



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

ELECTRO CODEPOSICIÓN DE Mo-Co

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS

GONZALO MARCELO GACITÚA RIVERA

PROFESOR GUÍA:
LUIS CIFUENTES SEVES

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
JESÚS CASAS DE PRADA
TOMÁS VARGAS VALERO

SANTIAGO DE CHILE
ENERO 2008



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

ELECTRO CODEPOSICIÓN DE Mo-Co

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS

GONZALO MARCELO GACITÚA RIVERA

PROFESOR GUÍA:
LUIS CIFUENTES SEVES

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
JESÚS CASAS DE PRADA
TOMÁS VARGAS VALERO

SANTIAGO DE CHILE
ENERO 2008

RESUMEN

El objetivo principal de este trabajo fue maximizar el porcentaje en peso de molibdeno en el cátodo desde una solución acuosa acidulada compuesta por trióxido de molibdeno, sulfato de cobalto y citrato. La razón de codepositar Mo-Co es que si no hubiese estado el cobalto presente en solución, el molibdeno se habría depositado sobre el cátodo como óxido, hidróxido o sal. De esta manera, el molibdeno se obtuvo como metal.

La solución acuosa estaba compuesta por: 0.36 g/L de MoO₃, 147.05 g/L de Na₃C₆H₅O₇*2H₂O y 15.5 g/L de CoSO₄. Las condiciones iniciales fueron: una velocidad de agitación de la solución de 450 rpm, un caudal de N₂ de 1.5 L/min, un volumen de solución en la celda de 200 ml y un pH de 5.3. Las variables a estudiar fueron la composición del cátodo, la temperatura y la intensidad de corriente.

Se realizaron dos ciclos de experimentos, cada uno de ocho pruebas. En el primer ciclo, las primeras cuatro pruebas utilizaron como cátodo barras de grafito, y las cuatro restantes, usaron láminas de cobre.

Los resultados del primer ciclo de experimentos arrojaron que los mayores porcentajes en peso de Mo en el depósito se obtuvieron cuando se utilizó como cátodo una lámina de cobre. Además, el consumo energético resultó ser menor habiendo utilizado cátodo de cobre, por lo que el segundo ciclo de pruebas se realizó sólo con cobre.

Los resultados del segundo ciclo mostraron que el mayor porcentaje en peso de Mo (25,1%) se alcanzó a una temperatura de 50 °C y a una intensidad de corriente de 0,1 A.

Un incremento de la temperatura genera movilidad de los iones más livianos, por lo tanto, habrá un mayor porcentaje en peso de cobalto que de molibdeno en el depósito. La masa del cobalto es de 58,93 uma; mientras que la de molibdeno es de 95,94 uma.

Un incremento de la intensidad de corriente beneficia la deposición de cobalto, ya que al tener un menor radio atómico (135 pm) que el de molibdeno (145 pm), le permite atravesar con mayor facilidad el espesor de la capa límite aledaña al electrodo de trabajo.

El experimento que arrojó el mayor porcentaje en peso de molibdeno en el depósito (M3 correspondiente al segundo ciclo), fue el que obtuvo el índice más bajo de consumo específico (6,69 kWh/kg de Mo codepositado). Asimismo, desde el punto de vista morfológico, resultó ser uno de los depósitos más homogéneos y libre de grietas.

La densidad de corriente de celda fue 111 A/m². Las reacciones principales de codeposición $\text{Mo}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}$ y $\text{Co}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$ operaron bajo control mixto.

Se concluye que con los conocimientos adquiridos en este estudio, es posible recuperar molibdeno desde soluciones aciduladas, maximizando el porcentaje en peso del metal en la aleación Mo-Co y, minimizando los costos energéticos.

A mis padres...

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de titulación no hubiese sido posible, sin la ayuda desinteresada de algunas personas que colaboraron de distintas formas a la finalización de este proceso:

Al Dr. Luis Cifuentes por la atención, ayuda y los consejos brindados en la presente memoria.

A Gloria Crisóstomo por brindarme su apoyo y las herramientas necesarias para la implementación y funcionamiento de las pruebas piloto.

A Gladys Olivares por prestar apoyo técnico en el uso del SEM y microsonda, que entregan los resultados de composición y morfología de los depósitos.

Y por su puesto a Dios por ser... TODO y estar siempre presente.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	9
1.1. Alcances.....	9
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.....	11
2.1. Objetivos Generales.....	11
2.2. Objetivos Específicos.....	11
CAPÍTULO 3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1. Procesos Hidro Metalúrgicos del Molibdeno.....	12
3.2. Generalidades.....	21
3.2.1 Conductividad Eléctrica.....	21
3.2.1.1 Conducción en Metales.....	22
3.2.1.2 Conducción en Soluciones Iónicas.....	23
3.2.2 Control Cinético.....	23
3.2.2.1 Control por Transferencia de Carga.....	25
3.2.2.2 Control por Transferencia de Masa.....	30
3.2.2.3 Control Mixto.....	33
3.2.2.4 Diagrama de Evans.....	34
3.3. Transporte de Iones en las Soluciones.....	35
3.4. Electro Cristalización.....	36
3.4.1 Nucleación.....	36
3.4.2 Crecimiento de los Cristales.....	37
3.5. Consumo Energético.....	38
3.6. Trabajo Previo en Codeposición Mo-Co.....	40
CAPÍTULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	43
4.1. Materiales y Equipos.....	43
4.2. Desarrollo Experimental.....	46
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
5.1. Resultados.....	48
5.1.1 Porcentaje en Peso de Molibdeno en los Depósitos.....	48
5.1.1.1 Efecto del Material del Cátodo.....	50
5.1.1.2 Efecto de la Temperatura.....	53
5.1.1.3 Efecto de la Intensidad de Corriente.....	53
5.1.2 Tensión de Celda.....	54
5.1.2.1 Consumo Energético.....	59
5.1.2.2 Consumo Específico.....	60
5.1.2.3 Costo Energético.....	61
5.1.3 Morfología de los Depósitos.....	62
5.1.4 Curva Potencio Dinámica.....	74
5.2. Discusión por Variable.....	75
5.2.1 Efecto de la Composición del Cátodo.....	75
5.2.2 Efecto de la Temperatura.....	76
5.2.3 Efecto de la Intensidad de Corriente.....	76
5.2.4 Control Cinético.....	76
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.....	78
CAPÍTULO 7. RECOMENDACIONES.....	80
CAPÍTULO 8. BIBLIOGRAFÍA.....	81

CAPÍTULO 9. ANEXOS 83

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Hace cinco años que el precio del molibdeno viene experimentando alzas que lo han empujado por sobre los 30 US\$/lb. Durante este período han aparecido estudios de la Comisión Chilena del Cobre que señalan que “no existe ningún antecedente de peso que indique que el precio promedio del metal va a caer a precios históricos (el cual se ha mantenido en rangos entre los US\$ 2 y US\$ 5 la libra) en los próximos años”. Por estos días, el molibdeno se encuentra a la baja, pero aún con alto precio.

La creciente demanda mundial por el metal en la industria de aceros especiales y una ajustada capacidad de tostación en el mundo occidental por razones medio ambientales, ha motivado estudiar la recuperación de molibdeno desde soluciones aciduladas compuestas por trióxido de molibdeno (MoO_3), sulfato de cobalto (CoSO_4) y citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

El molibdeno es un elemento químico de número atómico 42 que se encuentra en el grupo VI de la Tabla Periódica y se simboliza como Mo. Desde el punto de vista de sus propiedades físicas, es un metal blanco, plateado, duro y maleable. Al adicionar ferromolibdeno (FeMo) y/o trióxido de molibdeno (MoO_3) a los aceros, éstos adquieren mayor dureza, mejor ductibilidad y propiedades mecánicas a altas temperaturas, considerando que el punto de fusión del metal es de 2623 °C.

Con ello, esta aleación es utilizada en la construcción, para hacer piezas de aviones y piezas forjadas de automóviles.

En el presente trabajo se busca codepositar aleaciones de Mo-Co, ya que es imposible recuperar molibdeno metálico desde soluciones acuosas de no estar presente el cobalto (u otros metales capaces de co-deposición como el níquel y hierro) en ella, de lo contrario, el molibdeno se recuperaría como óxido, hidróxido o sal.

El objetivo es maximizar el porcentaje en peso de molibdeno en el depósito. Para ello, se estudiarán las variables composición del electrodo de trabajo (cátodo), temperatura del electrolito e intensidad de corriente aplicada.

Asimismo, se buscará comparar los resultados arrojados en este estudio, con los obtenidos previamente por los autores Gómez, Pellicer y Podlaha.

1.1. Alcances

El presente estudio está enfocado a realizar pruebas de recuperación de molibdeno mediante técnicas de electro obtención convencional tomando como variables la temperatura y la intensidad de corriente. Las condiciones iniciales de operación son las siguientes:

- concentración de la solución;

- 0,36 g/L de MoO_3
- 147,05 g/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 15,5 g/L de CoSO_4
- velocidad de agitación de la solución de 450 rpm;
- caudal de nitrógeno de 1,5 L/min;
- solución de 200 ml;
- pH de la solución de 5,3.

El rango de temperatura utilizado será entre 20 y 60 °C, mientras que el de intensidad de corriente será entre 0,1 y 1 A.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Generales

- Generar nuevo conocimiento acerca de la codeposición de aleaciones Mo-Co.
- Recuperar molibdeno desde soluciones compuestas por trióxido de molibdeno (MoO_3), sulfato de cobalto (CoSO_4) y citrato ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en un rango de condiciones.

