



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

ELECTRO DEPOSICION DE RENIO A PARTIR DE SOLUCIONES

DE Re-Mo-Cu-H₂SO₄, Re-Mo-Cu-NH₄OH Y Re-Mo-Cu-H₂SO₄- NH₄OH

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS

GERARDO ALEXIS GARCÍA TORRES

**PROFESOR GUÍA:
LUIS CIFUENTES SEVES**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN
WILLY KRACHT GAJARDO
ESTEBAN DOMIC MIHOVILOVIC**

**SANTIAGO DE CHILE
ENERO 2011**

RESUMEN

El objetivo principal de este estudio fue comprobar el efecto de tener cobre (Cu) en solución al momento de electro-depositar renio (Re), luego se cambiaron distintos parámetros de trabajo (como la temperatura, agitación y concentraciones de Cu y Re entre otros). Esto último con el fin entregar una dirección en la que mejoren los resultados obtenidos tales como las eficiencias de corriente, los consumos específicos de energía (CEE) y los contenidos metálicos.

Como se vió en la bibliografía, el uso de esta técnica a escala industrial es inexistente, pero existe un número reducido de publicaciones de diferentes autores que estudian la electro-deposición de este metal a escala de laboratorio.

Toda la experimentación realizada durante esta memoria se desarrolló en el laboratorio de electrometalurgia de la Universidad de Chile y el análisis químico y morfológico de las muestras obtenidas se realizó mediante análisis en un microscopio electrónico de barrido (SEM) y microsonda (EDS).

Una primera parte de la experimentación entregó una dirección de mejora, en términos de la eficiencia de corriente de Re y el CEE, de los resultados de la electro-deposición disminuyendo la densidad de corriente, aunque este resultado podría verse acotado por el aumento de la deposición de óxidos. A pesar de este problema es importante notar que se obtuvieron depósitos con bajo contenido de oxígeno (con un porcentaje en peso de Re cercano al 97%). La segunda parte indicó que cuando existe Cu en solución, se co-depositan ambos metales. Para el Re, la proporción en peso máxima que se obtuvo fue de un 11% la que se consiguió con 0,5 g/l de Cu en solución y aumentando la temperatura del electrólito. Uno de los problemas de incrementar la temperatura fue el aumento de las impurezas encontradas durante el análisis químico. Este problema se pudo mejorar cambiando el cátodo de acero AISI 304 por uno de titanio.

El mejor CEE se obtuvo usando un cátodo de titanio (Ti) y aumentando la temperatura, llegando a ser 5 kWh/kg y a su vez se logró una buena eficiencia de corriente tanto para Re (de 9,4 %) como para Cu (de 25,1 %). Esto último podría ser aún mejor, en función de los resultados obtenidos, aumentado la cantidad de Cu en solución. En todas las imágenes obtenidas, tanto de depósitos de Re como en los de Cu-Re, se observa que la deposición ocurre en forma globular. Pero los depósitos de Cu-Re resultaron ser de un espesor suficiente como para ocultar casi completamente el substrato, no así los depósitos de Re.

Es importante notar que a pesar de que se trabajó con soluciones del tipo Re-Mo-Cu-H₂SO₄ (ácido sulfúrico) y Re-Mo-Cu-NH₄OH (hidróxido de amonio), en esta memoria únicamente se incluyen los resultados para las experimentaciones del tipo Re-Mo-Cu-H₂SO₄- NH₄OH, ya que sólo estas últimas presentaron resultados plausibles de ser analizados.

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Luis Cifuentes por la oportunidad otorgada para realizar esta memoria y por la ayuda entregada, la cual facilitó enormemente el desarrollo de esta memoria.

A Gloria Crisóstomo por su ayuda en términos de su experiencia de laboratorio.

A Gladys Olivares por su ayuda en el uso del microscopio electrónico de la USACH (SEM y EDS).

A MOLYMET S.A. por el perrenato de amonio brindado.

A FONDECYT, que por medio del proyecto 1085175 “Procesos metalúrgicos para la producción y separación de renio y sus compuestos” hizo posible la realización de esta memoria.

A Carolina Morgado por su ayuda y compañía a lo largo de la carrera de ingeniería civil de minas y el desarrollo ésta memoria.

A Liliana García por su compañía durante la última etapa de esta memoria.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	12
1.1. Motivación del trabajo	12
1.2. Objetivos	13
1.2.1. Objetivos Generales.....	13
1.2.2. Objetivos Específicos	13
1.3. Alcances.....	13
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	14
2.1. Antecedentes	14
2.1.1. Propiedades físicas [3].....	14
2.1.2. Propiedades químicas [3].....	15
2.1.3. Orígenes [3]	15
2.1.4. Reciclaje del renio [3].....	17
2.1.5. Producción de renio [3]	17
2.1.6. Producción de compuestos de renio desde los líquidos de lavado [3].....	19
2.1.7. Producción de renio metálico y en pellets [3]	21
2.1.8. El renio como componente de aleaciones [3].....	21
2.1.9. Otros usos del renio [3]	23
2.1.10. Compuestos de renio [3].....	23
2.1.11. Usos de los compuestos de renio [3]	24
2.1.12. Aspectos económicos	24
2.1.13. El renio en Chile	25
2.2. Fundamentos teóricos [9].....	26
2.2.1. Ecuación de Nernst.....	26
2.2.2. Cinética electro-química.....	27
2.2.3. Ecuación de Faraday.....	27
2.2.4. Controles cinéticos	28
2.2.4.1. Control de transferencia de carga (CTC)	29
2.2.4.2. Control de transferencia de masa (CTM).....	31
2.2.4.3. Control mixto (CMIX)	33
2.2.4.4. Representación gráfica de los controles cinéticos.....	34
2.2.5. Mecanismos de electro-deposición.....	34
2.2.5.1. Nucleación [10]	34
2.2.6. Consumos de energía.....	36
2.2.7. Eficiencia de Corriente	36
2.3. Antecedentes bibliográficos.....	37
2.3.1. Conclusiones de la bibliografía	46
3. METODOLOGÍA	48
3.1. Materiales.....	48
3.1.1. Electrodos	48
3.1.2. Balanza Analítica.....	49
3.1.3. Agitador magnético y celda de doble camisa.	49
3.1.4. Baño termostatzado	50
3.1.5. Rectificador y multímetro.....	50
3.2. Montaje de laboratorio.....	51

3.3.	Plan de trabajo	52
3.3.1.	Matrices de experimentación.....	52
3.4.	Desarrollo experimental.....	54
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	56
4.1.	Experimento G1	56
4.1.1.	Resultados generales de experimento G1	56
4.1.2.	Análisis SEM y EDS de experimento G1	57
4.1.2.1.	Análisis a 500x	57
4.1.2.2.	Análisis a 2.000x	58
4.1.2.3.	Análisis a 10.000x	60
4.2.	Experimento G2	60
4.2.1.	Resultados generales de experimento G2	60
4.2.2.	Análisis SEM y EDS de experimento G2.....	61
4.2.2.1.	Análisis a 500x	61
4.2.2.2.	Análisis a 2.000x	63
4.2.2.3.	Análisis a 10.000x	64
4.3.	Experimento G3	65
4.3.1.	Resultados generales de experimento G3	65
4.3.2.	Análisis SEM y EDS de experimento G3.....	66
4.3.2.1.	Análisis a 500x	66
4.3.2.2.	Análisis a 2.000x	67
4.3.2.3.	Análisis a 10.000x	69
4.4.	Experimento G4	70
4.4.1.	Resultados generales de experimento G4	70
4.4.2.	Análisis SEM y EDS de experimento G4.....	71
4.4.2.1.	Análisis a 500x	71
4.4.2.2.	Análisis a 2.000x	73
4.4.2.3.	Análisis a 10.000x	74
4.5.	Experimentos del G5 al G12.....	75
4.6.	Experimento G5	75
4.6.1.	Análisis SEM y EDS de experimento G5.....	76
4.6.1.1.	Análisis a 500x	76
4.6.1.2.	Análisis a 2.000x	78
4.6.1.3.	Análisis a 5.000x	80
4.6.1.4.	Análisis a 10.000x	81
4.7.	Experimento G6	82
4.7.1.	Análisis SEM y EDS de experimento G6.....	83
4.7.1.1.	Análisis a 500x	83
4.7.1.2.	Análisis a 2.000x	84
4.7.1.3.	Análisis a 5.000x	87
4.7.1.4.	Análisis a 10.000x	88
4.8.	Experimento G7	88
4.8.1.	Análisis SEM y EDS de experimento G7.....	89
4.8.1.1.	Análisis a 500x	89
4.8.1.2.	Análisis a 2.000x	91
4.8.1.3.	Análisis a 5.000x	93
4.8.1.4.	Análisis a 10.000x	94

4.9.	Experimento G8.....	94
4.9.1.	Análisis SEM y EDS de experimento G8.....	95
4.9.1.1.	Análisis a 500x.....	95
4.9.1.2.	Análisis a 2.000x.....	97
4.9.1.3.	Análisis a 5.000x.....	99
4.9.1.4.	Análisis a 10.000x.....	100
4.10.	Experimento G9.....	101
4.10.1.	Análisis SEM y EDS de experimento G9.....	102
4.10.1.1.	Análisis a 500x.....	102
4.10.1.2.	Análisis a 2.000x.....	103
4.10.1.3.	Análisis a 5.000x.....	105
4.10.1.4.	Análisis a 10.000x.....	107
4.11.	Experimento G10.....	107
4.11.1.	Análisis SEM y EDS de experimento G10.....	108
4.11.1.1.	Análisis a 500x.....	108
4.11.1.2.	Análisis a 2.000x.....	110
4.11.1.3.	Análisis a 5.000x.....	112
4.11.1.4.	Análisis a 10.000x.....	113
4.12.	Experimento G11.....	113
4.12.1.	Análisis SEM y EDS de experimento G11.....	114
4.12.1.1.	Análisis a 500x.....	114
4.12.1.2.	Análisis a 2.000x.....	116
4.12.1.3.	Análisis a 5.000x.....	118
4.12.1.4.	Análisis a 10.000x.....	119
4.13.	Experimento G12.....	119
4.13.1.	Análisis SEM y EDS de experimento G12.....	121
4.13.1.1.	Análisis a 500x.....	121
4.13.1.2.	Análisis a 2.000x.....	122
4.13.1.3.	Análisis a 5.000x.....	126
4.13.1.4.	Análisis a 10.000x.....	127
4.14.	Experimentos del G13 y G14.....	127
4.15.	Experimento G13.....	128
4.15.1.	Análisis SEM y EDS de experimento G13.....	129
4.15.1.1.	Análisis a 500x.....	129
4.15.1.2.	Análisis a 2.000x.....	130
4.15.1.3.	Análisis a 5.000x.....	133
4.15.1.4.	Análisis a 10.000x.....	134
4.16.	Experimento G14.....	135
4.16.1.	Análisis SEM y EDS de experimento G14.....	136
4.16.1.1.	Análisis a 500x.....	136
4.16.1.2.	Análisis a 2.000x.....	137
4.16.1.3.	Análisis a 5.000x.....	141
4.16.1.4.	Análisis a 10.000x.....	142
4.17.	Resumen de resultados y discusión.....	143
4.17.1.	Efecto de la densidad de corriente.....	143
4.17.2.	Efecto de disminuir la concentración de renio.....	145
4.17.3.	Efecto de disminuir la agitación del electrolito.....	146
4.17.4.	Efecto de aumentar la temperatura.....	147

4.17.5. Efecto de cambiar el sustrato.....	148
5. CONCLUSIONES.....	149
6. RECOMENDACIONES.....	151
7. REFERENCIAS.....	152
8. ANEXOS.....	154
8.1. Anexo A: cálculo de soluciones.....	154
8.2. Anexo B: Resultados de análisis químico de muestras iniciales	155
8.3. Anexo C: Resultados de análisis de pH y Eh de muestras iniciales y finales.....	156

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Curvas de presión de vapor de algunos óxidos y sulfuros de Re y Mo.	18
Figura 2: Purificación de gases de combustión con recuperación de Re.....	19
Figura 3: Producción de Re.	20
Figura 4: Diagrama de fases W-Re.....	21
Figura 5: Ánodo rotatorio de Rayos-X.....	23
Figura 6: Diagrama del proceso en planta Molymet.	25
Figura 7: Planta de Recuperación de Re/Mo.	26
Figura 8: Esquema de controles cinéticos.	28
Figura 9: Reacción electroquímica en electrodo.	30
Figura 10: Efecto de la agitación en el valor de la densidad de corriente límite.....	32
Figura 11: Diagrama de Evans, con los tipos de controles cinéticos.	34
Figura 12: Diagrama de Winand.	35
Figura 13: Diagrama de flujo de planta de minera Balkhash.	37
Figura 14: Mejora en el procesamiento del Re de minera Balkhash.....	38
Figura 15: Diagrama de flujo de minera Kazakhstani.....	39
Figura 16: Diagrama de flujo propuesto.....	40
Figura 17: Curva potencio-dinámica de la electro-deposición de Re en electrodo de Au.	42
Figura 18: Diagrama Eh/pH de las especies de renio.....	42
Figura 19: Dependencia de la eficiencia de corriente.....	45
Figura 20: Efecto del tiempo de deposición en la geometría del depósito.....	46
Figura 21: Electrodo utilizados, los metales de izquierda a derecha son Ti y Pt.....	48
Figura 22: Balanza de precisión.	49
Figura 23: Celda doble camisa arriba y agitador magnético abajo.....	49
Figura 24: Baño termostatizado.....	50
Figura 25: Arriba multímetro y abajo rectificador.	50
Figura 26: Montaje general.....	51
Figura 27: Laboratorio microscopía SEM y EDS.	51
Figura 28: Imagen de G1, magnificación de 500x, e- secundarios.	57
Figura 29: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x, muestra G1.....	58
Figura 30: Imagen de G1, magnificación de 2.000x, e- retrodifundidos.....	59
Figura 31: Resultado de análisis químico con magnificación de 2.000x, punto A, muestra G1...59	59
Figura 32: Imagen de G1, magnificación de 10.000x, e- secundarios.	60
Figura 33: Imagen de G2, magnificación de 500x, e- retrodifundidos y secundarios	61

Figura 34: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x, muestra G2.....	62
Figura 35: Imagen de G2, magnificación de 2.000X, e- retrodifundidos y secundarios.....	63
Figura 36: Resultado de análisis químico con magnificación de 2.000x, punto A, muestra G2..	63
Figura 37: Resultado de análisis químico con magnificación de 2.000x, punto B, muestra G2..	64
Figura 38: Imágenes de G2, magnificación de 10.000x, e- secundarios.....	65
Figura 39: Imágenes de G3, magnificación de 500x, e- retrodifundidos.....	66
Figura 40: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x, muestra G3.....	67
Figura 41: Imágenes de G3, magnificación de 2.000x, e- retrodifundidos.....	68
Figura 42: Resultado de análisis químico con magnificación de 2.000x, muestra G3.....	68
Figura 43: Imagen de G3, magnificación de 10.000x, e- secundarios.....	69
Figura 44: Resultado de análisis químico con magnificación de 10.000x, puntoA, muestra G3..	69
Figura 45: Imágenes de G4, magnificación de 500x, e- retodifundidos.....	71
Figura 46: Análisis químico a 500x, muestra G4.....	71
Figura 47: Análisis químico a 500x, punto A, muestra G4.....	72
Figura 48: Imágenes de G4, magnificación de 2.000x, e- retodifundidos.....	73
Figura 49: Análisis químico a 2.000x, punto A, muestra G4.....	73
Figura 50: Análisis químico a 2.000x, punto B, muestra G4.....	74
Figura 51: Imágenes de G4, magnificación de 10.000x, e- secundarios.....	75
Figura 52: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 500x.....	76
Figura 53: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x.....	77
Figura 54: imagen de depósito obtenido, magnificación de 2.000x.....	78
Figura 55: Resultado de análisis químico en punto A con magnificación de 2.000x.....	78
Figura 56: Resultado de análisis químico en punto B con magnificación de 2.000x.....	79
Figura 57: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 5.000x.....	80
Figura 58: Resultado de análisis químico con magnificación de 5.000x.....	81
Figura 59: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 10.000x, e- secundarios.....	82
Figura 60: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 500x.....	83
Figura 61: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x.....	84
Figura 62: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 2.000x.....	85
Figura 63: Resultado de análisis químico en punto A con magnificación de 2.000x.....	85
Figura 64: Resultado de análisis químico en punto B con magnificación de 2.000x.....	86
Figura 65: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 5.000x.....	87
Figura 66: Resultado de análisis químico con magnificación de 5.000x.....	87
Figura 67: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 10.000x, e- secundarios.....	88
Figura 68: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 500x.....	89
Figura 69: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x.....	90
Figura 70: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 2.000x.....	91
Figura 71: Resultado de análisis químico en punto A con magnificación de 2.000x.....	91
Figura 72: resultado de análisis químico en punto B con magnificación de 2.000x.....	92
Figura 73: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 5.000x.....	93
Figura 74: Resultado de análisis químico con magnificación de 5.000x.....	93
Figura 75: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 10.000x, e- secundarios.....	94
Figura 76: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 500x.....	95
Figura 77: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x.....	96
Figura 78: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 2.000x.....	97
Figura 79: Resultado de análisis químico en punto A con magnificación de 2.000x.....	97
Figura 80: Resultado de análisis químico en punto B con magnificación de 2.000x.....	98
Figura 81: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 5.000x.....	99

Figura 82: Resultado de análisis químico con magnificación de 5.000x.	99
Figura 83: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 10.000x, e- secundarios.....	100
Figura 84: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 500x.....	102
Figura 85: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x.	102
Figura 86: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 2.000x.....	103
Figura 87: Resultado de análisis químico en punto A con magnificación de 2.000x.....	104
Figura 88: Resultado de análisis químico en punto B con magnificación de 2.000x.....	105
Figura 89: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 5.000x.....	106
Figura 90: Resultado de análisis químico con magnificación de 5.000x.	106
Figura 91: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 10.000x, e- secundarios.....	107
Figura 92: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 500x.....	108
Figura 93: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x.	109
Figura 94: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 2.000x.....	110
Figura 95: Resultado de análisis químico en punto A con magnificación de 2.000x.....	110
Figura 96: Resultado de análisis químico en punto B con magnificación de 2.000x.....	111
Figura 97: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 5.000x.....	112
Figura 98: Resultado de análisis químico con magnificación de 5.000x.	112
Figura 99: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 10.000x, e- secundarios.....	113
Figura 100: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 500x.....	114
Figura 101: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x.	115
Figura 102: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 2.000x.....	116
Figura 103: Resultado de análisis químico en punto A con magnificación de 2.000x.....	116
Figura 104: Resultado de análisis químico en punto B con magnificación de 2.000x.....	117
Figura 105: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 5.000x.....	118
Figura 106: Resultado de análisis químico con magnificación de 5.000x.	118
Figura 107: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 10.000x, e- secundarios.....	119
Figura 108: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 500x.....	121
Figura 109: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x.	121
Figura 110: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 2.000x.....	122
Figura 111: resultado de análisis químico en punto A con magnificación de 2.000x.....	123
Figura 112: Resultado de análisis químico en punto B con magnificación de 2.000x.....	124
Figura 113: Resultado de análisis químico en punto C con magnificación de 2.000x.....	125
Figura 114: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 5.000x.....	126
Figura 115: Resultado de análisis químico con magnificación de 5.000x.	126
Figura 116: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 10.000x, e- secundarios.....	127
Figura 117: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 500x.....	129
Figura 118: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x.	129
Figura 119: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 2.000x.....	130
Figura 120: resultado de análisis químico en punto A con magnificación de 2.000x.....	131
Figura 121: Resultado de análisis químico en punto B con magnificación de 2.000x.....	132
Figura 122: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 5.000x.....	133
Figura 123: Resultado de análisis químico con magnificación de 5.000x.	133
Figura 124: imagen de depósito obtenido, magnificación de 10.000x, e- secundarios.....	134
Figura 125: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 500x.....	136
Figura 126: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x.	136
Figura 127: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 2.000x.....	137
Figura 128: Resultado de análisis químico en punto A con magnificación de 2.000x.....	138
Figura 129: Resultado de análisis químico en punto B con magnificación de 2.000x.....	139

Figura 130: Resultado de análisis químico en punto C con magnificación de 2.000x.....	140
Figura 131: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 5.000x.....	141
Figura 132: Resultado de análisis químico con magnificación de 5.000x.	141
Figura 133: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 10.000x, e- secundarios.....	142
Figura 134: Principales resultados de los experimentos G1-G4.	143
Figura 135: Diagrama i vs E simplificado para la electro-deposición de Re [8].....	144

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Propiedades físicas del Re.....	15
Tabla 2: Contenidos de Re en concentrados de MoS2 según su origen.	16
Tabla 3: Reservas mundiales de Re.....	17
Tabla 4: Ejemplos de super-aleaciones de Ni que contienen Re.....	22
Tabla 5: Propiedades de algunos óxidos y sulfuros de Re.	24
Tabla 6: Concentraciones de soluciones participantes.	41
Tabla 7: Valores sugeridos por Meyer.	44
Tabla 8: Matriz de experimentos I.....	53
Tabla 9: Matriz de experimentos II.	53
Tabla 10: Tensión de celda de experimento G1.	56
Tabla 11: Análisis químico a 500x, muestra G1.	58
Tabla 12: Análisis químico de punto A, magnificación 2.000x, muestra G1.	59
Tabla 13: Tensión de celda de experimento G2.	61
Tabla 14: Análisis químico a 500x, muestra G2.	62
Tabla 15: Análisis químico a 2.000x, punto A, muestra G2.	64
Tabla 16: Análisis químico a 2.000x, punto B, muestra G2.....	64
Tabla 17: Tensión de celda de experimento G3.	66
Tabla 18: Análisis químico a 500x, muestra G3.	67
Tabla 19: Análisis químico a 2.000x, punto A, muestra G3.	68
Tabla 20: Análisis químico a 10.000x, punto A, muestra G3.	70
Tabla 21: Tensión de celda de experimento G4.	70
Tabla 22: Análisis químico a 500x, muestra G4.	72
Tabla 23: Análisis químico a 500x, punto A, muestra G4.	72
Tabla 24: Análisis químico a 2.000x, punto A, muestra G4.	74
Tabla 25: Análisis químico a 2.000x, punto B, muestra G4.....	74
Tabla 26: Tensión de celda de experimento G5.	76
Tabla 27: Análisis químico a 500x.....	77
Tabla 28: Análisis químico en punto A con 2.000x.	79
Tabla 29: Análisis químico en punto B con 2.000x.	80
Tabla 30: Análisis químico con 5.000x.....	81
Tabla 31: Tensión de celda de experimento G6.	82
Tabla 32: Análisis químico con 500x.....	84
Tabla 33: Análisis químico en punto A con 2.000x.	86
Tabla 34: Análisis químico en punto B con 2.000x.	86
Tabla 35: Análisis químico con 5.000x.....	88
Tabla 36: Tensión de celda de experimento G7.	89
Tabla 37: Análisis químico con 500x.....	90
Tabla 38: Análisis químico en punto A con 2.000x.....	92
Tabla 39: Análisis químico en punto B con 2.000x.	92

Tabla 40: Análisis químico con 5.000x.....	94
Tabla 41: Tensión de celda de experimento G8.	95
Tabla 42: Análisis químico con 500x.....	96
Tabla 43: Análisis químico en punto A con 2.000x.....	98
Tabla 44: Análisis químico en punto B con 2.000x.	98
Tabla 45: Análisis químico con 5.000x.....	100
Tabla 46: Tensión de celda de experimento G9.	101
Tabla 47: Análisis químico con 500x.....	103
Tabla 48: Análisis químico en punto A con 2.000x.....	104
Tabla 49: Análisis químico en punto B con 2.000x.	105
Tabla 50: Análisis químico con 5.000x.....	107
Tabla 51: Tensión de celda de experimento G10.	108
Tabla 52: Análisis químico con 500x.....	109
Tabla 53: Análisis químico en punto A con 2.000x.....	111
Tabla 54: Análisis químico en punto B con 2.000x.	111
Tabla 55: Análisis químico con 5.000x.....	113
Tabla 56: Tensión de celda de experimento G11.	114
Tabla 57: Análisis químico con 500x.....	115
Tabla 58: Análisis químico en punto A con 2.000x.....	117
Tabla 59: Análisis químico en punto B con 2.000x.	117
Tabla 60: Análisis químico con 5.000x.....	119
Tabla 61: Tensión de celda de experimento G12.	120
Tabla 62: Análisis químico con 500x.....	122
Tabla 63: Análisis químico en punto A con 2.000x.....	123
Tabla 64: Análisis químico en punto B con 2.000x.....	124
Tabla 65: Análisis químico en punto C con 2.000x.....	125
Tabla 66: Análisis químico con 5.000x.....	127
Tabla 67: Tensión de celda de experimento G13.	128
Tabla 68: Análisis químico con 500x.....	130
Tabla 69: Análisis químico en punto A con 2.000x.....	131
Tabla 70: Análisis químico en punto B con 2.000x.....	132
Tabla 71: Análisis químico con 5.000x.....	134
Tabla 72: Tensión de celda de experimento G14.	135
Tabla 73: Análisis químico con 500x.....	137
Tabla 74: Análisis químico en punto A con 2.000x.....	138
Tabla 75: Análisis químico en punto B con 2.000x.....	139
Tabla 76: Análisis químico en punto C con 2.000x.....	140
Tabla 77: Análisis químico con 5.000x.....	142
Tabla 78: Resumen de resultados.....	143

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Motivación del trabajo

Chile es el mayor productor de renio a nivel mundial (48% aproximadamente durante el año 2009) y además es el país que cuenta con las mayores reservas económicamente extraíbles de este metal [1]. Por otro lado su precio promedio (con un 99,9% de pureza) entre enero de 2010 y octubre de 2010 fue de 5.354,1 USD/kg, precio que comparado con los 7,4 USD/kg del cobre o los 35,6 USD/kg del molibdeno [2] es muy atractivo y fomenta al estudio de posibles mejoras en su forma de procesamiento, que aumenten los beneficios obtenidos por las ventas de este producto.

La mayor parte de las faenas existentes en el mundo, que comercializan renio o algún compuesto de éste, terminan con la producción de perrenato de amonio (NH_4ReO_4), ácido perrénico (HReO_4) o polvo de renio metálico. Pero la producción de este último es llevada a cabo con la reducción de perrenato de amonio bajo un flujo de hidrógeno a alta temperatura. Entonces, esta memoria busca proponer un método alternativo para la producción de renio, en su forma de metal puro o en una aleación con uno de los elementos que comúnmente lo acompaña (como es el cobre), utilizando el método de electro-obtención.

Para llevar a cabo lo anteriormente planteado, se estudiará el efecto de cambiar distintas condiciones experimentales (como las concentraciones de renio y cobre, la temperatura, agitación y naturaleza metálica del sustrato) en variables como el consumo específico de energía, eficiencia de corriente, voltaje de celda, composición y morfología de los depósitos obtenidos y pH/Eh .

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivos Generales

- Estudiar la cinética de electro-deposición de renio en distintas soluciones acuosas (de Re-Mo-Cu-H₂SO₄, Re-Mo-Cu-NH₄OH y Re-Mo-Cu-H₂SO₄-NH₄OH).
- Analizar la morfología y composición química del depósito obtenido para cada experimento.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Estudiar la influencia del sustrato, temperatura, agitación, composición del electrólito (concentración renio y cobre) sobre la reacción.
- Determinar la tensión de celda, la eficiencia de corriente catódica, el consumo específico de energía, pH y Eh iniciales y finales para cada caso.
- Analizar el material electro-depositado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microsonda (EDS).

1.3. Alcances

- Contribuir a la generación de nuevos procesos industriales para la producción de renio.
- Generar una dirección para optimizar la obtención del metal, utilizando estas nuevas formas de producción.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Antecedentes

El renio está presente en la corteza terrestre en muy bajas concentraciones (0,7 ppm en promedio). Este elemento fue descubierto en 1925 por Tacke, Noddack y Berg, durante una investigación que realizaron en conjunto, utilizando espectrometría de rayos-X en concentrados y compuestos de columbita (FeNb_2O_6) [3].

El renio es el metal refractario más recientemente descubierto, es parte del grupo de metales con alto punto de fusión, en el que se incluyen también el molibdeno (Mo), tungsteno (W), niobio (Nb) y tantalio (Ta). Su punto de fusión es de 3.453 K, convirtiéndose en el que posee el segundo punto de fusión más alto dentro de todos los metales [3].

En un principio la producción de renio era realizada a partir de lo que quedaba en los hornos, luego del tratamiento de esquistos de cobre, en fábricas tipo Mansfeld. Este material era tratado por fusión con sulfato de sodio y luego de un complicado proceso de separación química, se lograba aislar perrenato de potasio, el cual era reducido con hidrógeno (H_2) para producir metal impuro [3].

Un avance importante en la tecnología del renio fue la producción del elemento desde los gases de combustión generados durante la tostación de los concentrados de molibdenita (MoS_2). Sin embargo, la recuperación de renio utilizando este método está entre el 10% y el 15% del total presente en el concentrado, motivo por el cual estos gases son lavados intensivamente con el fin de recuperar la mayor cantidad de óxidos volátiles de renio que sea posible [3].

2.1.1. *Propiedades físicas [3]*

La configuración electrónica del renio es $[\text{Xe}]4f^{14}5d^56s^2$, sus isótopos naturales son ^{185}Re y el ^{187}Re . El renio fundido o sinterizado tiene un brillo plateado y su polvo metálico es de brillo plateado grisáceo. Su estructura cristalina es hexagonal compacta (tipo A3), con $a_0=276$ pm y $c_0=446$ pm. Este metal mantiene su red cristalina hasta alcanzar su punto de fusión, por lo que no sufre transformación frágil-dúctil, en contraste con otros metales refractarios.

Otras de sus propiedades físicas se presentan en la tabla 1.

Propiedad	Valor
Número atómico	75
Masa atómica relativa A_r	186,207
Densidad (20°C)	21,0 g/cm ³
Radio metálico	137 pm
Radio iónico (VII)	53 pm
Punto de fusión	3.453 K
Punto de ebullición	6.143 K
Calor de fusión	33 kJ/mol
Calor de sublimación ΔH_B (gas monoatómico)	+779 (± 8) kJ/mol
Entalpía de formación Re_2O_7	-1.241 kJ/mol
Conductividad eléctrica	0,051 $\mu\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$
Resistividad específica (20°C)	19,3 $\mu\Omega\cdot cm$
Superconductividad	1,699 K
Resistencia de tensión (20°C, tratado con temperatura)	12 MPa
Módulo de elasticidad (20°C)	459,9 GPa
Temperatura de recristalización (dependiendo del grado de tratamiento)	1.571-2.073 K

Tabla 1: Propiedades físicas del Re [4].

2.1.2. Propiedades químicas [3]

El renio es un metal muy resistente a las altas temperaturas, siempre que no esté en contacto con agentes oxidantes, ya que en presencia de ácidos de este tipo (como el ácido sulfúrico o nítrico) se disuelve, formando ácido perrénico ($HReO_4$, E^0 para Re/ReO_2 : 0,251 V). Es prácticamente insoluble en ácido clorhídrico y fluorhídrico.

Este elemento forma óxidos volátiles con oxígeno a alta temperatura, por ejemplo, con aire a 350°C, forma heptaóxido de renio (Re_2O_7). La estabilidad del renio metálico está limitada por la formación de óxidos a presiones bajas. Cuando el renio es calentado con flúor o cloro, forma fluoruros o cloruros y a altas temperaturas reacciona con silicio, boro y fósforo, para formar siliciuros, boruros y fosfuros.

2.1.3. Orígenes [3]

La molibdenita (MoS_2) que proviene principalmente de los pórfidos de cobre, es la principal mena de renio, el que isomórficamente reemplaza al molibdeno en la red de MoS_2 . Las menas porfídicas de Cu-Mo, contiene de 0,3% a 1,6% de cobre y de 0,01% a 0,05% de molibdeno. Los

sulfuros de cobre y molibdeno son concentrados y separados por flotación, obteniendo un contenido de renio de varios cientos de partes por millón (ppm) en los concentrados de MoS₂.

Los contenidos de renio (en ppm) de algunos concentrados de MoS₂, según su origen se pueden ver en la tabla 2.

Contenido	Origen
ppm	CANADÁ
700-1.300	Island Copper
200-400	HVC
<100	Endako
	CHILE
300	Chuquicamata
600	El Salvador
400	El Teniente
	IRÁN
800	Sar Chesmeh
	MÉXICO
570	La Caridad
	PERÚ
580	Cuajone
600	Toquepala
	USA
1.500-2.000	Pinto Valley
800	Magma San Manuel
350	Bagdad
180	Sierrita
250	Bingham Canyon
30	Climax
20	Henderson

Tabla 2: Contenidos de Re en concentrados de MoS₂ según su origen.

Las reservas mundiales (en toneladas de renio) se pueden observar en la tabla 3.

País	Cantidad	Porcentajes
Canadá	32	1%
Chile	1.300	52%
Rusia	310	12%
Perú	45	2%
USA	390	16%
Otros	423	17%
Total Mundial	2.500	100%

Tabla 3: Reservas mundiales de Re [1].

En los concentrados de cobre el renio alcanza concentraciones entre 10 ppm y 50 ppm, por lo que estos también son una buena fuente de este metal.

2.1.4. *Reciclaje del renio [3]*

En la purificación del petróleo se usa un catalizador de Pt-Re, que cuando su actividad es muy baja, incluso después de su regeneración, es reemplazado. Desde este desecho se puede recuperar el renio disolviéndolo en una solución de hidróxido de sodio o ácido sulfúrico, siendo importante el hecho que el platino no se disuelve en esta solución. Más tarde el renio se puede recuperar desde la solución con el uso de intercambiadores iónicos sólidos o líquidos.

El alto valor de las súper-aleaciones de renio implica que la chatarra de éstas debe ser tratada. Los posibles procesos son:

- Oxidación con oxígeno atmosférico para formar Re_2O_7 , el cual es aislado del resto de los compuestos oxidados de la aleación por sublimación y destilación.
- Fusión con NaOH y agentes oxidantes tales como NaNO_3 y NaNO_2 .

Estas operaciones iniciales son seguidas por otras de separación de los elementos y cristalización de sus sales.

2.1.5. *Producción de renio [3]*

Cuando los concentrados de MoS_2 son tostados a temperaturas entre 500°C y 700°C para producir trióxido de molibdeno (MoO_3), un heptaóxido de renio (Re_2O_7) sublima debido a la alta

presión de vapor y escapa junto con los gases de combustión. Las curvas de presión de vapor de algunos óxidos y sulfuros de renio se presentan en la figura 1.

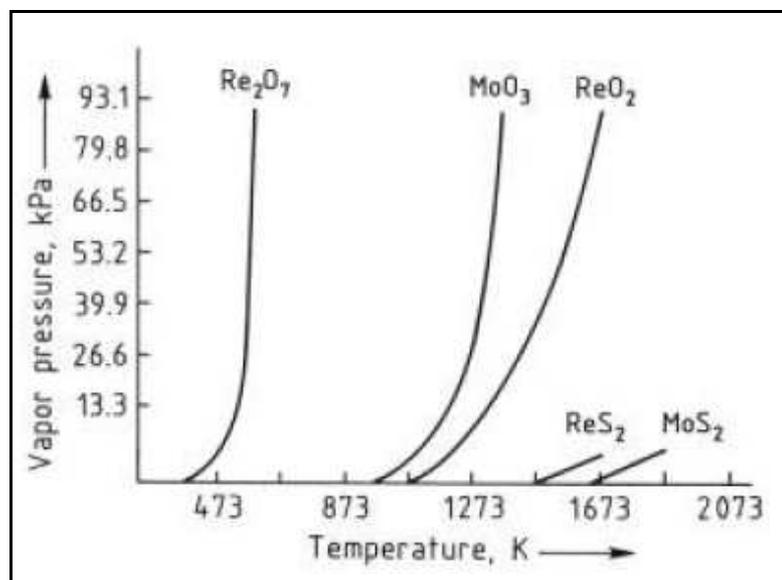


Figura 1: Curvas de presión de vapor de algunos óxidos y sulfuros de Re y Mo [3].

En la etapa final del lavado de los gases, la fracción de polvos restantes (entre ellos el Re_2O_7) es removida. La solución de limpieza es recirculada para incrementar su concentración de renio, permitiendo que la siguiente etapa del proceso sea rentable.

El compuesto Re_2O_7 es muy soluble en agua, por lo que su recuperación desde los gases de combustión es mayor al 90%. Una multi-etapa de chorros de limpiador a presión, permite una alta eficiencia en la absorción de los óxidos de renio.

El sistema “Venturi” consiste en un método que permite hacer fluir gases o líquido mediante diferencias de presión, que en ésta ocasión son de 30 hPa en la primera etapa y 150 hPa en la segunda. La neblina formada en este proceso de lavado es atrapada en otra torre. Esta intensiva purificación de gases produce SO_2 casi puro, el cual puede ser usado en la producción de ácido sulfúrico. La figura 2 muestra un esquema de una planta de recuperación de renio desde los gases de combustión que emanan de la tostación de MoS_2 .

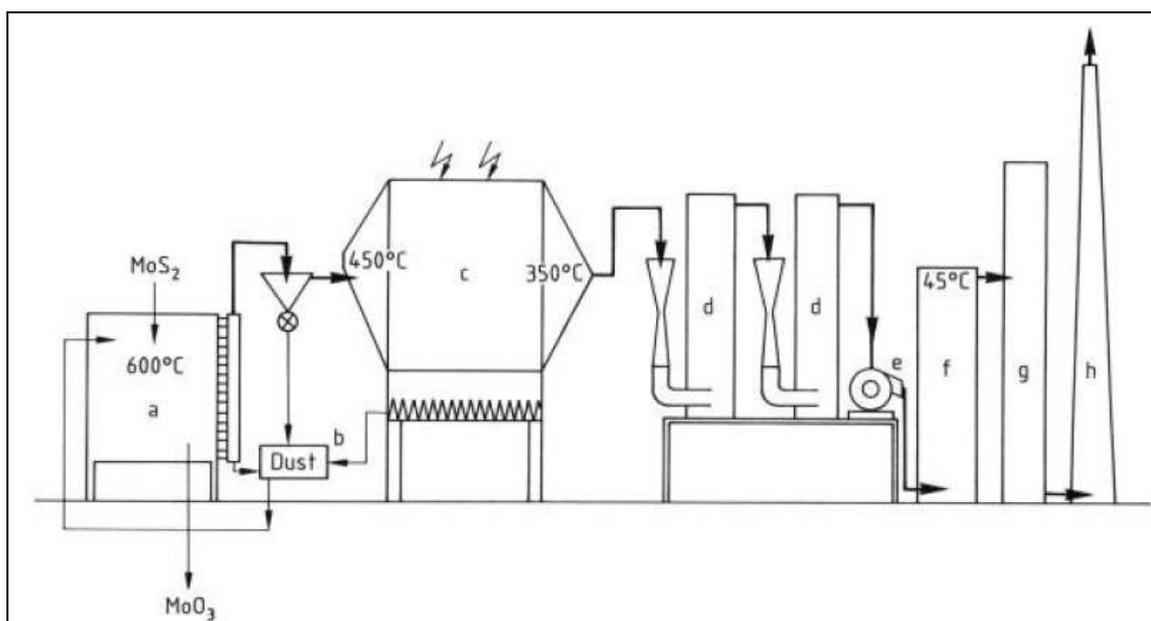


Figura 2: Purificación de gases de combustión con recuperación de Re. a) horno de tostación; b) cámara de gases; c) filtro electrostático; d) limpiadores Venturi; e) Ventilador; f) limpiador secundario; g) convertidor de SO₂; h) pila.

Sin embargo, debido a que el proceso de tostación de MoS₂ está diseñando principalmente para la producción de MoO₃, no siempre se pueden mantener las condiciones óptimas para recuperación de renio (T° y flujo de aire entre otros). El rendimiento de la operación de recuperación de renio también se ve afectado por la presencia de varias impurezas en el concentrado, como los metales alcalinos y alcalinotérreos, que forman perrenatos estables y no volátiles en las condiciones de tostación.

Otro posible proceso consiste en el tratamiento del concentrado de MoS₂ con electro-oxidación y la adición de NH₃ u O₂ a alta temperatura y presión.

2.1.6. Producción de compuestos de renio desde los líquidos de lavado [3]

Los líquidos de lavado contienen ácido sulfúrico y típicamente renio de 0,2 a 1,5 g/L. Luego de remover los constituyentes sólidos, tales como óxidos de molibdeno, sulfuros y selenio, el renio puede ser precipitado como una sal escasamente soluble (Re₂S₇) o por cementación con hierro o zinc. Posteriormente se pueden agregar más etapas de concentración.

A pesar de lo anterior, se prefiere usar intercambiadores iónicos (sólidos o líquidos) para recuperar y concentrar renio. Existe un proceso en el que aminas de cadena larga primarias, secundarias o terciarias se usan disueltas en orgánicos, como el kerosene, para separar renio y molibdeno entre pH 1 y 2 (a mayor pH las aminas cuaternarias son más efectivas) [5]. En la siguiente parte del proceso se separan ambos elementos en una nueva etapa de extracción a un

pH adecuado. Alternativamente, ambos elementos se pueden extraer desde soluciones ácidas y luego ser separados con extractantes selectivos en amoníaco a diferentes valores de pH [5].

El renio en soluciones neutras, alcalinas o de ácido sulfúrico puede ser tratado por intercambiadores iónicos básicos fuertes. El ión molibdato se adhiere menos fuertemente al intercambiador iónico que el ión perrenato. Permitiendo la fácil remoción del molibdeno, luego el renio puede ser eluido desde la resina con ácidos minerales fuertes, específicamente con ácido perclórico o tiocianato de amonio [6].

Posteriormente, desde la solución de elución, se produce perrenato de amonio por cristalización. Luego se agrega una etapa de re-cristalización para purificar el producto [6].

