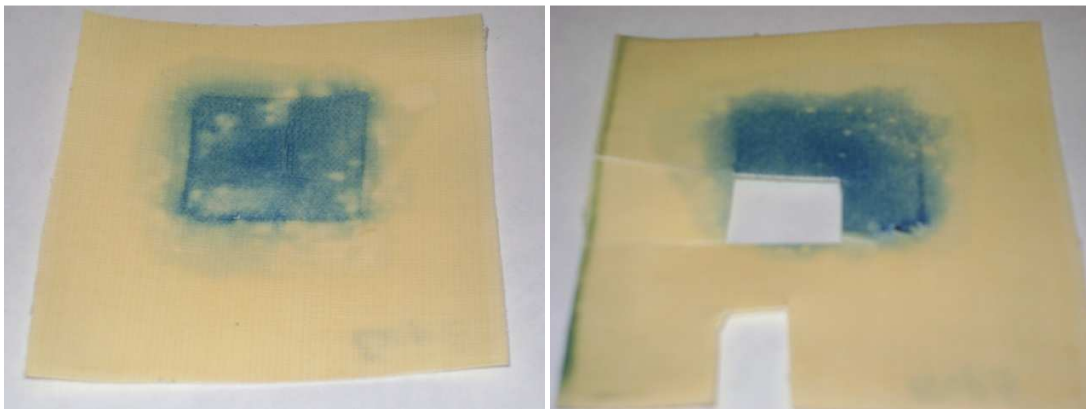
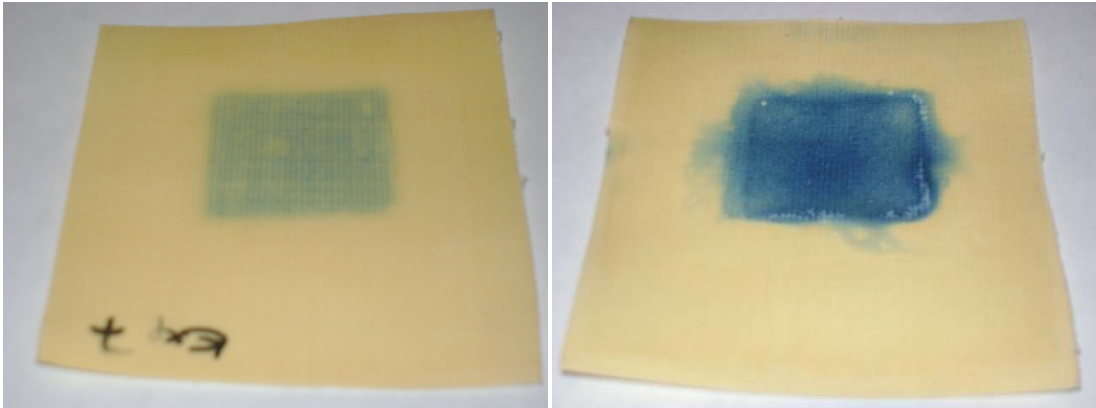


Imagen 13: Membranas Experimentos 4 y 5



En las imágenes siguientes se exponen las membranas de la segunda matriz realizada.