2.2. Objetivos Específicos

- Maximizar el porcentaje en peso de molibdeno en la aleación Mo-Co.
- Analizar las variables de estudio: composición del cátodo, temperatura e intensidad de corriente.
- Definir los parámetros óptimos de operación de la celda.
- Minimizar los costos energéticos.
- Construir la celda que permita llevar a cabo tales experimentos.

CAPÍTULO 3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1. Procesos Hidro Metalúrgicos del Molibdeno

El molibdeno es un subproducto del cobre que, desde el punto de vista geológico, se encuentra en los pórfidos cupríferos como mineral sulfurado. El nombre de este mineral es la molibdenita, MoS_2 .

La Figura 1 muestra al subproducto del cobre.

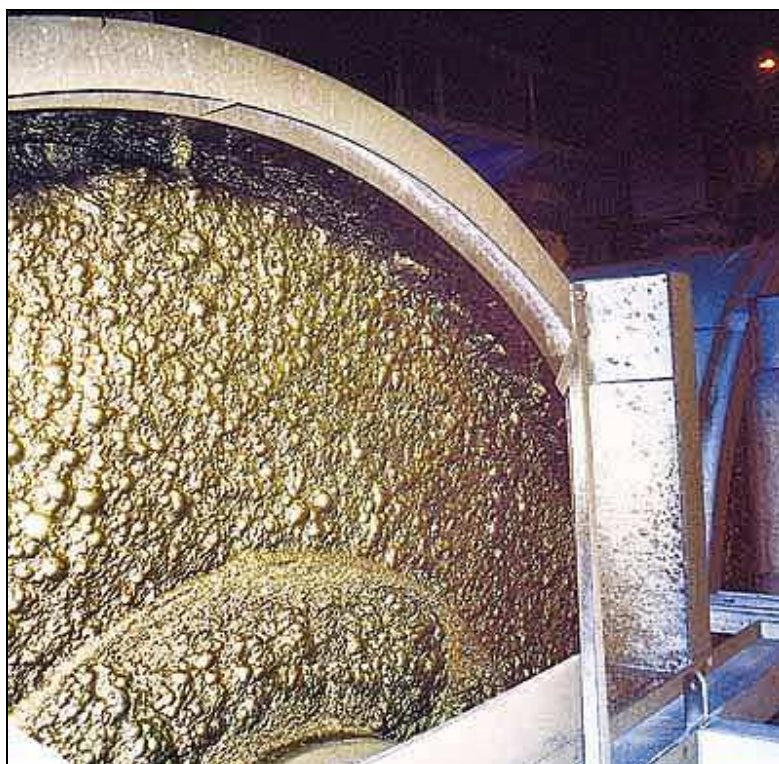


Figura 1. Molibdeno metálico adherido al cátodo

El molibdeno es obtenido de minas primarias que producen cerca del 38% de la producción mundial del metal, y como subproducto del cobre, el 62% restante. La Tabla 1 muestra las principales minas productoras de molibdeno, distinguiendo aquellas que lo extraen como producto principal y aquellas que lo producen como subproducto. La unidad de medida (t Mof) que aparece en la tabla es referente a una tonelada métrica.

Minas Primarias de Molibdeno			
Mina	Ubicación	Producción (t Mof)	Dueño
Henderson	Colorado, E.E.U.U.	16.874	Phelps Dodge
Thompson Creek	Idaho, E.E.U.U.	7.666	Blue Pearl
Questa	New Mexico, E.E.U.U.	1.814	Molycorp
Endako	British Columbia, Canadá	5.488	Blue Pearl
Jinduicheng Hua County	China	10.886	JDC
Lengshui/Majuan	China	4.990	Luoyang Lunchuan Mo.
Otras minas chinas	China	20.772	Varios Dueños
Otras minas primarias		1.420	
Total		69.910	
Molibdeno como Subproducto			
Mina	Ubicación	Producción (t Mof)	Dueño
Codelco Norte	Chile	18.312	Codelco
El Teniente	Chile	4.314	Codelco
Andina	Chile	3.527	Codelco
Salvador	Chile	1.170	Codelco
Los Pelambres	Chile	9.707	Antofagasta
Sur Andes	Chile	2.477	Angloamerican
Sierrita	Arizona, E.E.U.U.	9.000	Phelps Dodge
Bagdad	Arizona, E.E.U.U.	5.423	Phelps Dodge
Bingham Canyon	Utah, E.E.U.U.	16.800	KUC-Rio Tinto
Highland Valley	British Columbia, Canadá	4.234	Teck-Cominco
Cuajone	Perú	3.515	Southern Peru Copper
Toquepala	Perú	6.041	Southern Peru Copper
Antamina	Perú	8.121	BHP Billiton-TC-XStrata
La Caridad	México	2.000	Grupo México
Erdenet	Mongolia	1.333	JV Rusia/Mongolia
Otras		19.447	
Total		115.421	
Producción Mundial de Mina		185.331	
Fuente: COCHILCO a partir de información de empresas mineras, diciembre de 2006.			

Tabla 1. Principales minas productoras de molibdeno (2006)

La Figura 2 muestra una mina de cobre que produce como subproducto molibdeno.



Figura 2. Explotación a rajo abierto en Chuquicamata

La Figura 3 muestra una planta de procesamiento de molibdeno en Chile.



Figura 3. MolyMet, planta de molibdeno en Chile

Cabe señalar que más del 90% de las reservas mundiales y la producción de molibdeno de mina se concentra en Estados Unidos, Chile, China y Perú.

De acuerdo a USGS (United States Geological Service) las reservas de molibdeno en el mundo ascienden a 8,6 millones de toneladas métricas. De este total, China cuenta con 3,3 millones de toneladas (38%), Estados Unidos con 2,7 (31%) y Chile con 1,1 (13%). Gráfico 1.

En términos de reserva base (abarca los conceptos de reserva más aquellos recursos identificados de menor calidad geológica, que podrían ser extraídos en el futuro dependiendo de factores ingenieriles, económicos y medioambientales), éstas ascienden a 19 millones de toneladas métricas de molibdeno de las cuales China cuenta con 8,3 millones (44%), Estados Unidos con 5,4 (28%) y Chile con 2,5 (13%). Gráfico 2.

Cabe señalar que estas cifras consideran la evaluación de recursos de molibdeno con precios de largo plazo.

Se estima que los elevados precios actuales pueden generar incentivos para que las compañías de exploración mejoren la información disponible respecto a recursos actuales. De hecho, los últimos descubrimientos de yacimientos de cobre han permitido encontrar recursos de molibdeno en distintos países del mundo.

Los gráficos que se presentan a continuación fueron obtenidos desde COCHILCO en base a cifras del United States Geological Service, enero de 2006.