La extracción por solventes, combinada con el uso de intercambiadores iónicos sólidos o con una etapa de cristalización, puede ser usada para producir perrenato de amonio de alta pureza. Este producto es el punto de partida para la producción de renio metálico y de muchos otros de sus compuestos. La figura 3 representa un esquema de la producción de renio.

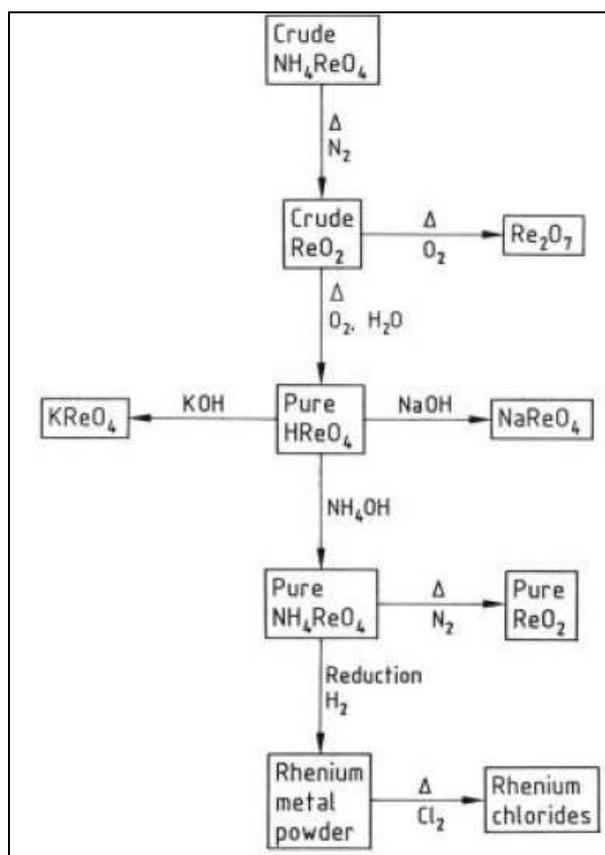


Figura 3: Producción de Re [3].

2.1.7. Producción de renio metálico y en pellets [3]

Los polvos de renio metálico se producen normalmente por la reducción del perrenato de amonio en un flujo de hidrógeno. Usualmente esta reducción se lleva a cabo en 2 etapas:

- Reducción para formar ReO_2 , con T° entre 300 y 350°C.
- Reducción de ReO_2 a polvo metálico de Re a 800°C.

Las características deseadas del polvo metálico (como por ejemplo la granulometría), se obtienen mediante el ajuste de los parámetros de reducción.

En una etapa posterior estos polvos son comprimidos para formar pellets, los que luego son sinterizados a una T° entre 1000°C y 1500°C bajo una atmósfera de hidrógeno. Con ciertas modificaciones es posible obtener renio metálico con una densidad muy cercana a la teórica.

2.1.8. El renio como componente de aleaciones [3]

Este elemento se usa como componente de aleaciones con metales como tungsteno y molibdeno, mejorando la ductilidad y resistencia a las altas T° . Aleaciones de W-Re, que contienen de un 25% a un 30% de renio, tienen una buena ductilidad en frío. Como se aprecia en la figura 4, el renio es muy soluble en tungsteno, esta solubilidad llega a 28% en peso a 1600°C y a 37% a 2825°C. Además se observa una fase- σ tetragonal y una fase- χ cúbica, pero esta última existe en un rango muy estrecho del sistema W-Re.

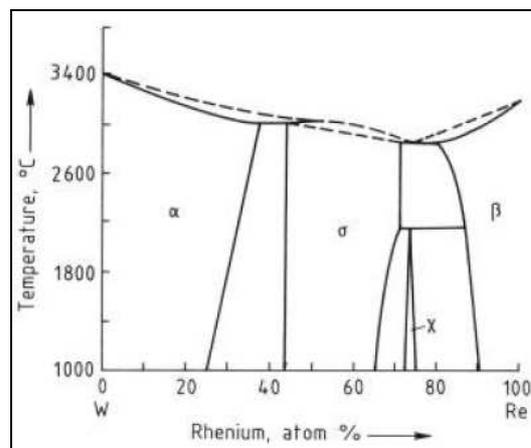


Figura 4: Diagrama de fases W-Re [3].

Las malas propiedades del molibdeno como aleación, limitan su uso en aplicaciones a alta T°. La adición de renio permite a estas aleaciones ser soldadas. Una aleación de Re-Mo (con más Re que Mo) muestra alta resistencia a los esfuerzos de compresión y flexión para temperaturas entre 0°C y 1800°C.

También es usado en las denominadas súper-aleaciones, las que no sólo tienen las buenas propiedades que típicamente se esperan, sino que también tienen una elevada resistencia a la corrosión a altas T°. Estas se pueden dividir en tres grupos:

- Aleaciones basadas en níquel (Ni).
- Aleaciones basadas en cobalto (Co).
- Aleaciones basadas en hierro (Fe) y níquel (Ni).

Además otros elementos típicos de estas aleaciones son el cromo (Cr), molibdeno (Mo), tungsteno (W), niobio (Nb), tantalio (Ta), aluminio (Al), boro (B) y zirconio (Zr). La adición entre un 1% y un 3% de renio a una aleación basada en níquel, mejora su dureza en altas temperaturas y previene la aparición de fracturas por fatiga. Algunas súper-aleaciones que contienen renio se muestran en la tabla 4.

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

Tabla 4: Ejemplos de super-aleaciones de Ni que contienen Re [7].

2.1.9. Otros usos del renio [3]

El renio en su forma de polvo metálico o pellets forma parte de algunas aleaciones, tales como las de W-Re y Mo-Re, que se usan principalmente en la manufactura de elementos térmicos. Otros usos incluyen semiconductores, elementos de calefacción, aplicaciones eléctricas y electrónicas, soldadura para elementos a altas temperaturas y recubrimientos metálicos.

Las aleaciones de W-Re (W5Re y W10Re) se utilizan en la manufactura de ánodos rotatorios de rayos X (como los que se muestran en la figura 5). Por otro lado, las aleaciones basadas en níquel, que contienen entre un 1% y un 3% de renio, se usan principalmente en las hélices (o aspas) de las turbinas de la industria aeronáutica. La adición de renio permite obtener hélices de alta resistencia a la oxidación y dureza. El uso de esta aleación permite además una mejora tecnológica, ya que al ser, estas hélices, más resistentes a las altas temperaturas, se pueden trasladar a las partes más calientes del motor. Esto último permite una mayor eficiencia energética (ahorrando combustible). El efecto es similar si sólo se recubren estas hélices con aleaciones con hasta un 20% de renio.

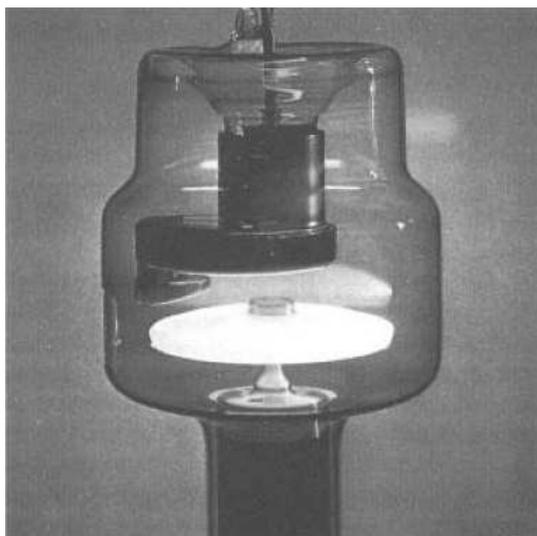


Figura 5: Ánodo rotatorio de Rayos-X.

2.1.10. Compuestos de renio [3]

El renio es muy similar a sus vecinos en la sexta fila de la tabla periódica (tungsteno y osmio) y al molibdeno (con el que mantiene una relación diagonal) en sus propiedades físicas, además existen muchos paralelos químicos. Para el renio se han descrito once estados de oxidación (ver tabla 5). En los compuestos de mayor importancia como el ácido perrénico, los perrenatos y el heptaóxido de direnio, el renio presenta estado de oxidación +7. Su estado de oxidación más bajo se observa en complejos carbonilos, llegando a ser tan bajo como -3.

Compuesto	mp/bp, °C	Estructura	Estado de oxidación
Re ₂ O ₇	300/360	Alterna entre tetraedral y octaedral	VII
ReO ₃	>300/750	Cúbica	VI
ReO ₂	900 (descomp.) → Re ₂ O ₇ + Re	Rutilo	IV
Re ₂ S ₇	>250 (descomp.) → ReS ₂ + S		VII
ReS ₂	1000 (descomp) → Re + S	Prisma trigonal	IV

Tabla 5: Propiedades de algunos óxidos y sulfuros de Re.

2.1.11. Usos de los compuestos de renio [3]

Los compuestos de renio se usan en varias áreas de catálisis homogénea y heterogénea de la industria petroquímica, farmacéutica y de síntesis orgánica (como en alquilación, deshidroisomeración, desalquilación, isomeración, deshidrocloración, hidrogenación, deshidrogenación, oxidación y “reforming”).

El “reforming” es una parte importante en el procesamiento del petróleo, este se lleva a cabo aumentando el octanaje de las naftas. Su fin es la producción de combustibles antidetonantes sin plomo para motores de combustión interna. Originalmente se usaba un óxido de molibdeno como catalizador de las reacciones. Pero, rápidamente fue descubierto que el platino en óxido de aluminio (Al₂O₃) tenía mejores propiedades catalíticas. Un incremento en la actividad catalítica, selectividad y particularmente de la estabilidad se obtuvo con el desarrollo de un catalizador Pt-Re. La producción de este catalizador bimetalico se inició en 1968 y desde entonces se han probado incluso catalizadores multimetalicos como el Pt-Re-In, por último el renio en este catalizador se agrega como NH₄ReO₄ o HReO₄. El “reforming” del petróleo sigue siendo el principal proceso consumidor de compuestos de renio, en 1990 el consumo de renio por parte de esta industria alcanzó el 45% [1].

2.1.12. Aspectos económicos

Las reservas más grandes de este metal se encuentran en Chile, país que es además el mayor productor primario de renio en el mundo [1]. Otros productores son Alemania, Rusia, Suiza, USA y Japón. En Alemania se obtiene desde los concentrados de molibdeno, catalizadores agotados, chatarra de aleaciones de renio, y se procesa para obtener NH₄ReO₄, HReO₄ y Re metálico en polvo o pellets [3]. El mayor consumidor de renio es USA, país que importó 15 toneladas de este metal en 1990. En el futuro se espera que el consumo de renio aumente [1].

El uso del renio en las hélices de la turbinas consume el 60% de la producción, el 30% se utiliza en el “reforming” del petróleo y el 10% restante en muchas otras aplicaciones menores [1].

2.1.13. El renio en Chile

Como ya se mencionó, Chile es el mayor productor de este metal a nivel mundial, la producción de este país se concentra en la empresa de Molibdenos y Metales S.A. (MOLYMET). Esta empresa tiene como producto principal el molibdeno, en su forma de óxido y pura. Dentro de sus subproductos se encuentra el cobre, el renio y el ácido sulfúrico. La forma de procesamiento del renio fue descrita en los puntos anteriores. Las figuras 6 y 7 representan un diagrama de bloques del proceso de obtención del Re y un esquema de la planta de recuperación de Re/Mo, respectivamente.

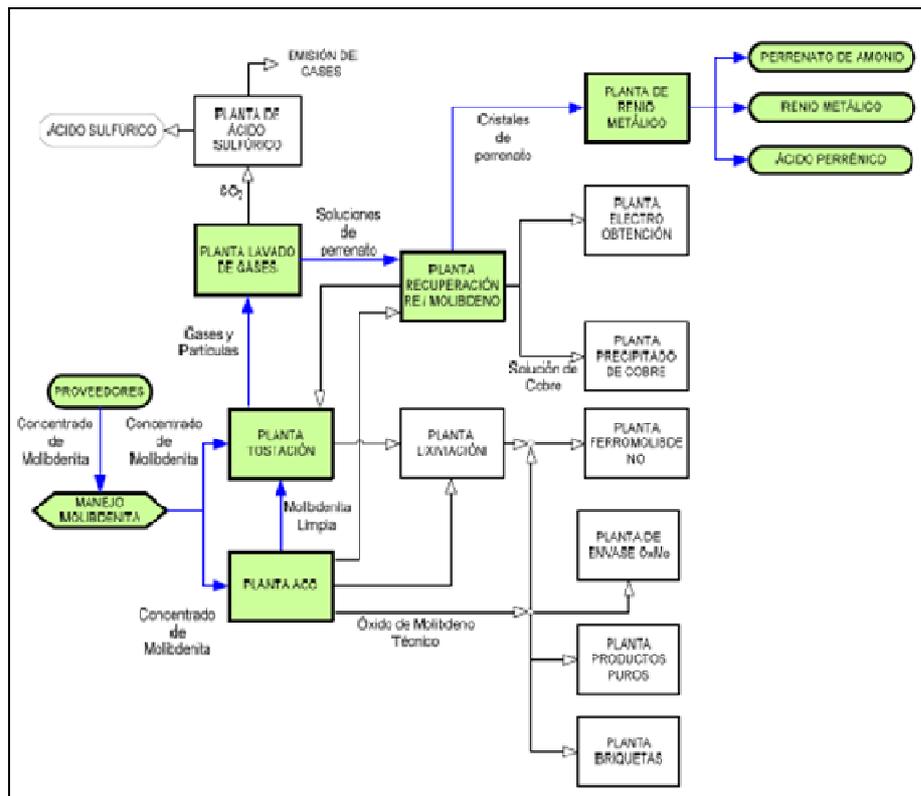


Figura 6: Diagrama del proceso en planta MolyMet [8].

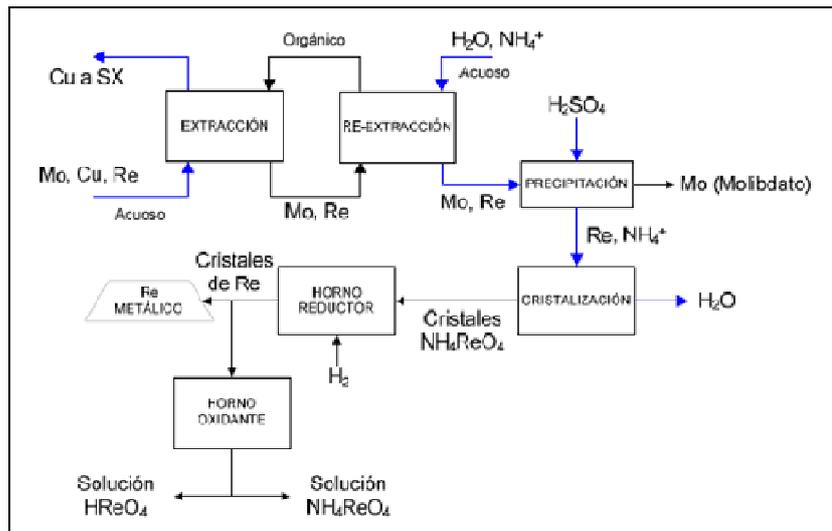


Figura 7: Planta de Recuperación de Re/Mo [8].

2.2. Fundamentos teóricos [9]

Los siguientes puntos representan toda la fundamentación teórica necesaria para el desarrollo y comprensión de esta memoria.

2.2.1. Ecuación de Nernst

Es importante notar que esta ecuación es válida sólo para sistemas en equilibrio, su expresión matemática es:

$$E_e = E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right) \quad (1)$$

Donde,

E_e = potencial de equilibrio, V.

E_0 = potencial de equilibrio estándar, V.

a_{ox} = actividad de especie oxidada.

a_{red} = actividad de especie reducida.

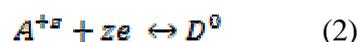
Una aplicación importante de esta ecuación es la construcción de diagramas de Pourbaix, estos son diagramas Eh-pH que permiten determinar zonas de estabilidad de metales, iones y compuestos sólidos en sistemas en equilibrio.

En un diagrama de Pourbaix se distinguen tres tipos de líneas, estas son:

- Horizontales: reacciones que involucran transferencia de electrones.
- Verticales: reacciones que involucran H^+ u OH^- .
- Oblicuas: reacciones que involucran ambos.

2.2.2. Cinética electro-química

La cinética electro-química estudia la velocidad con que ocurren este tipo de reacciones, la forma típica de estas es:



Según el sentido en que ocurre la reacción se definen los siguientes tipos:

- Una reacción de reducción, va en sentido derecho (\rightarrow).
- Una reacción de oxidación, va en sentido izquierdo (\leftarrow).

2.2.3. Ecuación de Faraday

Esta ecuación permite el cálculo teórico de la masa electro-depositada, considerando que toda la corriente aplicada se utiliza sólo en esta reacción (es decir, eficiencia de corriente de 100%):

$$\frac{m}{P_e} = \frac{I \cdot t}{F} \quad (3)$$

Donde,

m = masa que reacciona electroquímicamente (kg).

P_e = peso equivalente (kg/kmol de cargas).

I = intensidad de corriente (A).

t = tiempo (s).

F = constante de Faraday ($6,65 \cdot 10^7$ C/kmol).

La variable peso equivalente es característica de cada reacción, y se define como la razón entre el peso atómico o molecular y el número de electrones de la reacción

Desde la ecuación de Faraday se puede obtener una expresión que se interpreta como la velocidad de la reacción, esta se obtiene multiplicando ambos lados de la ecuación por P_e/A , de la siguiente forma:

$$v = \frac{m}{A \cdot t} = \frac{P_e \cdot I}{F \cdot A} = cte \cdot i \quad (4)$$

Entonces la velocidad de la reacción V es equivalente a una constante multiplicada por la densidad de corriente (i), la que a su vez se define como la razón entre la intensidad de corriente (I) y el área (A). Se debe notar que la variable i contiene las unidades de velocidad, de la siguiente manera:

$$i = \frac{A}{m^2} = \frac{C}{s \cdot m^2} \quad (5)$$

2.2.4. Controles cinéticos

Se definen dos tipos de controles cinéticos, esta definición surge de la lógica de que para que ocurra una reacción electroquímica se necesitan los siguientes pasos:

1° Transferencia de Masa (t_m): el ión debe moverse hacia la superficie.

2° Transferencia de carga (t_c): entre ión y electrodo.

En estos pasos se definen a su vez dos velocidades, la de i_{tm} y la de i_{tc} . La figura 8 es un esquema de lo recientemente expuesto.

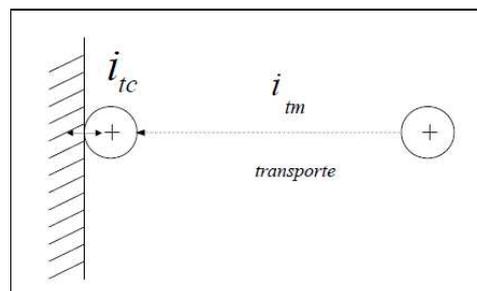


Figura 8: Esquema de controles cinéticos.

Debido a lo anterior se definen tres tipos de controles cinéticos, en función del paso más lento, es decir si:

- $i_{tm} \gg i_{tc} \rightarrow$ reacción controlada por transferencia de carga.
- $i_{tc} \gg i_{tm} \rightarrow$ reacción controlada por transferencia de masa.
- $i_{tc} \sim i_{tm} \rightarrow$ reacción dominada por control mixto.

2.2.4.1. Control de transferencia de carga (CTC)

Es aplicable cuando la velocidad de transferencia de carga (i_{tm}) es mucho mayor a la velocidad de transferencia de masa (i_{tc}). Para cuantificar este control primero se define el sobrepotencial (η), que según la ecuación Tafel es:

$$\eta = E_{(i \neq 0)} - E_{e(i=0)} \quad (6)$$

$$\eta = a + b \cdot \log(i) \quad (7)$$

Donde,

E = potencial de electrodo V.

E_e = potencial de equilibrio V.

a y b = constantes de Tafel V.

i = densidad de corriente (A/m^2).

Debido a que la variable i es la que es más fácil de manipular, en la mayor parte de los casos, la ecuación anterior se puede escribir como:

$$i = c_1 \cdot \exp(c_2 \cdot \eta) \quad (8)$$

La figura 9 representa una reacción electroquímica genérica, ocurriendo en un electrodo cualquiera.

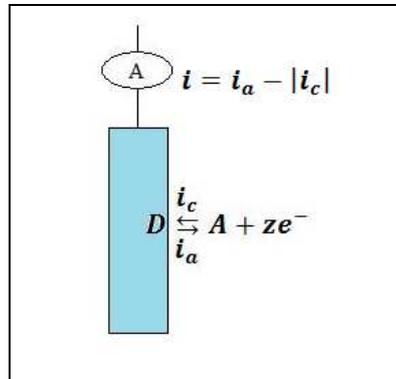


Figura 9: Reacción electroquímica en electrodo.

En una situación similar a la que ocurre en la figura 9 se puede dar cualquiera de las siguientes situaciones:

- $i_a > |i_c| \rightarrow i > 0 \rightarrow$ electrodo actúa como ánodo.
- $i_a < |i_c| \rightarrow i < 0 \rightarrow$ electrodo actúa como cátodo.
- $i_a = |i_c| \rightarrow i = 0 \rightarrow$ reacción en equilibrio ($i_a = i_c = i_0$).

Para control por transferencia de carga la principal ecuación que expresa la densidad de corriente en función del sobre-potencial, es la ecuación de Butler-Volmer, que tiene la siguiente forma:

$$i = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right] \quad (9)$$

Donde,

i = densidad de corriente (A/m^2).

i_0 = densidad de corriente de intercambio (A/m^2).

α_a y α_c = coeficientes de transferencia de carga anódico y catódico.

η = sobrepotencial V.

R = Constante de los gases ($8,314 J/mol \cdot K$).

T = temperatura (K).

Para el cálculo de i_0 existen dos ecuaciones, una en función de parámetros catódicos (10) y otra en función de parámetros anódicos (11), esta son:

$$i_0 = z \cdot f \cdot k_c \cdot C_A \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_c \cdot F}{R \cdot T} \cdot E_s\right) \quad (10)$$

Donde,

k_c = constante de velocidad catódica (s^{-1}).

C_A = concentración superficial de A (aceptor) (mol/m^2).

$$i_0 = z \cdot f \cdot k_a \cdot C_D \cdot \exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F}{R \cdot T} \cdot E_s\right) \quad (11)$$

Donde,

k_a = constante de velocidad anódica (s^{-1}).

C_D = concentración superficial de D (donor) (mol/m^2).

Finalmente, los coeficientes α_a y α_c se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$\alpha_a = \frac{s-s}{v} - r \cdot \beta \quad (12)$$

$$\alpha_c = \frac{s}{v} + r \cdot \beta \quad (13)$$

Donde,

z = N° de electrones de la reacción global.

s = N° de electrones transferidos anod del paso limitante de la velocidad de reacción.

v = N° de veces que debe ocurrir el paso limitante para que ocurra una vez la reacción global.

r = factor de reacción (=1 para reacciones electroquímicas; =0 para reacciones químicas).

β = factor de simetría. (= 0,5).

2.2.4.2. Control de transferencia de masa (CTM)

En este caso la ecuación que mejor predice el proceso es la ecuación de Fick, cuya expresión matemática es:

$$i = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{(C_b - C_s)}{\delta} \quad (14)$$

Donde,

i_L = densidad de corriente límite (A/m^2).

z = número de carga.

F = constante de Faraday ($9,65 \cdot 10^7$ C/kmol).

D = Coeficiente de difusión (m^2/s).

C_b = Concentración del reactante en el seno de la solución ($kmol/m^3$).

C_s = Concentración del reactante en el sitio de la reacción ($kmol/m^3$).

δ = espesor de la capa de difusión (m).

Como es fácil de predecir, el valor máximo de esta ecuación es cuando C_s se hace 0, este valor se denomina densidad de corriente límite y su ecuación es:

$$i_L = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{C_b}{\delta} \quad (15)$$

Por otro lado esta densidad de corriente límite, aún se puede maximizar aumentando la agitación lo que disminuiría el espesor de la capa de difusión (δ). De lo anterior se pueden obtener gráficas como las mostradas en la figura 10.

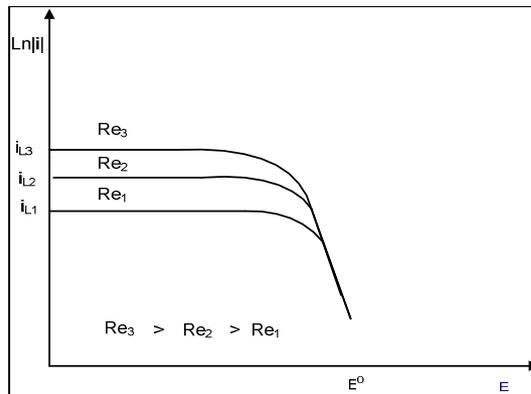


Figura 10: Efecto de la agitación en el valor de la densidad de corriente límite.

Además existe una relación entre i_L y las propiedades físicas del sistema, la ecuación es la siguiente:

$$i_L = 0,023 \cdot z \cdot F \cdot C_b \cdot \left[\frac{D}{a} \right] \cdot \left[\frac{a \cdot u \cdot \rho}{\mu} \right]^a \cdot \left[\frac{\mu}{\rho \cdot D} \right]^{1/3} \quad (16)$$

Donde,

d = longitud característica ($4 \cdot$ área perpendicular al flujo / perímetro mojado) (m).

u = velocidad lineal del fluido (m/s).

ρ = densidad (kg/m^3).

μ = viscosidad ($\text{kg/m}\cdot\text{s}$).

2.2.4.3. Control mixto (CMIX)

En el caso en que la velocidad de transferencia de carga es similar a la de masa, se deben considerar ambas para el cálculo de la velocidad de la reacción. La expresión de este parámetro bajo control mixto es:

$$\frac{1}{i_{CMIX}} = \frac{1}{i_{CTM}} + \frac{1}{i_{CTC}} \quad (17)$$

Y reemplazando en esta ecuación las leyes de Butler-Volmer (de CTC) y de Fick (de CTM), se obtiene la siguiente expresión:

$$i = \frac{i_0^b \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right]}{1 + \frac{i_0^b}{i_{La}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_a F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) - \frac{i_0^b}{i_{Lc}} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{R \cdot T} \cdot \eta\right)} \quad (18)$$

Donde,

i_0^b = densidad de corriente de intercambio (A/m^2) (ver ecuación 19).

i_{La} = densidad de corriente límite anódica (A/m^2).

i_{Lc} = densidad de corriente límite catódica (A/m^2).

La densidad de corriente de intercambio es dependiente de las concentraciones en el seno de la solución, su expresión matemática es:

$$i_0^b = i_0 \cdot \left(\frac{C_A^b}{C_A^s} \right)^{\frac{\alpha_a}{\alpha_a - \alpha_c}} \cdot \left(\frac{C_D^b}{C_D^s} \right)^{\frac{\alpha_c}{\alpha_a - \alpha_c}} \quad (19)$$

Donde,

C_A^b = concentración de A en el seno de la solución (kmol/m^3).

C_A^s = concentración superficial de A (kmol/m^3).

C_D^b = concentración de D en el seno de la solución (kmol/m^3).

C_D^s = concentración superficial de D (kmol/m^3).

2.2.4.4. Representación gráfica de los controles cinéticos

La figura 11 muestra gráficamente los diferentes controles cinéticos que se pueden obtener en una reacción electro-química.

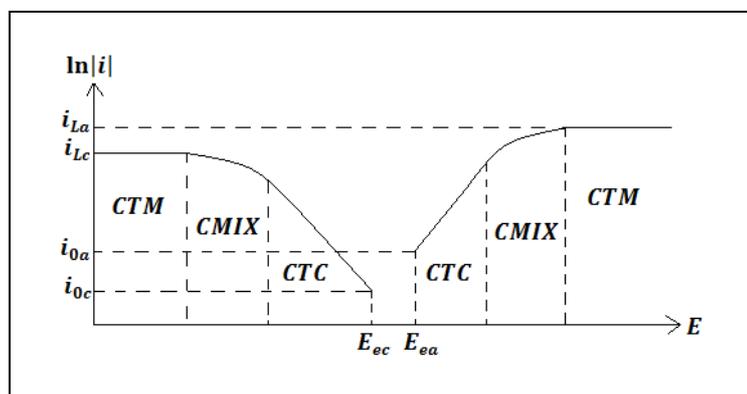


Figura 11: Diagrama de Evans, con los tipos de controles cinéticos.

2.2.5. Mecanismos de electro-deposición

Los fenómenos fundamentales en el desplazamiento del metal como ión, hasta su incorporación al seno del metal son los siguientes [10]:

- Transporte del ión hasta la capa de difusión.
- Difusión del ión a través de la capa de difusión hasta la capa externa de Helmholtz.
- Transferencia de electrones desde el metal hasta el ión.
- Desolvatación parcial y formación de un adátomo.
- Difusión superficial del adátomo.
- Colisión reactiva con un defecto superficial.
- Nucleación en 1 o 2 dimensiones.
- Nucleación tridimensional.

La electro-deposición se lleva a cabo como una combinación de todos estos fenómenos, que ocurren ya sea en serie o en paralelo.

2.2.5.1. Nucleación [10]

La nucleación es el comienzo de un cambio de estado en la materia, en este caso, es el proceso de solidificación de un ión en solución hasta convertirse en metal depositado. La transformación de líquido a sólido ocurre en dos etapas. La primera es la nucleación de la fase sólida en la fase líquida, donde se genera una superficie sólido-líquido que tiene una energía de

superficie y la segunda, se refiere al crecimiento de estos núcleos a medida que desciende la temperatura. Por lo tanto durante la solidificación coexisten ambas fases, sólida y líquida. La relación entre las velocidades de nucleación y crecimiento determinará la forma y el tamaño de los granos del sólido resultante.

El diagrama de Winand (ver figura 12) representa la mayor sistematización que se ha realizado hasta el momento en lo que se refiere a la microestructura de los metales y las condiciones en que realiza su electro-cristalización.

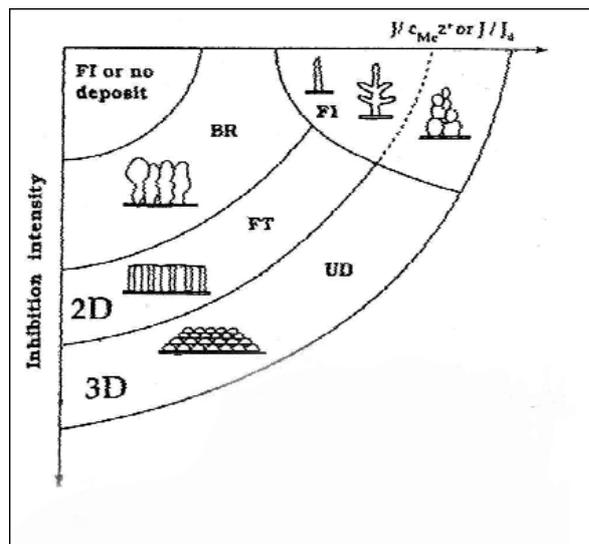


Figura 12: Diagrama de Winand.

En el diagrama se establece la relación de las condiciones de operación (corriente) y la naturaleza del electrolito (aditivos, inhibición). Este diagrama constituye un primer intento por correlacionar en forma unificada las variables de operación en la deposición con las propiedades estructurales de los depósitos metálicos.

El diagrama de Winand clasifica las morfologías de los depósitos de acuerdo a la forma y tamaños relativos de los granos que los componen. Cuando la inhibición y la densidad de corriente eléctrica son bajas, se forman preferentemente estructuras bidimensionales. Cuando son mayores, se forman núcleos tridimensionales. Esto ocurre debido a los cambios en el sobrepotencial de cristalización, el que determina para condiciones dadas, las tasas de nucleación en el sistema, es decir, el número de núcleos que se puede formar por unidad de área del electrodo y por unidad de tiempo.

2.2.6. Consumos de energía

Un parámetro muy importante a la hora de evaluar el resultado de la electro-deposición es el consumo energético, lo primero es calcular la energía necesaria para ella. La ecuación para obtener la energía consumida es:

$$W = V_{\text{cell}} \cdot I_{\text{cell}} \cdot t \quad (20)$$

Donde,

W = energía consumida (J).

V_{cell} = tensión de trabajo la celda V.

I_{cell} = intensidad de corriente de trabajo de la celda (A).

t = tiempo de trabajo de la celda (s).

Con este valor en adición a la masa depositada, se puede obtener la cantidad de energía que se gasta en la deposición por unidad de masa. Este valor se conoce como el consumo específico de energía (CEE) y su expresión matemática es:

$$CEE = \frac{W}{m \cdot 3.6 \cdot 10^6} \quad (21)$$

Donde,

CEE = consumo específico de energía kWh/kg.

m = masa depositada (kg).

2.2.7. Eficiencia de Corriente

Este parámetro es de utilidad para evaluar el porcentaje de corriente (lo que se podría traducir a energía) que efectivamente se utiliza en la reacción deseada. Su expresión matemática es:

$$\eta_{\text{corr}} = \frac{m_{\text{dep}}}{m_{\text{Faraday}}} \cdot 100 = \frac{i_{\text{dep}}}{i_{\text{total}}} \cdot 100 \quad (22)$$

Donde,

η_{corr} = eficiencia de corriente (%).

m_{dep} = masa depositada (kg).

m_{Faraday} = masa depositada según Faraday (kg).

i_{dep} = densidad de corriente efectivamente usada en electrodepositar (A/m^2).

i_{total} = suma de la densidades de corriente usadas en cada reacción (A/m^2).

2.3. Antecedentes bibliográficos

Abisheva et al. [6] realizaron una extensa recopilación acerca de la forma de procesamiento hidrometalúrgico de muchos metales raros, entre ellos el renio, en distintas plantas de Kazajstán. Es interesante que en su investigación observaron que al realizar los procedimientos típicos para la extracción del renio, desde los gases de combustión, aparecían en los líquidos de lavado otros elementos como aluminio, osmio, cadmio, zinc y hierro, los que a su vez podían ser concentrados y recuperados.

La primera planta en estudio fue de la mina Balkhash, cuyo diagrama de flujo se muestra en la figura 13.

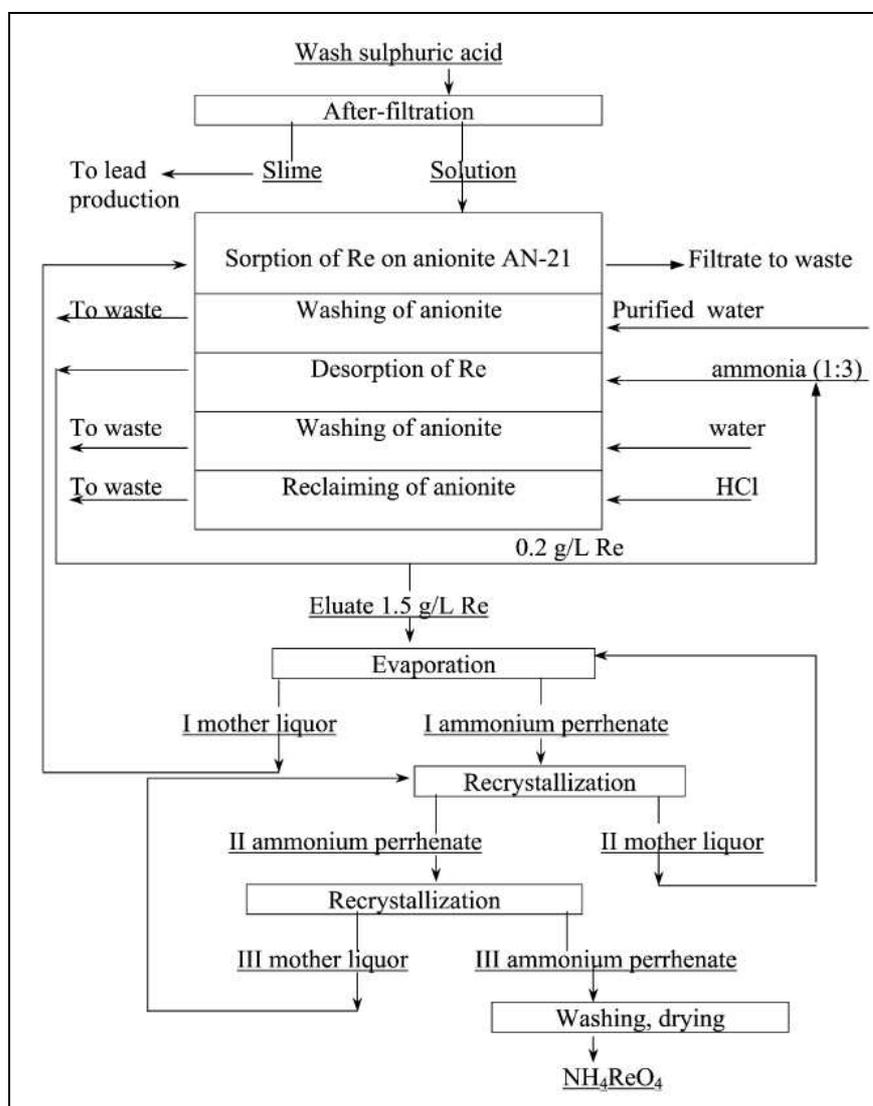


Figura 13: Diagrama de flujo de planta de minera Balkhash.

En la figura 13 se observa que el renio es sujeto de distintas etapas de sorción, desorción, elución, cristalización, re-cristalización y lavado. El producto final de esta faena es el perrenato de amonio. Este método poseía muchos inconvenientes tecnológicos y la recuperación renio no superaba el 80%, es por esto que esta empresa modificó su diagrama de flujo al mostrado en la figura 14.

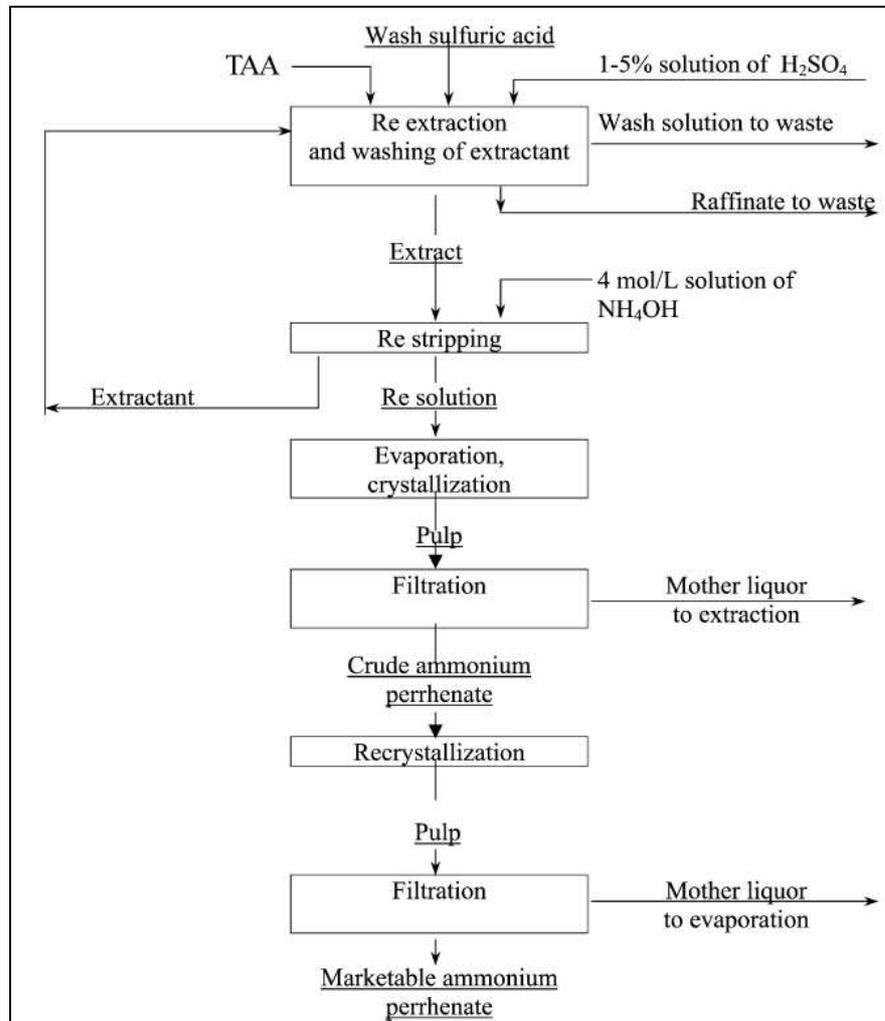


Figura 14: Mejora en el procesamiento del Re de minera Balkhash.

En este nuevo diagrama el renio se obtiene con distintas etapas de extracción y re-extracción, para luego cristalizar y re-cristalizar perrenato de amonio. Con estos cambios la recuperación de renio aumentó al 90%.

En la minera Kazakhstani, desde soluciones contenedoras de cloruros, sulfatos, zinc y cadmio (que son resultado de procesos de lavado de gases de combustión), se desarrolló un procedimiento para obtener perrenato de amonio usando electrodiálisis y los métodos

tradicionales descritos en los antecedentes. El diagrama de flujo de esta planta se muestra en la figura 15.