Imagen 14: Membranas Experimentos 6 y 7

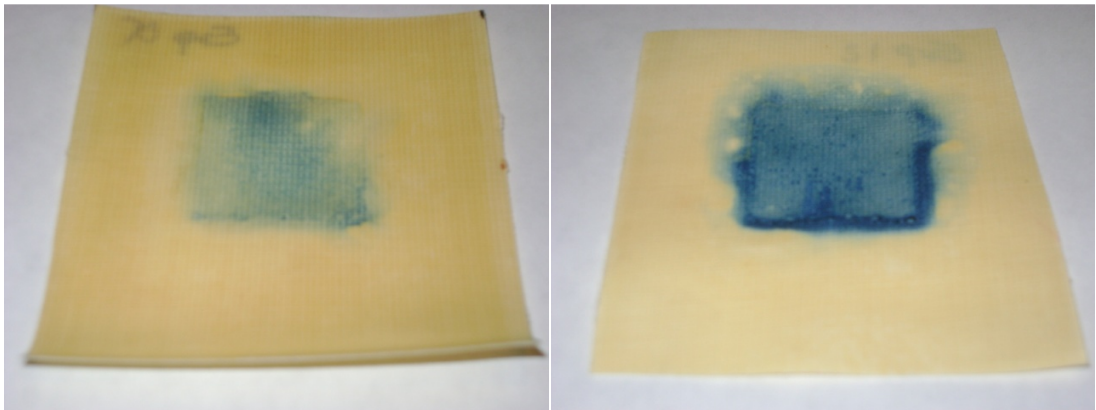


Imagen 15: Membrana experimento 8



10.5. Anexo E

10.5.1. Comportamiento de la tensión de celda

En este anexo, se expondrán las tablas y gráficos del comportamiento de la tensión de celda en cada uno de los experimentos, ya que en el capítulo de resultados sólo se expuso la tensión promedio, además de los valores iniciales y finales (Tabla 14 y Tabla 18).

Tabla 28: Tensión de celda en Experimento 1

Experimento 1					
Dato	Tiempo (s)	Voltaje (V)	Dato	Tiempo (s)	Voltaje (V)
0	0	16,00	26	2220	17,50
1	60	16,36	27	2340	17,60
2	120	16,17	28	2460	17,70
3	180	15,99	29	2580	17,82
4	240	15,89	30	2700	17,88
5	300	15,82	31	3000	18,10
6	360	15,79	32	3300	18,24
7	420	15,70	33	3600	18,40
8	480	15,68	34	3900	18,44
9	540	15,74	35	4200	18,50
10	600	15,77	36	4500	19,00
11	660	15,79	37	4800	19,13
12	720	15,88	38	5100	19,30
13	780	15,90	39	5400	19,47
14	840	15,95	40	5700	19,50
15	900	15,99	41	6000	19,50
16	1020	16,10	42	6300	19,53
17	1140	16,32	43	6600	19,74
18	1260	16,50	44	6900	19,85
19	1380	16,70	45	7200	19,91
20	1500	16,81	46	7800	19,93
21	1620	17,00	47	8400	20,10
22	1740	17,13	48	9000	20,35
23	1860	17,25	49	9600	20,50
24	1980	17,30	50	10200	20,69
25	2100	17,36	51	10800	20,80