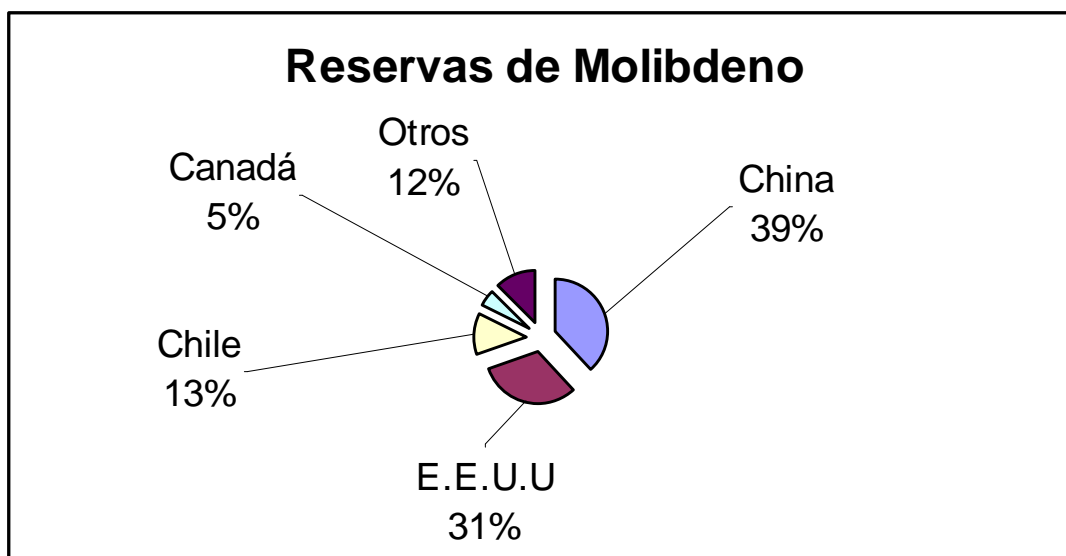


Gráfico 1

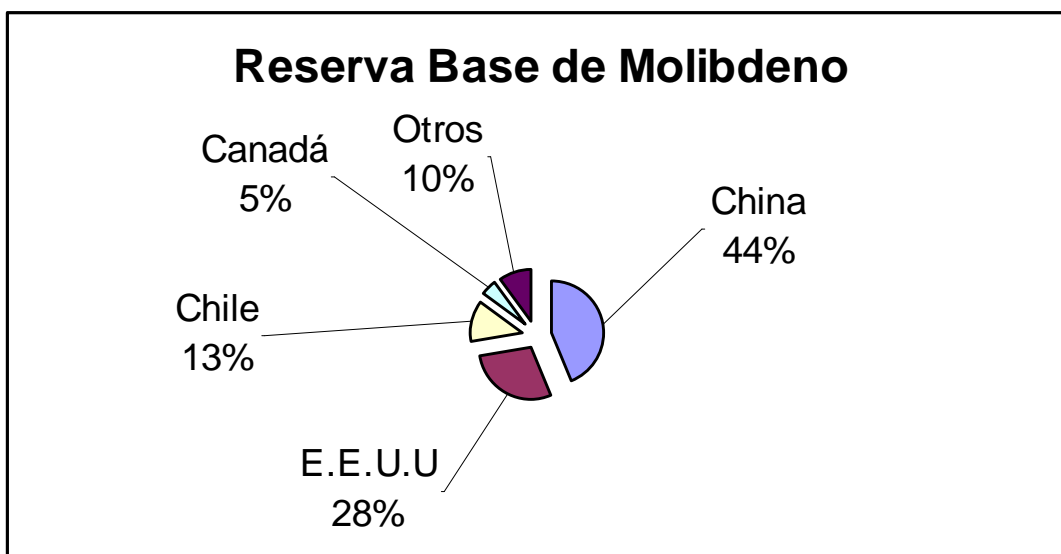


Gráfico 2

Según la Comisión Chilena del Cobre (Cochilco), los últimos años han sido para la industria minera nacional notables en términos de rentabilidad para las compañías, dado el alto valor comercial que ha experimentado este subproducto del cobre. Asimismo, señalan que, no hay argumento que indique que el precio del molibdeno va a caer a precios históricos de 2 US\$/lb.

En lo esencial, las razones que explicarían la tendencia creciente de los precios de productos de molibdeno en los últimos años son: merma en la capacidad productiva de las minas primarias de molibdeno de China, una dinámica industria siderúrgica liderada por el rápido crecimiento de los aceros especiales en Asia, y una limitada capacidad de tostación en el mundo occidental por razones medio ambientales.

Se estima que el consumo mundial de acero en el año 2006 se concentró, precisamente en la industria de los aceros especiales, que representó un 69% de la demanda total. Esta demanda se subdivide principalmente en aceros inoxidables (25%), aceros de baja aleación y alta resistencia (35%) y aceros para herramientas (9%). Se destacan además el uso de molibdeno metálico en la fabricación de superaleaciones y el uso de compuestos químicos de molibdeno en la industria de los catalizadores. El Gráfico 3 muestra el consumo de molibdeno por uso final, y se obtuvo desde el International Molybdenum Association, diciembre de 2006.

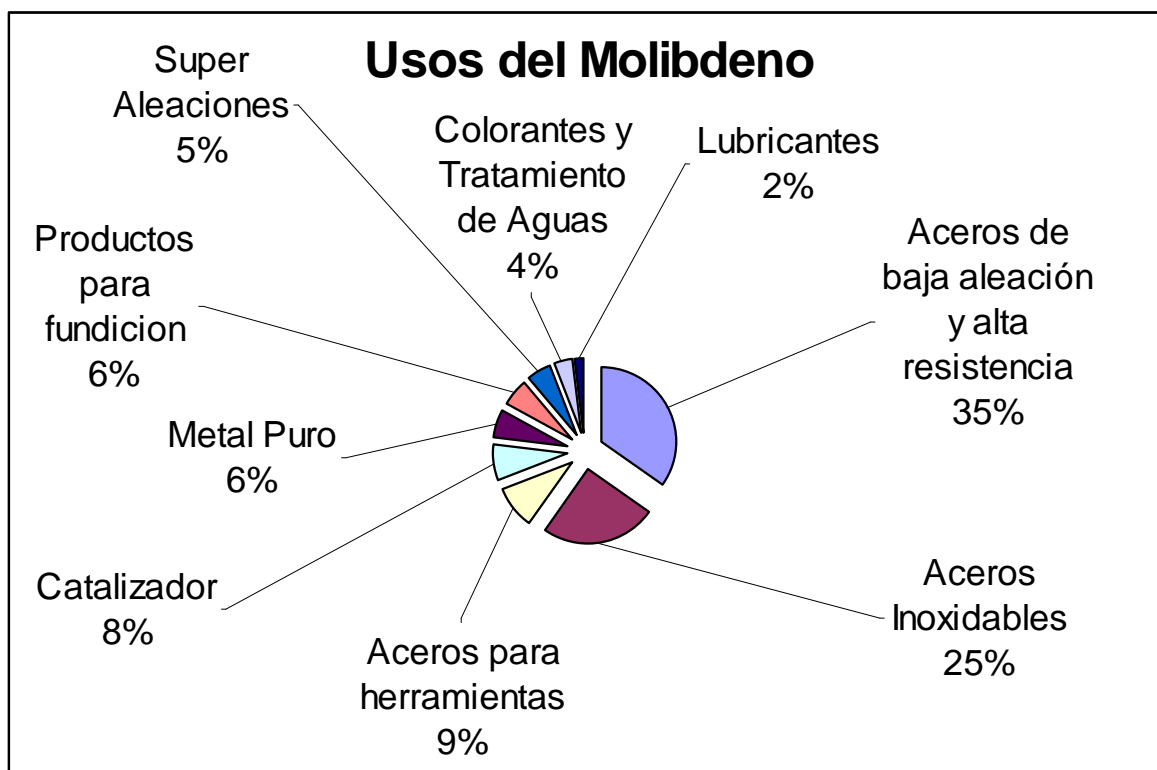


Gráfico 3. Consumo de molibdeno por uso final (2006)

La mayoría del molibdeno metálico producido hoy en día es por la completa tostación del concentrado de MoS_2 a óxido, mediante reacciones químicas a temperaturas entre 500 y 650 °C. El concentrado de molibdenita se obtiene mediante técnicas de flotación selectiva, durante el proceso de recuperación del cobre metálico.

Las etapas descritas anteriormente se muestran esquemática y químicamente a continuación:

a) Flotación selectiva de molibdeno



Figura 4. Primer plano de la celda de flotación (burbujas cargadas de molibdenita)



Figura 5. Producción de concentrado de molibdeno



Figura 6. Visión general de bancos de celdas de flotación

b) Tostación de concentrado de molibdeno



Figura 7. Horno de Molymet

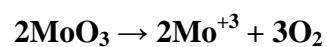
De la figura 7 se observa la forma cónica de los pisos, un quemador, y las rastras que van moviendo el concentrado/óxido.

Las reacciones químicas que suceden durante el proceso de tostación son las siguientes:

- a) $2\text{MoS}_2 + 7\text{O}_2 \rightarrow 2\text{MoO}_3 + 4\text{SO}_2$
- b) $\text{MoS}_2 + 6\text{MoO}_3 \rightarrow 7\text{MoO}_2 + 2\text{SO}_2$
- c) $2\text{MoO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MoO}_3$
- d) $2\text{MoO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Mo} + 4\text{O}_2$

El proceso hidro metalúrgico del molibdeno se muestra a través de las siguientes reacciones químicas:

- a) Descomposición del trióxido de molibdeno:



b) Descomposición del sulfato de cobalto:



c) Descomposición del citrato:



d) Descomposición del agua:

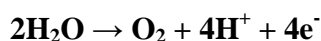


e) Descomposición del ácido sulfúrico:

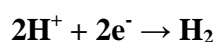
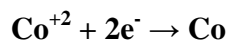


Las principales reacciones electroquímicas que ocurren en el ánodo y cátodo son:

Ánodo:



Cátodo:



La Figura 8 muestra el efecto de la naturaleza de la superficie anódica sobre el sobrepotencial η de la reacción $\text{H}_2\text{O} / \text{O}_2$ [Cifuentes, 1993].

Los materiales anódicos que pueden utilizarse para la electro obtención de metales son el óxido de plomo (PbO_2), óxido de rutenio (RuO_2), óxido de iridio (IrO_2) y platino (Pt). El orden presentado es ascendente en cuanto a valor comercial, no obstante, dicho orden refleja un mayor ahorro energético al momento del balance, debido al menor sobrepotencial de la reacción parcial de oxidación del agua.

En este proyecto se decidió trabajar con ánodo de platino por ser de uso práctico y conveniente en pequeñas cantidades.