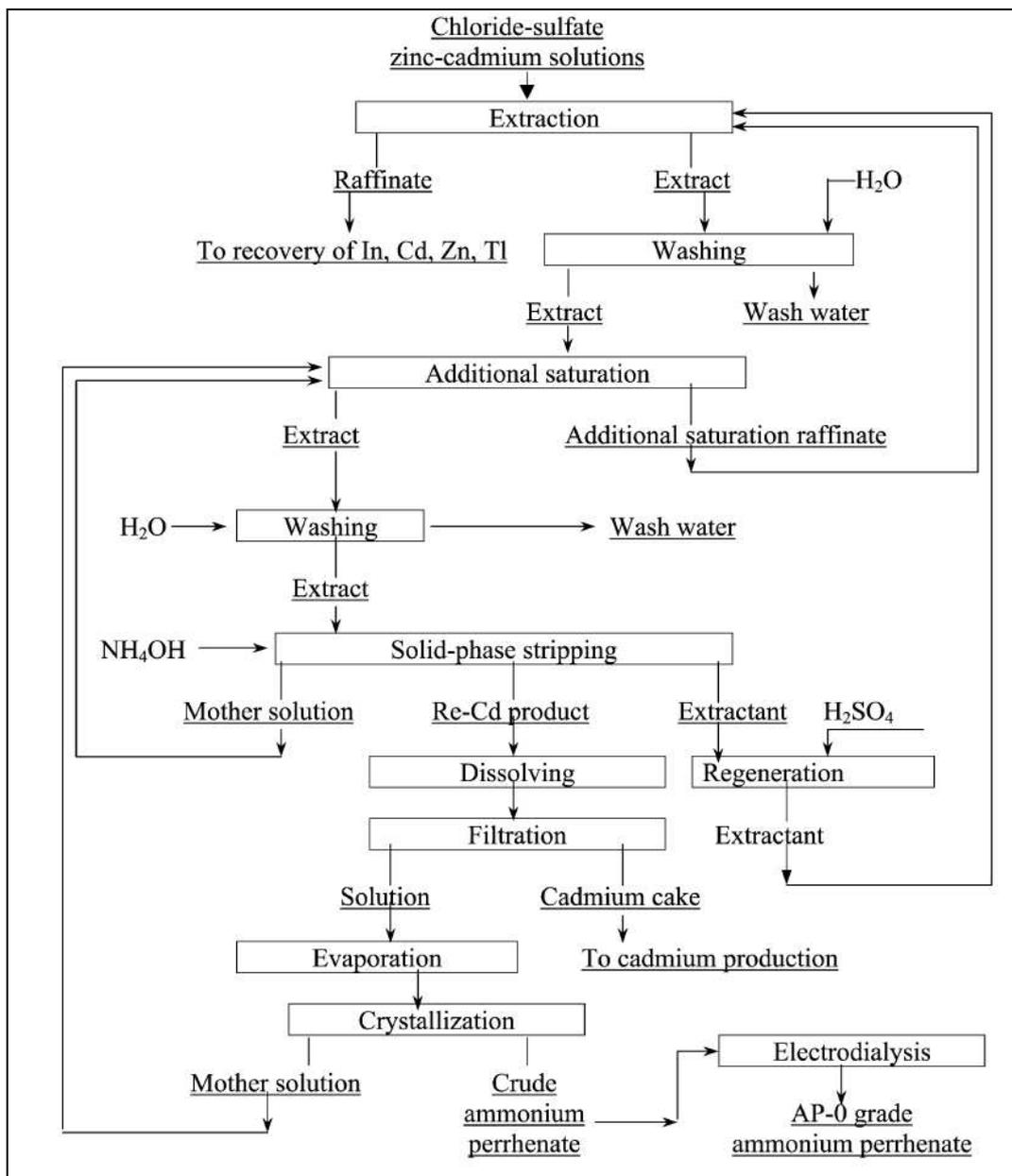


Figura 15: Diagrama de flujo de minera Kazakhstani.

Churchward et al. [5] desarrollaron un procedimiento para la obtención de renio metálico, utilizando las técnicas de extracción por solventes para concentrar el metal y luego reducción del mismo mediante electro-obtención. El diagrama de flujo propuesto se muestra en la figura 16.

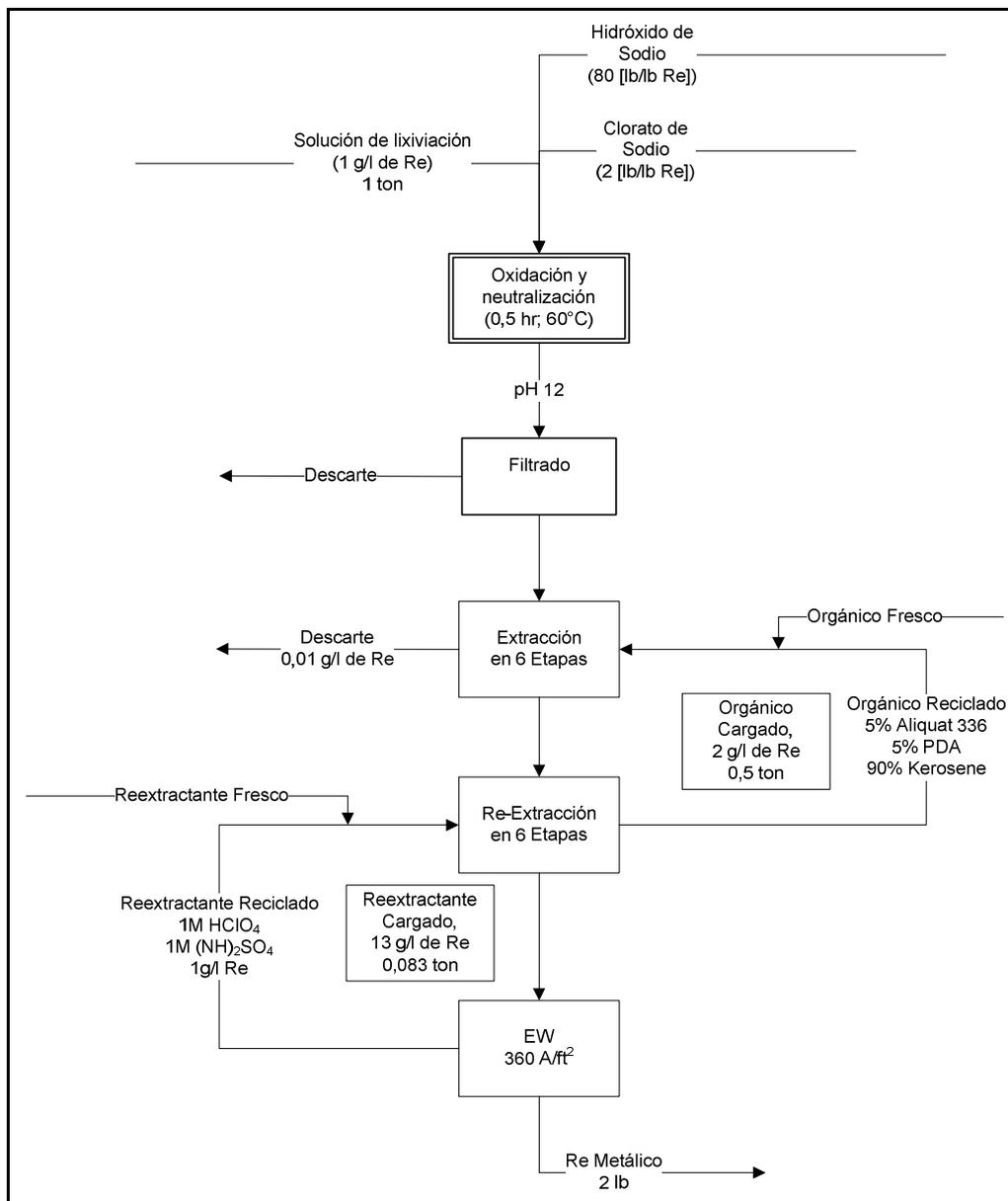


Figura 16: Diagrama de flujo propuesto.

Durante esta investigación se utilizó un polvo de combustión sintético, es decir hecho en laboratorio, el cual pasó por una etapa de lixiviación previa a lo mostrado en el diagrama, la etapa de extracción por solventes y re-extracción fue diseñada para separar el renio del molibdeno. Las concentraciones de renio y molibdeno, de las distintas soluciones participantes se muestran en la tabla 6.

Etapas	Análisis (g/l)	
	Re	Mo
Líquido de alimentación cargado	1,0	16,0
Líquido de alimentación agotado	0,012	16,0
Orgánico agotado	0,014	0,009
Orgánico cargado	2,0	0,011
Re-extractante cargado	13,0	0,01
Re-extractante agotado	1,0	0,001

Tabla 6: Concentraciones de soluciones participantes.

Finalmente se obtuvo un depósito metálico de 2,2 gramos desde el re-extractante, mediante electro-obtención, trabajando hasta agotarlo durante 2,5 horas.

Zerbino et al. [11] presentan un trabajo en el que estudian el efecto, en las propiedades del depósito de renio obtenido, de cambiar el electrodo entre oro y platino. Para cada electrodo presentan dos procedimientos de trabajo, desde los que obtienen distintos voltamogramas cíclicos, acompañados del respectivo estudio de la evolución de sus parámetros elipsométricos.

Para el electrodo de oro se concluyó que la deposición de renio ocurre simultáneamente con la reacción de evolución de hidrógeno. Además se observó que el depósito contenía oclusiones de hidrógeno importantes, del orden del 30% en volumen.

Para el electrodo de platino se observó crecimiento de óxidos de renio a potenciales tan bajos como 0,2 V, aunque es importante notar que a potenciales de 0,1 V aún se observan depósitos metálicos. A potenciales incluso más bajos, como -0,1 V, se observa crecimiento de multicapas de renio metálico de espesor de entre 50 Å y 300 Å, mientras que bajo el dominio de la reacción de evolución de hidrógeno se observa una monocapa de espesor entre 1,5 Å a 3 Å. Así se observó que el potencial juega un papel importante en el comportamiento de la electro-deposición y que la naturaleza del metal del electrodo también afecta los resultados.

Schrebler et al. [12] presentan una investigación acerca de la electro-deposición, para la cual realizaron un estudio electroquímico de la deposición de renio, utilizando un electrodo de oro. Del estudio consiguió distintas curvas potencio-dinámicas obtenidas a una velocidad de voltaje de $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Estas investigaciones voltamétricas fueron realizadas en un rango de voltaje entre 0,8V y -1 V. Las curvas obtenidas son como las mostradas en la figura 17.

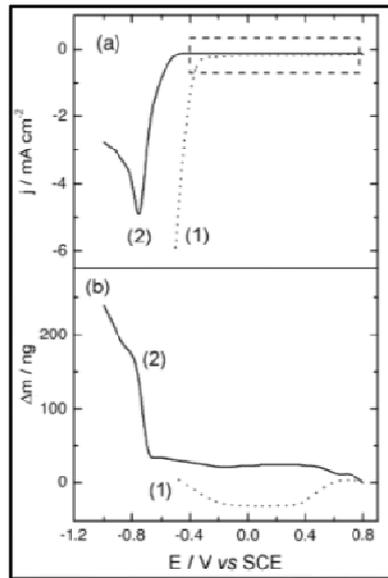


Figura 17: Curva potencio-dinámica de la electro-deposición de Re en electrodo de Au.

En la figura 17 se observan dos tipos de perfiles potencio-dinámicos y en cada uno de las curvas, la curva (1) es de una solución con 0,1 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ con $\text{pH} = 2$, y la curva (2) contiene además 0,75 mM de HReO_4 .

Utilizando el diagrama de Pourbaix mostrado en la figura 18, llegaron a la conclusión de que antes de que ocurra la reducción del perrenato a renio metálico, existe participación de otros óxidos del metal. Estos óxidos podrían ser ReO_2 o ReO_4 , los que tendrían diferentes grados de hidratación. Estos óxidos se encontraron siempre en la superficie de los depósitos que obtuvieron.

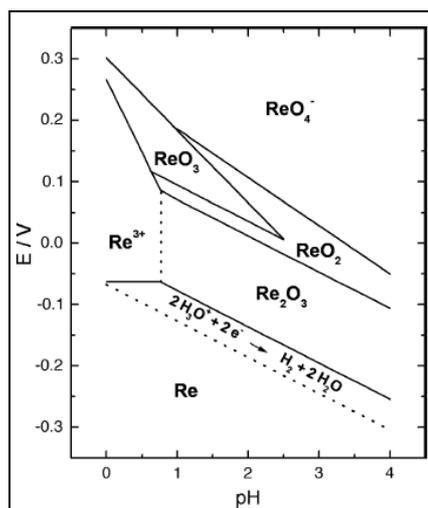


Figura 18: Diagrama Eh/pH de las especies de renio.

Schrebler et al. [13] presentan un estudio acerca del comportamiento de la co-deposición de cobre y renio, en sustratos de carbono vítreo, titanio y oro. Estudiaron el mecanismo de adsorción y nucleación, estudio desde el cual pudieron proponer un modelo de adsorción y nucleación.

En el electrodo de oro, primero la adsorción de perrenato desplaza la deposición de cobre, pero después el sustrato se cubre de la aleación. Debido a que el cobre se deposita primero, el electrodo de oro pasa a ser de cobre.

En el caso del titanio y carbono vítreo, llegaron a la conclusión que probablemente se depositaría una aleación de Cu-Re. El porcentaje atómico máximo de renio obtenido fue del 10%, lo que se obtuvo con potenciales más catódicos. Por último observan que cuando el cobre y el renio son co-depositados mejora levemente la eficiencia de corriente del renio, sugiriendo algún posible efecto electro-catalizador de cobre sobre el renio.

Méndez et al. [14] trabajaron en una investigación sobre la electro-deposición de renio en diferentes electrodos, entre ellos estaba el platino, oro y rodio. Durante este estudio se hizo una revisión bibliográfica para actualizar los conocimientos de dicha área de las ciencias. Los resultados de esta investigación no fueron del todo concluyentes ya que no quedan claras las características de las especies de renio depositadas, ni tampoco fueron identificados los mecanismos de reacción y las especies químicas intermedias que están presentes en el proceso de reducción.

Se obtuvieron varios resultados, por ejemplo, con la utilización un electrodo de platino, la especie electro-depositada fue ReO_2 y utilizando un electrodo de Au, la especie electro-depositada fue renio metálico.

T. Jones [15] realiza una investigación acerca del estado del arte de la electrodeposición de distintos metales preciosos. Específicamente para el renio, encuentra un estudio en el cual se justifica la inclusión de renio en algunas aleaciones, por comparar su escasez y propiedades físicas con otros metales preciosos. Además plantea que la popularidad de este metal ha incrementado por su uso en aleaciones con otros metales para formar capas de aislante eléctrico y magnético.

Por último, plantea que a pesar de que la composición de los electrolitos ha sido bastante estudiada, su desempeño y la calidad de la deposición necesitan más investigación, en función de mejorarlos y así obtener un procedimiento aplicable a escala industrial.

Meyer [16] tras estudiar las composiciones de distintos electrolitos sugiere que para obtener buenos resultados, para la electrodeposición de renio se deben ocupar los datos de la siguiente tabla:

Variable	Valor
KReO ₄ (g/l)	10
pH	1,0-1,5
H ₂ SO ₄ (g/l)	10
Temperatura °C	60-80
(NH ₂ SO ₃) ₂ Mg (g/l)	30
Densidad de Corriente (A/m ²)	1000-1500
(NH ₄) ₂ SO ₄ (g/l)	25
Agitación	Moderada

Tabla 7: Valores sugeridos por Meyer.

Naor et al. [17] Observaron depósitos de aleaciones Re-Ni sobre substratos de cobre, en una celda pequeña de tres electrodos. El electrolito contenía perrenato de amonio, ácido cítrico, sulfamato de níquel. Estudiaron el efecto de cambiar la composición y el tiempo de deposición. Sus resultados son discutidos en función de mejorar la eficiencia de corriente y el contenido de renio en el depósito. Finalmente presentan un mecanismo para la electrodeposición para la aleación Re-Ni.

Durante su estudio obtuvieron gráficos como los mostrados en la figura 19, el primero representa el efecto del contenido de renio o níquel en solución en la eficiencia de corriente y el contenido de renio en el depósito. El segundo muestra el efecto en las densidades de corriente parciales (de níquel y renio) del contenido de renio en solución.

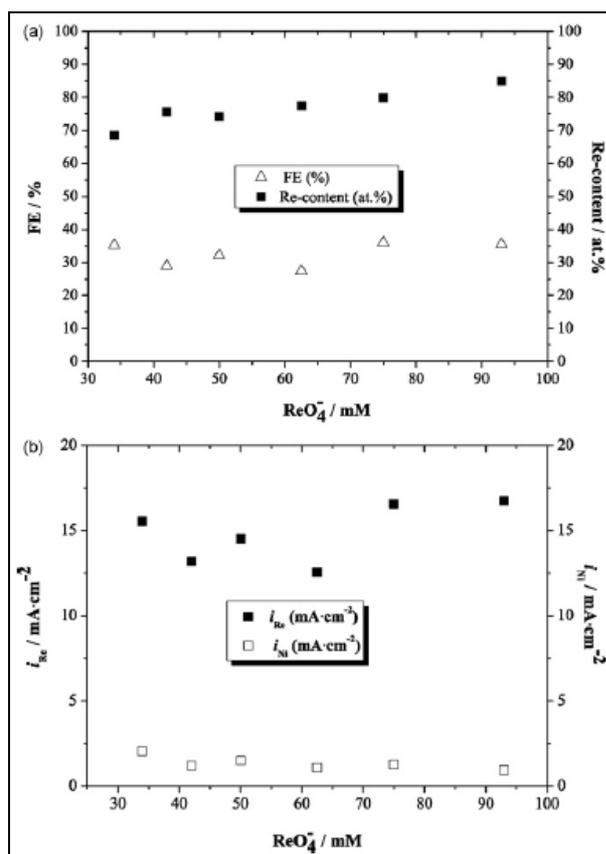


Figura 19: Dependencia de la eficiencia de corriente, densidades de corriente y contenidos de Re en depósito con el contenido de perrenato de amonio en solución

Dentro de las conclusiones planteadas en esta investigación se puede mencionar una relacionada con la composición del electrolito, ya que se plantea que tiene un efecto significativo en la morfología de la superficie del depósito. En función de obtener un depósito de buena calidad ellos plantean que se debe agregar una gran cantidad de citrato.

Ellos afirman que es muy difícil obtener electro-deposiciones puras de renio pero las deposiciones de aleaciones Re-Ni si son posibles, usando esta técnica y pueden ser controladas obteniéndose aceptables valores para la eficiencia de corriente.

Szabó et al. [18] Demostraron que la deposición de renio en substratos de platino, teniendo este un medio de ácido clorhídrico, puede ser llevada a cabo por la reducción de ácido perrénico con metanol. Sobre una concentración iónica de 0,5 M para el ión Cl^- . Concluyeron que práctico combinar el uso de metanol con hidrógeno.

Szabó et al. [19] Estudiaron el efecto corrosivo de depositar óxidos de renio sobre electrodos de hierro. La solución de trabajo consistió en 0,5 M de ácido sulfúrico, 1 M/dm³ de ácido

clorhídrico y el renio se agregó como heptaóxido de dirrenio en concentraciones entre 10 y 100 mg/dm³. Luego de sus experiencias, demostraron que el renio tiene un efecto decisivo en la aceleración de la evolución del hidrógeno y por lo tanto sobre la corrosión del hierro.

Muñoz et al. [20] estudiaron el proceso de electrodeposición sobre un electrodo de silicio desde soluciones de ácido fluorhídrico, indicando que la presencia de iones de flúor produce competencia entre la reacción de deposición de renio y la disolución de sílice. Observaron que un incremento de la concentración de ácido fluorhídrico disminuye la carga catódica y adicionalmente aumenta el tamaño de los núcleos de renio pero disminuyendo su densidad. Durante su investigación registraron que al incrementar el tiempo de deposición, se produce un cambio en la geometría del núcleo, pasando de tener forma hemisférica a una forma piramidal como se muestra en la figura 20.

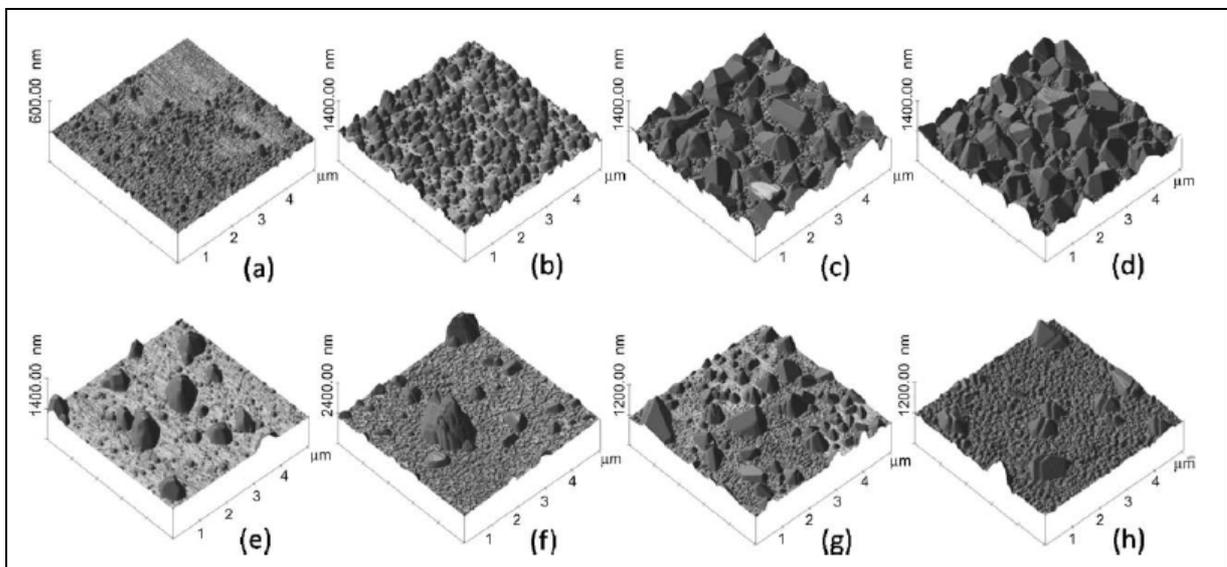


Figura 20: Efecto del tiempo de deposición en la geometría del depósito

2.3.1. Conclusiones de la bibliografía

No fue encontrado en ninguna lectura, alguna faena existente que produzca renio metálico utilizando la electro-deposición como método, sin embargo ha sido sugerida en el trabajo de Churchward et al. [5]. De todos modos en este trabajo la electro-deposición se realiza con 360 A/ft², esto es aproximadamente 3600 A/m². Esto significaría que utilizando los resultados obtenidos y un electrodo de 1 m², se obtendría un consumo específico de energía (ver ecuación 21) de 12.200 kWh/kg. Este valor es muy elevado y hace que el procedimiento aparente ser poco atractivo, pero durante el desarrollo de esta memoria se observará que es posible mejorar este resultado.

En el estudio de Schrebler et al. [14] sobre co-deposición de Cu-Re, se estudió el efecto del cambio de substrato comparando principalmente el oro con el titanio, ya que el carbono vítreo resultó ser muy similar al titanio, llegando a mejores rendimientos con este último. Esto es muy importante para el desarrollo de esta memoria, ya que entrega una dirección posible para mejorar los resultados.

Por último se ha estudiado que el perrenato no se reduce directamente a renio metálico, sino que pasa por otros óxidos (como el ReO_2).

3. METODOLOGÍA

En esta sección se darán a conocer los instrumentos usados, en orden de utilización, el desarrollo experimental y el plan de trabajo. Además se agregan imágenes de ellos en el laboratorio de electrometalurgia de la Universidad de Chile y una imagen que muestra el laboratorio de microscopía electrónica utilizado para los análisis SEM y EDS.

3.1. Materiales

3.1.1. Electrodo

En esta investigación se utilizaron tres tipos de materiales para los electrodos, los metales usados son platino, titanio y acero. Estos eran de diferentes tamaños, la figura 21 es una muestra de algunos de los electrodos usados.



Figura 21: Electrodo utilizados, los metales de izquierda a derecha son Ti y Pt.

El electrodo de titanio fue mandado a cortar en la empresa FACOMET S.A., el de platino pertenece al laboratorio de electrometalurgia de la Universidad de Chile y el de acero fue cortado manualmente. Para garantizar el área útil del electrodo, la superficie sobrante fue cubierta con resina.

3.1.2. Balanza Analítica



Figura 22: Balanza de precisión.

En la figura 22 se muestra la balanza utilizada, que corresponde a una analítica marca BOECO, modelo XX43-0019. Esta era capaz de entregar hasta 4 decimales.

3.1.3. Agitador magnético y celda de doble camisa.

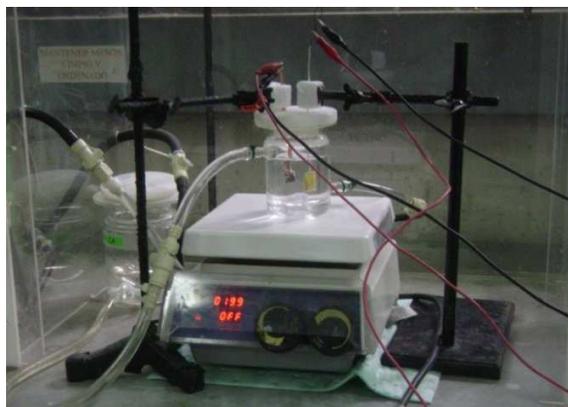


Figura 23: Celda doble camisa arriba y agitador magnético abajo.

En la figura 23 se presenta la celda de doble camisa, con capacidad de 100 ml y bajo esta un agitador magnético marca MIRAK, modelo SP72720-26.

3.1.4. Baño termostatzado



Figura 24: Baño termostatzado.

En la figura 24 se observa un baño termostatzado marca PolyScience, modelo 9012. La función de este instrumento es mantener la temperatura constante en el electrólito de la celda de trabajo, mediante recirculación de agua por la capa externa de la celda.

3.1.5. Rectificador y multímetro

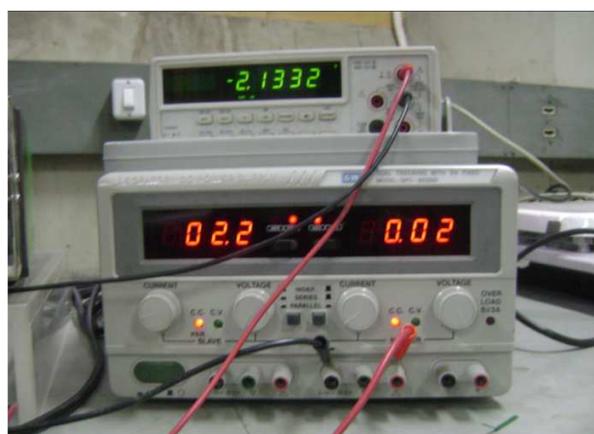


Figura 25: Arriba multímetro y abajo rectificador.

Tanto el multímetro como el rectificador son marca GW INSTRUMENT, el modelo del primero es GDM-8245 y el del segundo es GPC-3030D (ver figura 25). La función del rectificador es entregar la intensidad de corriente deseada, el multímetro mide el voltaje con el que trabaja la celda.

3.2. Montaje de laboratorio

Con los materiales anteriormente descritos se realiza un montaje como el mostrado en la figura 26.



Figura 26: Montaje general.

Finalmente el equipo de laboratorio utilizado en la obtención de los análisis SEM y EDS es como el mostrado en la figura 27.



Figura 27: Laboratorio microscopía SEM y EDS.

En esta última figura el microscopio SEM observado es marca JSM, de modelo 5410, en este microscopio se introduce la muestra y se obtienen imágenes a distintas magnificaciones. El aumento máximo de este instrumento es de 200.000X, aunque para esta memoria el mayor utilizado fue de 10.000X. La sonda EDS (incluida en el microscopio) permite el análisis químico de la muestra dispuesta, finalmente el software utilizado para la interpretación de los datos que

entrega el microscopio es el VANTAGE 1.4.2. Este laboratorio se encuentra físicamente ubicado en la Universidad de Santiago de Chile (USACH).

3.3. Plan de trabajo

La mayor parte de los materiales se encontraban disponibles en el laboratorio de electrometalurgia de la Universidad de Chile, con la excepción de los cátodos (que como ya se dijo serán de tres tipos de metales). La construcción de los cátodos de acero fue desde una lámina de acero AISI 304 presente en el laboratorio, desde donde fueron cortados manualmente, según las necesidades del experimento. Sin embargo en el caso del titanio la plancha de origen tenía 3 mm de espesor, por lo que fue mandada a cortar mediante un sistema de corte al agua.

3.3.1. Matrices de experimentación

La primera parte de la experimentación corresponde a cuatro experiencias, cuya finalidad era estudiar el efecto de cambiar la densidad de corriente catódica (manteniendo constante la intensidad de corriente y cambiando su área catódica) y a su vez tener un resultado experimental sin cobre en solución. Ya que la siguiente etapa corresponderá a la adición de cobre como impureza en el electrolito.

Las características comunes de los cuatro experimentos son:

- $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$.
- $[\text{NH}_3] = 1,8 \text{ M}$.
- $[\text{Re}] = 1 \text{ g/l}$.
- Temperatura = 25°C .
- Agitación = 500 RPM.
- Tiempo de deposición = 2 horas.
- Metal de cátodo y ánodo = titanio y platino.
- Distancia entre electrodos = 3 cm.
- Área anódica = 4 cm^2 .
- pH inicial = cercano a 3.
- Volumen de solución acuosa = 100 cm^3 .

La tabla 8 es la matriz que corresponde a los cuatro primeros experimentos.

Experimento	Densidad de corriente (A/m ²)	Área catódica (cm ²)
G1	200	1,0
G2	140	1,4
G3	80	2,5
G4	20	10,0

Tabla 8: Matriz de experimentos I.

En una segunda etapa de la exploración se realizaron ocho experimentos destinados a medir el efecto de cambiar ciertos parámetros como la temperatura, agitación, concentración de renio y el efecto de agregar cobre en distintas concentraciones. Las características comunes de estos experimentos son:

- [H₂SO₄] = 1 M.
- [NH₃] = 1,8 M.
- Tiempo de deposición = 2 horas.
- Metal de cátodo y ánodo = acero AISI 304 y platino.
- Distancia entre electrodos = 3 cm.
- Área catódica y anódica = 1cm² y 4 cm².
- pH inicial = cercano a 3.
- Volumen de solución acuosa = 100 cm³.
- Densidad de corriente = 200 A/m².

La matriz correspondiente se presenta en la tabla 9.

Experimento	[Cu] (g/l)	Temperatura (°C)	Agitación (RPM)	[Re] (g/l)
G5	0,1	25	500	3
G6	0,1	25	500	1
G7	0,1	25	250	3
G8	0,1	50	500	3
G9	0,5	25	500	3
G10	0,5	25	500	1
G11	0,5	25	250	3
G12	0,5	50	500	3

Tabla 9: Matriz de experimentos II.

Para finalizar se realizaron dos experimentos más, de iguales condiciones a las experiencias G5 y G8, pero cambiando el sustrato por titanio. Esto fue llevado a cabo no sólo con el fin de investigar el efecto del cambio de sustrato, sino que también para observar si la tendencia de los

resultados observada entre los experimentos G5 y G8 se mantenía en los nuevos experimentos. Estos experimentos en titanio serán denominados G13 y G14 respectivamente.

3.4. Desarrollo experimental

El desarrollo de los experimentos ya mencionados consta de tres partes, estas son:

- Preparación de las soluciones
- Electrodeposición.
- Análisis SEM y EDS.

Para la preparación de las soluciones se debió decidir acerca de qué parámetros cambiar y el porqué de estos cambios (ver tablas 8 y 9). En el caso de las concentraciones de cobre y renio se utilizaron las máximas y mínimas de las soluciones industriales existentes en la empresa Molymet S.A. En la observación del efecto de la temperatura se optó por ocupar una cercana a la ambiental promedio (25°C), lo que sería fácil de mantener en una industria y luego duplicar esta temperatura.

En el estudio del efecto de la agitación se eligió una de 500 RPM y se observará el efecto de disminuirla a la mitad. Por último, para el sustrato del cátodo se eligió un metal relativamente económico y sencillo de conseguir, como es el acero AISI 304 y será comparado con un metal mucho más costoso como es el titanio, esperando que la mejora en los resultados justifique su potencial uso.

En el anexo A se muestran los cálculos necesarios para obtener las cantidades de los compuestos, que se agregaron en las soluciones. El anexo B muestra el análisis químico de las muestras de solución inicial de los experimentos comprendidos entre el G5 y G12, incluyéndolos (análisis realizado por la empresa Molymet S.A.). Finalmente, el anexo C es el resultado de la medición de los valores del Eh y pH de las muestras finales e iniciales de los experimentos comprendidos entre el G3 y G14, incluyéndolos.

Para el correcto desempeño de la electrodeposición se necesita realizar un montaje de los materiales ya descritos, como el que se observa en la figura 26. Es necesario a su vez fijar la temperatura de trabajo en el baño termostático, la intensidad de corriente en el rectificador y la velocidad de agitación en el agitador magnético. Por último se conecta el multímetro, para medir la diferencia de potencial entre cátodo y ánodo.

Para obtener la masa electro-depositada, se pesan los cátodos antes y después de la experiencia. Luego la muestra es guardada en un desecador de vidrio para evitar su

contaminación y es llevada al laboratorio de microscopía electrónica, para su análisis SEM y EDS.

Un microscopio SEM utiliza un haz de electrones para obtener imágenes, lo que permite obtenerlas con un aumento tan elevado como 200.000X, aunque en este trabajo se realizaron mediciones a 500x, 2.000X, 5.000X y 10.000X. La microsonda EDS permite el análisis superficial de la muestra y debido a que esta técnica ocupa electrones retro-difundidos se observan diferencias de contrastes en el depósito, las que representan diferentes pesos atómicos y por lo tanto anisotropías de composición. El uso del término “anisotropía” en ésta memoria se refiere al cambio de ciertas propiedades de las muestras obtenidas, tales como composición química o morfología del depósito, según la dirección en que son examinadas.

En cada magnificación se obtuvieron imágenes utilizando ambas técnicas, y en las tres primeras se realizaron análisis químicos.

En función de estos resultados se obtuvieron los consumos específicos de energía, las eficiencias de corriente catódicas y todas las variables mencionadas en los objetivos de esta investigación.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se realizará la presentación de cada uno de los experimentos llevados a cabo durante esta investigación, y posteriormente se realizará la discusión de los resultados más destacables y que responden a los objetivos planteados en esta memoria.

En todos los análisis químicos se excluye el substrato en la composición porcentual.

4.1. Experimento G1

Este es uno de los experimentos diseñados para estudiar el efecto de cambiar la densidad de corriente. La densidad de corriente catódica se fijó en 200 A/m^2 , lo que implicó el uso de un cátodo de 1 cm^2 .

4.1.1. Resultados generales de experimento G1

La masa inicial y final del cátodo fue de:

- Masa inicial del cátodo: 4,2198 g.
- Masa final del cátodo: 4,2300 g.

Es decir, la masa depositada fue de 0,0102 g. Según la ecuación de Faraday (ver ecuación (3)) la masa depositada debería ser 0,0396 g, con esto la eficiencia de corriente (ver ecuación (22)) del proceso es: $\eta_{\text{corr}} = 25,70 \%$. La tensión de celda medida cada 20 minutos se muestra en la tabla 10.

Tiempo (minutos)	Tensión de celda V
0	2,10
20	2,22
40	2,24
60	2,25
80	2,26
100	2,28
120	2,28
Promedio	2,23

Tabla 10: Tensión de celda de experimento G1.

Utilizando la tensión de celda promedio y la ecuación del consumo específico de energía (ver ecuación (21)) se obtiene: $CEE = 8,76 \text{ kWh/kg}$.

4.1.2. Análisis SEM y EDS de experimento G1

En el caso de este experimento, así como de los tres siguientes, este análisis sirvió de prueba para fijar el estándar que posteriormente se ocupó entre los experimentos G5 y G14.

4.1.2.1. Análisis a 500x

La figura 28 es la imagen tomada con esta magnificación.

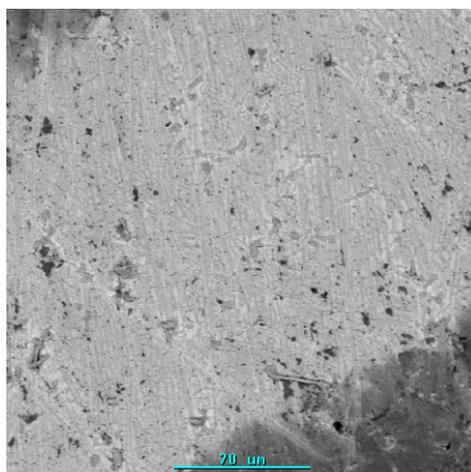


Figura 28: Imagen de G1, magnificación de 500x, e- secundarios.

En la figura 28 se observa que el depósito resultó ser bastante homogéneo, ya que se observa que la matriz está casi totalmente cubierta.

Con esta magnificación se realizó un análisis general, cuyo resultado se muestra en la figura 29 y tabla 11.

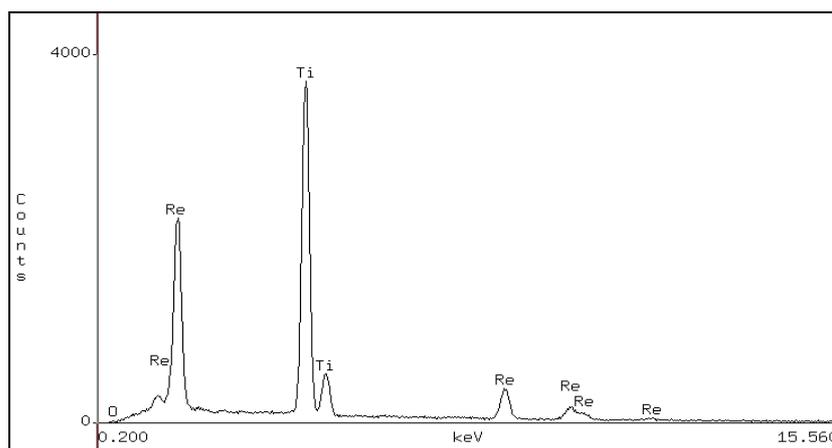


Figura 29: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x, muestra G1.

En la figura 29 se muestra que aparece mucho titanio en el análisis químico, lo que indicaría que el depósito es bastante delgado o que es discontinuo.

Elemento	% en peso	% de Error
Re	97,06	±0,56
O	2,94	±0,25

Tabla 11: Análisis químico a 500x, muestra G1.

En la tabla 11 se observa que casi la totalidad del depósito corresponde a renio metálico siendo un mínimo porcentaje el oxígeno presente.

4.1.2.2. Análisis a 2.000x

Utilizando esta magnificación se obtuvo una imagen utilizando la técnica de electrones retrodifundidos, esta se observa en la figura 30.

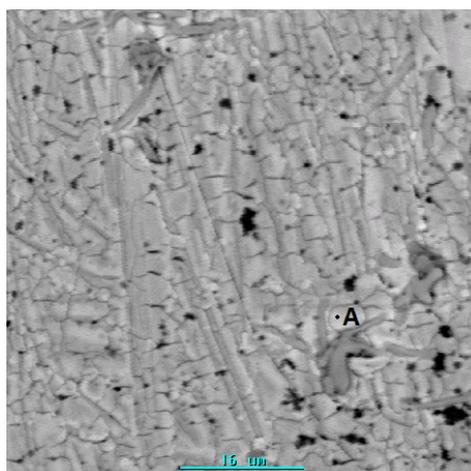


Figura 30: Imagen de G1, magnificación de 2.000x, e- retrodifundidos.

El uso de esta técnica permitió observar que este depósito era bastante homogéneo, por lo que sólo fue necesario analizar químicamente un punto (punto A). El resultado de este análisis se observa en la figura 31 y en la tabla 12.

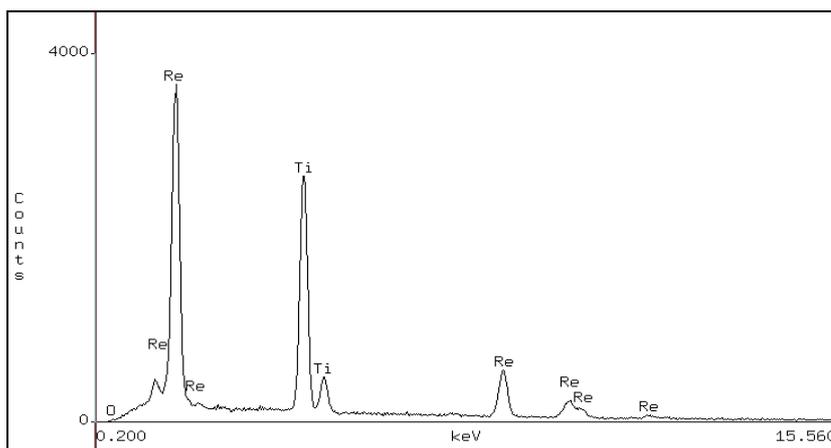


Figura 31: Resultado de análisis químico con magnificación de 2.000x, punto A, muestra G1.

A medida que se aumenta la magnificación, la imagen del microscopio se guía a las zonas con mayor cantidad de renio. Es por esto que en la figura 31 se observa una disminución del titanio presente, lo que indicaría un mayor espesor del depósito.

Elemento	% en peso	% de Error
Re	99,35	±0,63
O	0,65	±0,22

Tabla 12: Análisis químico de punto A, magnificación 2.000x, muestra G1.

En la tabla 12 se muestra que el renio es la mayor parte del depósito y que el contenido de oxígeno disminuye con respecto a la tabla 11.

4.1.2.3. Análisis a 10.000x

El uso de esta magnificación se justifica sólo para obtener una imagen que permita observar la morfología. Aunque se podría obtener un análisis químico, este sería de un punto muy particular y poco representativo. La figura 32 es la imagen obtenida.

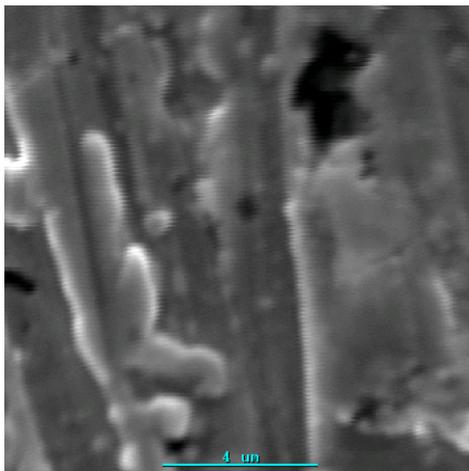


Figura 32: Imagen de G1, magnificación de 10.000x, e- secundarios.