Gráfico 11: Tensión de celda Experimento 1

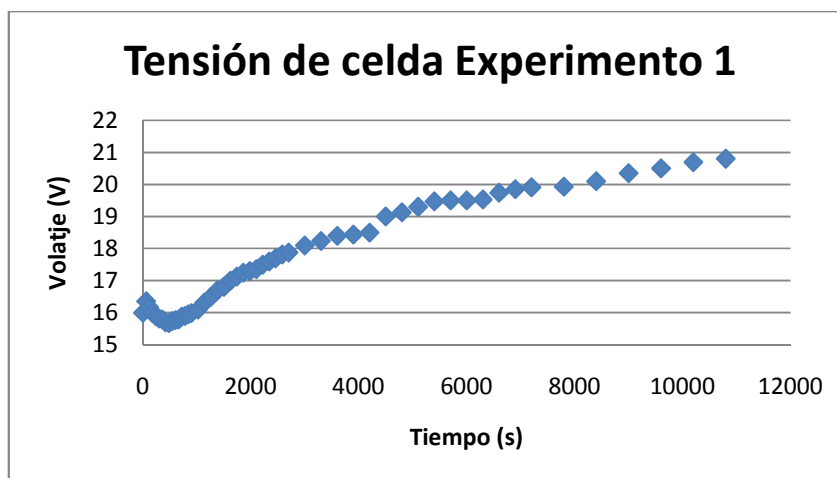


Tabla 29: Tensión de celda en Experimento 2

Experimento 2					
Dato	Tiempo (s)	Volaje (V)		Tiempo (s)	Volaje (V)
0	0	16,50	26	2220	18,10
1	60	16,59	27	2340	18,09
2	120	16,40	28	2460	18,09
3	180	16,37	29	2580	18,21
4	240	16,25	30	2700	18,27
5	300	16,20	31	3000	18,59
6	360	16,23	32	3300	18,57
7	420	16,21	33	3600	18,65
8	480	16,25	34	3900	18,90
9	540	16,33	35	4200	19,02
10	600	16,36	36	4500	19,01
11	660	16,44	37	4800	19,25
12	720	16,50	38	5100	19,26
13	780	16,60	39	5400	19,35
14	840	16,81	40	5700	19,40
15	900	17,00	41	6000	19,50
16	1020	17,10	42	6300	19,53
17	1140	17,25	43	6600	19,63
18	1260	17,29	44	6900	19,63
19	1380	17,47	45	7200	19,69
20	1500	17,51	46	7800	19,75
21	1620	17,53	47	8400	19,92
22	1740	17,54	48	9000	19,98
23	1860	17,68	49	9600	20,10
24	1980	17,84	50	10200	20,26
25	2100	18,00	51	10800	20,50

Gráfico 12: Tensión de celda Experimento 2

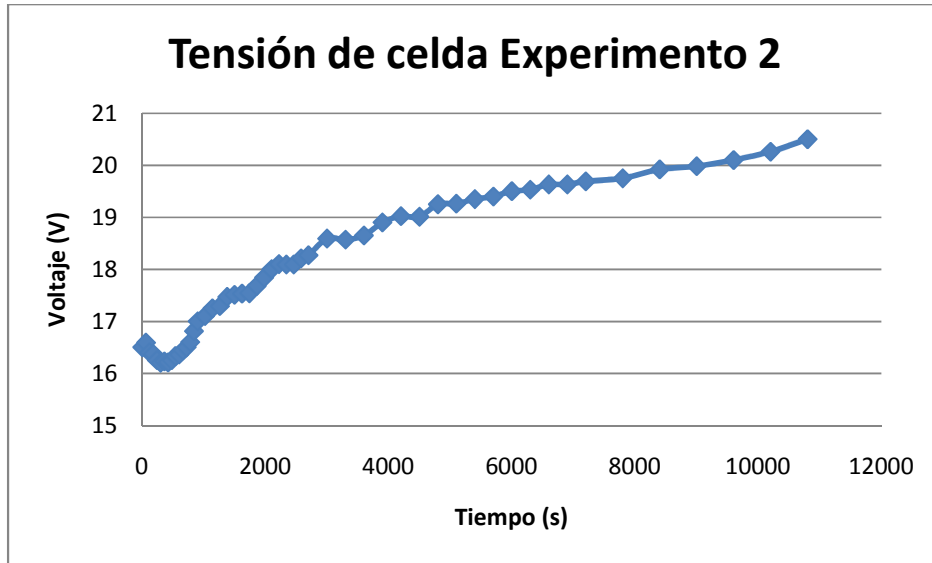


Tabla 30: Tensión de celda en Experimento 3

Experimento 3		
Dato	Tiempo (s)	Voltaje (V)
0	0	17,00
1	30	18,00
2	60	18,50
3	90	18,80
4	120	19,10
5	150	19,34
6	180	19,67
7	210	20,00
8	240	20,30
9	270	20,50
10	300	20,70
11	360	21,10
12	420	21,50
13	480	22,00
14	540	22,30
15	600	22,80