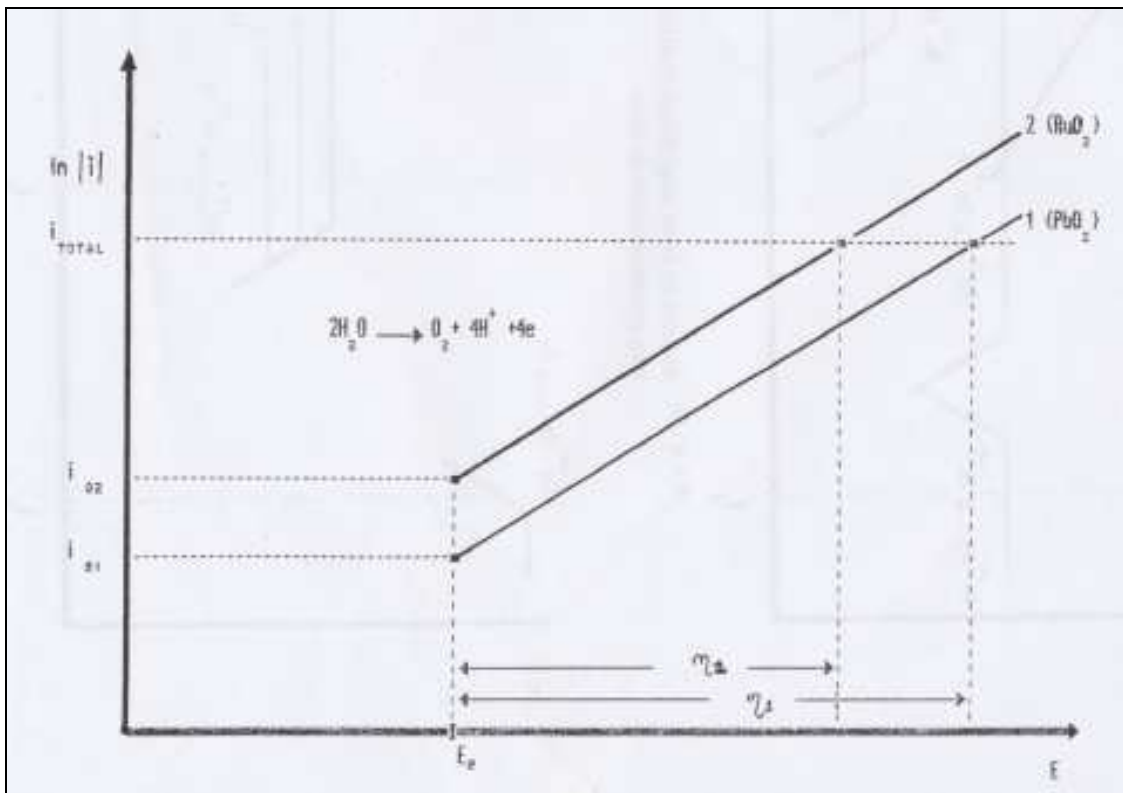


Figura 8. Oxidación del agua bajo distintas superficies anódicas

De la figura anterior se interpreta el concepto de electrocatálisis, que corresponde a la aceleración de una reacción electroquímica debida a la composición y condición del ánodo. Se observa que el sobrepotencial de la reacción de oxidación del agua es menor cuando se utilizó como material anódico óxido de rutenio (η_2), que cuando se usó óxido de plomo (η_1).

3.2. Generalidades

3.2.1 Conductividad Eléctrica

La cantidad de carga eléctrica que pasa por un conductor por unidad de tiempo es la corriente. La corriente que pasa a través de un área unitaria perpendicular a la dirección de esta corriente es la densidad de corriente j . Según la Ley General de Transporte, la densidad de corriente en la dirección x es proporcional al gradiente del potencial [Castellan, 1987].

$$j \approx -k \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (1)$$

donde,

j = densidad de corriente, A/m²
 k = conductividad de la sustancia
 ϕ = potencial eléctrico, V

x = longitud que recorre la corriente, m

Cualquier material que ofrezca poca resistencia al flujo de electricidad se denomina conductor eléctrico. Las disoluciones de la mayoría de los ácidos inorgánicos, bases y sales son buenos conductores de la electricidad y todo material que impida el paso de la corriente eléctrica es denominado mal conductor o aislador eléctrico (disoluciones de azúcar, alcohol, glicerina y muchas otras sustancias orgánicas).

La diferencia entre un conductor y un aislante es de grado más que de tipo, ya que todas las sustancias conducen electricidad en mayor o en menor medida. Un buen conductor de electricidad, como la plata o el cobre, puede tener una conductividad mil millones de veces superior a la de un buen aislante, como el vidrio o la mica. En los conductores sólidos la corriente eléctrica es transportada por el movimiento de los electrones y en disoluciones y gases, lo hace por los iones.

Los conductores se clasifican en:

- a) Conductores de 1° clase: son aquellos que dejan fluir la electricidad sin sufrir alteración, como los metales.
- b) Conductores de 2° clase o electrólitos: son aquellos que se ionizan y entonces conducen la corriente eléctrica, como las soluciones acuosas de ácidos, bases y sales, así también las sales fundidas. Los electrólitos a su vez se clasifican en:
 - i) Fuertes: Los electrólitos que proporcionan disoluciones altamente conductoras se llaman **electrólitos fuertes** (como el ácido nítrico o el cloruro de sodio).
 - ii) Débiles: Los que se producen disoluciones de baja conductividad reciben el nombre de **electrólitos débiles** como el cloruro mercurioso (HgCl_2) o el ácido etanoico más conocido como ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$).

De esta manera, el cobre al ser considerado como un muy buen conductor de la electricidad, pertenecería a los conductores de 1° clase. Mientras tanto, el grafito, en la dirección perpendicular a las capas presenta una conductividad de la electricidad baja y que aumenta con la temperatura, comportándose pues como un semiconductor. A lo largo de las capas la conductividad es mayor y disminuye al aumentar la temperatura, comportándose como un conductor semimetálico.

3.2.1.1 Conducción en Metales

La corriente en los metales es transportada completamente por los electrones, cada uno de los cuales porta una carga negativa e [Castellan, 1987].

3.2.1.2 Conducción en Soluciones Iónicas

El paso de la corriente eléctrica por una solución iónica es un fenómeno más complejo que el paso de una corriente por un metal. En el metal, los ingravidos electrones transportan toda la corriente. En la solución iónica, la corriente es transportada por el movimiento de iones positivos y negativos cuya masa no es despreciable. En consecuencia, el paso de la corriente va acompañado de transporte de materia. Los iones no transportan igual cantidad de corriente, de manera que se produce un gradiente de concentración en la solución. Además, la transferencia de la carga eléctrica a través de la interfaz solución-electrodo va acompañada de una reacción química (electrólisis) en cada electrodo. Para evitar confusiones, se separará el fenómeno que se produce en la solución del que tiene lugar en los electrodos [Castellan, 1987].

3.2.2 Control Cinético

La electro codeposición de los metales está gobernada por los principios de la **cinética electroquímica**.

El estudio de electro obtención de molibdeno está fuertemente basado en la cinética electroquímica. Este sub capítulo presenta los conceptos y ecuaciones fundamentales aplicados a las técnicas convencionales de electro obtención.

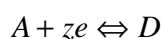
La **termodinámica electroquímica** estudia sistemas electroquímicos **en equilibrio**, es decir, aquellos donde no hay cambio neto, en el tiempo, de las concentraciones de reactantes y productos. Durante la operación de una celda de electro obtención **tal condición no existe**.

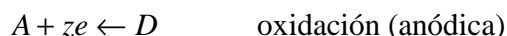
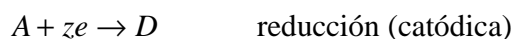
A objeto de depositar molibdeno en el cátodo, es necesario que tanto la reacción catódica (reducción) como la anódica (oxidación) se hallen claramente fuera del equilibrio, es decir, el potencial de la reacción catódica debe ser más negativo y el de la anódica más positivo que sus respectivos valores de equilibrio. Las diferencias entre los potenciales de operación y los de equilibrio son conocidas como **sobrepotenciales**, cuya presencia denota un grado de irreversibilidad en la reacción respectiva. El sobrepotencial depende del mecanismo de reacción. Tales mecanismos y las velocidades de reacción asociadas con ellos constituyen el campo de la cinética electroquímica, por esta razón, el tratamiento presentado aquí se fundamenta en ella [Cifuentes, 1993].

La velocidad de una reacción electroquímica puede estar controlada por **transferencia de carga (activación)** o por **transferencia de masa (difusión)**. En el primer caso, el paso más lento (paso determinante de la velocidad) es la transferencia de una partícula cargada a través de la doble capa de cargas opuestas que se establece sobre todo electrodo. En el segundo caso, el paso más lento es el acercamiento del reactante a la superficie del electrodo [Cifuentes, 1993].

En términos generales, la reacción electroquímica típica que ocurre durante un proceso de electro-obtención convencional, como es nuestro caso, se presenta a continuación:

Reacción electroquímica típica:





La Ecuación de Faraday (2), muestra la relación entre masa y corriente.

$$\frac{m}{eq} \equiv \frac{I * t}{F} \quad (2)$$

donde,

m = masa que reacciona electroquímicamente, kg

eq = equivalente kg

I = intensidad de corriente, A

t = tiempo, s

F = constante de Faraday, 96500 C/eq

De la Ecuación de Faraday (2), al multiplicar ambos miembros por eq/At, se obtiene la velocidad de una reacción electroquímica:

$$v = \frac{m}{At} = \frac{eq}{F} * \frac{I}{A} = cte * i \quad (3)$$

donde,

i = densidad de corriente, A/m²

A = constante, kg²*m²/C

La velocidad de una reacción electroquímica (v) es igual a una constante por la densidad de corriente (i) que se mide en A/m², luego, de aquí en adelante, la velocidad de reacción la expresaremos como i.

Para que ocurra una reacción electroquímica deben suceder dos fenómenos:

- i) Transferencia de masa: el ión debe moverse hacia la superficie.
- ii) Transferencia de carga: contacto entre ión y electrodo.

Lo anterior se visualiza esquemáticamente en la Figura 9.

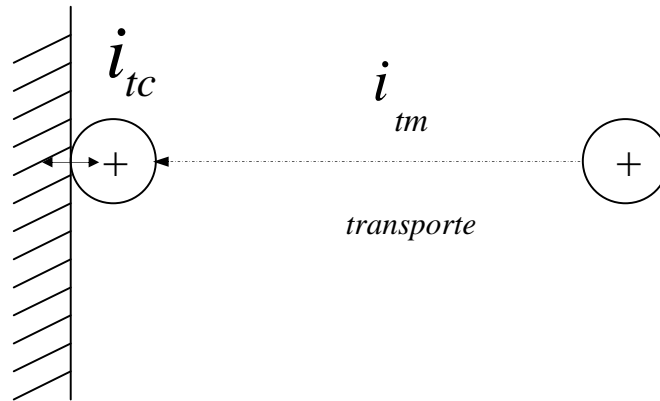


Figura 9

donde,

i_{tc} = densidad de corriente bajo control por transferencia de carga

i_{tm} = densidad de corriente bajo control por transferencia de masa

¿Qué controla la velocidad de reacción? El paso más lento.