En la figura 32 se muestra que a este nivel de magnificación, ya es posible observar la morfología del depósito, siendo este de forma globular alargada.

4.2. Experimento G2

En este experimento se decidió bajar la densidad de corriente catódica un 30% (es decir a 140 A/m²). Pero como se mantuvo la intensidad de corriente utilizada (con el fin de mantener la masa de Faraday), el área catódica se aumentó a 1,43 cm².

4.2.1. Resultados generales de experimento G2

La masa inicial y final del cátodo fue de:

- Masa inicial del cátodo: 5,9899 g.
- Masa final del cátodo: 6,0012 g.

Es decir, la masa depositada fue 0,0113 g. Según la ecuación de Faraday (ver ecuación (3)) la masa depositada debería ser 0,0396 g, con esto la eficiencia de corriente (ver ecuación (22)) del proceso es: $\eta_{\text{corr}} = 28,44 \%$. La tensión de celda medida cada 20 minutos se muestra en la tabla 13.

Tiempo (minutos)	Tensión de celda V
0	2,23
20	2,34
40	2,34
60	2,37
80	2,39
100	2,39
120	2,40
Promedio	2,36

Tabla 13: Tensión de celda de experimento G2.

Utilizando la tensión de celda promedio y la ecuación del consumo específico de energía (ver ecuación (21)) se obtiene: CEE= 8,34 kWh/kg.

4.2.2. Análisis SEM y EDS de experimento G2

4.2.2.1. Análisis a 500x

La figura 33 representa las imágenes tomadas con esta magnificación.

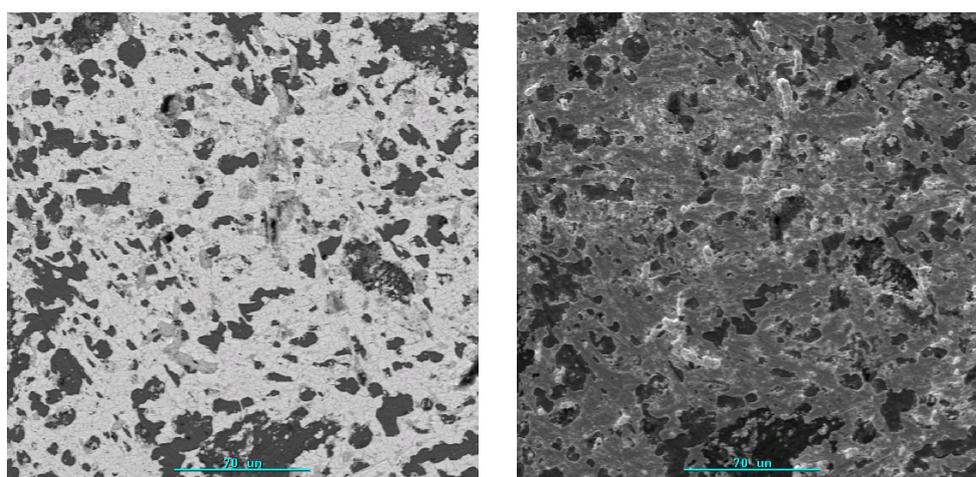


Figura 33: Imagen de G2, magnificación de 500x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

A pesar de que a este nivel se observan anisotropías de composición (visibles en la imagen tomada con electrones retrodifundidos), con esta magnificación se realizó sólo un análisis químico, cuyo resultado se observa en la figura 34 y la tabla 14.

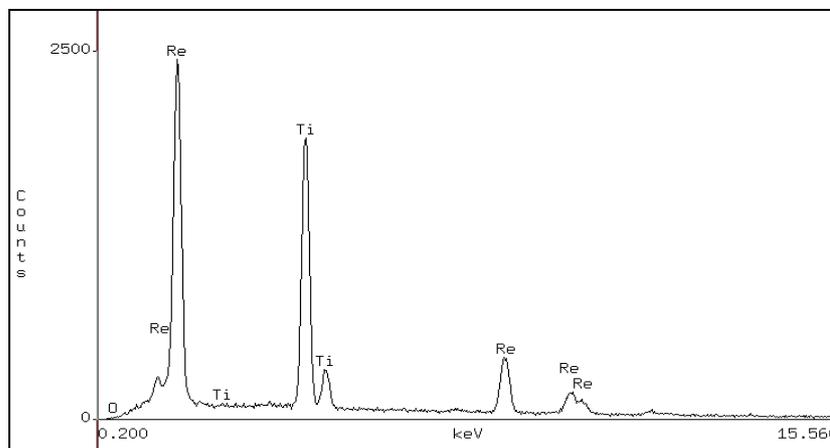


Figura 34: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x, muestra G2.

Se observa que el renio es el elemento predominante, aunque aún se ve bastante titanio, lo que indicaría que el depósito es delgado o que es discontinuo.

Elemento	% en peso	% de Error
Re	98,69	±0,72
O	1,31	±0,25

Tabla 14: Análisis químico a 500x, muestra G2.

En la tabla 14 se muestra que el renio es la mayor parte del depósito y que el contenido de oxígeno bastante bajo.

4.2.2.2. Análisis a 2.000x

Utilizando esta magnificación se obtuvieron las imágenes mostradas en la figura 35.

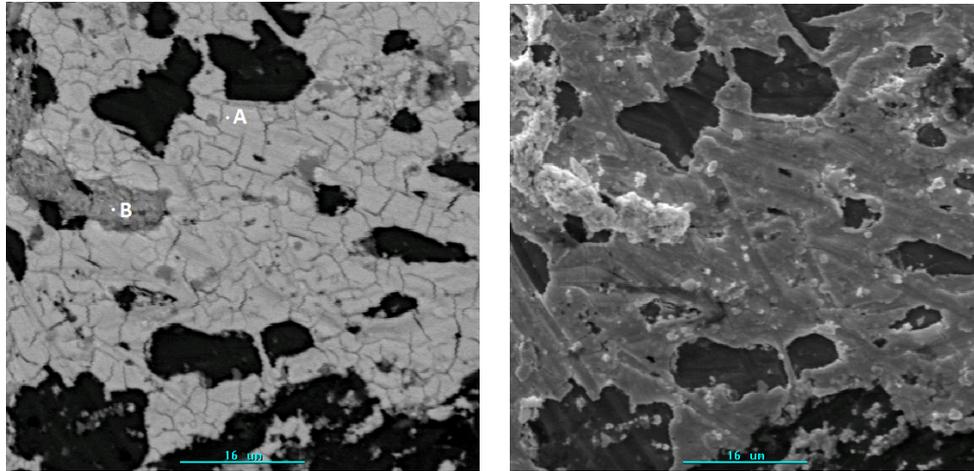


Figura 35: Imagen de G2, magnificación de 2.000X, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En la imagen obtenida con electrones retrodifundidos se observan claramente tres zonas de deposición, serán analizados los puntos A y B. La zona más oscura no será analizada químicamente ya que corresponde al sustrato de titanio. Los resultados se muestran en las tablas 15-16 y figuras 36-37.

Punto A:

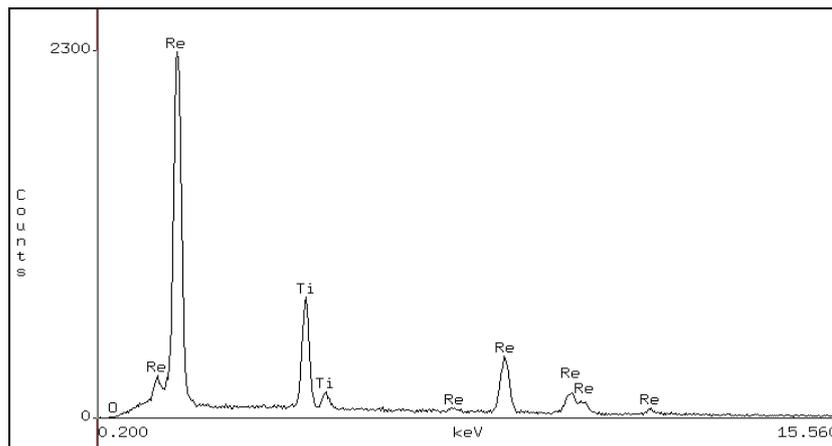


Figura 36: Resultado de análisis químico con magnificación de 2.000x, punto A, muestra G2.

Se observa que el depósito tiene bastante espesor, ya que en la figura 36 el contenido de renio es alto con respecto al de titanio.

Elemento	% en peso	% de Error
Re	99,52	±0,93
O	0,48	±0,26

Tabla 15: Análisis químico a 2.000x, punto A, muestra G2.

En la tabla 15 se muestra que el renio es la mayor parte del depósito y que el contenido de oxígeno bastante bajo comparado con el presente en la tabla 14.

Punto B:

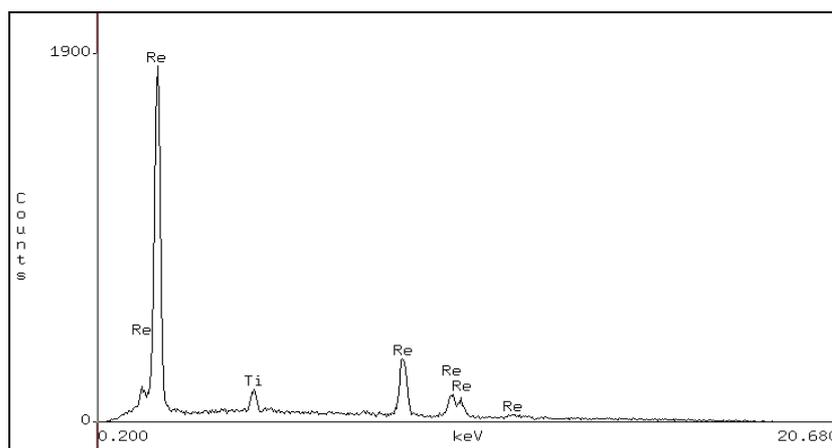


Figura 37: Resultado de análisis químico con magnificación de 2.000x, punto B, muestra G2.

En la figura 37 se observa que el contenido de renio es muy alto, lo que indica que en este punto el depósito tiene un espesor elevado.

Elemento	% en peso	% de Error
Re	100,00	±1,22

Tabla 16: Análisis químico a 2.000x, punto B, muestra G2.

En esta tabla 16 se muestra que el análisis de este punto contiene renio puro.

4.2.2.3. Análisis a 10.000x

Para terminar con esta muestra se tomaron imágenes con una magnificación de 10.000x, las que servirán para observar la morfología del depósito. Estas imágenes se muestran en la figura 38.

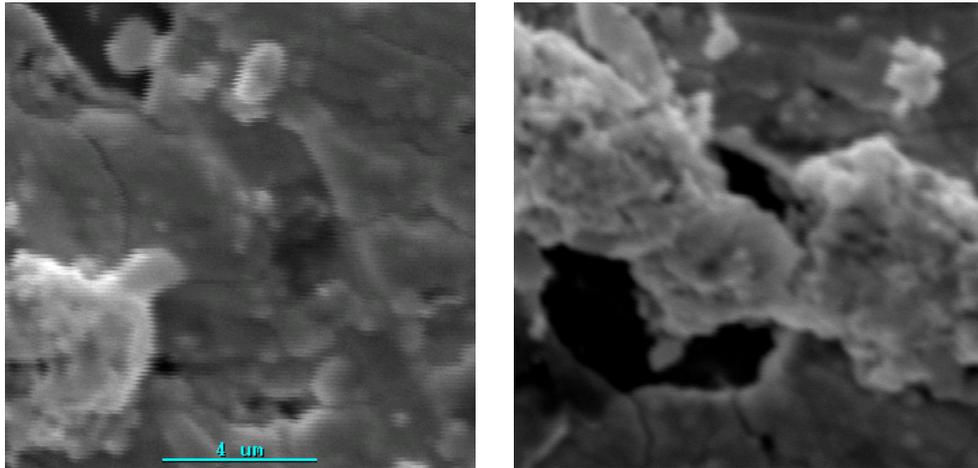


Figura 38: Imágenes de G2, magnificación de 10.000x, e- secundarios.

En la figura 38 se muestra que a este nivel de magnificación, ya es posible observar la morfología del depósito, siendo este de forma globular.

4.3. Experimento G3

En este experimento se decidió bajar la densidad de corriente catódica un 60% desde el experimento G1 (es decir a 80 A/m^2). Pero como se mantuvo la intensidad de corriente utilizada (con el fin de mantener la masa de Faraday), el área catódica se aumentó a $2,5 \text{ cm}^2$.

4.3.1. Resultados generales de experimento G3

La masa inicial y final del cátodo fue de:

- Masa inicial del cátodo: 7,2762 g.
- Masa final del cátodo: 7,2907 g.

Es decir, la masa depositada fue 0,0145 g. Según la ecuación de Faraday (ver ecuación (3)) la masa depositada debería ser 0,0396 g, con esto la eficiencia de corriente (ver ecuación (22)) del proceso es: $\eta_{\text{corr}} = 36,53 \%$. La tensión de celda medida cada 20 minutos se muestra en la tabla 17.

Tiempo (minutos)	Tensión de celda V
0	2,10
20	2,23
40	2,26
60	2,28
80	2,30
100	2,30
120	2,31
Promedio	2,26

Tabla 17: Tensión de celda de experimento G3.

Utilizando la tensión de celda promedio y la ecuación del consumo específico de energía (ver ecuación (21)) se obtiene: CEE= 6,23 kWh/kg.

4.3.2. Análisis SEM y EDS de experimento G3

4.3.2.1. Análisis a 500x

La imagen obtenida con esta magnificación, se muestra en la figura 39.

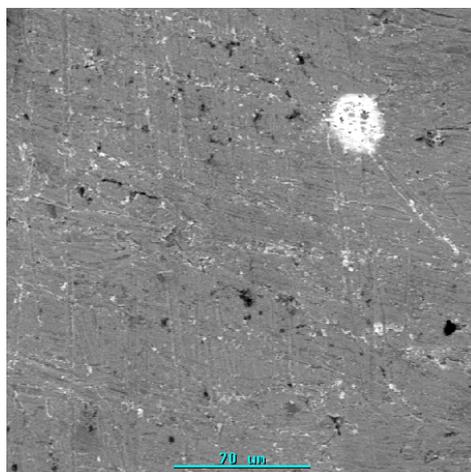


Figura 39: Imágenes de G3, magnificación de 500x, e- retrodifundidos.

En esta figura se muestra que el depósito está muy diseminado por sobre el sustrato. Utilizando esta magnificación se realizó un análisis químico general, cuyo resultado se muestra en la figura 40 y en la tabla 18.

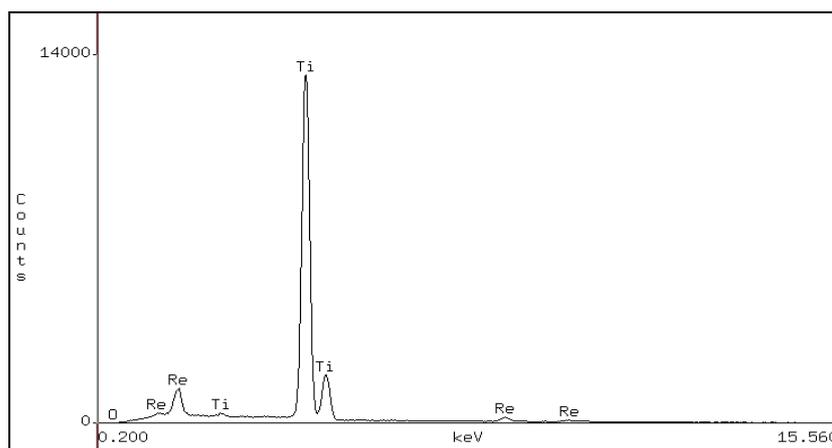


Figura 40: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x, muestra G3.

En relación a la muestra presentada en la figura 39, se puede decir que el contenido de titanio es muy elevado comparado con el de renio. Esto se observa ampliamente en la figura 40.

Elemento	% en peso	% de Error
Re	93,52	±0,27
O	6,48	±0,20

Tabla 18: Análisis químico a 500x, muestra G3.

En la tabla 18 se muestra que el renio es la mayor parte del depósito y que el contenido de oxígeno es mayor que el observado en las anteriores muestras.

4.3.2.2. Análisis a 2.000x

Como la muestra no varió mucho en masa, pero sí en área disponible para depositarse, el material electro-depositado estaba mucho más esparcido (esto se evidencia en todas las imágenes de esta experiencia). Debido a esto, con esta magnificación sólo se utilizará la técnica de electrones retrodifundidos, postergando la obtención de una imagen con electrones secundarios (que permite la observación de la morfología del depósito) para la siguiente magnificación. La imagen puede ser observada en la figura 41.

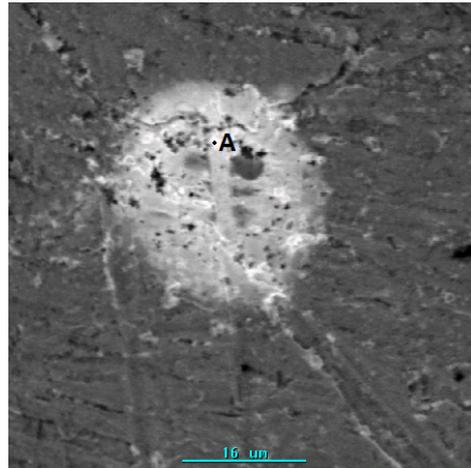


Figura 41: Imágenes de G3, magnificación de 2.000x, e- retrodifundidos.

En esta ocasión se observan dos zonas de contraste, evidentemente marcadas, pero con esta técnica el renio se observaba más claro y buscando analizar las zonas donde había más renio, sólo se examinó el punto A. El resultado de este análisis se observa en la figura 42 y tabla 19.

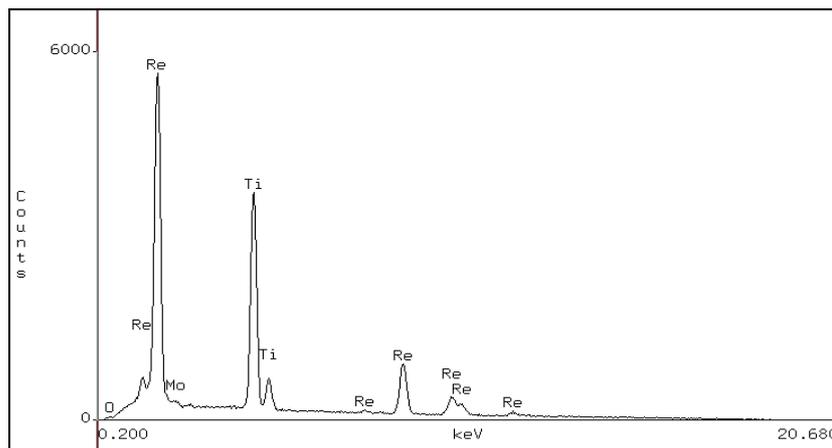


Figura 42: Resultado de análisis químico con magnificación de 2.000x, muestra G3

En esta figura se observa que el contenido de renio es importante con respecto al de titanio, por lo que esta sería una zona de depósito metálico de renio.

Elemento	% en peso	% Error peso
Re	97,84	±0,54
O	2,16	±0,20

Tabla 19: Análisis químico a 2.000x, punto A, muestra G3.

En esta tabla se muestra que el contenido de renio es bastante elevado y que el de oxígeno va en disminución con respecto a la tabla 18.

4.3.2.3. Análisis a 10.000x

Como el depósito estaba muy distribuido sobre el cátodo, en esta ocasión a la imagen obtenida con electrones secundarios, se le hizo un análisis químico en el punto A mostrado en la figura 43. Esto con el fin de asegurar que lo observado era depósito de renio y no el sustrato.

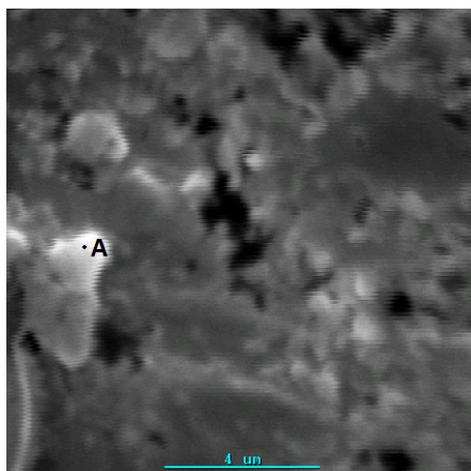


Figura 43: Imagen de G3, magnificación de 10.000x, e- secundarios.

En la figura 43 se observa la morfología tradicional de los depósitos de renio, que es globular.

El análisis químico se muestra en la figura 44 y tabla 20.

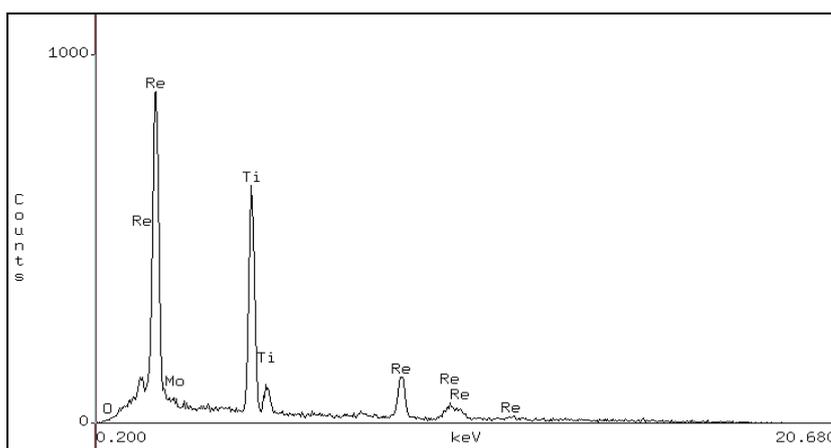


Figura 44: Resultado de análisis químico con magnificación de 10.000x, puntoA, muestra G3.

Se observa que el contenido de renio es bastante alto, para asegurar que esto sería un depósito de renio y la proporción Re/Ti, indica que el espesor es medio.

Elemento	% en peso	% de Error
Re	97,96	±1,24
O	2,04	±0,53

Tabla 20: Análisis químico a 10.000x, punto A, muestra G3.

En esta tabla se muestra que el contenido de renio es bastante elevado y que el porcentaje de oxígeno se mantiene relativamente constante con respecto a la tabla 19.

4.4. Experimento G4

Este corresponde al último experimento de esta partida, en el que se decidió bajar la densidad de corriente catódica usada en la experiencia G1 un 90% (es decir usar una densidad de corriente de 20 A/m²). Este cambio significó aumentar el área del cátodo a 10 cm².

4.4.1. Resultados generales de experimento G4

La masa inicial y final del cátodo fue de:

- Masa inicial del cátodo: 17,3847 g.
- Masa final del cátodo: 17,4100 g.

Es decir, la masa depositada fue 0,0253 g. Según la ecuación de Faraday (ver ecuación (3)) la masa depositada debería ser 0,0396 g, con esto la eficiencia de corriente (ver ecuación (22)) del proceso es: $\eta_{\text{corr}} = 61,80 \%$. La tensión de celda medida cada 20 minutos se muestra en la tabla 21.

Tiempo (minutos)	Tensión de celda V
0	2,16
20	2,32
40	2,37
60	2,39
80	2,41
100	2,41
120	2,40
Promedio	2,35

Tabla 21: Tensión de celda de experimento G4.

Utilizando la tensión de celda promedio y la ecuación del consumo específico de energía (ver ecuación (21)) se obtiene: $CEE = 3,84 \text{ kWh/kg}$.

4.4.2. Análisis SEM y EDS de experimento G4

4.4.2.1. Análisis a 500x

Las imágenes obtenidas con esta magnificación se muestran en la figura 45.

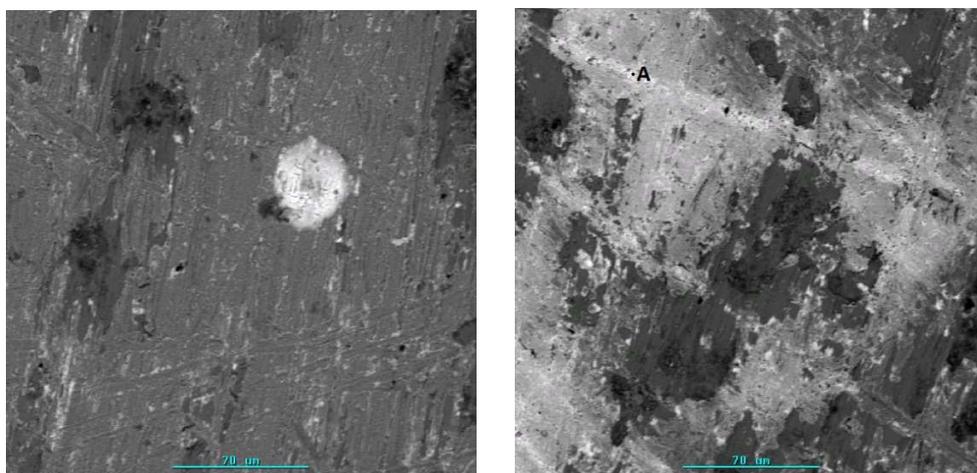


Figura 45: Imágenes de G4, magnificación de 500x, e- retodifundidos.

En esta figura se muestra que el depósito está muy diseminado por sobre el sustrato. Un análisis químico general con esta magnificación se incluye en la figura 46 y tabla 22.

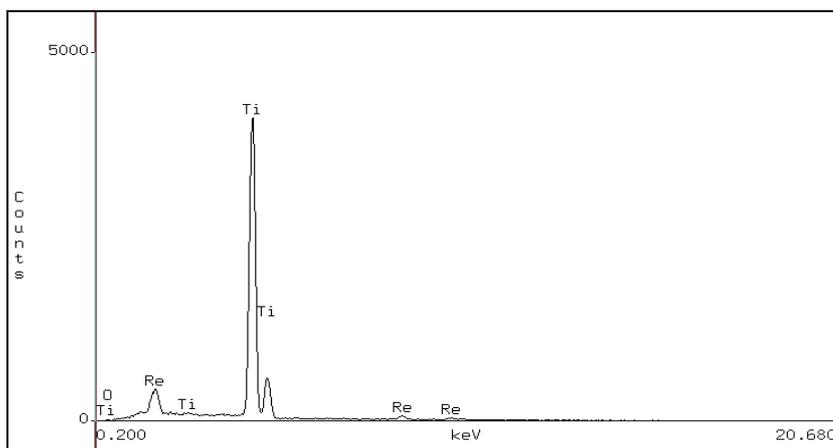


Figura 46: Análisis químico a 500x, muestra G4.

Como se observa en esta figura el contenido de titanio es muy alto, lo que indica un bajo espesor del depósito o una discontinuidad en él.

Elemento	% en peso	% de Error
Re	87,60	±0,98
O	12,40	±0,33

Tabla 22: Análisis químico a 500x, muestra G4.

En la presente tabla se muestra que el porcentaje de renio es elevado, pero el de oxígeno aumentó de forma considerable con respecto a las otras mediciones.

El hecho de que este electrodo tuviese mucha más área disponible, provocó que el depósito estuviese muy distribuido sobre él. Es por esto que para el análisis de esta muestra se prefirió usar la técnica de electrones retrodifundidos, lo que permitió discernir claramente entre las zonas con y sin depósito. Por esto último, se decidió realizar un análisis puntual en esta muestra (ver imagen de la derecha en figura 45), el resultado del análisis se muestra en la figura 47 y tabla 23.

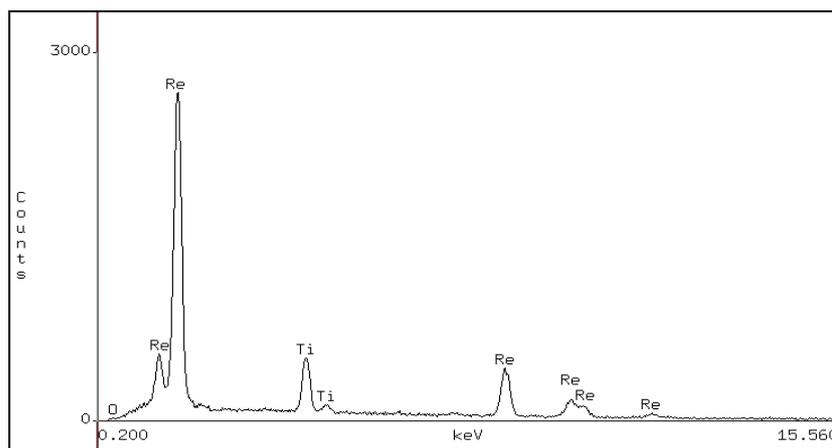


Figura 47: Análisis químico a 500x, punto A, muestra G4.

En esta figura se observa que el contenido de renio es bastante elevado por lo que correspondería a un depósito de este metal, y también indicaría que su espesor es bastante alto.

Elemento	% en peso	% Error peso
Re	97,52	±2,98
O	2,48	±0,31

Tabla 23: Análisis químico a 500x, punto A, muestra G4.

En esta tabla se muestra que el porcentaje de renio es bastante elevado con respecto al de oxígeno.

4.4.2.2. Análisis a 2.000x

Las imágenes obtenidas con esta magnificación se muestran en la figura 48.

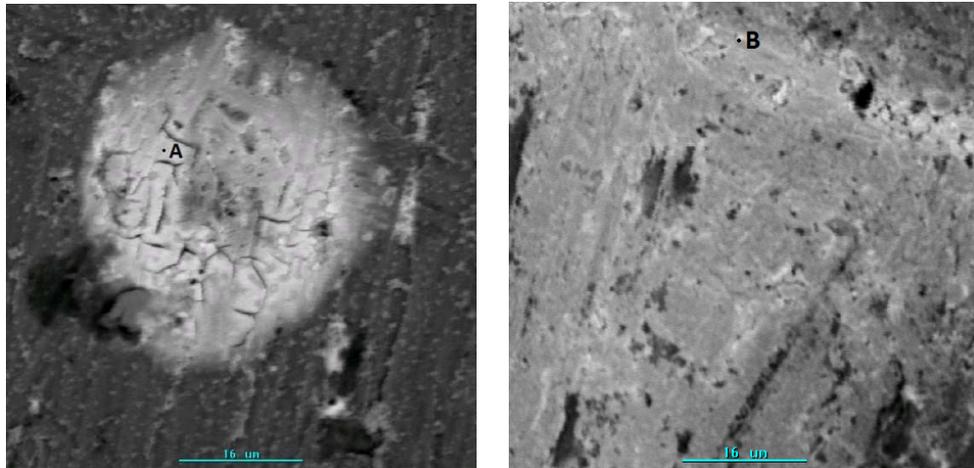


Figura 48: Imágenes de G4, magnificación de 2.000x, e- retodifundidos.

En estas imágenes se observan ampliaciones de las mostradas en la figura 45. La finalidad de estas ampliaciones es acercarse a las zonas con mayores depósitos de renio. Los análisis de los puntos mostrados en la figura 48 se muestran en las figuras 49-50 y tablas 24-25.

Punto A:

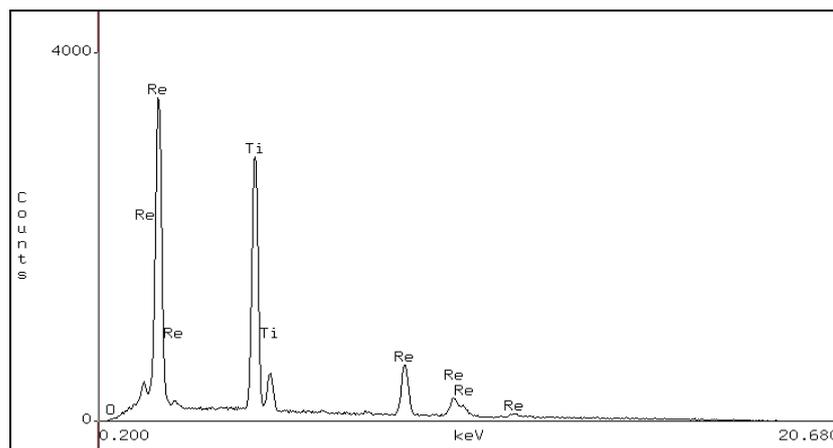


Figura 49: Análisis químico a 2.000x, punto A, muestra G4.

Aquí se observa que el contenido de titanio es considerable, lo que indica que estos son depósitos de espesor medio.

Elemento	% en peso	% de Error
Re	97,79	±1,20
O	2,21	±0,26

Tabla 24: Análisis químico a 2.000x, punto A, muestra G4.

En esta tabla se muestra que el contenido de renio es muy elevado comparado con el de oxígeno.

Punto B:

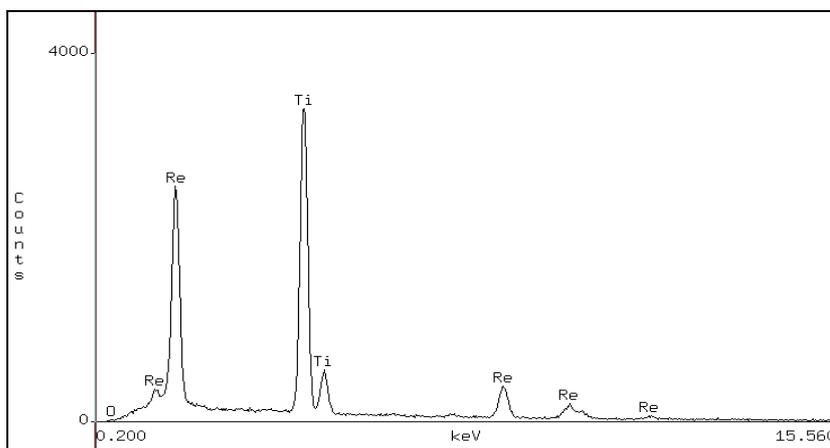


Figura 50: Análisis químico a 2.000x, punto B, muestra G4.

En esta imagen se observa que el contenido de titanio es bastante similar al contenido de renio, lo que indica que el depósito es de espesor medio.

Elemento	% en peso	% de Error
Re	99,32	±1,23
O	0,68	±0,20

Tabla 25: Análisis químico a 2.000x, punto B, muestra G4.

En esta tabla se muestra que el porcentaje de oxígeno es casi despreciable comparado con el de renio.

4.4.2.3. Análisis a 10.000x

Finalmente la imagen obtenida para el análisis a 10.000x se muestra en la figura 51. Esta imagen fue tomada con el objeto de observar la morfología de las zonas con depósito.

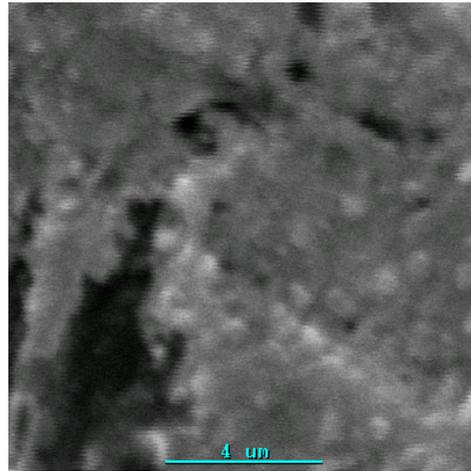


Figura 51: Imágenes de G4, magnificación de 10.000x, e- secundarios

En la figura 51 se observa la morfología tradicional de los depósitos de renio, que es globular.

4.5. Experimentos del G5 al G12

En este nuevo set de experimentos, correspondientes desde el experimento G5 al G12, se trabajó con cobre en solución y la electrodeposición se realizó con un cátodo de acero AISI 304. Para agregar cobre a la solución se disuelve sulfato de cobre penta-hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Por otro lado aunque en experiencias anteriores se demostró que en un rango entre 20 A/m^2 a 200 A/m^2 (figura 132), las mejores eficiencias de corriente para renio se obtienen con 20 A/m^2 , se trabajará con 200 A/m^2 ya que el tamaño de la muestra es menor, lo que facilita su manejo en el laboratorio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microsonda (EDS).

Lo más importante en estos experimentos es la concentración de cobre, dado que podría ser un factor muy relevante a la hora de electro-depositar renio, ya que si no se separan ambos elementos se co-depositarán y es fundamental conocer las proporciones en que se depositan cambiando las variables ya mencionadas en el punto anterior.

4.6. Experimento G5

Este experimento es el punto de partida de los siguientes tres, ya que todos contienen la misma cantidad de cobre en solución. Los resultados fueron:

- Masa inicial del cátodo: 3,7155 g.
- Masa final del cátodo: 3,7226 g.

La tabla 26 muestra las tensiones de celda medidas.

Tiempo (minutos)	Tensión de celda V
0	2,22
20	2,22
40	2,22
60	2,22
80	2,22
100	2,22
120	2,22
Promedio	2,22

Tabla 26: Tensión de celda de experimento G5.

Por lo que la masa depositada sería de 0,0071 g, el porcentaje promedio en peso de renio fue de un 32,90%, con lo que su eficiencia de corriente fue de 5,88%(ver ecuación (22)). Y siendo el porcentaje promedio en peso de cobre 62,96%, su eficiencia de corriente fue de 9,43%. La tensión de celda, medida cada 20 minutos promedió 2,22 V y el consumo específico de energía (CEE) para la co-deposición metálica fue 12,51 kWh/kg (ver ecuación (21)).

4.6.1. Análisis SEM y EDS de experimento G5

4.6.1.1. Análisis a 500x

Para observar la calidad del depósito se tomaron las siguientes imágenes, con una magnificación de 500x:

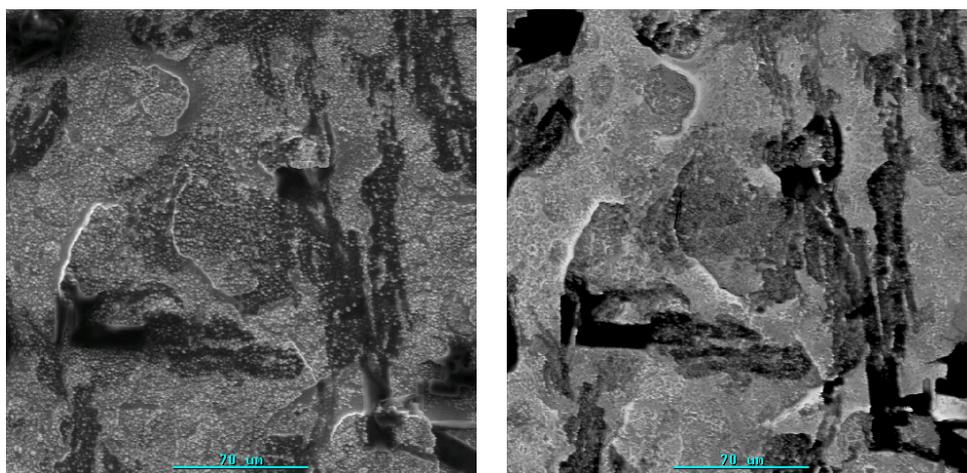


Figura 52: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 500x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En esta figura se observa el depósito de una aleación de cobre-renio, y a su vez muestran ciertas diferencias de contraste en la imagen, las que serán analizadas.

Para esta misma magnificación se realizó un análisis químico cuyo resultado es el siguiente:

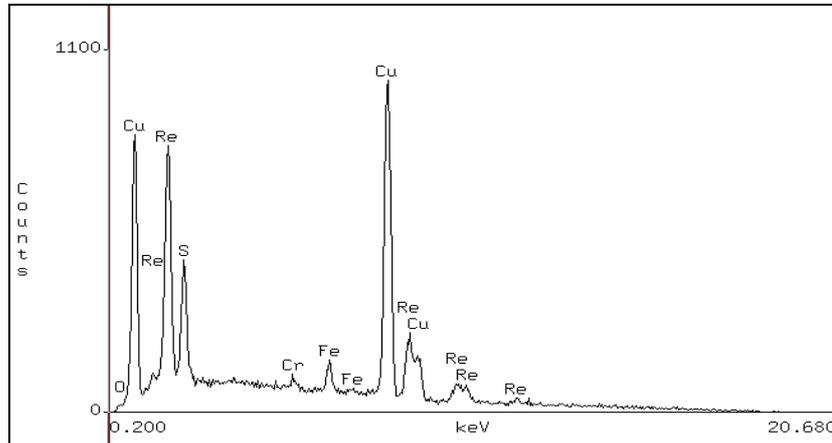


Figura 53: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x.

En esta figura se observa que el depósito metálico recubre de forma muy espesa el substrato. Y el porcentaje de cada componente fue:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	29,64	± 0,75
Cu	60,74	± 1,16
S	5,84	± 0,54
O	1,25	± 0,15

Tabla 27: Análisis químico a 500x.

En esta tabla se observa que el contenido de cobre predomina por sobre los demás, siendo el de renio el segundo más importante. Se muestra la aparición del azufre como impureza.