Gráfico 13: Tensión de celda Experimento 3

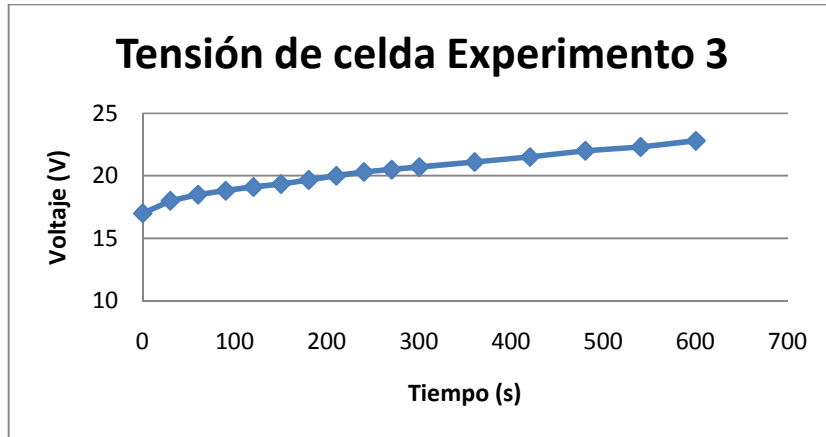


Tabla 31: Tensión de celda en Experimento 4

Experimento 4					
Datos	Tiempo (s)	Voltaje (V)	Datos	Tiempo (s)	Voltaje (V)
0	0	10,27	27	2220	9,81
1	60	10,31	28	2340	9,78
2	120	10,19	29	2460	9,77
3	180	10,25	30	2580	9,78
4	240	10,20	31	2700	9,79
5	300	10,21	32	3000	9,75
6	360	10,19	33	3300	9,75
7	420	10,15	34	3600	9,73
8	480	10,13	35	3900	9,73
9	540	10,08	36	4200	9,71
10	600	10,10	37	4500	9,71
11	660	10,05	38	4800	9,67
12	720	10,08	39	5100	9,66
13	780	10,09	40	5400	9,62
14	840	10,02	41	5700	9,65
15	900	10,04	42	6000	9,66
16	960	10,00	43	6300	9,6
17	1020	10,01	44	6600	9,62
18	1140	9,96	45	6900	9,60
19	1260	9,94	46	7200	9,59
20	1380	9,90	47	7800	9,60
21	1500	9,92	48	8400	9,63
22	1620	9,90	49	9000	9,55
23	1740	9,82	50	9600	9,57
24	1860	9,80	51	10200	9,55
25	1980	9,80	52	10800	9,57
26	2100	9,79			

Gráfico 14: Tensión de celda Experimento 4

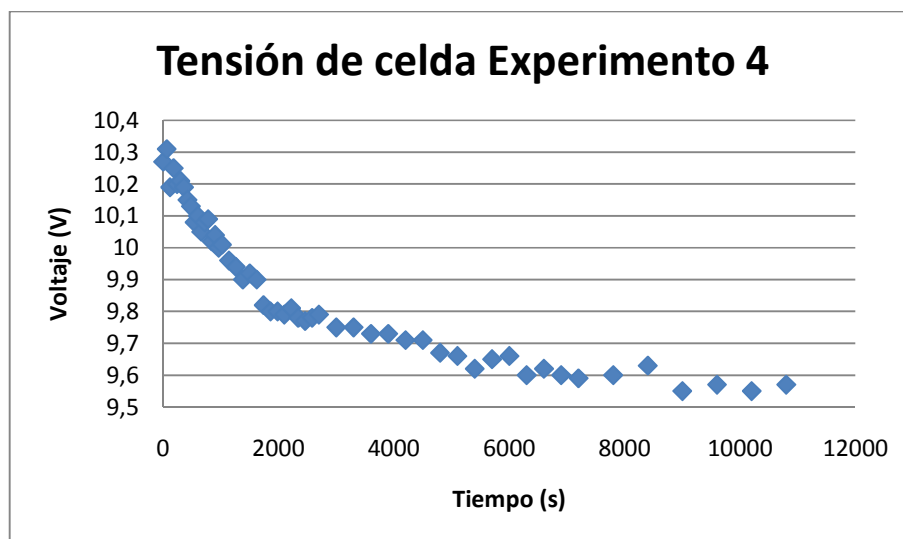


Tabla 32: Tensión de celda en Experimento 5

Experimento 5					
Datos	Tiempo (s)	Voltaje (V)	Datos	Tiempo (s)	Voltaje (V)
0	0	14,78	24	1980	14,50
1	60	14,57	25	2100	14,44
2	120	14,36	26	2400	14,75
3	180	14,24	27	2700	14,93
4	240	14,08	28	3000	15,02
5	300	14,04	29	3300	15,20
6	360	13,99	30	3600	15,38
7	420	13,97	31	3900	15,57
8	480	13,94	32	4200	15,63
9	540	13,92	33	4500	15,87
10	600	13,95	34	4800	16,01
11	660	13,93	35	5100	16,20
12	720	13,94	36	5400	16,30
13	780	13,95	37	5700	16,34
14	840	14,00	38	6000	16,40
15	900	14,09	39	6300	16,70
16	1020	14,20	40	6600	16,63
17	1140	14,29	41	7200	16,70
18	1260	14,23	42	7800	16,80
19	1380	14,25	43	8400	16,92
20	1500	14,27	44	9000	17,25
21	1620	14,25	45	9600	17,31
22	1740	14,32	46	10200	17,37
23	1860	14,60	47	10800	17,58