Hay 3 casos:

- a) $i_{tm} \gg i_{tc}$ control por transferencia de carga.
- b) $i_{tm} \ll i_{tc}$ control por transferencia de masa.
- c) $i_{tm} \approx i_{tc}$ control mixto.

3.2.2.1 Control por Transferencia de Carga

La velocidad de una reacción electroquímica está controlada por transferencia de carga (activación) cuando el paso más lento es la transferencia de una partícula cargada a través de la doble capa de cargas opuestas que se establece sobre todo electrodo.

La Ecuación de Tafel (4) corresponde al sobrepotencial generado, debido a que se trabaja en sistemas electroquímicos fuera del equilibrio. Lo anterior corresponde a la diferencia entre los potenciales de operación y los de equilibrio.

$$\eta = E_{(i \neq 0)} - E_{e(i=0)} \quad (4)$$

siendo su ecuación:

$$\eta = a + b \cdot \log i \quad (5)$$

donde,

E = potencial de electrodo, V

E_e = potencial de equilibrio, V

η = sobrepotencial, V

a, b = constantes de Tafel, V

i = densidad de corriente, A/m²

El potencial de electrodo se obtiene de la Ecuación de Nerst (6).

$$E_e = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (6)$$

donde,

E_e = potencial de equilibrio, V

E^0 = potencial estándar de equilibrio, V

a_{ox} = actividad de la especie oxidada

a_{red} = actividad de la especie reducida

La Figura 10 muestra esquemáticamente cómo sucede la reacción electroquímica en el electrodo de trabajo (cátodo), teniendo en solución Cu^{+2} . Se muestra que la densidad de corriente neta es igual a la diferencia entre la densidad de corriente anódica y el módulo de la densidad de corriente catódica. Asimismo, que la reacción electroquímica principal es la reducción del ión Cu^{+2} a cobre metálico.

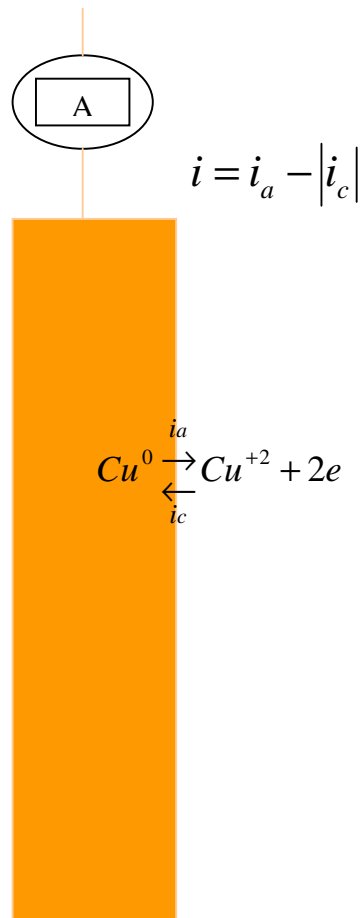


Figura 10. Cátodo donde se deposita cobre

Los 3 casos de reacciones electroquímicas que pueden suceder sobre un electrodo son los siguientes:

- $i_a > |i_c|$ $i > 0$ anódica
- $i_a < |i_c|$ $i < 0$ catódica
- $i_a = |i_c|$ $i = 0$ equilibrio

Donde para el caso particular del equilibrio, sucede que: $i_a = |i_c| = i_0$. La densidad de corriente de intercambio se simboliza como i_0 .

Para el control por transferencia de carga, la ecuación fundamental es la de Butler-Volmer (7):

$$i = i_o \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta\right) \right] \quad (7)$$

donde,

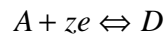
- i = densidad de corriente, A/m^2
- i_o = densidad de corriente de intercambio, A/m^2
- α_a, α_c = coeficientes de transferencia de carga anódico y catódico
- η = sobrepotencial, V
- R = constante de los gases, 8.314 J/mol K
- T = temperatura, K

En esta ecuación, el primer término entre paréntesis representa la reacción de oxidación (anódica), y el segundo término representa la reducción (catódica).

Recordando que:

$$\eta = E - E_e$$

en el equilibrio se tiene $\eta = 0$, luego se obtiene la densidad de corriente de intercambio para las reacciones anódicas y catódicas que se presentan a continuación:



donde, A es el aceptor y D es el donador.

De esta manera, se presenta la densidad de corriente de intercambio i_o en función de parámetros catódicos, anódicos y en función de ambas.

a) En función de parámetros catódicos

$$i_o = zFk_c c_A \exp\left(-\frac{\alpha_c FE_e}{RT}\right)$$

donde,

- k_c = Constante de velocidad catódica, s^{-1}
- c_A = Concentración superficial de A (aceptor), mol/m^2

b) En función de parámetros anódicos

$$i_o = zFk_a c_D \exp\left(\frac{\alpha_a FE_e}{RT}\right)$$

donde,

k_a = Constante de velocidad anódica, s^{-1}

c_D = Concentración superficial de D (donor), mol/m^2

c) En función de parámetros anódicos y catódicos

$$i_o = zF(k_c c_A)^{\frac{\alpha_a}{\alpha_a + \alpha_c}} (k_a c_D)^{\frac{\alpha_c}{\alpha_a + \alpha_c}}$$

donde,

k_a, k_c = Constantes de velocidad anódica y catódica, s^{-1}

c_A, c_D = Concentraciones superficiales de A y D, mol/m^2

Los coeficientes de transferencia de carga dependen del mecanismo de la reacción de acuerdo a, si se trata de coeficiente de transferencia de carga anódico o catódico. En efecto,

a) coeficiente de transferencia de carga anódico

$$\alpha_a = \frac{z - s}{\nu} - r\beta$$

b) coeficiente de transferencia de carga catódico

$$\alpha_c = \frac{s}{\nu} + r\beta$$

luego, sumando ambas expresiones se obtiene:

$$\alpha_a + \alpha_c = \frac{z}{\nu}$$

donde,

z = número total de electrones en la reacción global

s = número de electrones transferidos antes del paso limitante de la velocidad de reacción, rds (rate determining step)

ν = número de veces que debe ocurrir el paso limitante para que la reacción global ocurra una vez

r = Factor de mecanismo; $r = 1$ para una reacción electroquímica; $r = 0$ para una reacción química

β = Factor de simetría = 0.5

3.2.2.2 Control por Transferencia de Masa

La velocidad de una reacción electroquímica está controlada por transferencia de masa (difusión) cuando el paso más lento es el acercamiento del reactante a la superficie del electrodo.

Para el control por transferencia de masa, la ecuación fundamental es la de Fick (8):

$$i = zFD \frac{(C_b - C_s)}{\delta} \quad (8)$$

donde,

- i = densidad de corriente, A/m²
- z = n° de carga
- F = constante de Faraday, 9.65 10⁷ C/keq
- D = coeficiente de difusión, m²/s
- C_b = concentración del reactante en el seno de la solución, kmol/m³
- C_s = concentración del reactante en el sitio de reacción, kmol/m³
- δ = espesor de la capa de difusión (m) = 0.1 mm (acuosa, 25°C)

Esto se ilustra de mejor manera en la Figura 11.

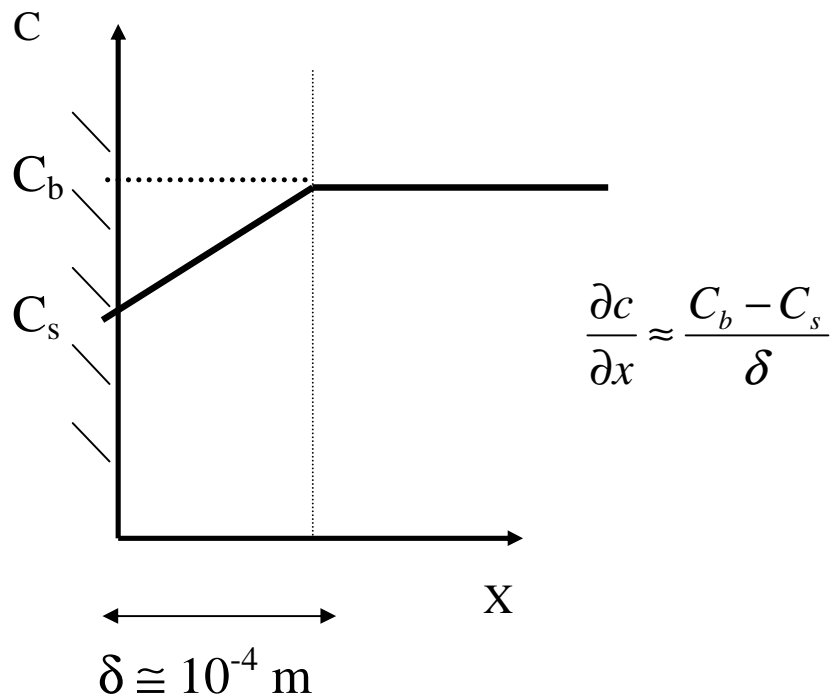


Figura 11

donde,

C_b = Concentración en el seno

C_s = Concentración en la superficie

La densidad de corriente límite descrita por la ley de Fick, presenta una particularidad: cuando $C_s = 0 \Rightarrow$ densidad de corriente alcanza un valor máximo (9)

$$i_L = zFD \frac{C_b}{\delta} \quad (9)$$

donde,

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (10)$$

luego,

$$i_L = zFkc_b \quad (11)$$

i_L = densidad de corriente límite, A/m^2

La corriente límite varía en relación inversa al espesor de la capa de difusión y éste depende del régimen de flujo de acuerdo a la expresión

$$\delta = K * V_\infty^{-a} \left(\frac{\gamma}{\rho}\right)^b D^{1/3} \quad (12)$$

donde,

K = constante geométrica

V_∞ = velocidad lineal del electrolito a una distancia grande comparada con el espesor de la capa de difusión (ej. 10 veces este valor), $m s^{-1}$

γ = viscosidad del electrolito, $kg m^{-1} s^{-1}$

ρ = densidad del electrolito, $kg m^{-3}$

a = 0.5 (flujo laminar) y 0.9 (turbulento)

b = 0.16 (laminar) y 0.57 (turbulento)

A mayor velocidad de flujo del electrolito, menor es el espesor de la capa de difusión y mayor es la corriente límite.