4.6.1.2. Análisis a 2.000x

Con esta magnificación se tomaron las siguientes imágenes:

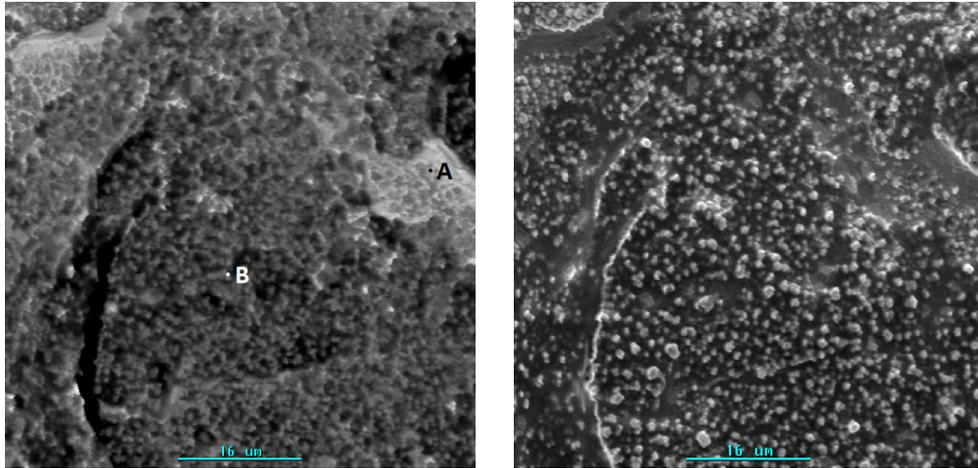


Figura 54: imagen de depósito obtenido, magnificación de 2.000x, e⁻ retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

Observando la imagen obtenida con e⁻ retrodifundidos se distinguen principalmente dos zonas en el depósito (puntos A y B en la figura 54), la diferenciación de estas zonas es por el contraste de color en la fotografía obtenida con esta técnica. Los análisis químicos de estos puntos dieron como resultado:

Punto A:

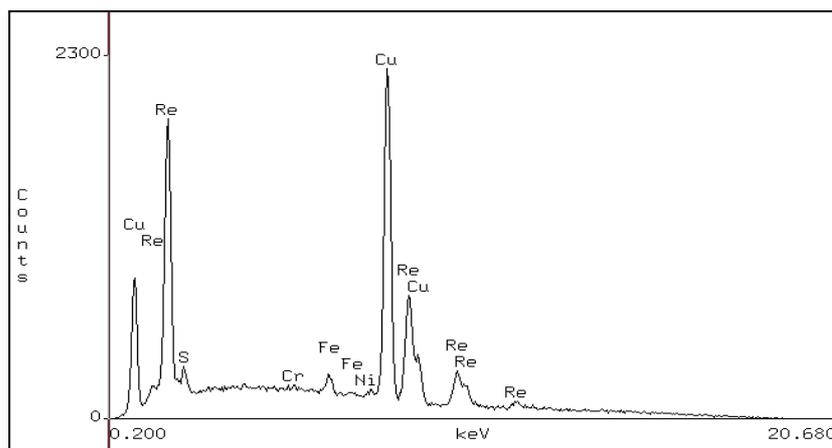


Figura 55: Resultado de análisis químico en punto A con magnificación de 2.000x.

En esta imagen se observa que el elemento predominante es el cobre, en segundo lugar se encuentra el renio y el sustrato de acero (hierro, cromo y níquel) se muestra bastante disminuido por lo que éste depósito sería de un espesor elevado.

Y el porcentaje en peso de cada elemento fue:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	35,39	± 0,53
Cu	63,64	± 0,86
S	0,97	± 0,07

Tabla 28: Análisis químico en punto A con 2.000x.

En esta tabla se muestra que el porcentaje de cobre es el más elevado, y el renio representa aproximadamente 1/3 del depósito.

Punto B:

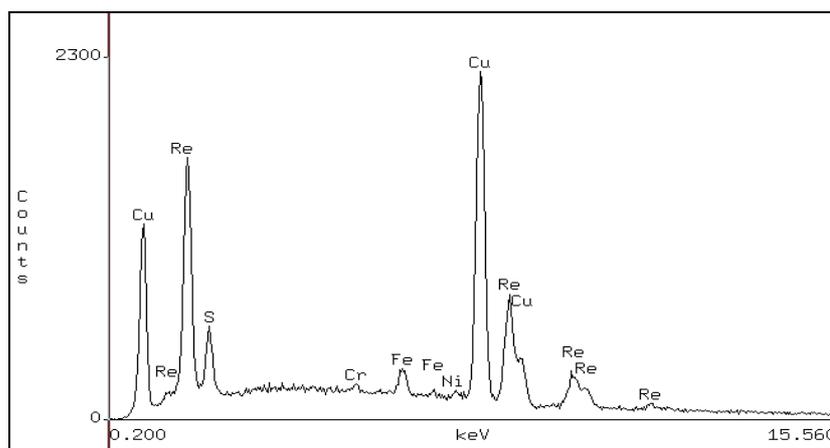


Figura 56: Resultado de análisis químico en punto B con magnificación de 2.000x.

Al igual que en la figura 55, se observa que el elemento predominante es el cobre, en segundo lugar se encuentra el renio y el sustrato de acero (hierro, cromo y níquel) se muestra bastante disminuido por lo que éste depósito sería de un espesor elevado.

Y el porcentaje en peso de cada elemento fue:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	31,01	$\pm 0,33$
Cu	65,64	$\pm 0,88$
S	3,35	$\pm 0,09$

Tabla 29: Análisis químico en punto B con 2.000x.

En esta tabla se muestra que el porcentaje de cobre es el más elevado, y el renio representa aproximadamente 1/3 del depósito, por su parte el azufre muestra un aumento con respecto a la tabla 28. El porqué de este aumento será discutido en la sección 4.17.

4.6.1.3. Análisis a 5.000x

Se realizó otro acercamiento, con el fin de observar ampliamente la morfología del depósito obtenido, las imágenes obtenidas fueron:

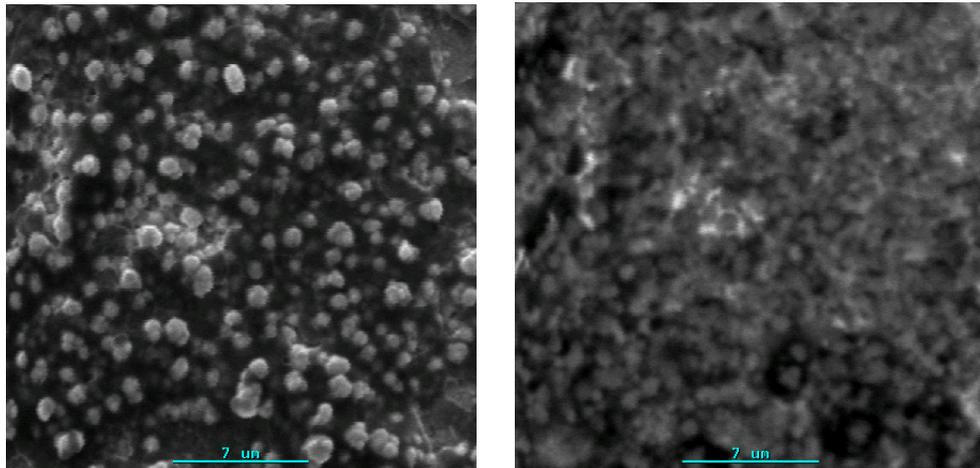


Figura 57: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 5.000x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En la imagen izquierda de la figura 57, se puede observar la morfología característica de estos depósitos, que es la globular.

Su consecuente análisis químico dio como resultado:

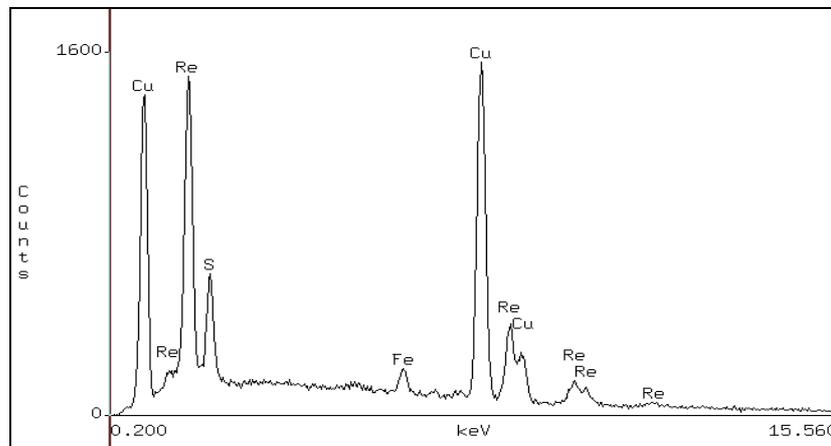


Figura 58: Resultado de análisis químico con magnificación de 5.000x.

En esta imagen se observa que el elemento predominante es el cobre, en segundo lugar se encuentra el renio y el sustrato de acero (específicamente el hierro) se muestra bastante disminuido por lo que éste depósito sería de un espesor elevado.

Y el porcentaje en peso de cada elemento fue:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	34,74	± 0,63
Cu	60,22	± 0,91
S	5,04	± 0,21

Tabla 30: Análisis químico con 5.000x.

En esta tabla se muestra que el porcentaje de cobre es el más elevado, y el renio representa aproximadamente 1/3 del depósito, por su parte el azufre muestra un aumento con respecto a la tabla 29. El porqué de este aumento será discutido en la sección 4.17.

4.6.1.4. Análisis a 10.000x

Con esta magnificación sólo se pretende observar de mejor manera las estructuras que formó el depósito obtenido, la imagen es la siguiente:

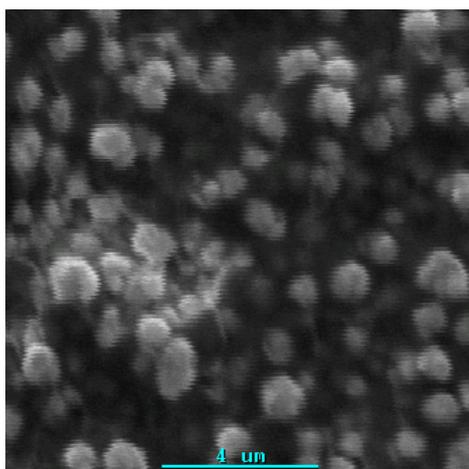


Figura 59: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 10.000x, e- secundarios.

Esta imagen tiene como finalidad mostrar con un mayor aumento la morfología globular del depósito.

4.7. Experimento G6

Este experimento consiste en una variación del anterior, bajando la concentración Re de 3 a 1 (g/l). De esta experiencia se espera una disminución de la eficiencia de corriente para la electro-deposición de renio. Los resultados fueron:

- Masa inicial del cátodo: 3,2853 g.
- Masa final del cátodo: 3,2918 g.

La tabla 31 muestra las tensiones de celda medidas.

Tiempo (minutos)	Tensión de celda V
0	2,26
20	2,30
40	2,31
60	2,33
80	2,33
100	2,33
120	2,33
Promedio	2,31

Tabla 31: Tensión de celda de experimento G6.

Por lo que la masa depositada sería de 0,0065 g, el porcentaje promedio en peso de renio fue de 31,27%, con lo que su eficiencia de corriente fue de 5,12% (ver ecuación (22)). Y siendo el porcentaje promedio en peso de cobre 68,73%, su eficiencia de corriente fue de 9,42%. La tensión de celda medida cada 20 minutos promedió 2,31 V y el consumo específico de energía (CEE) para la co-deposición metálica fue 14,23 kWh/kg (ver ecuación (21)).

4.7.1. Análisis SEM y EDS de experimento G6

4.7.1.1. Análisis a 500x

Para obtener una visión general del depósito se tomaron las siguientes imágenes:

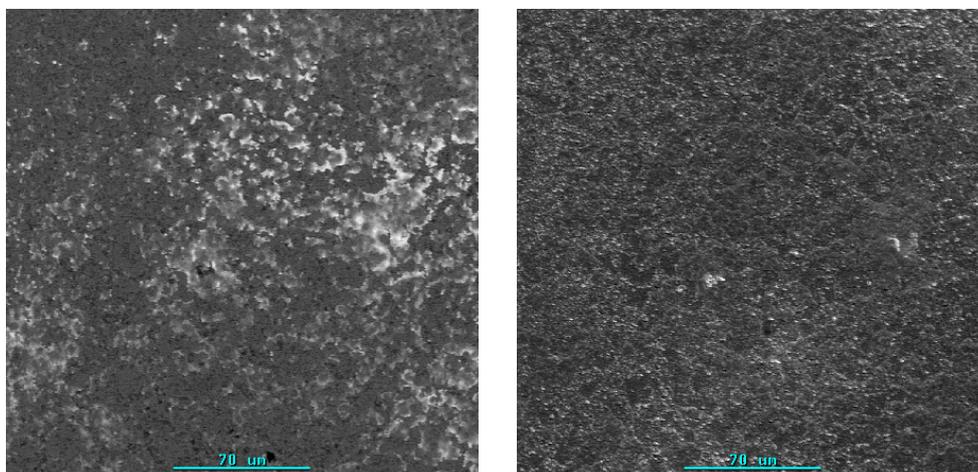


Figura 60: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 500x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En la imagen izquierda de la figura 60 se observa dos contrastes muy marcados, que indican anisotropía de composición.

El análisis químico dio como resultado:

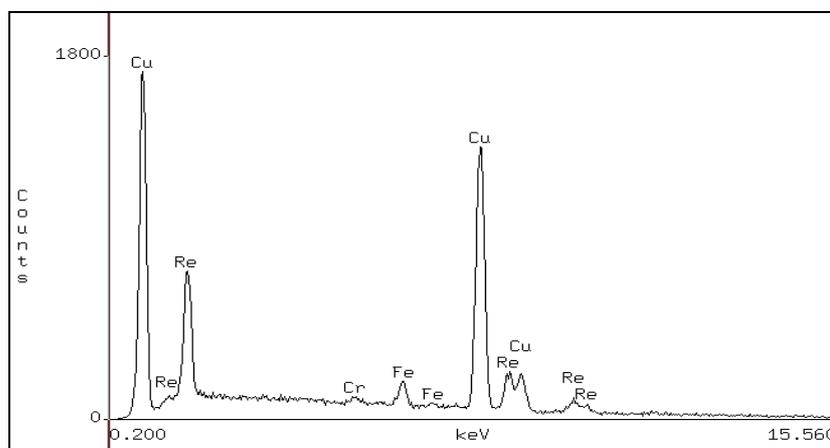


Figura 61: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x.

En esta figura se observa que el cobre es el elemento predominante del depósito, quedando el renio en segundo lugar. El espesor de este depósito es bastante elevado ya que el sustrato aparece muy disminuido en el análisis.

Y el porcentaje en peso de cada elemento fue:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	24,70	± 0,41
Cu	75,30	± 1,11

Tabla 32: Análisis químico con 500x.

En esta tabla se muestra que el renio representa aproximadamente $\frac{1}{4}$ del depósito, siendo el resto cobre. No se observan impurezas.

4.7.1.2. Análisis a 2.000x

Las imágenes tomadas son las siguientes:

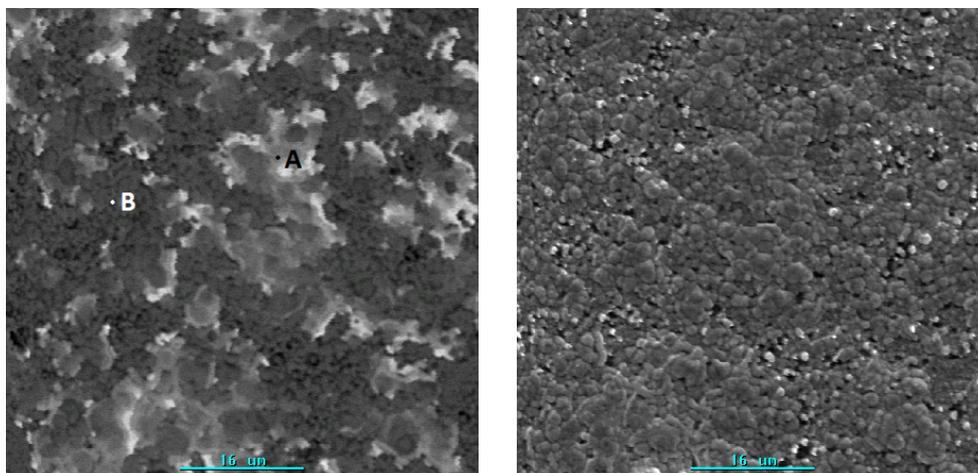


Figura 62: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 2.000x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En la imagen tomada con e⁻ retrodifundidos se observan dos áreas de depósito (puntos A y B en figura 62), los que fueron analizados por separado. El análisis resultó en lo siguiente:

Punto A:

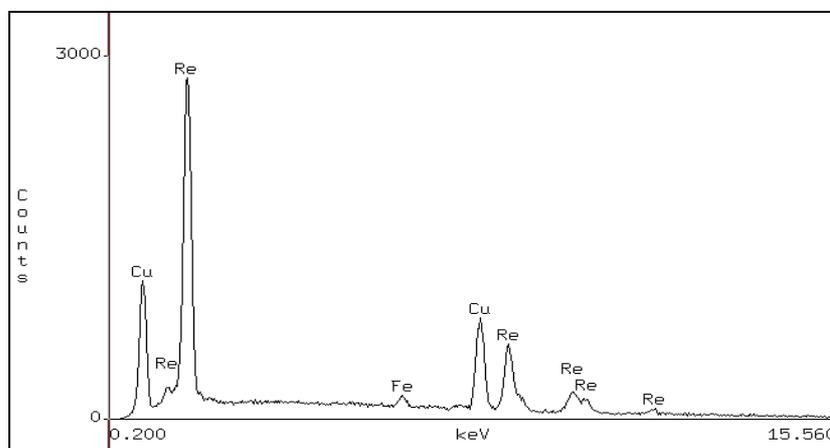


Figura 63: Resultado de análisis químico en punto A con magnificación de 2.000x.

En esta imagen se observa que el punto A corresponde a una zona de depósito con elevado contenido de renio.

El análisis químico dio como resultado:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	67,77	± 0,74
Cu	32,23	± 0,86

Tabla 33: Análisis químico en punto A con 2.000x.

En esta tabla se observa que el contenido de renio es aproximadamente 2/3 del depósito, siendo el resto cobre.

Punto B:

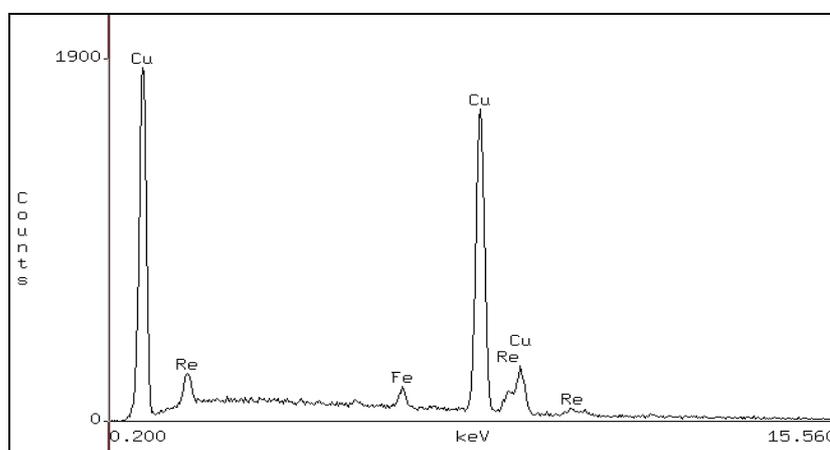


Figura 64: Resultado de análisis químico en punto B con magnificación de 2.000x.

En contraste con lo mostrado en la figura 63, el análisis del punto B resultó ser prácticamente cobre puro.

El análisis químico dio como resultado:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	7,58	± 0,53
Cu	92,42	± 1,22

Tabla 34: Análisis químico en punto B con 2.000x.

En esta tabla se observa que el renio está bastante disminuido en comparación al porcentaje de cobre.

4.7.1.3. Análisis a 5.000x

El siguiente acercamiento fue realizado con el fin de observar mejor la morfología del depósito, las imágenes son:

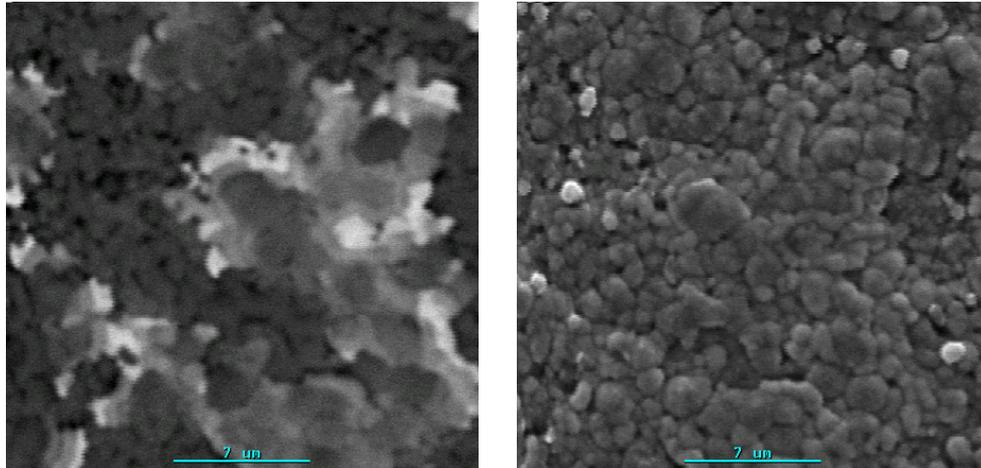


Figura 65: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 5.000x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En la imagen derecha de la figura 65 se muestra la típica morfología globular de este tipo de depósitos.

El análisis químico de esta imagen fue:

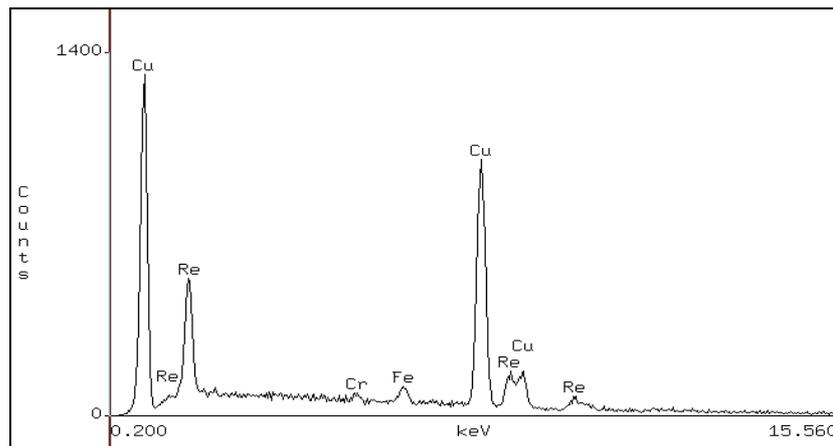


Figura 66: Resultado de análisis químico con magnificación de 5.000x.

En esta figura se observa que el cobre es el elemento predominante, quedando en segundo lugar el renio y ya que el substrato casi no aparece se trata de un depósito de elevado espesor.

Y el porcentaje en peso de cada elemento fue:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	25,03	$\pm 0,77$
Cu	74,97	$\pm 1,32$

Tabla 35: Análisis químico con 5.000x.

En esta tabla se observa que el renio es $\frac{1}{4}$ del depósito, siendo el resto cobre.

4.7.1.4. Análisis a 10.000x

La siguiente imagen sólo pretende mostrar de mejor forma las estructuras formadas durante la deposición, la imagen es la siguiente:

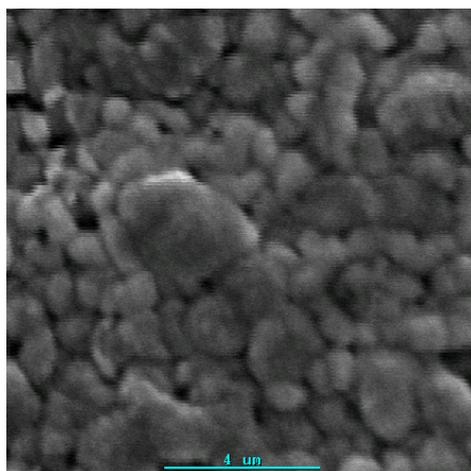


Figura 67: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 10.000x, e- secundarios.

En esta imagen se observa una morfología globular, siendo estos granos de distintas dimensiones.

4.8. Experimento G7

Este experimento consiste en una variación de G5, bajando la agitación del electrolito de 500 a 250 (RPM). Los resultados fueron:

- Masa inicial del cátodo: 3,6848 g.
- Masa final del cátodo: 3,6911 g.

La tabla 36 muestra las tensiones de celda medidas.

Tiempo (minutos)	Tensión de celda V
0	2,23
20	2,32
40	2,30
60	2,33
80	2,33
100	2,33
120	2,33
Promedio	2,31

Tabla 36: Tensión de celda de experimento G7.

Por lo que la masa depositada sería de 0,0063 g, el porcentaje promedio en peso de renio fue de un 32,47%, con lo que su eficiencia de corriente fue de 5,15% (ver ecuación (22)). Y siendo el porcentaje promedio en peso de cobre un 66,57%, su eficiencia de corriente fue de 8,85%. La tensión de celda medida cada 20 minutos promedió 2,31 V y el consumo específico de energía (CEE) para la co-deposición metálica fue 14,64 kWh/kg (ver ecuación (21)).

4.8.1. Análisis SEM y EDS de experimento G7

4.8.1.1. Análisis a 500x

Para obtener una visión general del depósito se tomaron las siguientes imágenes:

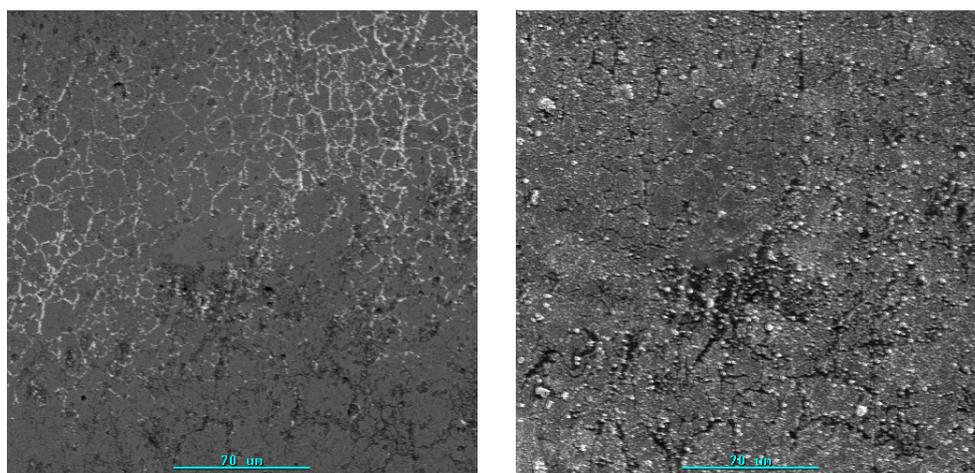


Figura 68: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 500x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En esta imagen izquierda de la figura 68 se observa anisotropías de composición en forma de grietas.

Y su análisis químico fue:

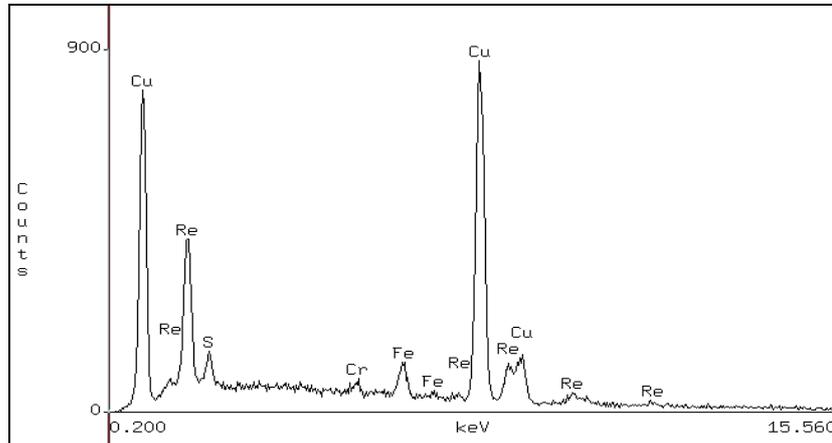


Figura 69: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x.

En esta figura se observa que el cobre es el elemento predominante, quedando en segundo lugar el renio. Ya que el sustrato aparece de manera muy disminuida, se trata de un depósito de elevado espesor.

El porcentaje en peso de cada elemento fue:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	19,57	± 0,49
Cu	78,58	± 1,35
S	1,85	± 0,12

Tabla 37: Análisis químico con 500x.

En la tabla 37 se muestra que el porcentaje de renio corresponde a 1/5 del total del depósito. Además se presenta la reaparición del azufre como impureza.

4.8.1.2. Análisis a 2.000x

Con esta magnificación se tomaron las siguientes imágenes:

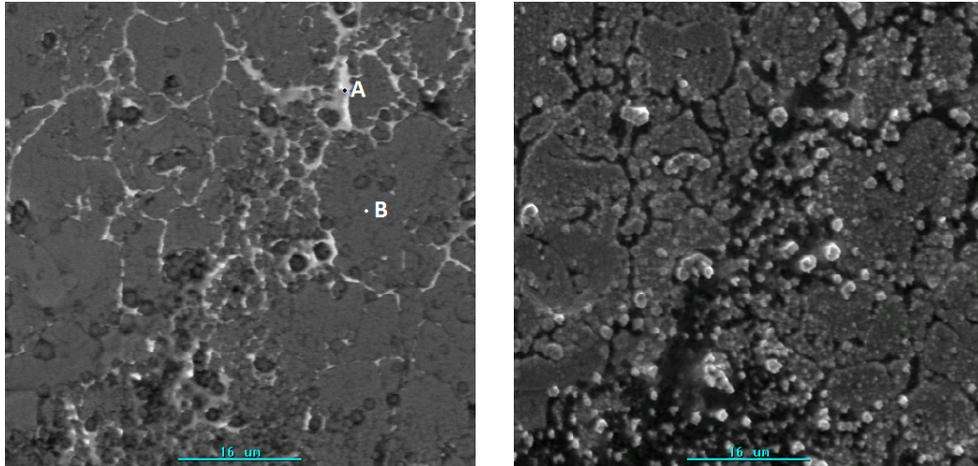


Figura 70: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 2.000x, e⁻ retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En la imagen obtenida con e⁻ retrodifundidos se observan dos áreas (puntos A y B en figura 70), los que serán objeto de análisis, el resultado fue:

Punto A:

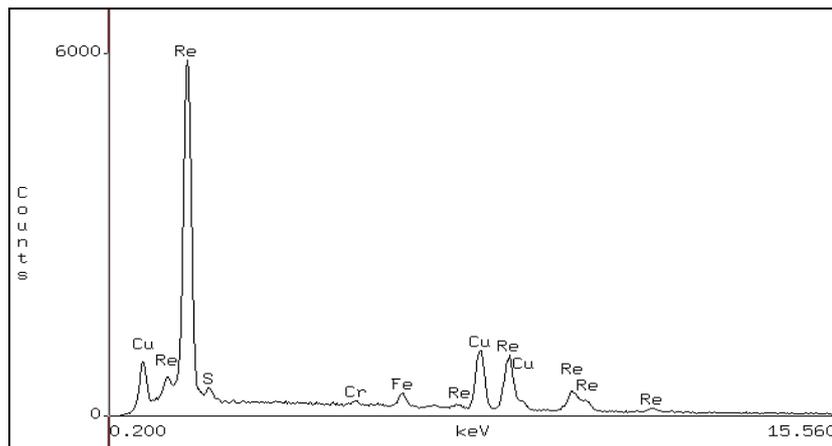


Figura 71: Resultado de análisis químico en punto A con magnificación de 2.000x.

En esta figura se muestra que el punto A (correspondiente a la grieta que se observa en la imagen izquierda de la figura 68) contiene un elevado porcentaje de renio.

El porcentaje en peso de los elementos encontrados fue de:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	70,19	± 0,58
Cu	28,55	± 0,56
S	1,25	± 0,17

Tabla 38: Análisis químico en punto A con 2.000x.

En esta tabla se evidencia que el contenido de renio es el predominante en comparación con el cobre.

Punto B:

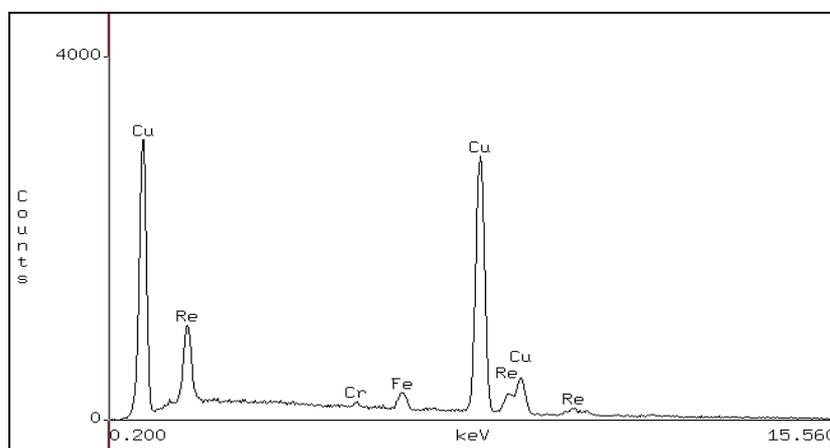


Figura 72: resultado de análisis químico en punto B con magnificación de 2.000x.

En esta figura se observa que el cobre es el elemento mayoritario, seguido por el renio.

El porcentaje en peso de los elementos encontrados fue de:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	14,28	± 0,27
Cu	85,72	± 0,80

Tabla 39: Análisis químico en punto B con 2.000x.

En la tabla 39 se evidencia que el cobre es el elemento preponderante en esta zona del depósito.

4.8.1.3. Análisis a 5.000x

La siguiente magnificación fue realizada con el fin de mejorar la observación de la morfología del depósito, el resultado fue:

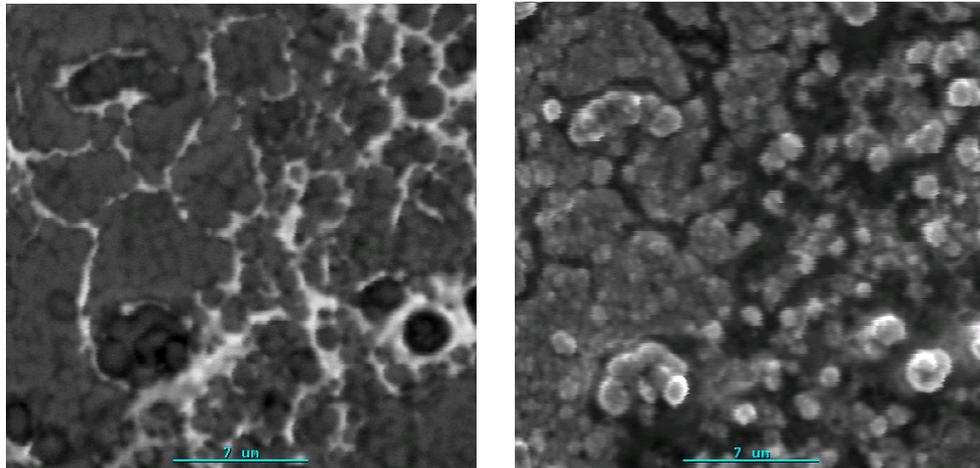


Figura 73: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 5.000x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En la imagen derecha de la figura 73 se observa la morfología globular ya tradicional de estos depósitos.

Su consecuente análisis químico dio como resultado:

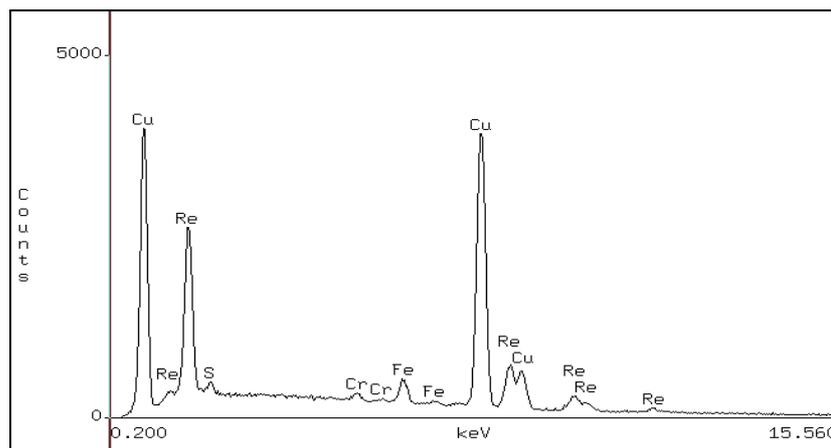


Figura 74: Resultado de análisis químico con magnificación de 5.000x.

En esta figura se observa que el cobre es el elemento predominante, quedando en segundo lugar el renio, ya que el substrato casi no aparece se trata de un depósito de elevado espesor.

Los porcentajes en peso de los elementos presentes en el depósito son:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	25,22	± 0,40
Cu	74,04	± 0,63
S	0,74	± 0,05

Tabla 40: Análisis químico con 5.000x.

En la tabla 40 se muestra que el renio representa $\frac{1}{4}$ de esta zona del depósito. Siendo el resto cobre, además se observa que el contenido de impureza de azufre es bajo.

4.8.1.4. Análisis a 10.000x

Para observar aún mejor la morfología de la deposición obtenida, se tomó la siguiente imagen:

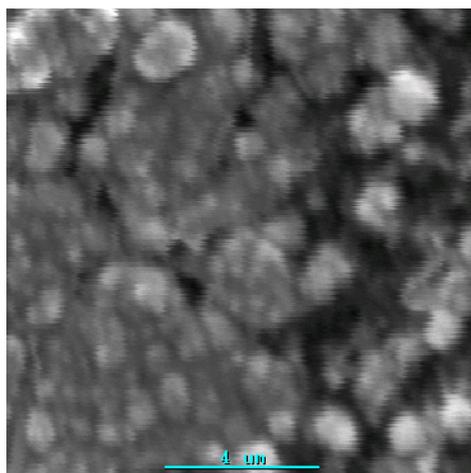


Figura 75: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 10.000x, e- secundarios.

En esta imagen se observa la morfología globular típica de estos depósitos.

4.9. Experimento G8

En esta ocasión la variación consiste en un aumento de la temperatura del electrolito de 25 a 50 °C. Los resultados fueron:

- Masa inicial del cátodo: 3,1791 g.
- Masa final del cátodo: 3,1900 g.

La tabla 41 muestra las tensiones de celda medidas.

Tiempo (minutos)	Tensión de celda V
0	2,12
20	2,08
40	2,09
60	2,09
80	2,09
100	2,10
120	2,10
Promedio	2,10

Tabla 41: Tensión de celda de experimento G8.

Por lo que la masa depositada sería de 0,0109 g, el porcentaje promedio en peso de renio fue de un 28,25%, con lo que su eficiencia de corriente fue de 7,76% (ver ecuación (22)). Y siendo el porcentaje promedio en peso de cobre un 61,06%, su eficiencia de corriente fue de 14,04%. La tensión de celda medida cada 20 minutos promedió 2,10 V y el consumo específico de energía (CEE) para la co-deposición metálica fue 7,69 kWh/kg (ver ecuación (21)).

4.9.1. Análisis SEM y EDS de experimento G8

4.9.1.1. Análisis a 500x

Para obtener una visión general del depósito se tomaron las siguientes imágenes:

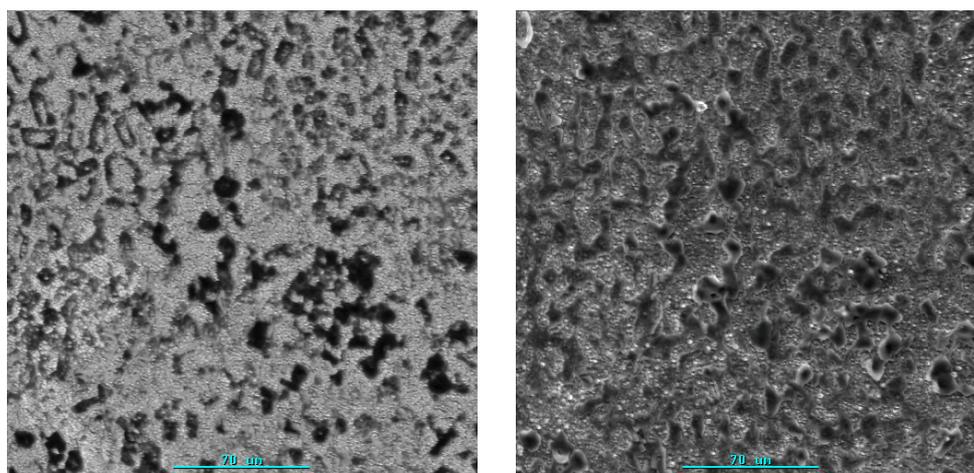


Figura 76: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 500x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En la imagen izquierda de la figura 76 se observa anisotropía de composición en las diferentes direcciones.

La composición química de este depósito es:

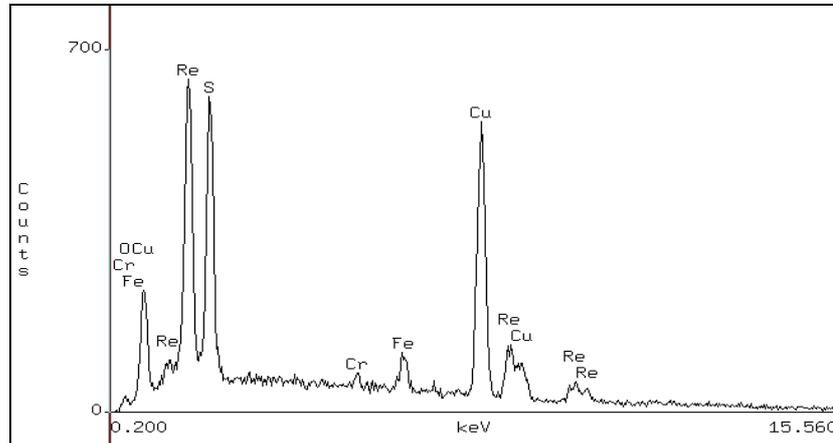


Figura 77: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x.

En esta figura se observa que el cobre es el elemento predominante, quedando en segundo lugar el renio. Hay que agregar que aparece de forma importante el azufre. El porqué del alto contenido de éste elemento, será discutido en la sección 4.17.

Y el porcentaje en peso de los elementos contenidos es de:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	33,23	± 0,92
Cu	50,60	± 1,27
S	14,19	± 0,38
O	1,98	± 0,76

Tabla 42: Análisis químico con 500x.