Gráfico 15: Tensión de celda Experimento 5

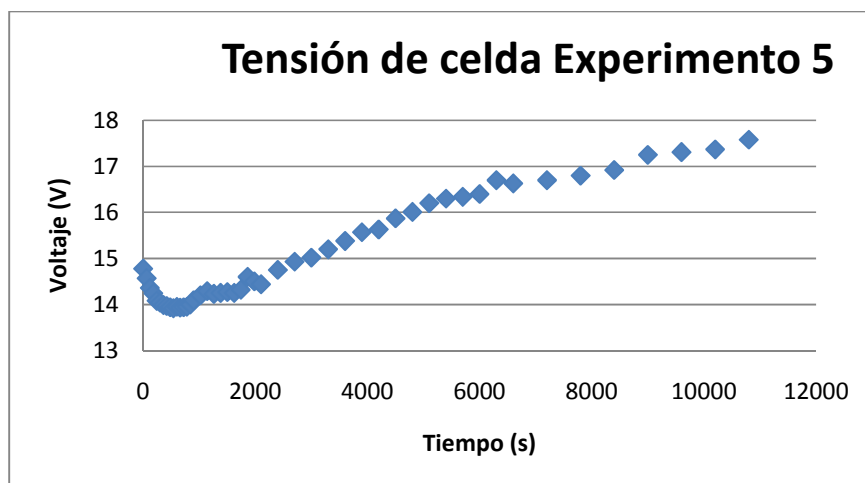


Tabla 33: Tensión de celda en Experimento 6

Experimento 6					
Datos	Tiempo (s)	Voltaje (V)	Datos	Tiempo (s)	Voltaje (V)
0	0	14,80	26	2220	16,15
1	60	15,46	27	2340	16,17
2	120	15,47	28	2460	16,18
3	180	15,69	29	2580	16,18
4	240	15,86	30	2700	16,17
5	300	16,06	31	3000	16,21
6	360	16,07	32	3300	16,40
7	420	16,00	33	3600	16,43
8	480	15,99	34	3900	16,53
9	540	16,10	35	4200	16,59
10	600	16,08	36	4500	16,70
11	660	16,13	37	4800	16,75
12	720	16,08	38	5100	16,82
13	780	16,00	39	5400	17,02
14	840	16,00	40	5700	17,09
15	900	16,02	41	6000	17,12
16	1020	15,99	42	6300	17,25
17	1140	16,06	43	6600	17,33
18	1260	16,07	44	6900	17,39
19	1380	15,97	45	7200	17,48
20	1500	16,09	46	7800	17,68
21	1620	16,03	47	8400	17,90
22	1740	16,00	48	9000	18,10
23	1860	16,10	49	9600	18,29
24	1980	16,04	50	10200	18,38
25	2100	16,12	51	10800	18,60