A excepción de reacciones donde la transferencia de carga es extremadamente lenta, a sobrepotenciales suficientemente altos, una reacción controlada por activación pasa a ser controlada por difusión. Existe, por lo tanto, un valor de potencial por sobre el cual la velocidad de acercamiento del reactante al sitio de reacción va a ser menor que la velocidad de transferencia de carga. El problema de determinar si una reacción específica está controlada por activación o difusión en determinadas condiciones de operación, debe resolverse experimentalmente mediante una curva de barrido potencio dinámico.

De manera similar a lo anterior, se presenta una cuantificación de la dependencia de i_l en función de las propiedades del fluido.

En general:

$$Sh = const Re^a Sc^b \quad (13)$$

o bien,

$$Sh = 0.023 Re^a Sc^{1/3} \text{ (relación de Colburn-Chilton para reactor tubular)}$$

donde,

- a = 0.8 (régimen turbulento) y 0.5 (régimen laminar)
- Sh = n° de Sherwood
- Re = n° de Reynolds
- Sc = n° de Schmidt

Sherwood	Reynolds	Schmidt	
$\left[\frac{k \cdot d}{D} \right]$	$\left[\frac{d \cdot u \cdot \rho}{\mu} \right]^a$	$\left[\frac{\mu}{\rho \cdot D} \right]^{1/3}$	(14)

- k = coeficiente de transferencia de masa, m/s
- d = longitud característica (4 * área / perímetro mojado), m
- u = velocidad lineal del fluido, m/s
- ρ = densidad, kg / m³
- μ = viscosidad, kg / m·s

El régimen de flujo (turbulento o laminar) está caracterizado por el valor del número de Reynolds del electrólito y éste depende de la velocidad de circulación de la solución, de sus propiedades físicas y de la geometría de la celda. Esta última es compleja y sugiere la existencia de considerables diferencias en el régimen de flujo local entre distintos puntos de la celda. Si la velocidad de transferencia de masa no es homogénea, la deposición será heterogénea, afectando la calidad física de los cátodos, así como posibilitando el atrapamiento de electrólito e impurezas, con lo que la calidad química del producto puede también sufrir [Cifuentes, 1993].

3.2.2.3 Control Mixto

Si la velocidad de transferencia de carga tiene un valor similar a la velocidad de transferencia de masa, se dice que la reacción está bajo control mixto. En este caso, la densidad de corriente de intercambio depende de las concentraciones en el seno de la solución de acuerdo a:

$$i_0^b \approx i_0^s \left(\frac{C_A^b}{C_A^s} \right)^{\frac{\alpha_a}{\alpha_a \oplus \alpha_c}} \left(\frac{C_D^b}{C_D^s} \right)^{\frac{\alpha_c}{\alpha_a \oplus \alpha_c}} \quad (15)$$

α = Coeficientes de transferencia de carga
 C^b = Concentración en el seno de la solución
 C^s = Concentración superficial

La velocidad de reacción bajo control mixto (CM) está dada por:

$$\frac{1}{i_{CM}} = \frac{1}{i_{CTM}} + \frac{1}{i_{CTC}} \quad (16)$$

Reemplazando la ley de Fick para CTM y una aproximación a la ec. de Butler-Volmer para CTC se deducen ecuaciones específicas para control mixto. Resumiendo, la Figura 12 muestra el rango de operación bajo control mixto.

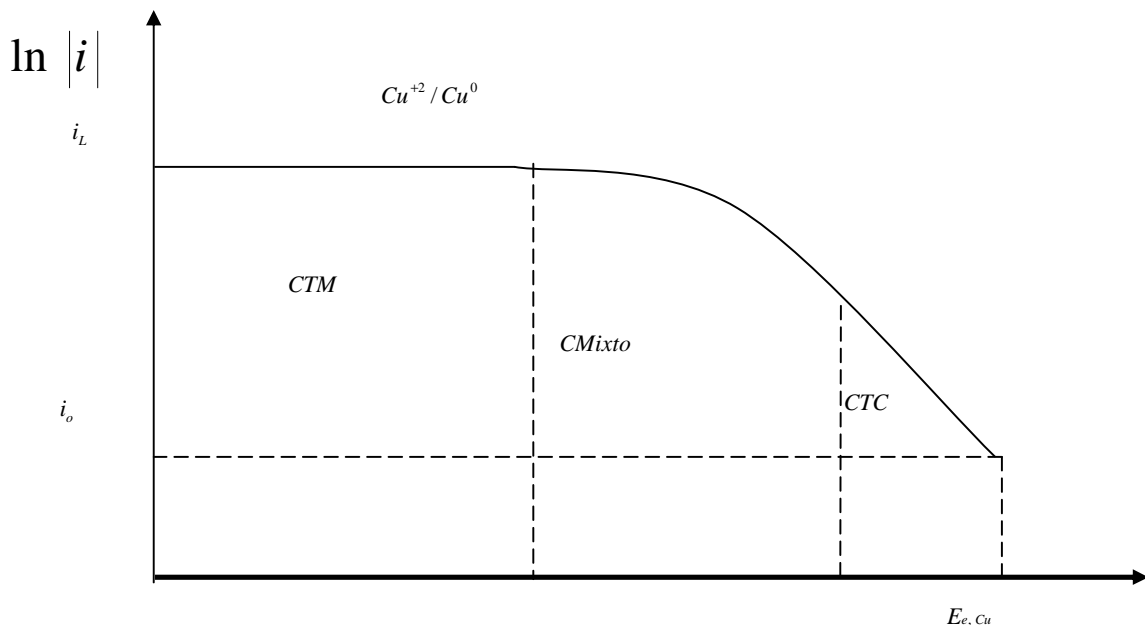


Figura 12. Se muestra el diagrama de Evans para la electro obtención del cobre

El control mixto representa una transición entre CTC y CTM.

3.2.2.4 Diagrama de Evans

Al graficar la intensidad de corriente (o densidad de corriente) versus el potencial de electrodo para una reacción electroquímica controlada por transferencia de carga, se obtiene una curva del tipo ilustrado en la Figura 13, donde, por convención, la corriente catódica toma valores negativos y la corriente anódica, valores positivos. El punto donde la curva corta la abscisa representa el potencial de equilibrio de la reacción (E_e). En equilibrio, la corriente neta es cero. A valores mayores de potencial, es decir, a sobrepotenciales positivos, la corriente neta es positiva (anódica). A valores menores de potencial, es decir, a sobrepotenciales negativos, la corriente es negativa (catódica). La Figura 13 muestra la curva corriente – potencial (potencio dinámica), ejemplificando la electro- obtención del cobre.

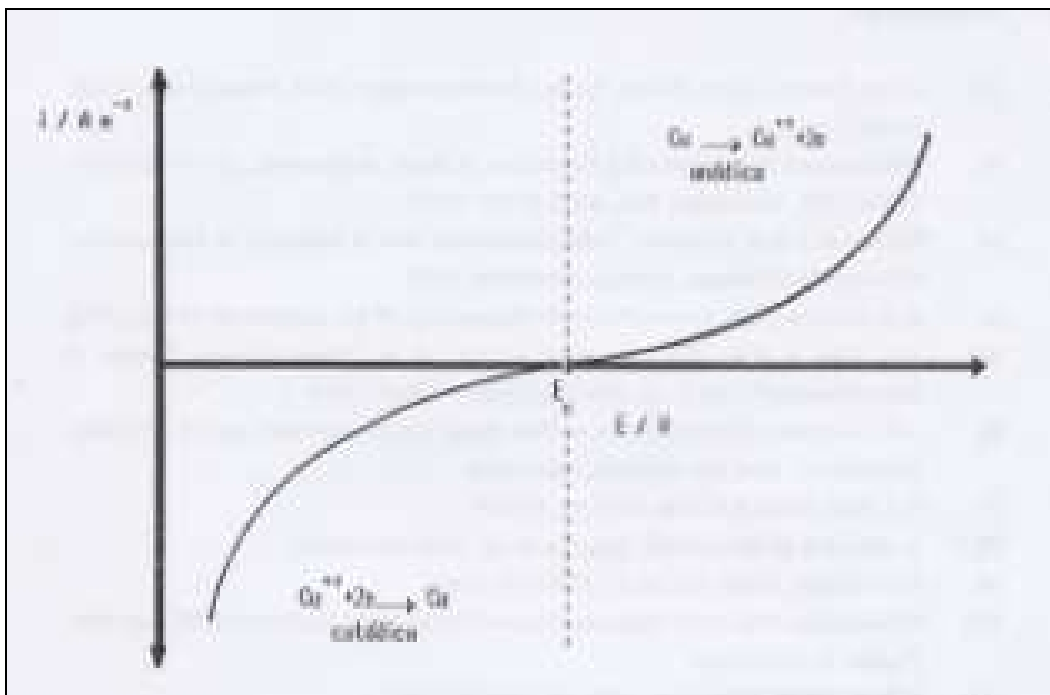


Figura 13. Curva corriente – potencial para $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^-$