En la tabla 42 se muestra que el renio representa aproximadamente 1/3 del depósito, el cobre 1/2. Y por su parte el azufre representa un poco menos de 1/6 del depósito, la explicación del aumento explosivo de éste último elemento se desarrolla en el capítulo 4.17.4.

4.9.1.2. Análisis a 2.000x

Con esta magnificación se tomaron las siguientes imágenes:

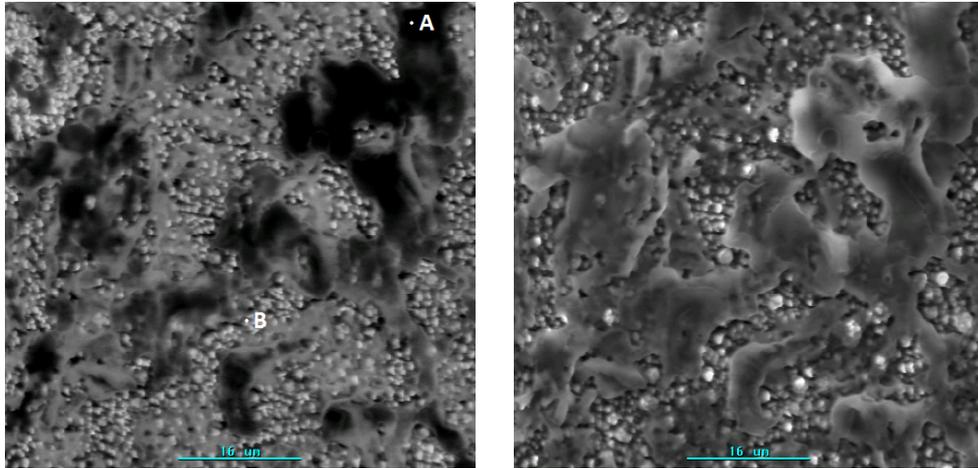


Figura 78: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 2.000x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

De la imagen obtenida con e⁻ retrodifundidos se observan dos zonas que serán analizadas, con el fin de comprobar sus diferencias. El resultado fue:

Punto A:

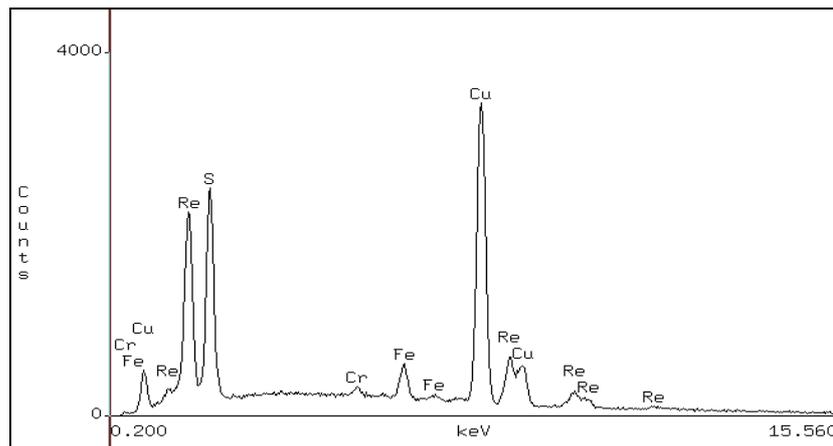


Figura 79: Resultado de análisis químico en punto A con magnificación de 2.000x.

En esta figura se observa que el cobre es el elemento predominante, quedando en segundo lugar el renio y con respecto al azufre se evidencia que este punto tiene un alto contenido de este elemento.

El porcentaje en peso de los elementos encontrados fue de:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	24,51	± 0,39
Cu	63,87	± 0,62
S	11,62	± 0,15

Tabla 43: Análisis químico en punto A con 2.000x.

En esta tabla se muestra que el renio representa $\frac{1}{4}$ de ésta zona del depósito. En relación al cobre se puede decir que sigue siendo el elemento con mayor porcentaje en peso.

Punto B:

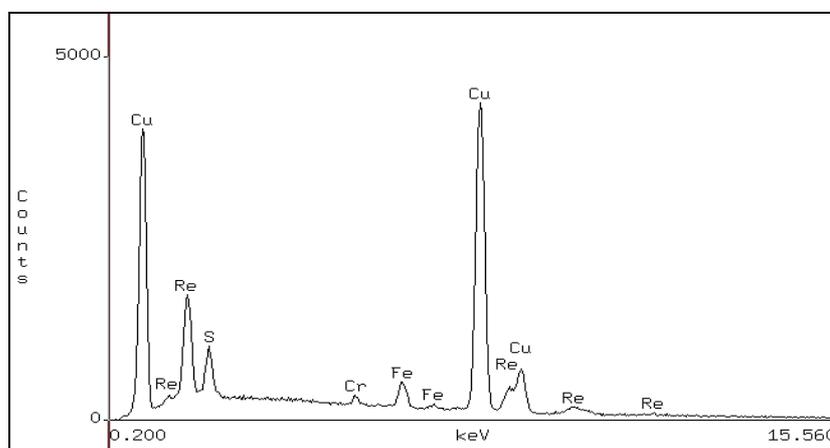


Figura 80: Resultado de análisis químico en punto B con magnificación de 2.000x.

En esta figura se observa que el cobre es el elemento predominante, quedando en segundo lugar el renio y con respecto al azufre se evidencia una disminución importante de su contenido. El porqué de ésta disminución, será discutido en la sección 4.17.

El porcentaje en peso de los elementos encontrados fue de:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	18,94	± 0,36
Cu	78,12	± 0,63
S	2,94	± 0,06

Tabla 44: Análisis químico en punto B con 2.000x.

En esta tabla se observa que el cobre es aproximadamente $\frac{1}{5}$ de esta zona del depósito.

4.9.1.3. Análisis a 5.000x

El paso a esta magnificación se justifica con el objetivo de mejorar la observación de la morfología del depósito obtenido. Las imágenes obtenidas son:

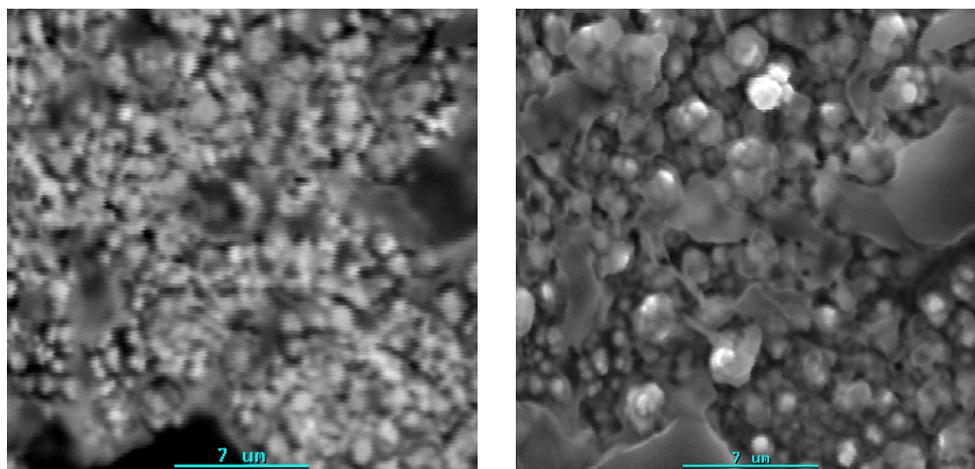


Figura 81: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 5.000x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En la imagen derecha de la figura 81 se observa la morfología globular típica de estos depósitos. Como ya se vio en los análisis de los puntos A y B de ésta muestra, los depósitos amorfos observados, corresponderían a azufre.

Su consecuente análisis químico resultó en:

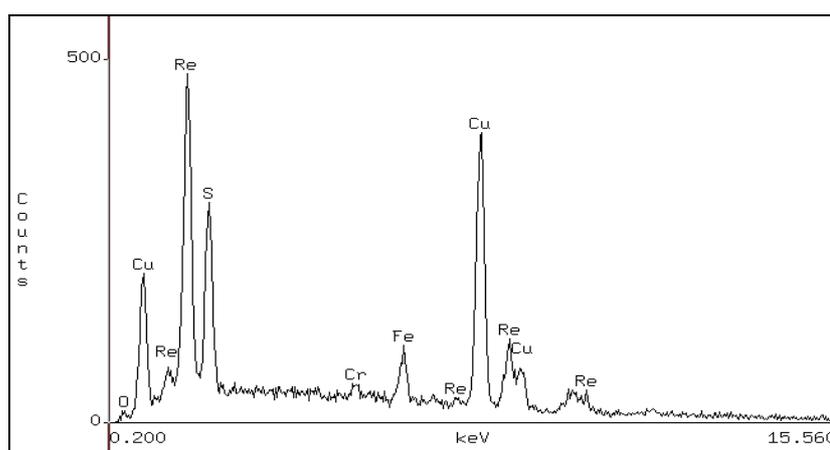


Figura 82: Resultado de análisis químico con magnificación de 5.000x.

En esta figura se observa que el cobre es el elemento predominante, quedando en segundo lugar el renio y se observa un alto contenido de azufre como impureza. El porqué de este aumento será discutido en la sección 4.17.

El porcentaje en peso de los elementos presentes fue:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	36,31	$\pm 1,11$
Cu	51,62	$\pm 1,56$
S	10,02	$\pm 0,42$
O	2,05	$\pm 0,24$

Tabla 45: Análisis químico con 5.000x.

En esta tabla se observa que el cobre representa la mitad del depósito, seguido por el renio que representa aproximadamente 1/3 y un alto contenido de azufre.

4.9.1.4. Análisis a 10.000x

Para observar aún mejor la morfología de la deposición obtenida, se tomó la siguiente imagen:

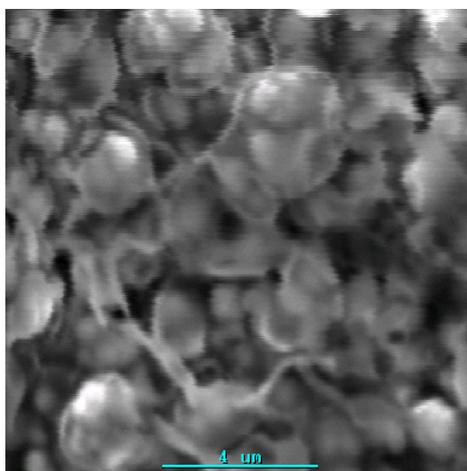


Figura 83: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 10.000x, e- secundarios.

En esta imagen se observa la morfología globular y además se evidencian cuerpos de morfología filiforme en la superficie de éstos granos, los que según el análisis de esta muestra son impurezas de azufre.

4.10. Experimento G9

Este experimento modifica la cantidad de cobre del experimento G5, aumentándola de 0,1 a 0,5 (g/l), y servirá de base de comparación para los siguientes 3 experimentos.

- Masa inicial del cátodo: 2,9175 g.
- Masa final del cátodo: 2,9265 g.

La tabla 45 muestra las tensiones de celda medidas.

Tiempo (minutos)	Tensión de celda V
0	2,20
20	2,12
40	2,08
60	2,06
80	2,04
100	2,03
120	2,02
Promedio	2,08

Tabla 46: Tensión de celda de experimento G9.

Por lo que la masa depositada sería de 0,0090 g, el porcentaje promedio en peso de renio fue de un 26,58%, con lo que su eficiencia de corriente fue de 6,03% (ver ecuación (22)). Y siendo el porcentaje promedio en peso de cobre un 73,21%, su eficiencia de corriente fue de 13,90%. La tensión de celda medida cada 20 minutos promedió 2,08 V y el consumo específico de energía (CEE) para la co-deposición metálica fue 9,24 kWh/kg (ver ecuación (21)).

4.10.1. Análisis SEM y EDS de experimento G9

4.10.1.1. Análisis a 500x

Para obtener una visión general del depósito se tomaron las siguientes imágenes:

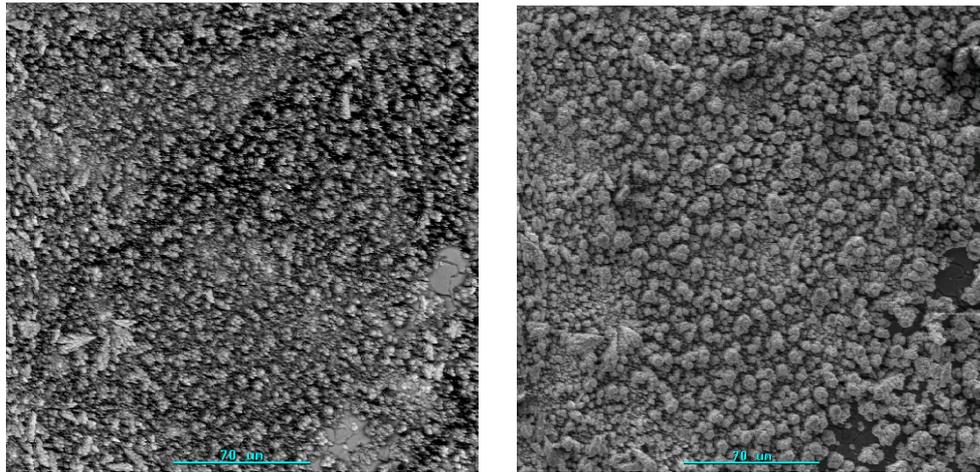


Figura 84: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 500x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En la figura 84 se observa un depósito bastante homogéneo.

El análisis químico de esta imagen resultó en:

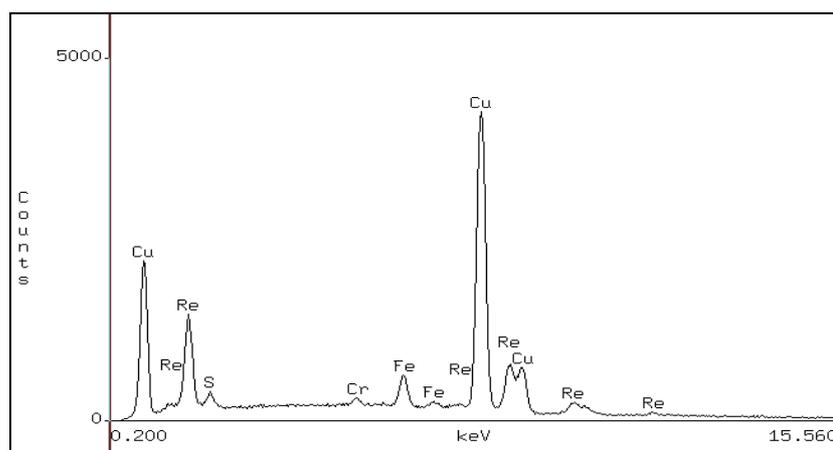


Figura 85: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x.

En esta figura se observa que el cobre es el elemento predominante, quedando en segundo lugar el renio y un muy bajo contenido de azufre.

El porcentaje en peso de los elementos presentes fue:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	17,39	$\pm 0,33$
Cu	81,74	$\pm 0,70$
S	0,87	$\pm 0,05$

Tabla 47: Análisis químico con 500x.

En esta tabla el cobre representa 4/5 de esta zona del depósito, y el renio se encuentra en una baja concentración.

4.10.1.2. Análisis a 2.000x

Con esta magnificación se pretende observar la homogeneidad del depósito, las imágenes son:

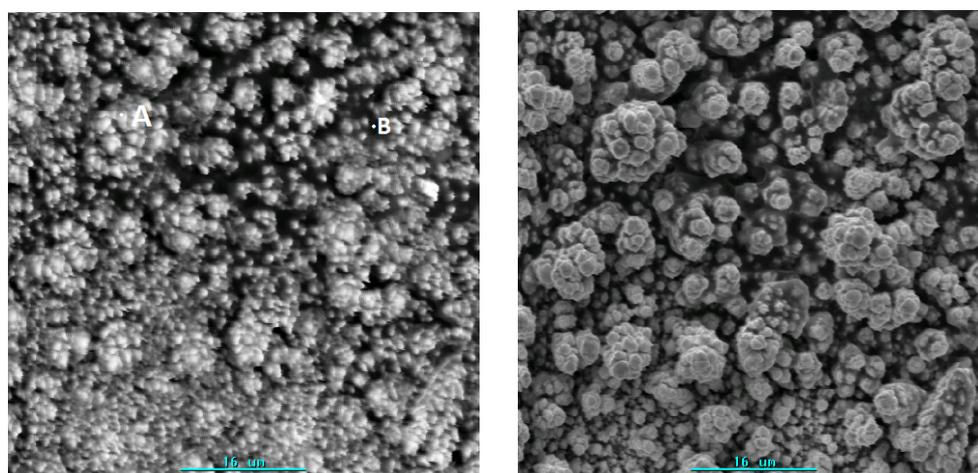


Figura 86: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 2.000x, e⁻ retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

Observando la imagen tomada con la técnica de e⁻ retrodifundidos se observan dos zonas de alto contraste (puntos A lado superior izquierdo y B lado superior derecho), los que serán analizados para observar sus diferencias. Su análisis químico fue:

Punto A:

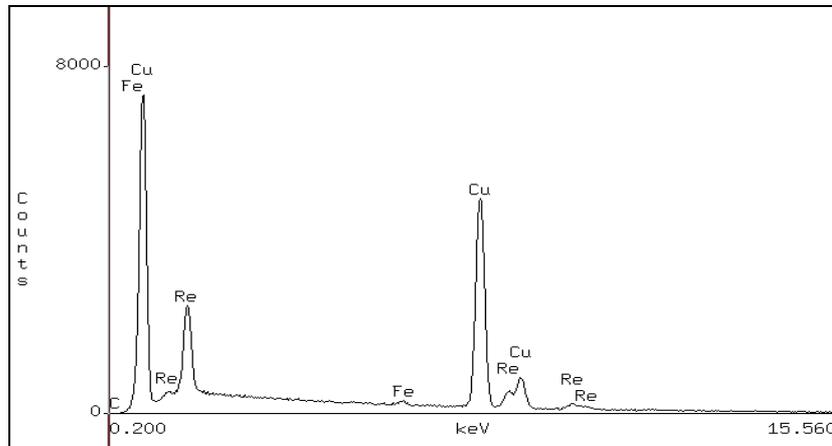


Figura 87: Resultado de análisis químico en punto A con magnificación de 2.000x.

En esta figura se observa que el cobre es el elemento predominante, quedando en segundo lugar el renio y ya que el substrato casi no aparece se trata de un depósito de elevado espesor.

El porcentaje en peso de los elementos presentes fue:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	23,06	± 0,24
Cu	76,94	± 0,15

Tabla 48: Análisis químico en punto A con 2.000x.

El renio representa 1/5 de esta zona del depósito.

Punto B:

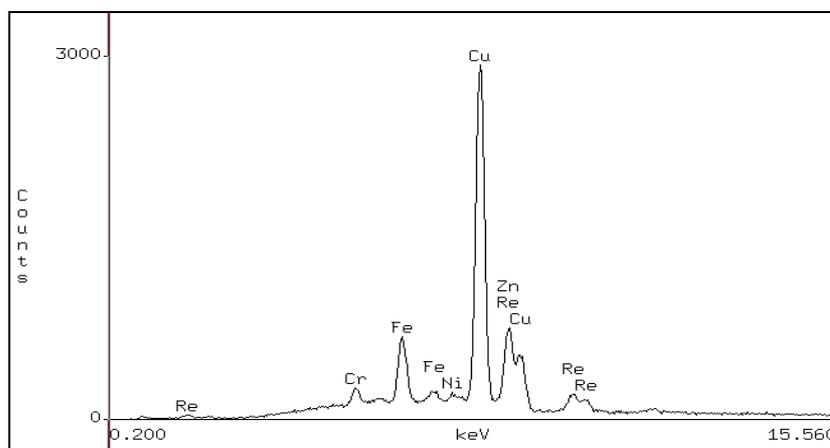


Figura 88: Resultado de análisis químico en punto B con magnificación de 2.000x.

En esta figura se observa que el cobre es el elemento predominante, quedando en segundo lugar el renio, ya que el substrato aparece de manera muy disminuida, se trata de un depósito de elevado espesor.

El porcentaje en peso de los elementos presentes fue:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	37,95	± 1,54
Cu	62,05	± 0,65

Tabla 49: Análisis químico en punto B con 2.000x.

En esta tabla se muestra que el cobre es aproximadamente 1/3 de esta zona del depósito, siendo el resto cobre.

4.10.1.3. Análisis a 5.000x

Con este aumento se pretende observar de mejor forma las estructuras formadas durante la electro-deposición, el resultado fue:

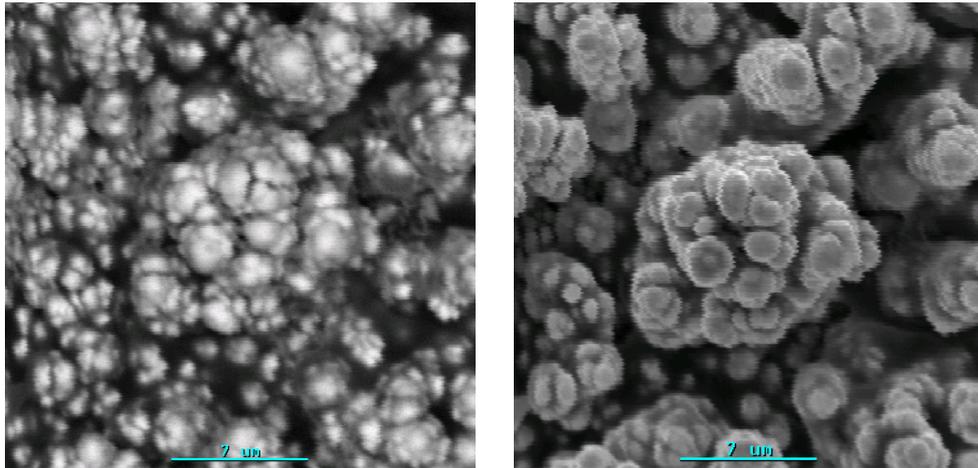


Figura 89: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 5.000x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En la figura 89 se muestra la morfología globular típica de estos depósitos. Además en la imagen de la derecha se observan zonas de distintas profundidades.

En análisis químico resultó en:

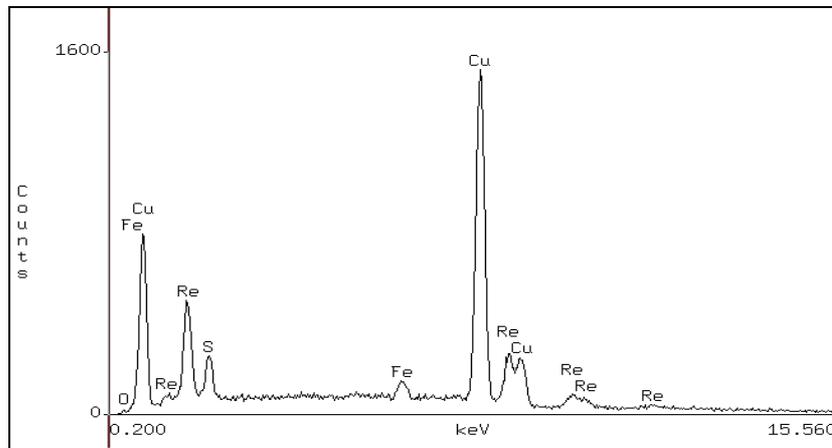


Figura 90: Resultado de análisis químico con magnificación de 5.000x.

En esta figura se observa que el cobre es el elemento predominante, quedando en segundo lugar el renio, ya que el sustrato casi no aparece se trata de un depósito de elevado espesor.

Y el porcentaje en peso de los elementos presentes fue:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	27,92	± 2,28
Cu	72,08	± 1,04

Tabla 50: Análisis químico con 5.000x.

En esta tabla se muestra que el renio es aproximadamente $\frac{1}{4}$ de esta zona del depósito, siendo el resto cobre.

4.10.1.4. Análisis a 10.000x

Esta última imagen fue tomada para observar la morfología del depósito, la imagen es:

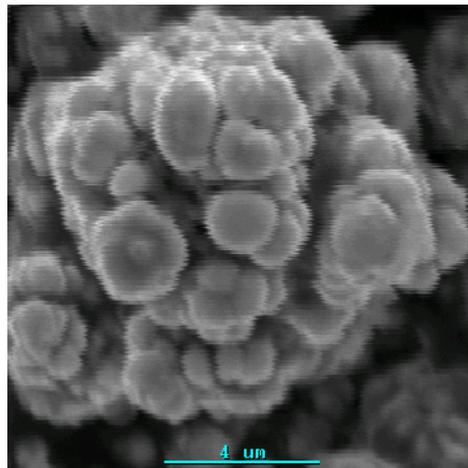


Figura 91: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 10.000x, e- secundarios.

En esta imagen se observa la morfología globular típica de estos depósitos. Varios autores llaman a esta morfología “cauliflower” por su evidente analogía con la coliflor.

4.11. Experimento G10

Este experimento modifica la cantidad de renio del experimento G9, pasando de 3 a 1 (g/l), por lo que se esperaba una disminución de la eficiencia de corriente para el renio. Los resultados fueron:

- Masa inicial del cátodo: 3,0785 g.
- Masa final del cátodo: 3,0871 g.

La tabla 51 muestra las tensiones de celda medidas.

Tiempo (minutos)	Tensión de celda V
0	2,00
20	2,15
40	2,14
60	2,15
80	2,14
100	2,15
120	2,15
Promedio	2,12

Tabla 51: Tensión de celda de experimento G10.

Por lo que la masa depositada sería de 0,0086 g, el porcentaje promedio en peso de renio fue de un 4,43%, con lo que su eficiencia de corriente fue de 0,96% (ver ecuación (22)). Y siendo el porcentaje promedio en peso de cobre un 95,22%, su eficiencia de corriente fue de 17,27%. La tensión de celda medida cada 20 minutos promedió 2,12 V y el consumo específico de energía (CEE) para la co-deposición metálica fue 9,88 kWh/kg (ver ecuación (21)).

4.11.1. Análisis SEM y EDS de experimento G10

4.11.1.1. Análisis a 500x

Para obtener una visión general del depósito se tomaron las siguientes imágenes:

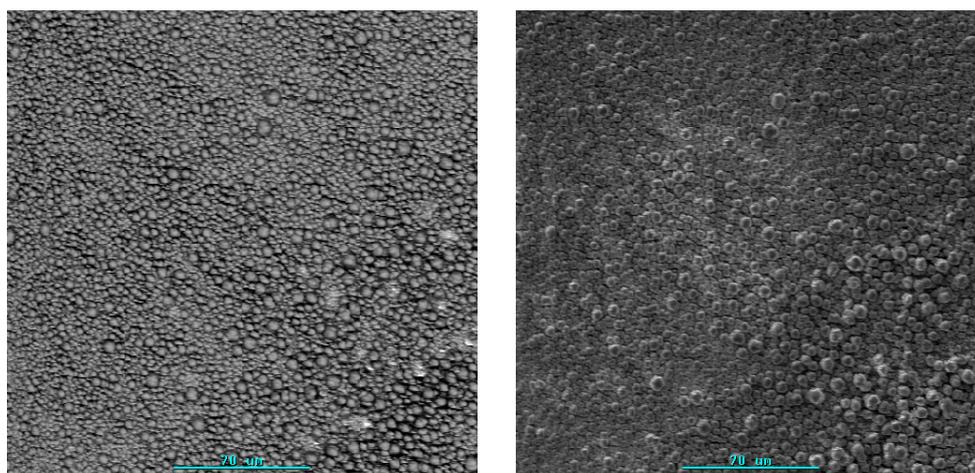


Figura 92: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 500x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En la figura 92 se observa que un depósito bastante homogéneo.

Su análisis químico dio:

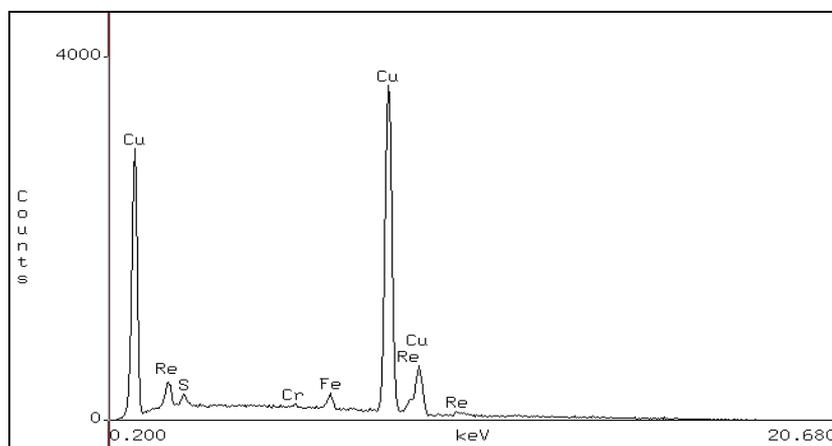


Figura 93: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x.

En la figura 93 se muestra que la mayor parte del depósito es cobre, seguido muy por debajo por el renio.

Y los elementos presentes fueron:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	5,28	± 0,32
Cu	94,11	± 0,79
S	0,61	± 0,10

Tabla 52: Análisis químico con 500x.

En la tabla 52 se observa que el cobre es la mayor parte del depósito, y hay un porcentaje mínimo de azufre.

4.11.1.2. Análisis a 2.000x

Con esta magnificación se pretende observar la homogeneidad del depósito, las imágenes son:

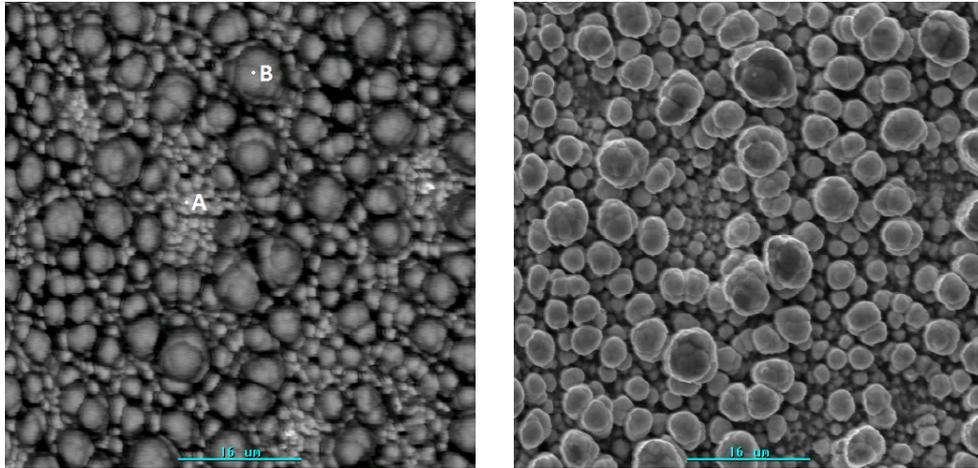


Figura 94: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 2.000x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

Como en todas las anteriores se distinguen 2 zonas de contraste, en la imagen tomada con la técnica de e⁻ retrodifundidos (puntos A y B), su análisis fue:

Punto A:

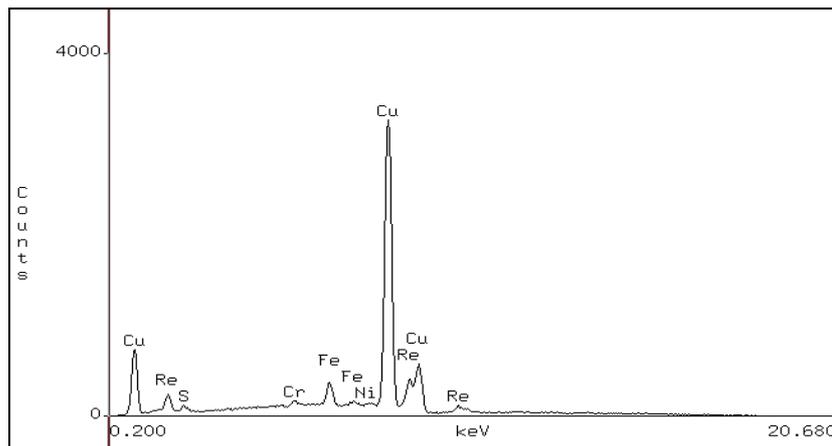


Figura 95: Resultado de análisis químico en punto A con magnificación de 2.000x.

En este punto del depósito se observa que la mayor parte de este es cobre, con un contenido de renio bajo. Ya que se observa muy poco del sustrato el espesor del depósito es bastante alto.

Y los elementos presentes fueron:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	3,74	± 0,14
Cu	95,80	± 0,86
S	0,47	± 0,06

Tabla 53: Análisis químico en punto A con 2.000x.

En esta tabla se muestra que la mayor parte del depósito es cobre y que la impureza de azufre está bastante disminuida.

Punto B:

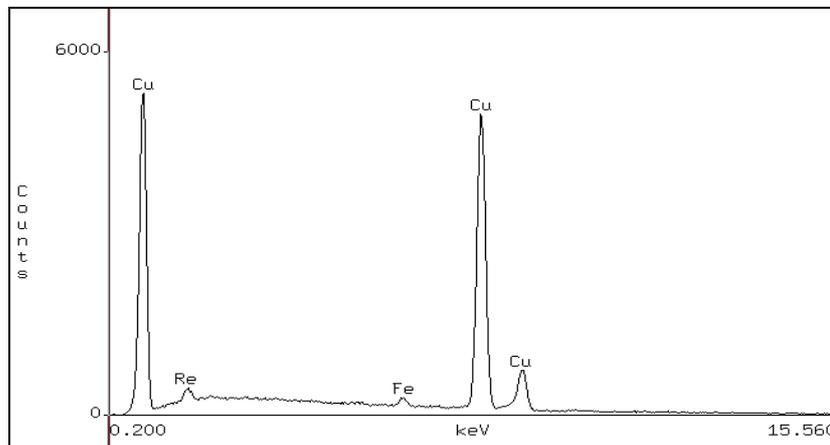


Figura 96: Resultado de análisis químico en punto B con magnificación de 2.000x.

En esta figura se observa que la mayor parte del depósito es cobre, y muy alejado de este se encuentra el renio.

Y los elementos presentes fueron:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	3,52	± 0,29
Cu	96,48	± 0,71

Tabla 54: Análisis químico en punto B con 2.000x.

En la tabla 54 se observa que el contenido de cobre es bastante alto en relación al de renio.

4.11.1.3. Análisis a 5.000x

Las imágenes obtenidas para mejorar la observación de la morfología del depósito fueron:

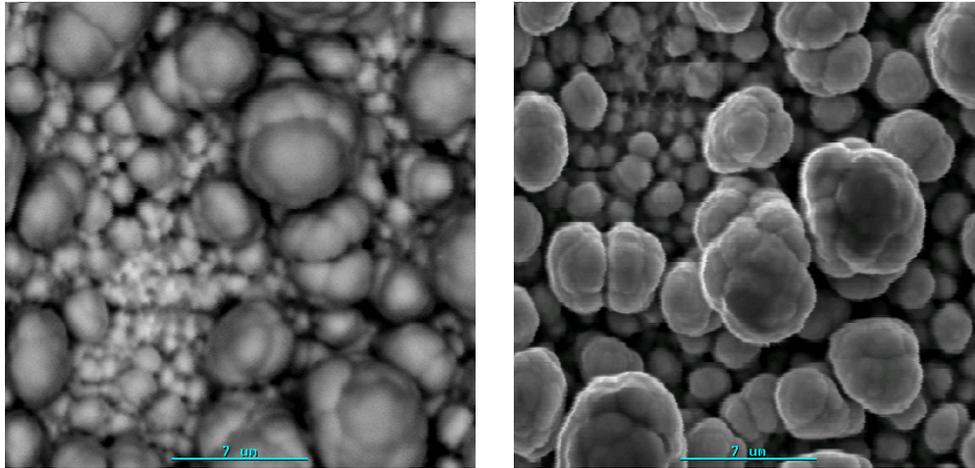


Figura 97: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 5.000x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En la imagen derecha de la figura 97 se muestra la morfología globular tradicional de estos depósitos.

El análisis químico resultó en:

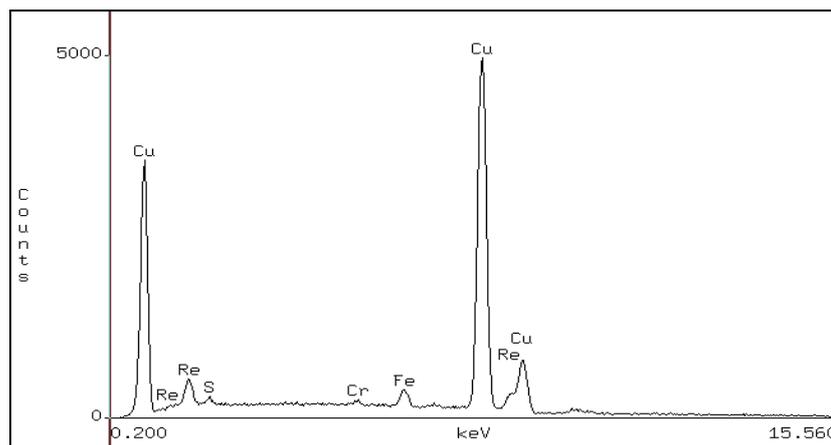


Figura 98: Resultado de análisis químico con magnificación de 5.000x.

En este punto del depósito se observa que la mayor parte de este es cobre, con un contenido de renio bajo. Ya que se observa muy poco del sustrato, el espesor del depósito es bastante alto.

Y los elementos presentes son:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	5,18	$\pm 0,15$
Cu	94,48	$\pm 0,69$
S	0,34	$\pm 0,04$

Tabla 55: Análisis químico con 5.000x.

En la tabla 55 se muestra que el porcentaje en peso de cobre es bastante alto en comparación al de renio, y el azufre se encuentra de manera despreciable en esta zona del depósito.

4.11.1.4. Análisis a 10.000x

Esta última imagen fue tomada para observar la morfología del depósito, la imagen es:

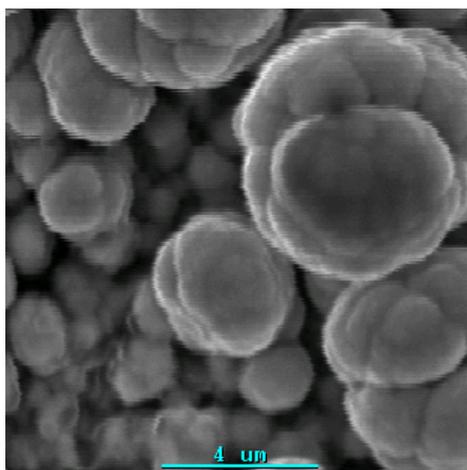


Figura 99: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 10.000x, e- secundarios.

En la figura 99 se observa la morfología globular típica de estos depósitos.

4.12. Experimento G11

En esta ocasión la variante consiste en una disminución de la agitación del electrolito, pasando de 500 a 250 (RPM), sus resultados fueron:

- Masa inicial del cátodo: 3,5100 g.
- Masa final del cátodo: 3,5161 g.

La tabla 56 muestra las tensiones de celda medidas.

Tiempo (minutos)	Tensión de celda V
0	2,45
20	2,48
40	2,47
60	2,46
80	2,46
100	2,45
120	2,44
Promedio	2,46

Tabla 56: Tensión de celda de experimento G11.

Por lo que la masa depositada sería de 0,0061 g, el porcentaje promedio en peso de renio fue de un 19,49%, con lo que su eficiencia de corriente fue de 3,00% (ver ecuación (22)). Y siendo el porcentaje promedio en peso de cobre un 77,98%, su eficiencia de corriente fue de 10,03%. La tensión de celda medida cada 20 minutos promedió 2,46 V y el consumo específico de energía (CEE) para la co-deposición metálica fue 16,12 kWh/kg (ver ecuación (21)).

4.12.1. Análisis SEM y EDS de experimento G11

4.12.1.1. Análisis a 500x

Para obtener una visión general del depósito se tomaron las siguientes imágenes:

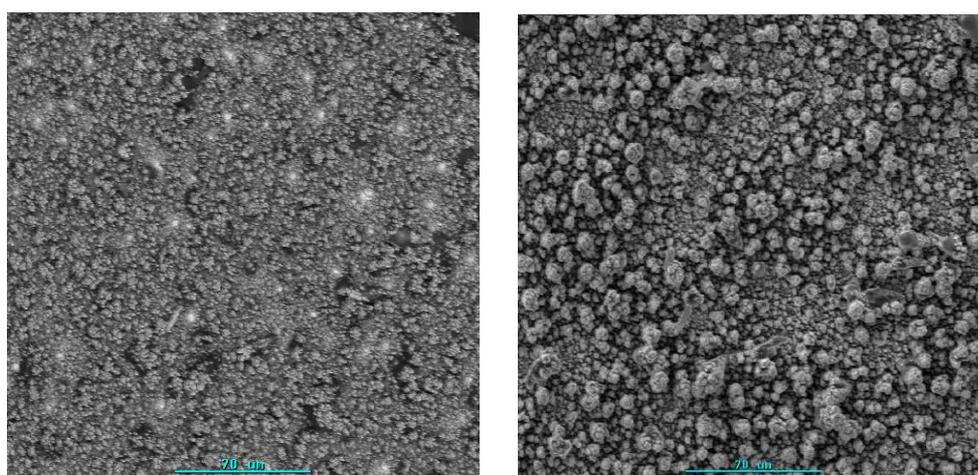


Figura 100: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 500x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En la figura 100 se muestra una anisotropía baja de composición.

El análisis químico fue:

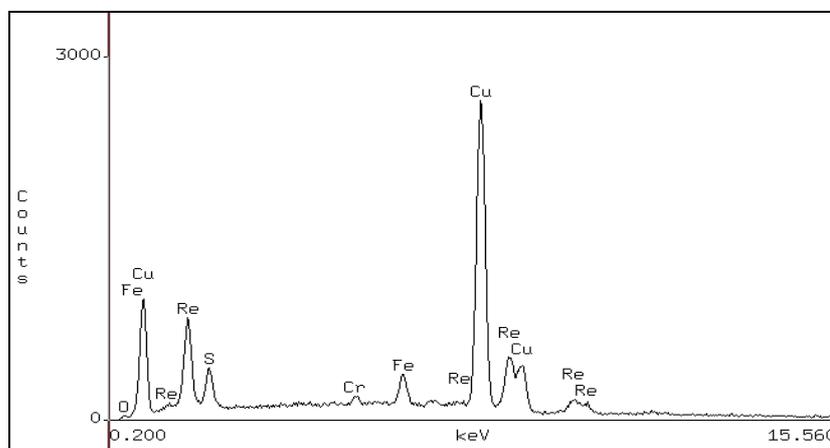


Figura 101: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x.