Gráfico 16: Tensión de celda Experimento 6

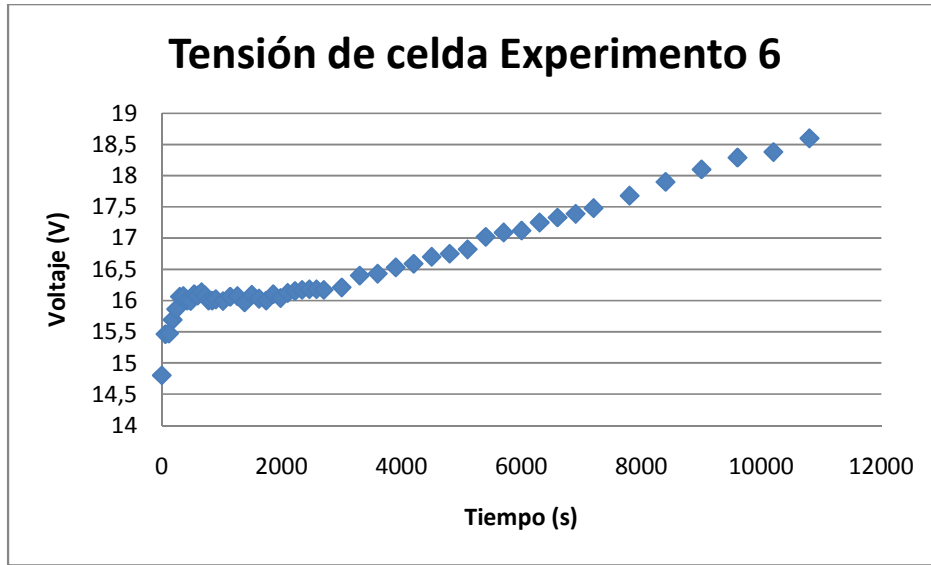


Tabla 34: Tensión de celda en Experimento 7

Experimento 7					
Datos	Tiempo (s)	Voltaje (V)	Datos	Tiempo (s)	Voltaje (V)
0	0	14,40	18	1080	20,90
1	60	15,40	19	1140	20,83
2	120	16,00	20	1260	21,00
3	180	16,51	21	1380	21,25
4	240	16,99	22	1500	21,15
5	300	17,42	23	1620	21,30
6	360	17,80	24	1740	21,33
7	420	18,42	25	1860	21,70
8	480	18,81	26	1980	21,66
9	540	19,15	27	2100	21,45
10	600	19,45	28	2220	21,62
11	660	19,70	29	2340	21,90
12	720	19,90	30	2460	21,80
13	780	20,10	31	2580	22,00
14	840	20,30	32	2700	22,10
15	900	20,40	33	3000	21,99
16	960	20,65	34	3300	22,60
17	1020	20,75	35	3600	22,24

Gráfico 17: Tensión de celda Experimento 7

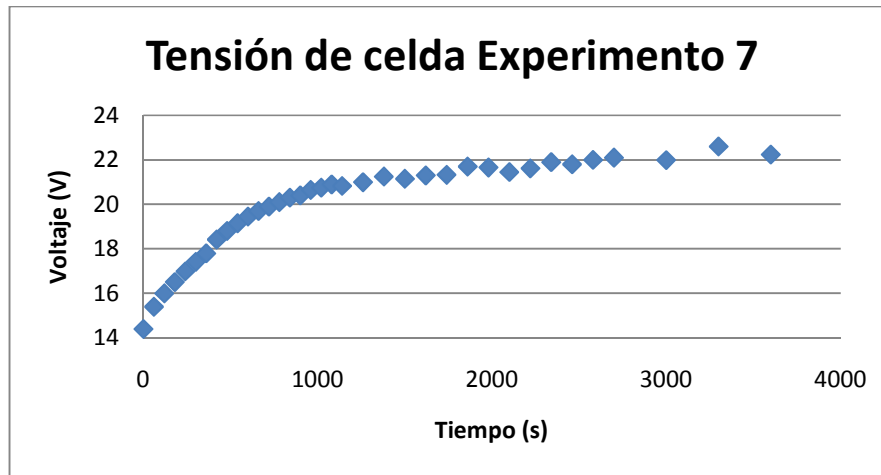
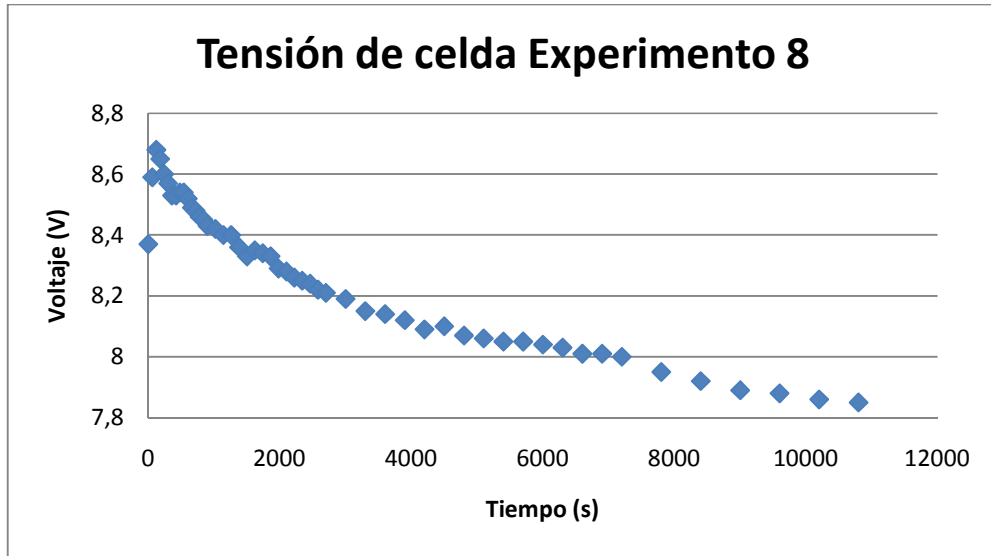