Si en lugar de graficar el valor relativo (positivo o negativo) de la densidad de corriente se grafica el logaritmo de su valor absoluto, se obtiene el gráfico de la Figura 14, donde las rectas anódica y catódica han sido extrapoladas hasta cortarse. El punto de corte representa, en la abscisa, el potencial de equilibrio y en la ordenada, la densidad de corriente de intercambio (i_0). Este tipo de gráfico se conoce como **diagrama de Evans** y toma su nombre de U.R.Evans, quien lo aplicó en estudios de corrosión. Estos diagramas resultan útiles en la discusión de cualquier fenómeno basado en la cinética electroquímica. La Figura 14 muestra un diagrama de Evans para $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^-$.

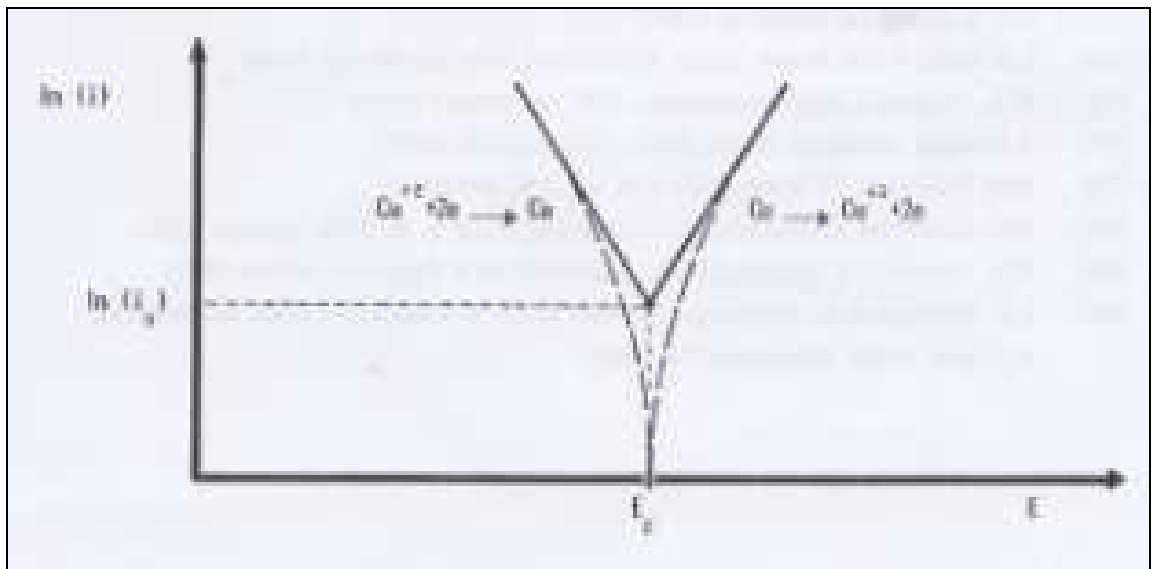


Figura 14. Diagrama de Evans para $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^-$

3.3. Transporte de Iones en las Soluciones

Los movimientos y arrastres de los iones son de vital importancia para que un sistema electroquímico pueda funcionar con continuidad, ya que si no hay desplazamiento de iones en una determinada dirección, las interfases entre los electrodos y el electrolito quedarían agotadas en los iones necesarios para alimentar las reacciones de transferencia de carga que se producen en tales interfases.

Un flujo de iones puede producirse de tres formas:

- **Migración:** Se produce cuando existen diferencias de potencial entre distintos puntos de un electrolito, por lo que el campo eléctrico resultante es causa de un flujo de cargas en el sentido del campo.
- **Difusión:** Fenómeno que se produce si en las distintas regiones de un electrolito hay diferencia de concentración de iones, por lo que el gradiente de concentración resultante producirá un flujo de iones.
- **Convección:** Producido cuando existen diferencias de densidad o de temperatura entre distintos puntos del electrolito, donde el líquido empieza a desplazarse como conjunto, o bien unas partes del mismo con respecto a otras [Bockris, 1978].

En el presente trabajo se considerarán estos tres fenómenos de transporte, ya que una de las variables a estudiar es la temperatura, que afecta los tres procesos.

3.4. Electro Cristalización

La electro cristalización de un metal involucra la siguiente serie de etapas: a) difusión de iones desde la solución a la superficie del electrodo; b) transferencia de electrones; c) pérdida parcial o completa de las moléculas de solvatación, resultando en la formación de ad átomos; d) difusión superficial de los ad átomos; e) aglomeración de ad átomos para formar un núcleo crítico sobre una superficie perfectamente plana o sobre un sustrato extraño; f) incorporación de ad átomos en sitios de la red cristalina; g) desarrollo de las características cristalográficas y morfológicas del depósito. Estas etapas se ilustran en el esquema de la Figura 15.

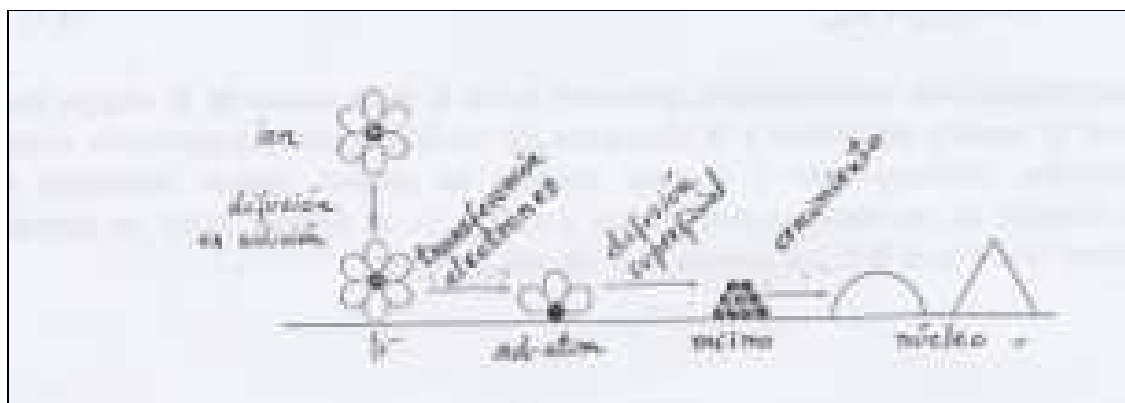


Figura 15. Algunas de las etapas involucradas en la electro cristalización de un metal sobre un sustrato (carbón por ejemplo)

En la electro cristalización de un metal sobre un sustrato diferente al depositado existen dos momentos diferentes. Al comenzar el proceso la deposición del metal ocurre directamente sobre el material extraño, involucrando la formación de núcleos de la nueva fase, su posterior crecimiento y coalescencia. Cuando el sustrato inicial está recubierto por una capa inicial del metal depositado, la deposición continúa como el engrosamiento de esta capa inicial a un depósito macroscópico. En términos de carga eléctrica o tiempo de deposición, el proceso está constituido principalmente por la segunda etapa. No obstante, la etapa de nucleación es muy importante ya que influye en la morfología de las capas iniciales, que a su vez determinan en buena medida la estructura y propiedades del depósito [Vargas, 1995].

3.4.1 Nucleación

La electro deposición de un metal sobre un sustrato comienza con la formación y crecimiento de núcleos de ad átomos del metal depositado. La energía libre de un núcleo consta de un término global, proporcional a su masa, y un término superficial, proporcional a su superficie:

$$G = G_{\text{global}} + G_{\text{sup}}$$

El fenómeno de nucleación de los depósitos es proporcional a la intensidad de corriente aplicada e inversamente proporcional a la estructura de crecimiento de los cristales. Por lo que una mayor nucleación de los cristales implica un menor crecimiento de éstos [Vargas, 1995].

3.4.2 Crecimiento de los Cristales

Como se mencionó, las etapas iniciales de electro cristalización sobre un sustrato extraño involucran un mecanismo de nucleación. Cuando se aplica un potencial constante se observa que el número de núcleos aumenta linealmente en el tiempo y, después de un tiempo suficiente, alcanzan un número de saturación final. La formación de la primera capa involucra los procesos de formación y crecimiento de núcleos, y su estructura dependerá de la relativa cinética de estos dos fenómenos competitivos. Por una parte esta capa se puede formar por recubrimiento directo con núcleos recién formados, en caso que la cinética de nucleación sea muy rápida, o bien, puede ser el producto del crecimiento y coalescencia de una población relativamente baja de núcleos formados en una etapa inicial. La ruta específica de crecimiento estará determinada por las condiciones de electro deposición (concentración de soluto, sobrepotencial, grado de agitación, tipo de aditivos, etc.) y el tipo de interacción entre el sustrato y el depósito [Vargas, 1995].