En la figura 101 se muestra una zona del depósito, en la cual la mayor parte de éste es cobre, seguido por el renio, y con un contenido de azufre bajo pero no despreciable.

Los elementos presentes son:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	15,99	± 0,40
Cu	80,34	± 0,88
S	2,45	± 0,07
O	1,22	± 0,14

Tabla 57: Análisis químico con 500x.

En esta tabla se muestra que el contenido de cobre es aproximadamente 4/5 del depósito, y del contenido restante, la mayor parte es renio.

4.12.1.2. Análisis a 2.000x.

Con esta magnificación se pretende observar la homogeneidad del depósito, las imágenes son:

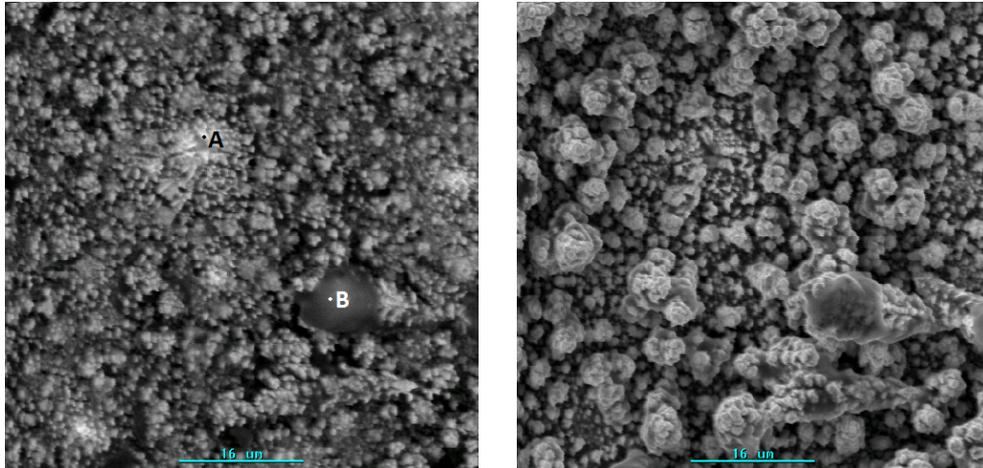


Figura 102: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 2.000x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

Como en todas las anteriores se distinguen 2 zonas de contraste, en la imagen tomada con la técnica de e⁻ retrodifundidos (puntos A y B), su análisis fue:

Punto A:

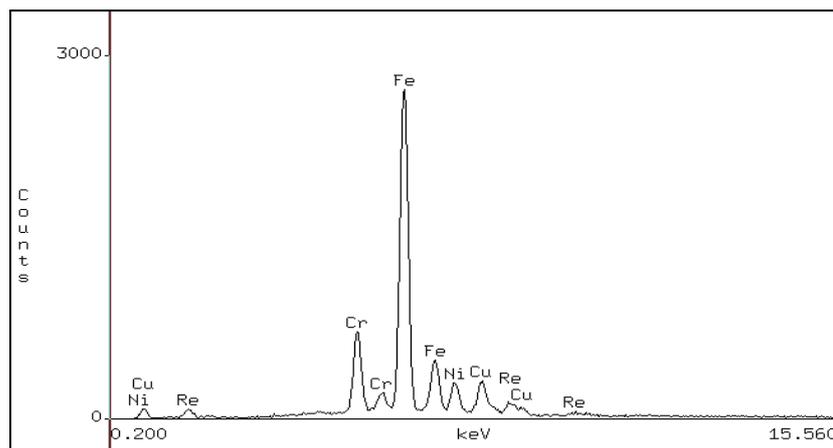


Figura 103: Resultado de análisis químico en punto A con magnificación de 2.000x.

En la figura 103 se observa un alto contenido de acero (hierro, cromo y níquel) lo que indica que esta zona del depósito tiene muy bajo es pesor o que es muy discontinuo.

Los elementos presentes son:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	16,42	± 0,17
Cu	82,42	± 0,67
S	1,17	± 0,02

Tabla 58: Análisis químico en punto A con 2.000x.

En esta tabla se muestra que 4/5 del depósito es cobre, el resto de éste es en su mayor parte renio y un bajo contenido de azufre.

Punto B:

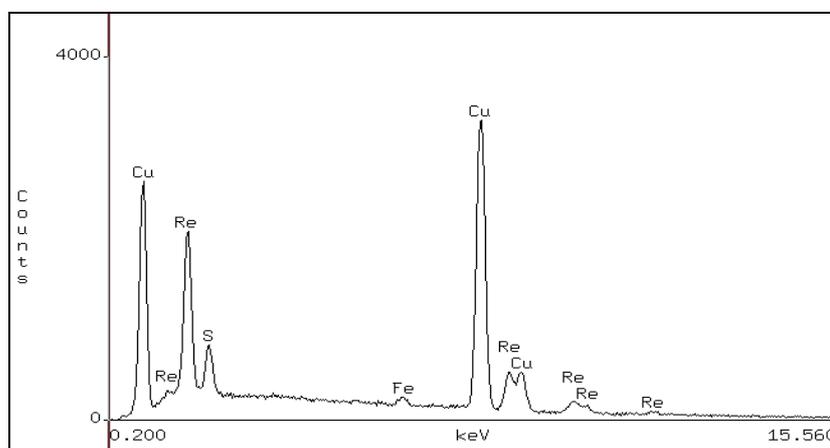


Figura 104: Resultado de análisis químico en punto B con magnificación de 2.000x.

En este punto del depósito se observa que la mayor parte de éste es cobre, seguido del renio. Y se observa un contenido de azufre bajo pero no despreciable.

Los elementos presentes son:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	26,66	± 0,45
Cu	70,04	± 0,69
S	3,29	± 0,14

Tabla 59: Análisis químico en punto B con 2.000x.

En la tabla 59 se puede apreciar que el porcentaje en peso de cobre supera ampliamente al resto de los elementos presentes en el depósito, seguido por el renio. Hay que agregar que el contenido de azufre es bajo, pero no despreciable.

4.12.1.3. Análisis a 5.000x

Las imágenes obtenidas para mejorar la observación de la morfología del depósito fueron:

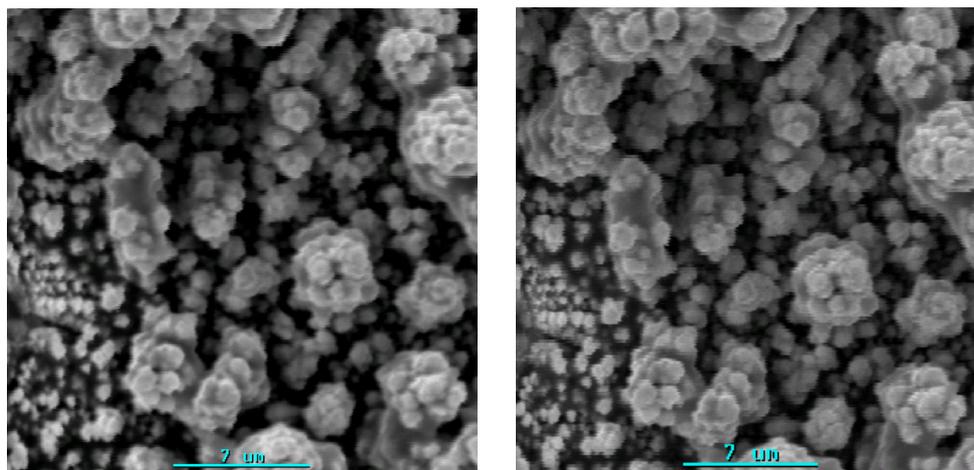


Figura 105: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 5.000x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En la figura 105 se muestra la morfología globular tradicional de estos depósitos y además se distinguen ampliamente las zonas de alto y bajo espesor.

Su análisis químico fue:

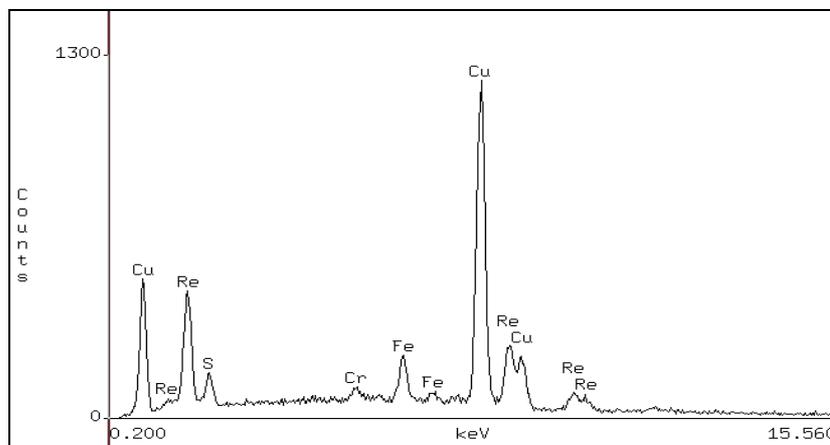


Figura 106: Resultado de análisis químico con magnificación de 5.000x.

En este punto del depósito se observa que la mayor parte de éste es cobre, seguido de renio y además se observa que el espesor es bastante alto ya que el sustrato casi no aparece en el análisis.

Los elementos presentes son:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	18,92	$\pm 0,62$
Cu	79,04	$\pm 1,29$
S	2,04	$\pm 0,17$

Tabla 60: Análisis químico con 5.000x.

En la tabla 60 se muestra que 4/5 del depósito son cobre y el resto en su mayor parte es renio.

4.12.1.4. Análisis a 10.000x

Esta última imagen fue tomada para observar la morfología del depósito, la imagen es:

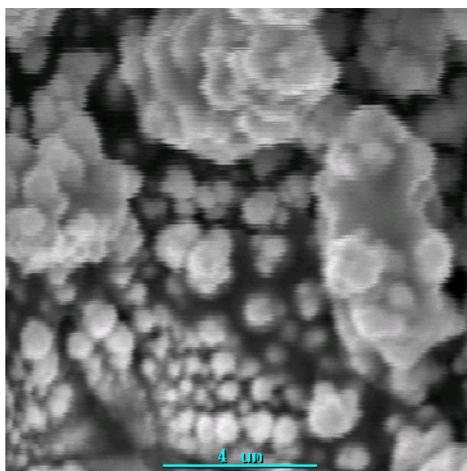


Figura 107: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 10.000x, e- secundarios

En la figura 107 se observa la morfología globular típica de estos depósitos.

4.13. Experimento G12

En esta ocasión la variante consiste en un aumento de la temperatura del electrolito, pasando de 25 a 50°C, sus resultados fueron:

- Masa inicial del cátodo: 3,4794 g.
- Masa final del cátodo: 3,5027 g.

La tabla 61 muestra las tensiones de celda medidas.

Tiempo (minutos)	Tensión de celda V
0	1,98
20	1,91
40	1,90
60	1,90
80	1,90
100	1,90
120	1,91
Promedio	1,91

Tabla 61: Tensión de celda de experimento G12.

Por lo que la masa depositada sería de 0,0233 g, el porcentaje promedio en peso de renio fue de un 19,61%, con lo que su eficiencia de corriente fue de 11,51% (ver ecuación (22)). Y siendo el porcentaje promedio en peso de cobre un 76,89%, su eficiencia de corriente fue de 37,79%. La tensión de celda medida cada 20 minutos promedió 1,91 V y el consumo específico de energía (CEE) para la co-deposición metálica fue 3,29 kWh/kg (ver ecuación (21)).

4.13.1. Análisis SEM y EDS de experimento G12

4.13.1.1.2 Análisis a 500x

Para obtener una visión general del depósito se tomaron las siguientes imágenes:

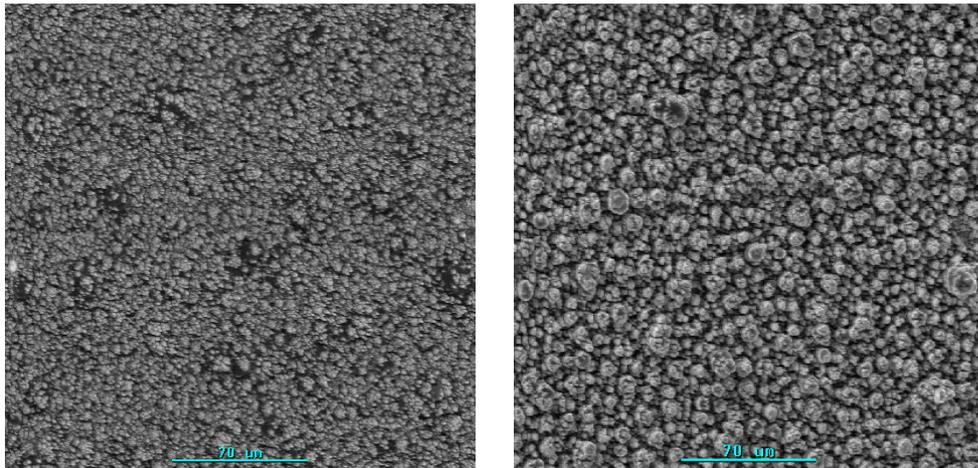


Figura 108: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 500x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En la figura 108 se muestra un depósito relativamente homogéneo.

El análisis químico fue:

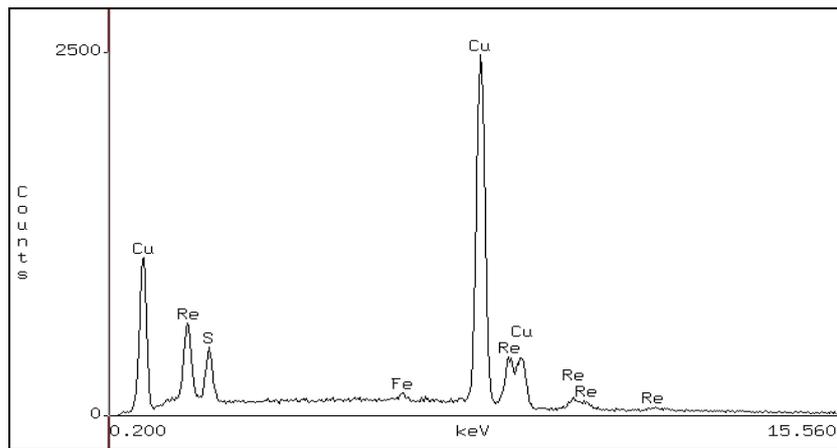


Figura 109: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x.

En ésta zona del depósito se observa que la mayor parte de éste es cobre, seguido de renio y además se observa que el espesor es bastante alto ya que el substrato casi no aparece en el análisis.

Los elementos presentes son:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	13,41	$\pm 0,44$
Cu	83,44	$\pm 0,94$
S	3,15	$\pm 0,14$

Tabla 62: Análisis químico con 500x.

En la tabla 62 se puede notar que poco más de 4/5 del depósito son cobre y el resto, en su mayor parte es renio. Hay que agregar que el contenido de azufre es relativamente alto.

4.13.1.2. Análisis a 2.000x

Con esta magnificación se pretende observar la homogeneidad del depósito, las imágenes son:

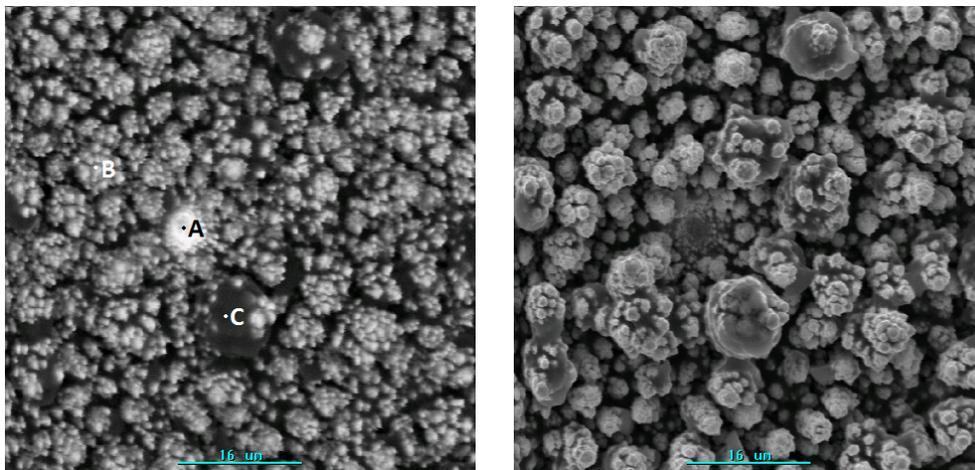


Figura 110: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 2.000x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

A diferencia de las anteriores se distinguen 3 zonas de contraste, en la imagen tomada con la técnica de e⁻ retrodifundidos (puntos A, B y C), su análisis fue:

Punto A:

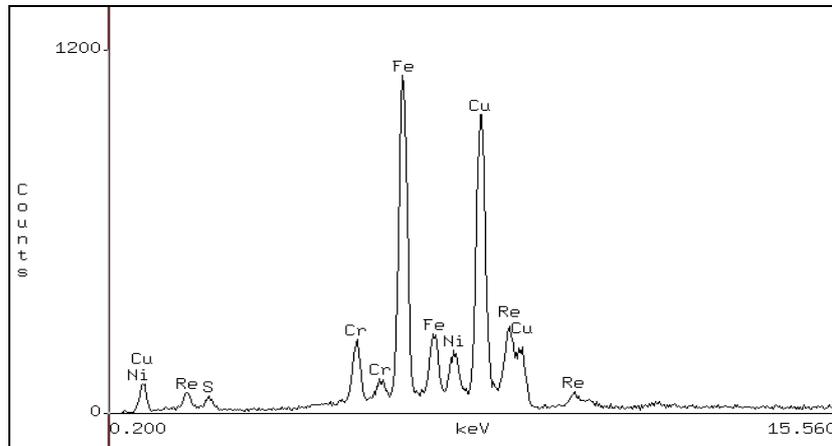


Figura 111: resultado de análisis químico en punto A con magnificación de 2.000x.

En la figura 111 se puede notar que existe un alto contenido de sustrato, lo que indica que este punto del depósito es de muy bajo espesor.

Los elementos presentes son:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	38,05	± 1,11
Cu	61,36	± 0,84
S	0,59	± 0,03

Tabla 63: Análisis químico en punto A con 2.000x.

En la tabla 63 se observa que 2/5 del depósito son renio y el resto es cobre con muy bajo contenido de azufre.

Punto B:

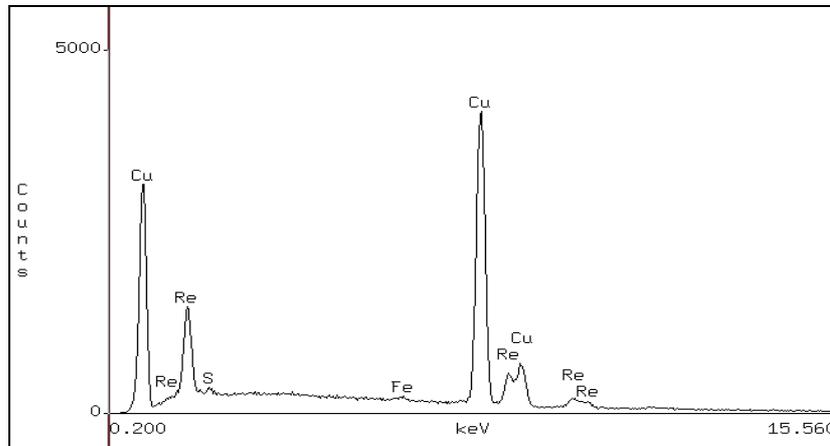


Figura 112: Resultado de análisis químico en punto B con magnificación de 2.000x.

En este punto del depósito se observa que la mayor parte de éste es cobre, seguido de renio y además se observa que el espesor es bastante alto ya que el sustrato casi no aparece en el análisis.

Los elementos presentes son:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	17,57	± 0,36
Cu	82,04	± 0,70
S	0,39	± 0,05

Tabla 64: Análisis químico en punto B con 2.000x.

En la tabla 64 se observa que 4/5 del depósito son cobre, el resto es renio con un bajo contenido de azufre.

Punto C:

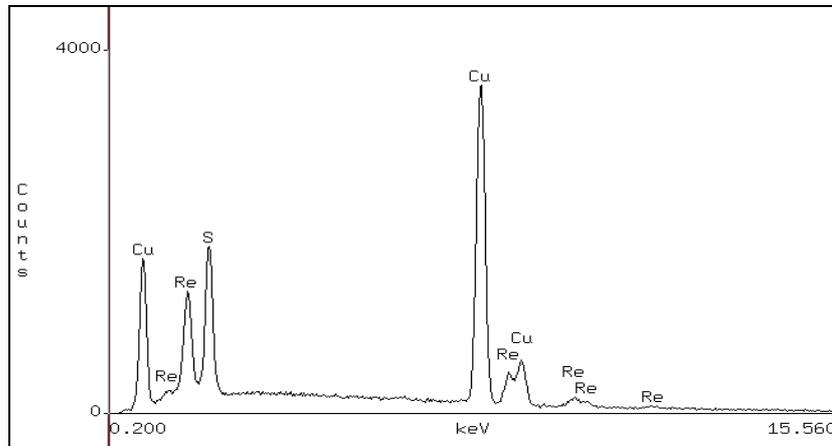


Figura 113: Resultado de análisis químico en punto C con magnificación de 2.000x.

En la figura 113 se puede notar que hay un alto contenido de cobre, seguido por el renio y además se observa un alto contenido de azufre. El porqué del alto contenido de azufre, será explicado en la sección 4.17.

Los elementos presentes son:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	15,85	± 0,40
Cu	75,39	± 0,70
S	8,76	± 0,15

Tabla 65: Análisis químico en punto C con 2.000x.

En la tabla 65 se muestra que aproximadamente 4/5 del depósito son cobre, y el resto corresponde a renio y azufre.

4.13.1.3. Análisis a 5.000x

Las imágenes obtenidas para mejorar la observación de la morfología del depósito fueron:

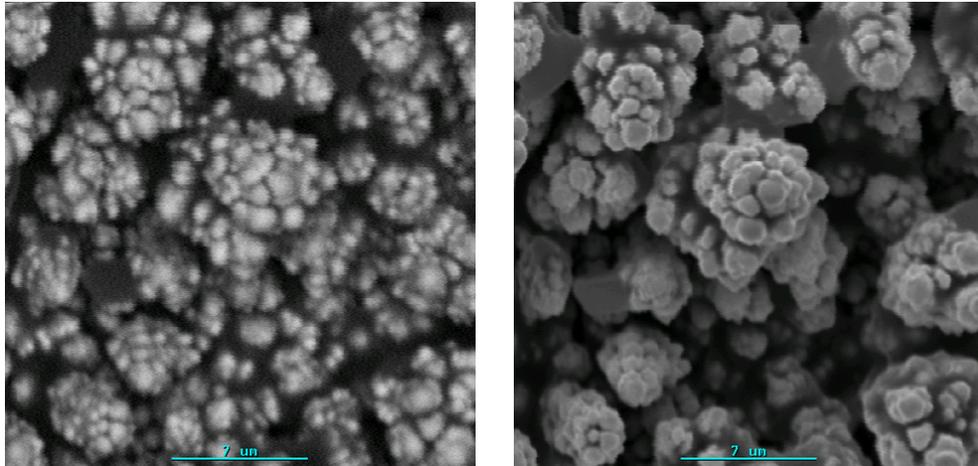


Figura 114: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 5.000x, e- retrofundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En la figura 114 se puede notar la morfología globular típica de éstos depósitos.

Y de su análisis químico se obtuvo:

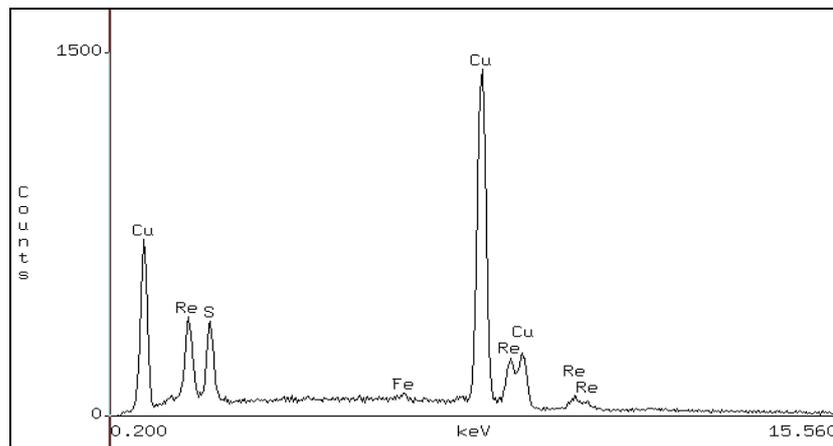


Figura 115: Resultado de análisis químico con magnificación de 5.000x.

En esta zona del depósito se observa que la mayor parte de éste es cobre, seguido de renio y además se observa que el espesor es bastante alto ya que el sustrato casi no aparece en el análisis.

Los elementos presentes son:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	13,20	$\pm 0,57$
Cu	82,20	$\pm 1,21$
S	4,61	$\pm 0,19$

Tabla 66: Análisis químico con 5.000x.

En esta tabla se puede notar que 4/5 del depósito son cobre, y el resto es renio con un contenido de azufre relativamente alto.

4.13.1.4. Análisis a 10.000x.

Esta última imagen fue tomada para observar la morfología del depósito, la imagen es:

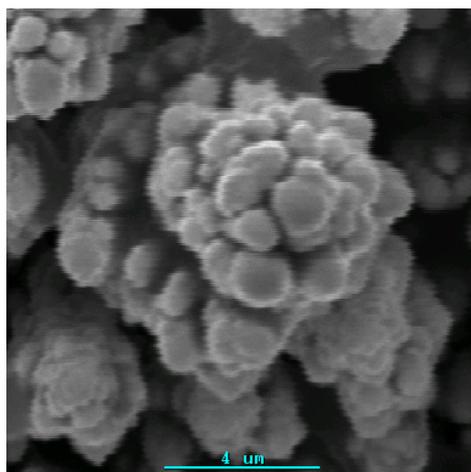


Figura 116: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 10.000x, e- secundarios.

En la figura 116 se muestra la morfología globular típica de estos depósitos.

4.14. Experimentos del G13 y G14

Estos experimentos están destinados a comprobar el efecto, supuestamente favorable, de cambiar el sustrato de acero AISI 304 por titanio. A su vez se busca mostrar si la tendencia, en la calidad del depósito, se mantiene al aumentar la temperatura de trabajo de la celda.

4.15. Experimento G13

En esta ocasión la variante en estudio es el cambio de sustrato pasando del acero AISI 304 a titanio, el resto de las condiciones son idénticas al experimento G5:

- Masa inicial del cátodo: 5,4460 g.
- Masa final del cátodo: 5,4565 g.

La tabla 67 muestra las tensiones de celda medidas.

Tiempo (minutos)	Tensión de celda V
0	2,37
20	2,32
40	2,24
60	2,06
80	2,13
100	2,24
120	2,19
Promedio	2,22

Tabla 67: Tensión de celda de experimento G13.

Por lo que la masa depositada sería de 0,0105 g, el porcentaje promedio en peso de renio fue de un 25,80%, con lo que su eficiencia de corriente fue de 6,82% (ver ecuación (22)). Y siendo el porcentaje promedio en peso de cobre un 73,10%, su eficiencia de corriente fue de 16,19%. La tensión de celda medida cada 20 minutos promedió 2,22 V y el consumo específico de energía (CEE) para la co-deposición metálica fue 8,46 kWh/kg (ver ecuación (21)).

4.15.1. Análisis SEM y EDS de experimento G13

4.15.1.1. Análisis a 500x

Para obtener una visión general del depósito se tomaron las siguientes imágenes:

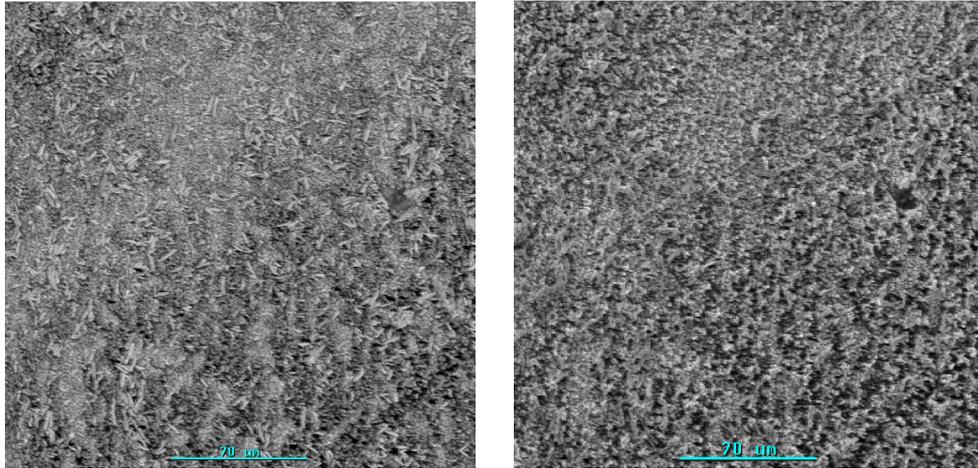


Figura 117: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 500x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En la figura 117 se observa un depósito homogéneo.

El análisis químico fue:

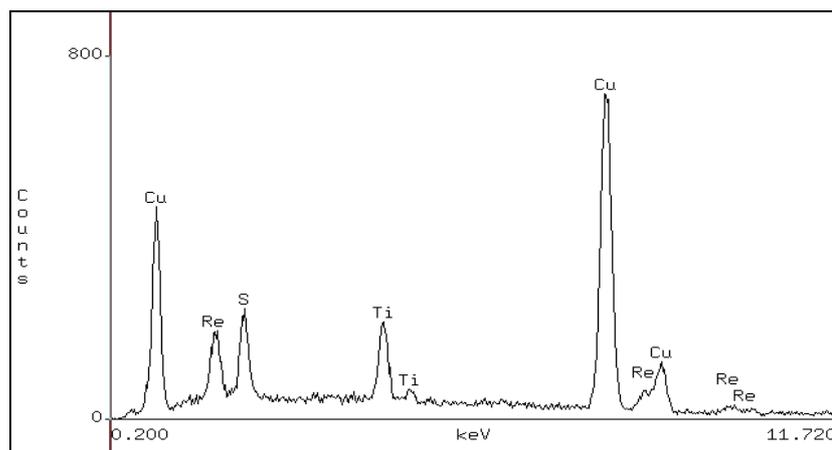


Figura 118: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x.

En ésta zona del depósito se muestra que la mayor parte de éste es cobre, seguido por el renio, además se observa que el contenido del sustrato (titanio) es relativamente alto, por lo que el depósito es de espesor medio.

Los elementos presentes son:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	22,22	± 0,60
Cu	74,49	± 1,12
S	3,29	± 0,18

Tabla 68: Análisis químico con 500x.

En la tabla 68 se puede notar que aproximadamente 1/5 del depósito es renio y el resto es cobre con un contenido de azufre relativamente bajo.

4.15.1.2. Análisis a 2.000x

Con esta magnificación se pretende observar la homogeneidad del depósito, las imágenes son:

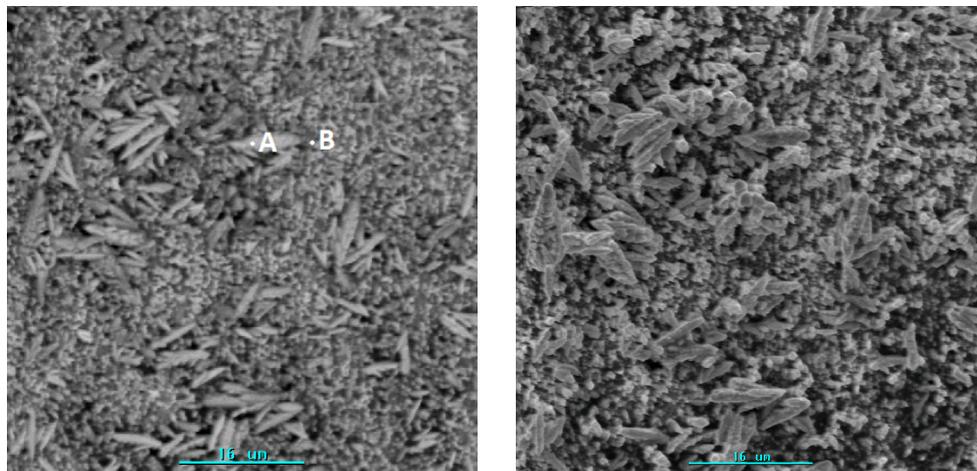


Figura 119: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 2.000x, e⁻ retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

Se distinguen 2 zonas de contraste, en la imagen tomada con la técnica de e⁻ retrodifundidos (puntos A y B), su análisis fue:

Punto A:

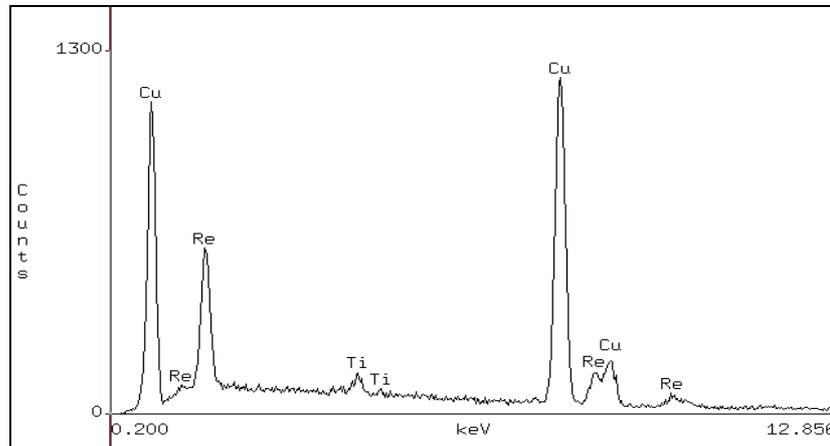


Figura 120: resultado de análisis químico en punto A con magnificación de 2.000x.

En este punto del depósito se muestra que la mayor parte de éste es cobre, seguido por el renio, además se observa que el contenido del sustrato (titanio) es bajo, por lo que el depósito es de alto espesor.

Los elementos presentes son:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	23,33	± 0,69
Cu	76,67	± 1,18

Tabla 69: Análisis químico en punto A con 2.000x.

En la tabla 69 se puede notar que aproximadamente $\frac{1}{4}$ del depósito es renio y siendo el resto cobre. Por lo que la morfología dendrítica que se observa en la figura 119, específicamente éste punto, correspondería a cobre.

Punto B:

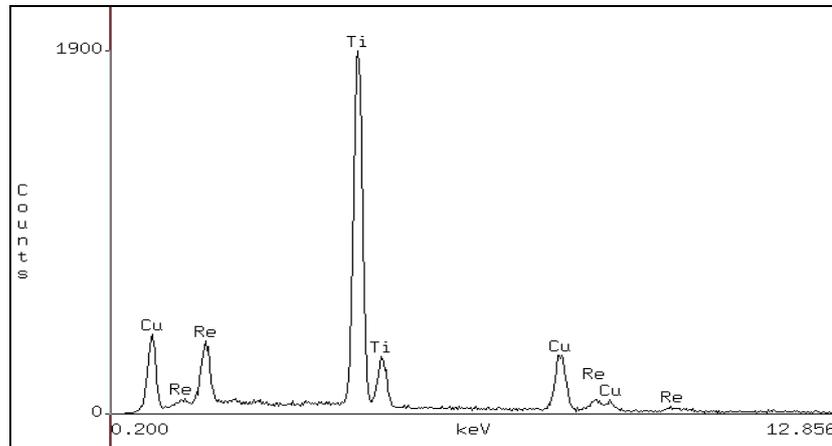


Figura 121: Resultado de análisis químico en punto B con magnificación de 2.000x.

En este punto del depósito se muestra que la mayor parte de éste es cobre, seguido por el renio, además se observa que el contenido del sustrato (titanio) es alto, por lo que el depósito es de bajo espesor.

Los elementos presentes son:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	36,22	± 0,61
Cu	63,78	± 1,05

Tabla 70: Análisis químico en punto B con 2.000x.

En la tabla 70 se observa que un poco más de 1/3 del depósito es renio y el resto de éste es cobre.

4.15.1.3. Análisis a 5.000x

Las imágenes obtenidas para mejorar la observación de la morfología del depósito fueron:

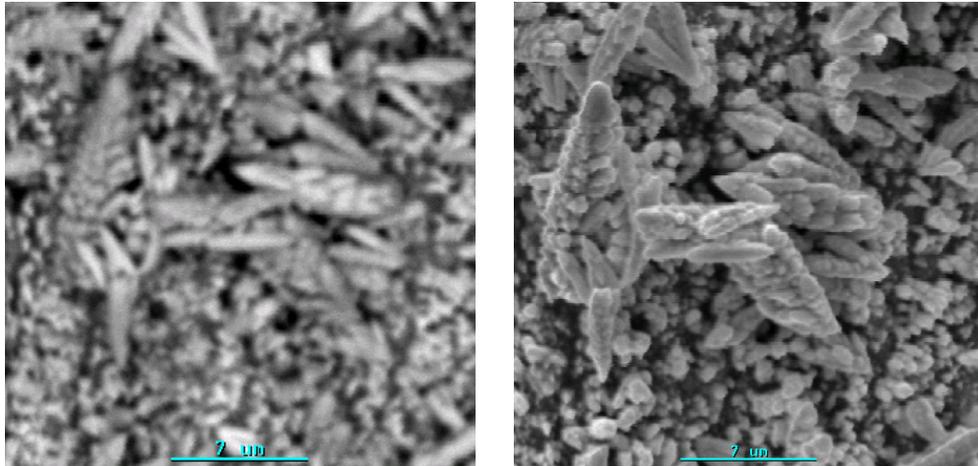


Figura 122: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 5.000x, e- retrofundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En la imagen derecha de la figura 122 se observa la morfología globular típica de los depósitos de renio, acompañada de algunas zonas con morfología dendrítica vista comúnmente en los depósitos de cobre.

Y de su análisis químico se obtuvo:

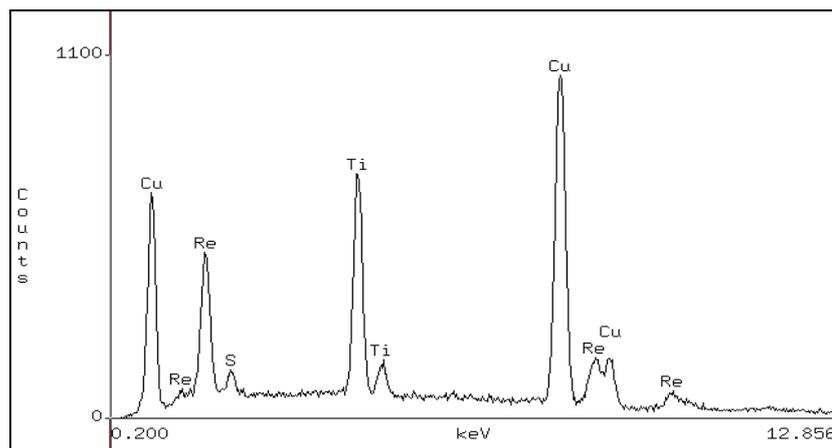


Figura 123: Resultado de análisis químico con magnificación de 5.000x.

En esta zona del depósito se muestra que la mayor parte de éste es cobre, seguido por el renio, además se observa que el contenido del sustrato (titanio) es relativamente alto, por lo que el depósito es de espesor medio.

Los elementos presentes son:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	21,42	$\pm 0,60$
Cu	77,46	$\pm 1,16$
S	1,13	$\pm 0,16$

Tabla 71: Análisis químico con 5.000x.

En la tabla 71 se puede observar que 1/5 del depósito es renio, siendo el resto cobre con un bajo contenido de azufre.

4.15.1.4. Análisis a 10.000x

Esta última imagen fue tomada para observar la morfología del depósito, la imagen es:

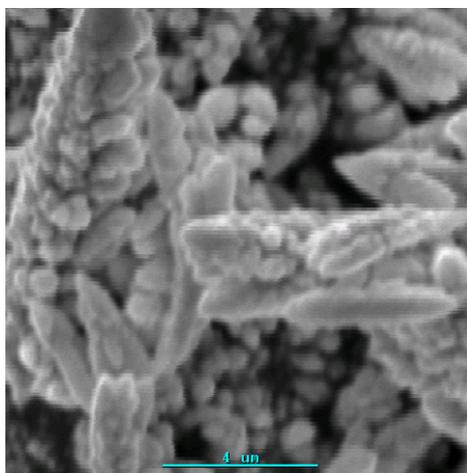


Figura 124: imagen de depósito obtenido, magnificación de 10.000x, e- secundarios.

En la figura 124 se observa la morfología globular típica de los depósitos de renio, acompañada de algunas zonas con morfología dendrítica vista comúnmente en los depósitos de cobre.

4.16. Experimento G14

Esta experiencia corresponde a una variación del experimento G8, cambiando el sustrato de acero AISI 304 por uno de titanio:

- Masa inicial del cátodo: 5,3329 g.
- Masa final del cátodo: 5,3490 g.

La tabla 72 muestra las tensiones de celda medidas.

Tiempo (minutos)	Tensión de celda V
0	2,08
20	2,03
40	1,99
60	2,01
80	1,98
100	1,99
120	2,00
Promedio	2,01

Tabla 72: Tensión de celda de experimento G14.