Tabla 35: Tensión de celda en Experimento 8

Experimento 8					
Datos	Tiempo (s)	Voltaje (V)	Datos	Tiempo (s)	Voltaje (V)
0	0	8,37	26	2220	8,26
1	60	8,59	27	2340	8,25
2	120	8,68	28	2460	8,24
3	180	8,65	29	2580	8,22
4	240	8,60	30	2700	8,21
5	300	8,57	31	3000	8,19
6	360	8,53	32	3300	8,15
7	420	8,53	33	3600	8,14
8	480	8,54	34	3900	8,12
9	540	8,54	35	4200	8,09
10	600	8,52	36	4500	8,10
11	660	8,49	37	4800	8,07
12	720	8,48	38	5100	8,06
13	780	8,46	39	5400	8,05
14	840	8,45	40	5700	8,05
15	900	8,43	41	6000	8,04
16	1020	8,42	42	6300	8,03
17	1140	8,40	43	6600	8,01
18	1260	8,40	44	6900	8,01
19	1380	8,36	45	7200	8,00
20	1500	8,33	46	7800	7,95
21	1620	8,35	47	8400	7,92
22	1740	8,34	48	9000	7,89
23	1860	8,33	49	9600	7,88
24	1980	8,29	50	10200	7,86
25	2100	8,28	51	10800	7,85

Gráfico 18: Tensión de celda Experimento 8



10.6. Anexo F

10.6.1. Experiencias exploratorias

Antes de llegar a la matriz inicial, se desarrollaron experiencias exploratorias a modo de investigar la posibilidad de realizar experimentos con las siguientes características:

Tabla 36: Experiencias exploratorias

	Re	Mo	H2SO4	T°
Experimento	[g/l]	[g/l]	[M]	°C
A	1	1	0,5	18
B	1	0,4	0,5	18

Tabla 37: Parámetros para experimentos exploratorios

Parámetro	Unidad	Valor
i	A/m ²	300
A cátodo	cm ²	16
A ánodo	cm ²	16
Agitación	rpm	200
Caudal	cm ³ /min	500
Duración	h	3

Cabe destacar que los parámetros utilizados fueron los mismos que los usados en los experimentos de la matriz inicial y final.

Los resultados de estos experimentos no fueron los esperados, pues se obtuvieron tensiones de celda demasiado altas, las que eran muy cercanas al valor límite permitido por el rectificador. Las tensiones de celda para estas 2 experiencias fueron las siguientes:

Tabla 38: Tensiones de celda para experiencias exploratorias

	Tensión de celda inicial	Tensión de celda final	Duración
Experiencia	[V]	[V]	[min]
A	29,4	29,4	0
B	25,4	29	5

No fueron analizadas químicamente los concentrados debido a la corta duración de cada uno de los experimentos.

Los resultados fueron atribuidos inicialmente a la alta concentración de molibdeno para el caso del experimento A, por lo cual se procedió a bajar la cantidad utilizada a 0,4 [g/l], ya que

se sabía de antemano que era posible realizar con éxito experimentos con 0,2 [g/l] y 0,5 [M] de H_2SO_4 [15].

Al fracasar la realización del experimento B, y en vista que la tensión de celda no disminuyó lo suficiente, se procedió a aumentar la concentración de ácido sulfúrico para que existiese una mayor cantidad de protones dispuestos a moverse de un compartimiento a otro, además se aumento la temperatura a modo de provocar una mayor energía cinética en los sistemas, con el claro fin de disminuir de manera considerable la tensión, y lograr así que las experiencias lograrán tener una duración de al menos 3 horas. Con estos argumentos se llegó a diseñar la matriz inicial que fue presentada a lo largo de este informe.