Por lo que la masa depositada sería de 0,0161 g, el porcentaje promedio en peso de renio fue de un 23,22%, con lo que su eficiencia de corriente fue de 9,42% (ver ecuación (22)). Y siendo el porcentaje promedio en peso de cobre un 73,85%, su eficiencia de corriente fue de 25,08%. La tensión de celda medida cada 20 minutos promedió 2,01 V y el consumo específico de energía (CEE) para la co-deposición metálica fue 5,00 kWh/kg (ver ecuación (21)).

4.16.1. Análisis SEM y EDS de experimento G14

4.16.1.1. Análisis a 500x

Para obtener una visión general del depósito se tomaron las siguientes imágenes:

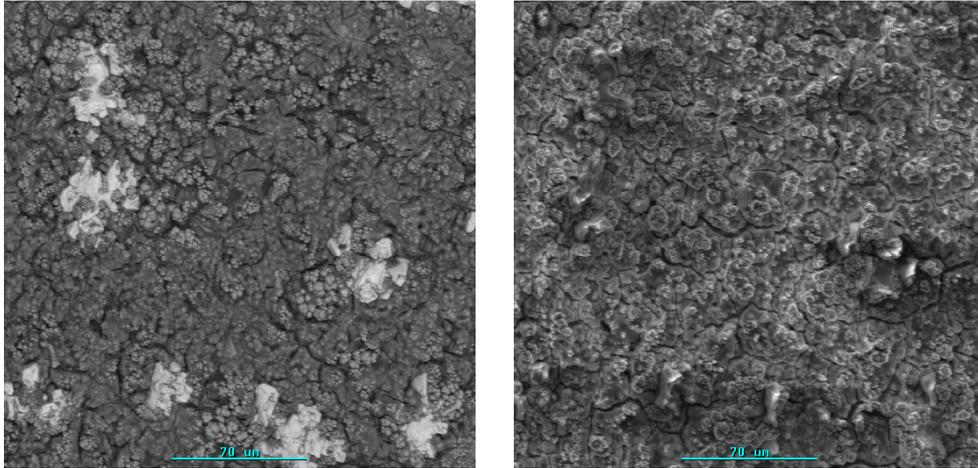


Figura 125: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 500x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En la imagen izquierda de la figura 125 se observan anisotropías de composición.

El análisis químico fue:

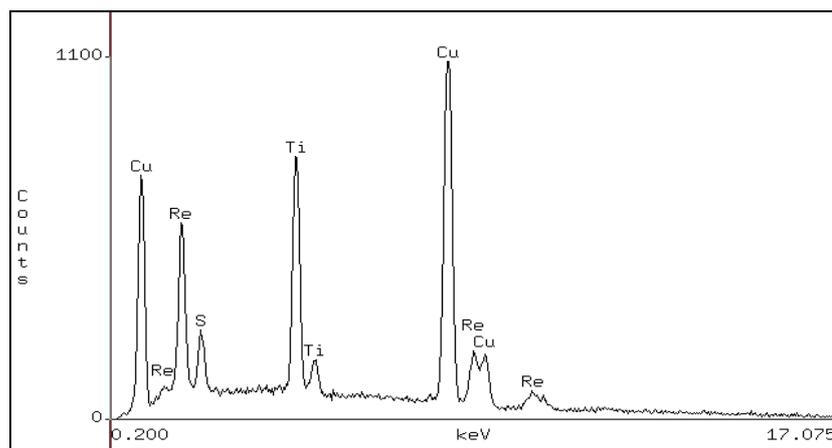


Figura 126: Resultado de análisis químico con magnificación de 500x.

En esta zona del depósito se muestra que la mayor parte de éste es cobre, seguido por el renio, además se observa que el contenido del sustrato (titanio) es relativamente alto, por lo que el depósito es de espesor medio.

Los elementos presentes son:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	11,98	$\pm 0,77$
Cu	82,65	$\pm 1,56$
S	5,37	$\pm 0,28$

Tabla 73: Análisis químico con 500x.

En la tabla 73 se puede notar que 4/5 del depósito son cobre, y el resto es renio con un relativamente alto contenido de azufre.

4.16.1.2. Análisis a 2.000x

Con esta magnificación se pretende observar la homogeneidad del depósito, las imágenes son:

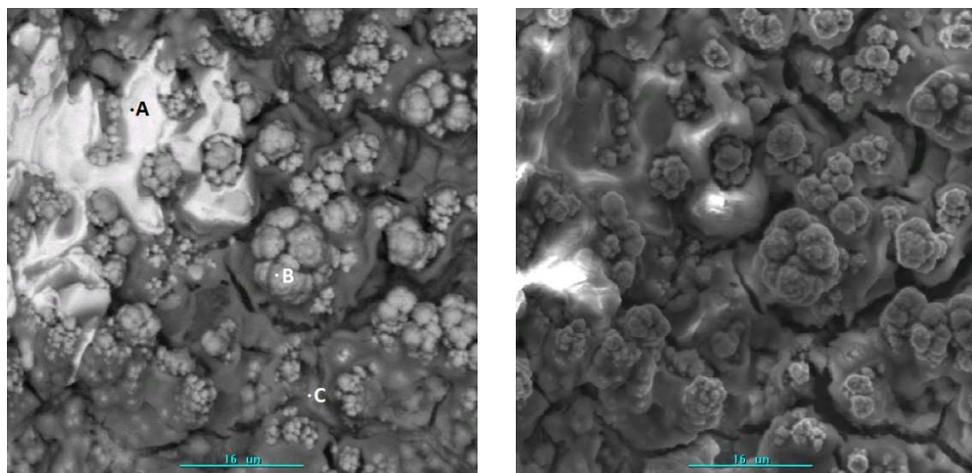


Figura 127: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 2.000x, e⁻ retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

Se distinguen 3 zonas de contraste, en la imagen tomada con la técnica de e⁻ retrodifundidos (puntos A, B y C), su análisis fue:

Punto A:

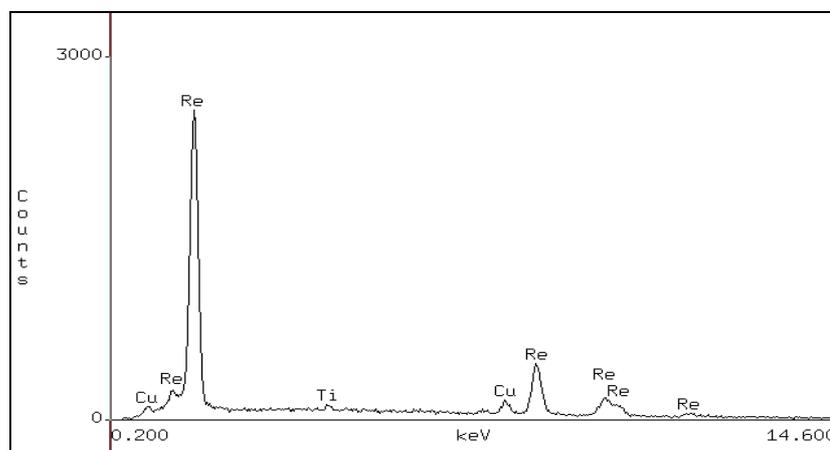


Figura 128: Resultado de análisis químico en punto A con magnificación de 2.000x.

En la figura 128 se observa un alto contenido de renio seguido por el cobre y además se observa que el contenido del substrato (titanio) es bajo, por lo que el depósito es de espesor alto.

Los elementos presentes son:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	91,82	± 1,01
Cu	8,18	± 0,51

Tabla 74: Análisis químico en punto A con 2.000x.

En la tabla 74 se muestra que la mayor parte del depósito es renio, siendo el resto cobre.

Punto B:

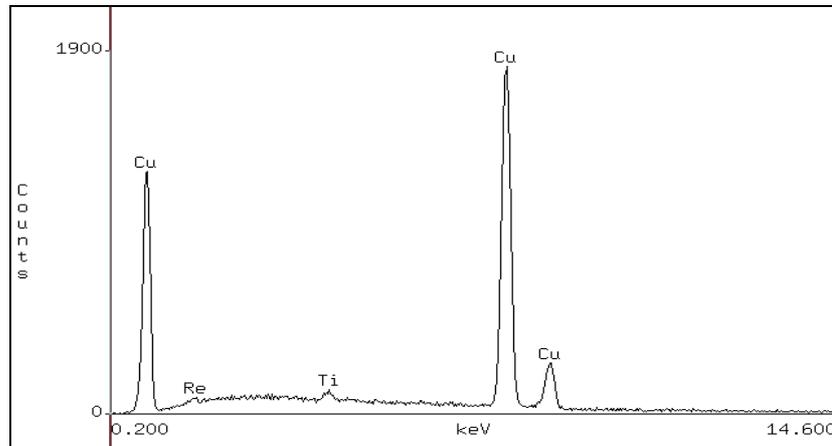


Figura 129: Resultado de análisis químico en punto B con magnificación de 2.000x.

En este punto del depósito se muestra que la mayor parte de éste es cobre, seguido por el renio, además se observa que el contenido del sustrato (titanio) es bajo, por lo que el depósito es de espesor alto.

Los elementos presentes son:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	1,02	± 0,19
Cu	98,98	± 1,16

Tabla 75: Análisis químico en punto B con 2.000x.

En la tabla 75 se observa que casi el 100% del depósito es cobre.

Punto C:

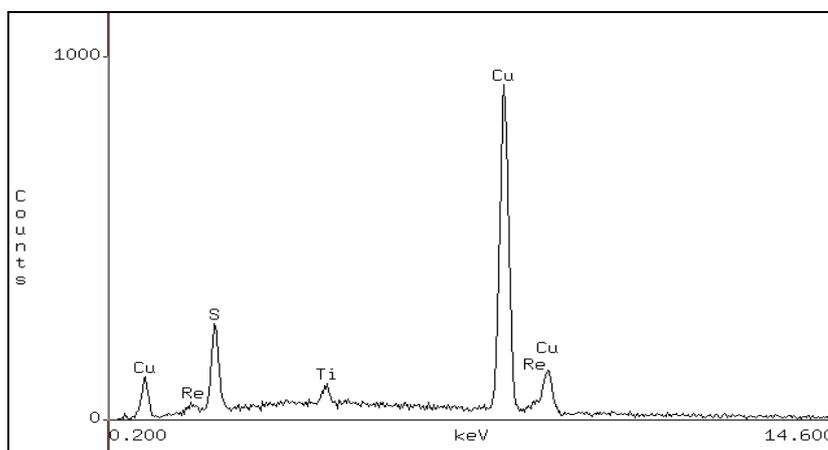


Figura 130: Resultado de análisis químico en punto C con magnificación de 2.000x.

En este punto del depósito se muestra que la mayor parte de éste es cobre, seguido por el renio, además se observa que el contenido del sustrato (titanio) es bajo, por lo que el depósito es de espesor alto.

Los elementos presentes son:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	1,15	± 0,23
Cu	93,04	± 1,63
S	5,81	± 0,22

Tabla 76: Análisis químico en punto C con 2.000x.

En la tabla 76 se observa que la mayor parte del depósito es cobre, seguido por un relativamente alto contenido de azufre y un bajo porcentaje en peso de renio.

4.16.1.3. Análisis a 5.000x

Las imágenes obtenidas para mejorar la observación de la morfología del depósito fueron:

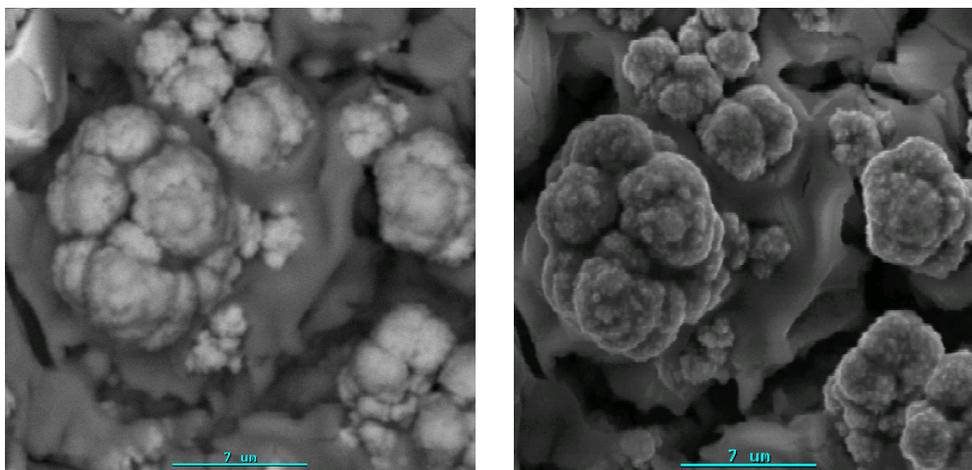


Figura 131: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 5.000x, e- retrodifundidos y secundarios (de izquierda a derecha).

En la figura 131 se puede notar la morfología globular típica de los depósitos de renio y los depósitos amorfos observados corresponden, según lo estudiado, a la impureza de azufre.

Y de su análisis químico se obtuvo:

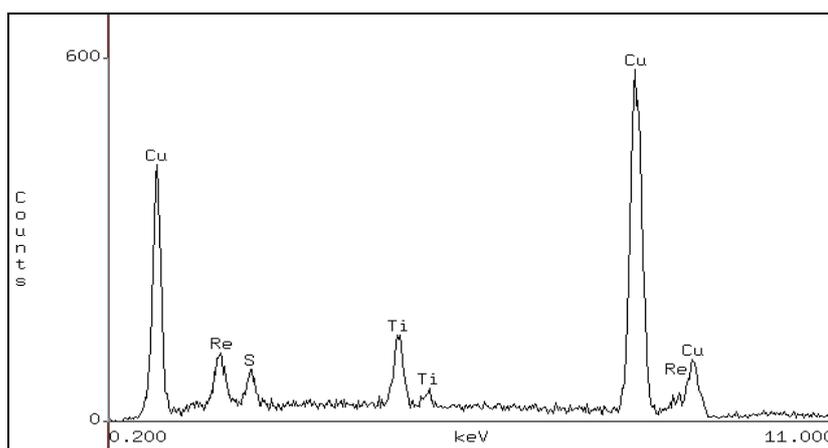


Figura 132: Resultado de análisis químico con magnificación de 5.000x.

En esta zona del depósito se muestra que la mayor parte de éste es cobre, seguido por el renio, además se observa que el contenido del sustrato (titanio) es relativamente bajo, por lo que el depósito es de espesor medio.

Los elementos presentes son:

Elemento	% en peso	% de Error
Re	10,13	$\pm 0,78$
Cu	86,41	$\pm 1,78$
S	3,46	$\pm 0,13$

Tabla 77: Análisis químico con 5.000x.

En la tabla 77 se observa que la mayor parte del depósito es cobre, y el resto de éste es renio con un relativamente bajo contenido de azufre.

4.16.1.4. Análisis a 10.000x

Esta última imagen fue tomada para observar la morfología del depósito, la imagen es:

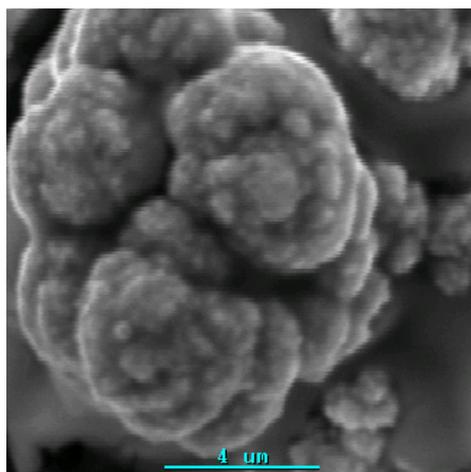


Figura 133: Imagen de depósito obtenido, magnificación de 10.000x, e- secundarios.

En la figura 133 se observa la morfología globular típica de los depósitos de renio.

4.17. Resumen de resultados y discusión

La tabla 78 es un resumen de los principales resultados de todos los experimentos descritos en las tablas 8 y 9 de la página 53.

Exp.	Composición metálica		Impurezas	Masa depositada (g)	$\eta_{\text{corr Re}}$ (%)	$\eta_{\text{corr Cu}}$ (%)	V_{celda} (V)	CEE (kWh/kg)
	Re (%)	Cu (%)	S + O (%)					
G1	98,21	-	1,79	0,0102	25,70	-	2,23	8,76
G2	90,40	-	0,60	0,0113	28,44	-	2,36	8,34
G3	96,44	-	3,56	0,0145	36,53	-	2,26	6,23
G4	95,56	-	4,44	0,0253	61,80	-	2,35	3,84
G5	32,90	62,96	4,14	0,0071	5,88	9,43	2,22	12,51
G6	31,27	68,73	0,00	0,0065	5,12	9,42	2,31	14,23
G7	32,47	66,57	0,96	0,0063	5,15	8,85	2,31	14,64
G8	28,25	61,06	10,69	0,0109	7,76	14,04	2,10	7,69
G9	26,58	73,21	0,21	0,0090	6,03	13,90	2,08	9,24
G10	4,43	95,22	0,35	0,0086	0,96	17,27	2,12	9,88
G11	19,49	77,98	2,53	0,0061	3,00	10,03	2,46	16,12
G12	19,61	76,89	3,50	0,0233	11,51	37,79	1,91	3,29
G13	25,80	73,10	1,62	0,0105	6,82	16,19	2,22	8,46
G14	23,22	73,85	2,93	0,0161	9,42	25,08	2,01	5,00

Tabla 78: Resumen de resultados.

4.17.1. Efecto de la densidad de corriente

La figura 134 es un gráfico que muestra los principales resultados de las cuatro primeras experiencias, en función de la densidad de corriente.

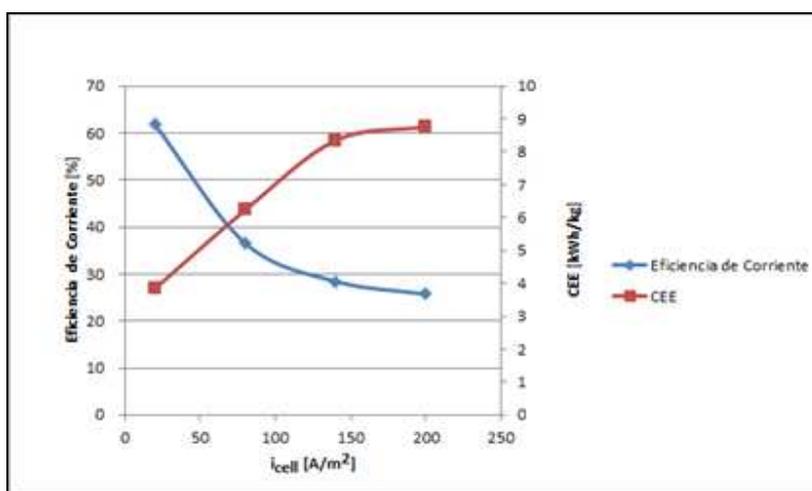


Figura 134: Principales resultados de los experimentos G1-G4.

En la figura 134 se observa que la eficiencia de corriente para el renio, disminuye con el aumento de la densidad de corriente, y a su vez con el mismo fenómeno sube el consumo específico de energía. Este resultado era esperable ya que la reacción de electro-reducción del perrenato está dominada por CTM (ver figura 11), como lo muestra la figura 135. A pesar de esto, era importante cuantificar cuán grande podría ser el efecto de reducir esta variable y el resultado fue categórico ya que el resultado mejoró notablemente con la densidad de corriente más baja.

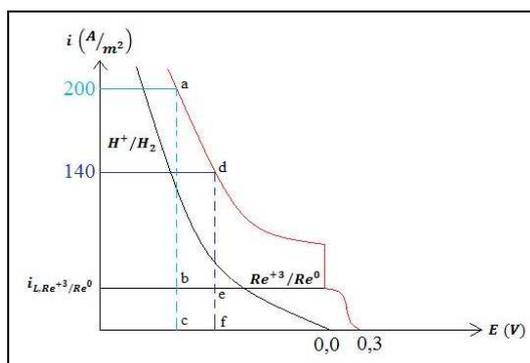


Figura 135: Diagrama i vs E simplificado para la electro-deposición de Re [8].

Por otro lado los depósitos resultaron estar muy distribuidos en la superficie disponible para la electro-deposición, hecho que se observa en cada una de las imágenes tomadas (para los experimentos entre el G1 y G4). La explicación de lo anteriormente descrito se debe a la gran superficie disponible para la electro-deposición, lo que provocó que el espesor del depósito haya sido muy bajo. Esto último fue aún más notorio con el cátodo más grande.

La tensión de celda en estos experimentos se mantuvo casi invariable, esto se debe principalmente a que tanto la conductividad del electrolito, la resistencia eléctrica de los electrodos, la intensidad de corriente aplicada, la diferencia entre los potenciales de equilibrio de la reacción anódica y catódica, los sobrepotenciales, y la distancia ánodo-cátodo se mantuvieron constantes. Pero el cambio del área superficial del cátodo podría ser el origen de las pequeñas variaciones.

Los óxidos que se observaron en el análisis químico parecen aumentar con la disminución de la densidad de corriente, por lo que este factor podría poner un límite a la mejora en términos de la eficiencia de corriente y CEE. Pero esta hipótesis no es correcta, ya que los óxidos son debidos a una mayor discontinuidad del depósito (a medida que disminuye la densidad de corriente) lo que aumenta la aparición del titanio en el análisis químico. Entonces la superficie oxidada pertenecería al titanio y no al depósito, ésta suposición es debida a observaciones realizadas a la placa original de titanio, en la cual se encontraron claras evidencias de oxidación en la superficie. Es importante notar que ésta placa estaba en contacto con aire, éste último es el origen de su oxidación.

4.17.2. Efecto de disminuir la concentración de renio

Esto corresponde a la comparación entre los experimentos G5, G6, G9 y G10. Las observaciones fueron:

- En el caso de la dupla (G5 - G6) se observa que las impurezas y la eficiencia de corriente de renio disminuyeron considerablemente.

La primera observación se justifica principalmente por la presencia los depósitos amorfos mostrados en las imágenes SEM de la muestra G5, que corresponden según los análisis químicos, a azufre. La presencia de éstos depósitos se debe a que el procedimiento de limpieza utilizado en el cátodo no pudo eliminarlas, esto es porque la morfología agrietada de la muestra G5 (ver figuras 57 y 59) impide la correcta eliminación del electrólito, grietas que se observan en menor cantidad en la muestra G6 (ver figuras 63 y 65). Las diferencias morfológicas entre ambas muestras se deben principalmente a la variación de la concentración de renio en solución, ya que a medida que hay más renio en solución aumentan los nódulos (o coliflores) de éste metal, los cuales forman entre ellos las mencionadas grietas.

Por otro lado el efecto sobre la eficiencia de corriente era esperable ya que en las condiciones de este trabajo, la reacción de reducción del renio está dominada por CTM (ver figura 135), y su densidad de corriente límite depende directamente de la concentración del elemento en solución (ver ecuación (15)). Esto último es también el motivo por el cual el CEE aumentó. Por otro lado, no se observa un cambio significativo en la eficiencia de corriente de cobre, esto se debe a que no hubo cambios en las condiciones influyentes en la electro-deposición de éste metal, pero es importante notar que la concentración de renio en solución parece no tener ningún efecto en los resultados en la electro-deposición de cobre (esto es válido para las mediciones realizadas en este trabajo)

- En el caso de la dupla (G9 - G10) no se observa gran variación en la cantidad de impurezas, pero sí una gran disminución en la eficiencia de corriente de renio y un aumento en la eficiencia de corriente de cobre. Por lo que en este caso el cobre parece desplazar la reacción de reducción de renio.

En relación a la no variación en la cantidad de impurezas, se debe principalmente a que en ambas muestras no se observan grandes cantidades de depósitos amorfos (explicadas en el análisis de la dupla G5 y G6).

Por otro lado la explicación sobre la disminución en la eficiencia de corriente de renio se debe a lo ya mencionado entre los experimento G5 y G6. Pero el aumento en la eficiencia de corriente de cobre se debe a que al disminuir la concentración de renio en solución, se disminuye la densidad de corriente límite de éste metal, dejando más densidad de corriente disponible para la

reacción de electro-reducción de cobre, lo que en consecuencia mejora la eficiencia de corriente de éste último metal.

- En el caso de la dupla (G5 - G9), el efecto de aumentar la concentración de cobre cuando el renio también tiene una alta concentración, es positivo para todas las variables estudiadas en esta investigación. Una explicación de dicho efecto sobre la eficiencia de corriente de renio, es planteada por Schrebler et al. [13] donde anuncian que el cobre tendría un efecto electro-catalizador sobre la reacción de electro-reducción del renio, aunque no lograron conclusiones definitivas sobre el tema investigado. Otra de las variables involucradas es la tensión de celda, la cual disminuye probablemente por el aumento de iones en el electrólito, lo que mejora la conductividad de éste. Esta disminución en la tensión de la celda, es la responsable de la disminución del CEE. La disminución de las impurezas se debe a la menor cantidad de depósitos amorfos observados en la muestra G9. Por último la eficiencia de corriente de cobre aumenta debido a que se trabaja con concentraciones muy bajas de éste elemento, y pequeños aumentos en la concentración, influyen en los resultados de la reacción.
- En el caso de la dupla (G6 - G10) cuando el renio esta en bajas concentraciones, mejoran todos los resultados excepto la eficiencia de corriente, ya que en estas condiciones ésta disminuye considerablemente. La justificación para las mejoras observadas entre estos experimentos, se aplican de igual manera que las expuestas en el párrafo anterior. La razón por la cual disminuye la eficiencia de corriente de renio se puede demostrar con estudios de voltametría que no fueron parte de esta memoria, con los cuales se podría explicar el efecto de la concentración de cobre sobre la electro-deposición de renio en bajas concentraciones.

4.17.3. Efecto de disminuir la agitación del electrólito

Esto corresponde a la comparación entre los experimentos G5, G7, G9 y G11. Las observaciones son:

- En el caso de las duplas (G5,G7) y (G9,G11), se observan peores resultados al disminuir la agitación del electrólito, especialmente en cuatro de las variables estudiadas, estas son: las eficiencias de corriente catódicas (cobre y renio), la tensión de la celda y el CCE.

El efecto en la primera variable se debe a que una disminución en la agitación, baja el valor del número de Reynolds, lo que trae como consecuencia una disminución en la densidad de corriente límite de la reacción de reducción del renio, por lo que su eficiencia de corriente baja (ver figura 10). La eficiencia de corriente de la reacción de la reducción del cobre también baja porque como ya se dijo, para concentraciones tan bajas de cobre, las variaciones en la concentración de éste elemento influye en el resultado de la reacción.

Con respecto a la tensión de celda, una disminución en la agitación podría provocar que el electrólito posea anisotropías de concentración de iones en solución, lo que podría afectar directamente a la conductividad de éste. Por lo que la tensión de celda aumenta y con ella aumenta el CEE.

- Si se compara la dupla (G7, G11), cuya diferencia es la cantidad de cobre en solución, se observan mejoras en términos de las impurezas presentes y de la eficiencia de corriente de cobre. Pero la eficiencia de corriente para renio disminuye y a su vez sube la tensión de celda y el CEE.

En relación a la mayor cantidad de las impurezas presentes en la muestra G11, esta se puede relacionar con la presencia elevada de los depósitos amorfos ya descritos en esta investigación.

En lo que respecta a la mejor eficiencia de corriente de cobre de la muestra G11, esta se explica por el aumento de la concentración de cobre en el electrólito. Dadas las condiciones del actual experimento, las variaciones de los contenidos de cobre generan cambios en los resultados.

4.17.4. Efecto de aumentar la temperatura

Esto corresponde a la comparación entre los experimentos G5, G8, G9 y G12. Las observaciones son:

- En el caso de las duplas (G5,G8) y (G9,G12), se observan mejoras en todas las variables estudiadas, excepto en el porcentaje de impurezas presentes. Las explicaciones de estas mejoras son similares a las expuestas en el estudio del efecto de la agitación, pero se debe notar que duplicar la temperatura es mucho más eficiente que duplicar la agitación. Esto último se puede deber a que ambos factores tienen un efecto muy similar en la cinética de la reacción, pero la agitación puede generar zonas en el electrólito con diferente concentración de elementos o grado de turbulencia. Por su parte la temperatura debiese ser más homogénea en términos de su efecto sobre las concentraciones y grados de turbulencia en todo el electrólito. Es relevante tener presente que tanto la eficiencia de la agitación como de la temperatura están relacionadas con la geometría de la celda y la forma de la superficie interior de la misma.

El aumento de la impureza se debe a un mayor número de depósitos amorfos observados en las muestras con mayor temperatura, éste aumento puede deberse al procedimiento de trabajo que consistió en sacar el cátodo desde una solución a 50°C y exponerla inmediatamente a temperatura ambiente, este cambio brusco de temperatura puede haber generado una mayor cristalización de impurezas.

- En el caso de la dupla (G8, G12), que se diferencian en la concentración de cobre en el electrolito, se observaron mejoras en las variables, incluyendo el porcentaje de impurezas presentes en el depósito. La explicación del efecto de aumentar la concentración de cobre en esta dupla, es igual que para las duplas (G5,G9), (G6,G10), (G7,G11) en las cuales se aumentó la misma variable.

En la muestra G12 las impurezas disminuyen con respecto a la muestra G8, esto se produce principalmente porque en las imágenes obtenidas en la muestra G12 se observa un menor número de depósitos amorfos, el porqué de la cantidad de éstos depósitos se explicó en la dupla (G5, G6) en función de la morfología superficial del depósito.

4.17.5. Efecto de cambiar el substrato

Esto corresponde a la comparación entre los experimentos G5, G8, G13 y G14. Las observaciones son:

- En la dupla (G5, G13) se aprecia que el efecto de cambiar el acero AISI 304 por titanio es categórico, mejorando notoriamente todos los parámetros medidos. Sólo deja la tensión de celda en un número constante. Lo mismo ocurre con las duplas (G8, G14).

Las mejoras en las muestras G13 y G14 se produjeron por la utilización de un metal más noble como es el titanio, el uso de éste metal desplaza los sobrepotenciales (hacia potenciales más catódicos) favoreciendo los resultados como lo demuestra Zerbino et al. [11], aunque utilizando otros metales (oro y platino). Para poder cuantificar la variación provocada sobre los sobrepotenciales, se necesitan estudios de voltametría, estos estudios se alejan de los objetivos planteados para esta memoria.

- En el caso de la dupla (G13, G14), el efecto es muy similar al ocurrido en el (G5, G8), aunque el aumento del porcentaje de impurezas ya no es tan categórico. Esto último es debido a que la morfología superficial del depósito con titanio favorece la eliminación de los depósitos amorfos descritos anteriormente. Este cambio de morfología podría estar relacionado con las variaciones de los sobrepotenciales, los que podrían cambiar la masa depositada, lo que a su vez cambian la morfología superficial. Esto último fue estudiado por Muñoz et al. [20], donde observaron que al aumentar el tiempo de deposición (y con ello la masa) cambiaba la morfología superficial del depósito.

5. CONCLUSIONES

1. Si se observan las imágenes obtenidas en los experimento del G1 al G4, se notará que la deposición de renio posee una morfología globular. Estos depósitos son muy delgados y/o discontinuos y la mayor parte de la densidad de corriente se utiliza en la reacción de evolución de hidrógeno (ver figura 135). Esto último es mejorable disminuyendo la densidad de corriente catódica. Finalmente este tipo de depósitos tienen una gran proporción de renio (cercano al 97% en promedio) y su única impureza es el oxígeno, aunque éste último parece estar más relacionado con la oxidación del sustrato que con la deposición de óxidos de renio.
2. El efecto de mejora en la eficiencia de corriente de renio, en función de la densidad de corriente catódica, puede ser aplicable a la investigación de Churchward et al. [5] ya que en este trabajo se utilizó una densidad de corriente alta, lo que provoca costosos consumos energéticos.
3. La co-deposición de Cu-Re, también genera depósitos de morfología globular, con el dominio ya no sólo de la evolución de hidrógeno, sino que también, en segundo lugar, de la electro-reducción de cobre.
4. Los mayores porcentajes en peso de renio se obtuvieron con menos cobre en solución, llegando a un máximo de un 32%. Es por esto que si se busca más renio en la co-deposición, se debe disminuir de alguna forma la cantidad de cobre en solución. Esta conclusión se deriva de las discusiones realizadas en la sección 4.17, en la cual se explica que con las bajas concentraciones del cobre utilizadas en los experimentos, las variaciones en los contenidos de éste elemento cambia los resultados. Por lo que una disminución de la concentración de cobre, puede provocar una disminución en la eficiencia de corriente de éste, afectando negativamente la cantidad de masa depositada.
5. Por otro lado las eficiencias de corriente de renio mejoran al aumentar la cantidad de cobre en el electrolito, llegando a un máximo de un 11,5%. Esta conclusión fue estudiada más a fondo por Schrebler et al. [13], los resultados de su investigación coinciden con lo obtenido en ésta memoria.
6. El aumento del porcentaje de impurezas que ocurre al subir la temperatura, se puede combatir agregando cobre a la solución y/o cambiando el sustrato por titanio. Estas alternativas, como ya se mencionó en la sección 4.17, provocan cambios en la morfología superficial del depósito.
7. Aparentemente la dirección en la que mejoran los resultados de la co-deposición es en la que aumentan las concentraciones, tanto de cobre como de renio, incrementar la temperatura y la

agitación, se usa un metal más noble como cátodo y se disminuye la densidad de corriente catódica. La única salvedad es que si se busca aumentar la proporción de renio en el depósito, debe disminuirse el cobre en solución. El desarrollo de cada una de estas conclusiones se encuentra en la sección 4.17.

6. RECOMENDACIONES

En vista de los resultados obtenidos, si se busca una co-deposición de Cu-Re, lo más recomendable es trabajar con un cátodo de titanio y a temperatura elevada (50°C). El aumento de impurezas en el depósito como el azufre, al subir la temperatura, se puede combatir con un aumento del cobre en solución. Además es recomendable estudiar temperaturas intermedias, es decir entre 25°C y 50°C.

Aunque los resultados de la deposición de renio mejoran al disminuir la densidad de corriente, sería recomendable estudiar el efecto de esta variable con cobre en solución.

El aumento de la agitación siempre será recomendable para mejorar la eficiencia de corriente del renio, por estar esta reacción controlada por CTM (ver figura 10).

Para mejorar la investigación del efecto de la agitación y de la temperatura sobre los resultados de la electro-deposición, se podrían combinar éstos, con estudios en los que se cambie también parámetros como la geometría de la celda y la forma de la superficie interior de la misma.

Para complementar esta memoria se podrían realizar análisis más complejos como los de voltametría, los que ayudarían en la interpretación de los resultados.

Por último, como los resultados no son muy buenos con concentraciones de 1g/l de renio, con esta cantidad de renio en solución podría considerarse agotado el electrolito. Con este concepto y una solución con 3 g/l de renio, se pueden realizar mediciones con recirculación de electrolito.

7. REFERENCIAS

- [1] U.S. Geological Survey, Mineral commodity Summaries, Enero 2009
- [2] Consulta online <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/nickel.html>, Mayo 2010
- [3] Nadler, H. G. et al. Rhenium and Rhenium Compounds. En: Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry. Federal Republic of Germany, VCH Verlag GmbH, 2007, pp. 1-11.
- [4] Cifuentes, L., Proyecto FONDECYT 108 5175 “Metallurgical processing of rhenium”, 2006
- [5] Churchward, P., Process for the Recovery of Rhenium, Salt Lake City, Utah Patent N°3.260.658, 1962
- [6] Abisheva et al., Hydrometallurgy in rare metal production technology in Kazakhstan, Hydrometallurgy 63 (2002) 55– 63
- [7] Consulta online <http://www.metalprices.com/FreeSite/metals/re/re.asp>, Octubre 2010
- [8] Vergara, C., Memoria Título Ingeniero Civil Minas, U. de Chile, 2010
- [9] Cifuentes, L., Apuntes curso MI77A Electro Metalurgia Avanzada, Depto. Ingeniería de Minas, U. de Chile, 2009
- [10] Segura, J., Memoria Título Ingeniero Civil Químico, U. de Chile, 1999
- [11] Zerbino et al., A Comparative Study of Electrochemical and Optical Properties of Rhenium Deposited on Gold and Platinum, J. Braz. Chem. Soc. 13 (2002) 510-515
- [12] Schrebler et al., Electrochemical and nanoelectrogravimetric studies of the nucleation and growth mechanisms of rhenium on polycrystalline gold electrode, Electrochimica Acta 46 (2001) 4309-4318

- [13] Schrebler et al., Electrodeposition of Cu-Re alloy thin films, *Thin Solid Films* 388 (2001) 201-207
- [14] Méndez et al., Electrochemical behavior of aqueous acid perrhenate-containing solutions on noble metals, *Journal of Colloid and Interface Science* 263 (2003) 119-132
- [15] Jones, T., *Electrodeposition of the Precious Metals: Osmium, Iridium, Rhodium, Rhenium, Ruthenium*, Finishing Publications Ltd, Revised Edition (2005)
- [16] Meyer, A., Electrolytes for Rhenium Deposition, *Trans. I.M.F.*, 46 (1968) 209-212
- [17] Naor et al., Electrodeposition of rhenium-nickel alloys from aqueous solutions, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 6028-6035
- [18] Szabó et al., Rhenium deposition onto platinum surface by reduction of perrhenic acid with methanol in hydrochloric acid media, *React. Kinet. Catal. Lett.* 65, No 2 (1998) 259-263
- [19] Szabó et al., Rhenium as an accelerator of iron corrosion, *Corrosion Science* 43 (2001) 931-938
- [20] Muñoz et al., Rhenium electroless deposition on p-Si(100) from HF solutions under illumination: Hydrogen evolution reaction onto p-Si/Re systems, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 633 (2009) 113-120

8. ANEXOS

8.1. Anexo A: cálculo de soluciones

En este anexo se muestra el cálculo de la masa de los compuestos, necesaria para asegurar las concentraciones ya mostradas:

Cálculo la cantidad de perrenato de amonio para preparar 100 ml de solución:

- Para 1 g/l de renio:

$$M_{\text{perrenato de amonio};1} = (14+1\cdot4+186+4\cdot16)/(186)\cdot1(\text{g/l})=1,44 \text{ g/l} \rightarrow \mathbf{0,144 \text{ g/100 ml}}$$

- Para 3 g/l de renio:

$$M_{\text{perrenato de amonio};3} = (14+1\cdot4+186+4\cdot16)/(186)\cdot3(\text{g/l})=4,32 \text{ g/l} \rightarrow \mathbf{0,432 \text{ g/100 ml}}$$

Cálculo la cantidad de sulfato de cobre pentahidratado para preparar 100 ml de solución:

- Para 0,1 g/l de cobre:

$$M_{\text{sulfato de Cu pentahidratado};0,1} = (64+32+4\cdot16+5\cdot(1+2\cdot16))/(64)\cdot0,1(\text{g/l})=0,51 \text{ g/l} \rightarrow \mathbf{0,051 \text{ g/100 ml}}$$

- Para 0,5 g/l de cobre:

$$M_{\text{sulfato de Cu pentahidratado};0,5} = (64+32+4\cdot16+5\cdot(1+2\cdot16))/(64)\cdot0,5(\text{g/l})=2,54 \text{ g/l} \rightarrow \mathbf{0,254 \text{ g/100 ml}}$$

Cálculo la cantidad de ácido sulfúrico para preparar 100 ml de solución:

- Para 1 M de ácido sulfúrico:

$$\mathbf{1,0 \text{ M de H}_2\text{SO}_4 = 1,0 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \rightarrow 1,0 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \times 98,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 98,08 \frac{\text{g}}{\text{l}} \text{ de H}_2\text{SO}_4}$$

$$\frac{98,08 \frac{\text{g}}{\text{l}}}{1,84 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 53,3 \frac{\text{cm}^3}{\text{l}} \text{ de H}_2\text{SO}_4 \quad \rightarrow \quad 53,3 \frac{\text{cm}^3}{\text{l}} \times 0,1 \text{ l} = 5,33 \text{ cm}^3$$

$$\frac{5,33 \text{ cm}^3}{96 \%} = 5,55 \text{ cm}^3 \quad \rightarrow \quad \mathbf{5,6 \text{ cm}^3 \text{ de H}_2\text{SO}_4}$$

En lo que respecta al amoníaco, este fue agregado hasta obtener una solución con un pH cercano a 3. Fueron agregados 1,8 M de amoníaco por solución.

8.2. Anexo B: Resultados de análisis químico de muestras iniciales

En este anexo se incluye el análisis químico de una muestra inicial de las soluciones de los experimentos desde el G5 al G12. Este análisis fue realizado por la empresa Molymet S.A., utilizando la técnica de plasma óptico.

Muestra	[Re] (g/l)	[Cu] g/l
G3	1,1311	-
G4	1,1470	-
G5	2,9836	0,0932
G6	0,9367	0,1236
G7	3,0918	0,0936
G8	3,1309	0,0934
G9	3,0850	0,4707
G10	1,1502	0,5306
G11	3,0354	0,4731
G12	3,1174	0,5248

Tabla 72: Resultados análisis químico de Molymet S.A.

8.3. Anexo C: Resultados de análisis de pH y Eh de muestras iniciales y finales

Se realizó un análisis de pH y Eh para las muestras iniciales y finales, cuyo fin era garantizar que se estaba trabajando con muestra con un pH cercano a 3. Esta medición se realizó con muestras a 20,5°C y el electrodo de referencia para las mediciones de Eh fue SCHOTT Pt 42A.

Muestra	Inicial		Final	
	pH	Eh (mv)	pH	Eh (mv)
G3	3,37	445	3,37	417
G4	3,10	426	3,11	426
G5	2,62	434	2,63	405
G6	3,30	417	3,29	475
G7	2,77	450	2,77	425
G8	3,16	464	3,17	444
G9	2,65	418	2,61	409
G10	3,30	424	3,31	416
G11	2,72	435	2,61	426
G12	3,04	456	3,04	431
G13	2,98	461	3,05	447
G14	2,86	430	2,86	416

Tabla 73: Resultados análisis pH y Eh a muestras iniciales.