La Figura 16 muestra un diagrama de Winand [Winand, 1992], señalando los campos de estabilidad de los principales tipos de depósitos.

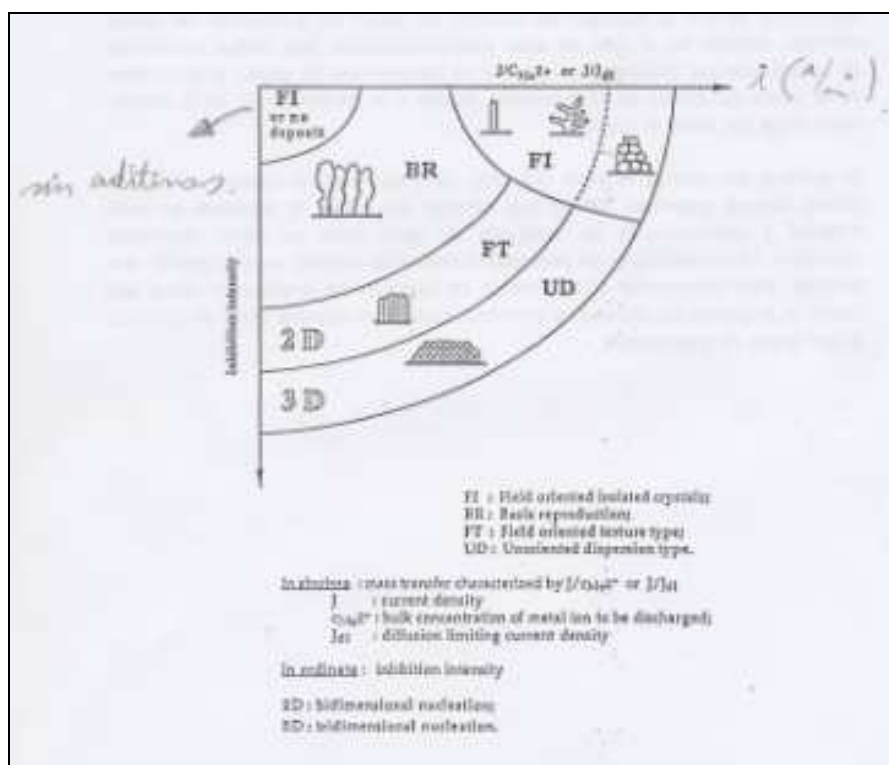


Figura 16. Diagrama de Winand

La Figura 16 muestra la dependencia de la cristalización de los metales con la densidad de corriente y la inhibición de la intensidad. Se observa la inversa relación que existe entre la dimensión del metal con la densidad de corriente y la inhibición de la intensidad. El eje de las ordenadas señala la inhibición de la intensidad, que representa la adherencia de aditivos como cola o tiurea a la solución. Una mayor cantidad de estas sustancias agregadas a la solución, generará un menor crecimiento del cristal, porque su función es inhibir que un ión se adhiera a otro. Por su parte, el eje de las abscisas representa a la densidad de corriente. A mayor densidad de corriente, mayor es el fenómeno de nucleación, por ende, el crecimiento del metal será menor.

3.5. Consumo Energético

La recuperación de metales durante el proceso de electro-obtención trae consigo asociada un costo energético.

La cuantificación de dicho costo se presenta a continuación haciendo uso de los parámetros cinéticos y energéticos explicados en los sub capítulos anteriores.

La Figura 17 es un diagrama de Evans cualitativo que representa las principales reacciones anódica y catódica, sus potenciales de equilibrio ($E_{e,a}$ y $E_{e,c}$), sobrepotenciales (η_a η_c) y densidades de corriente de intercambio ($i_{o,a}$ y $i_{o,c}$); las densidades de corriente de celda ($i_{cell,A}$ y $i_{cell,C}$), los potenciales del ánodo (E_A) y cátodo (E_C) y la tensión de celda (V). Los subíndices a y c corresponden a las reacciones (anódica y catódica) y a los electrodos (ánodo y cátodo).

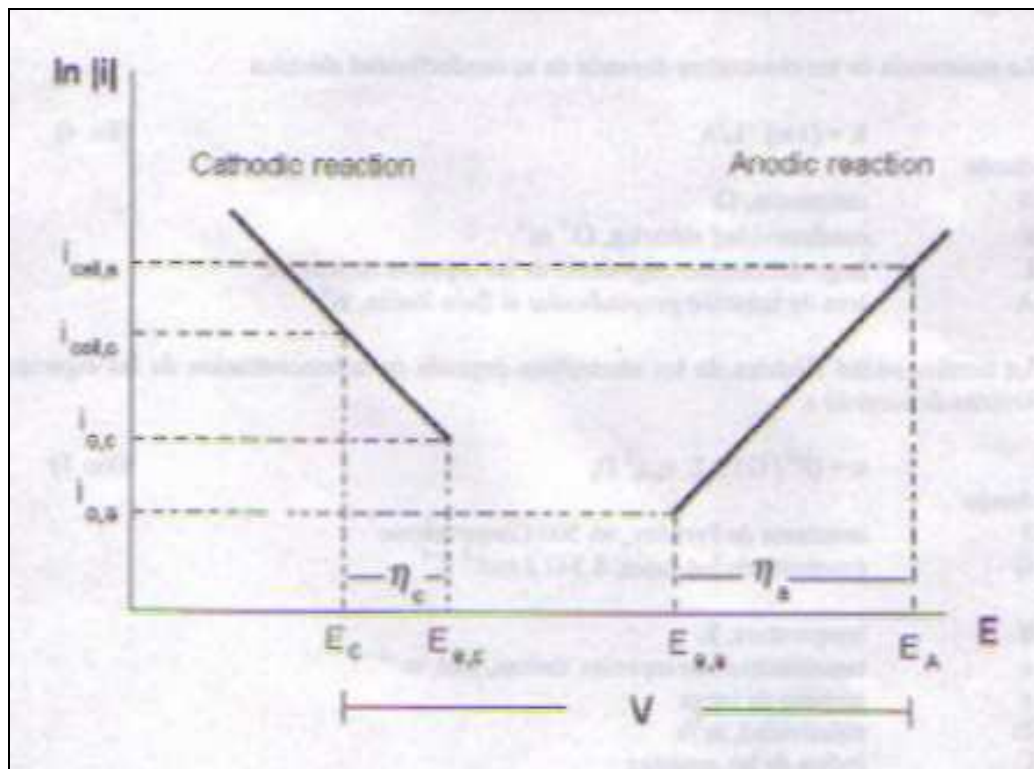


Figura 17. Diagrama de Evans cualitativo de una operación electrometalúrgica

El balance de corriente en una operación electrometalúrgica es:

$$\sum I_a = \sum I_c \quad (17)$$

6

$$\sum i_a A_a = \sum i_c A_c \quad (18)$$

donde,

I_a, I_c = intensidad de corriente anódica y catódica, A
 i_a, i_c = densidad de corriente anódica y catódica, A/m²
 A_a, A_c = área superficial de ánodo(s) y cátodo (s), m²

La tensión de la celda está dada por:

$$V = \Delta E_e + \eta_a + \eta_c + IR \quad (19)$$

donde,

V = tensión de celda, V

ΔE_e = diferencia entre los potenciales de equilibrio de las principales reacciones anódica y catódica, V

η_a, η_c = sobrepotencial de la reacción anódica y catódica principales, V

IR = caída de potencial, V

La resistencia de los electrolitos depende de su conductividad eléctrica

$$R = (1/k) * L/A \quad (20)$$

donde,

R = resistencia, Ω

k = conductividad eléctrica, $\Omega^{-1}m^{-1}$

L = largo del camino migratorio de las especies iónicas, m

A = área de solución perpendicular al flujo iónico, m²

La conductividad eléctrica de los electrolitos diluidos depende de la concentración de las especies iónicas de acuerdo a

$$k = (F^2 / GT) \sum c_j z_j^2 D_j \quad (21)$$

donde,

F = constante de Faraday, 96500 C/equivalente

G = constante de los gases, 8.341 Jmol⁻¹K⁻¹

T = temperatura, K

c = concentración de especies iónicas, mol m⁻³

z = número de carga

D = difusividad, m²/s

j = índice de las especies

La energía requerida por el proceso electrolítico solo (sin contar energía de bombeo, de calentamiento de electrolito, etc.) está dada por:

$$W = V * I * t \quad (22)$$

donde,

V = tensión de celda, V

I = intensidad de corriente de celda, A

t = tiempo de operación, s

luego, la energía requerida por una celda se expresa como:

$$W = [\Delta E_e + \eta_a + \eta_c + IR]It \quad (23)$$

donde la resistencia puede expresarse en función de la conductividad (ec. 20) y de las difusividades iónicas (ec. 21) [Cifuentes, 1993].

3.6. Trabajo Previo en Codeposición Mo-Co

Gómez, 2001 trabajó recuperando molibdeno desde una solución compuesta por molibdato de sodio, citrato (que garantiza un rango de pH estable en la solución) y sulfato de cobalto.

El experimento se realizó con una solución de $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CoSO}_4$ más $0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ y la concentración de Mo^{+6} varió entre 1×10^{-3} y $15 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. El pH fue 6.6. Antes y durante los experimentos, las soluciones fueron desaireadas con argón. La temperatura fue mantenida en $25 \text{ }^\circ\text{C}$. La solución fue agitada moderadamente (60 rpm.) para evitar el agotamiento del elemento minoritario (molibdeno) al electrodo durante el experimento. Se utilizó grafito como electrodo de trabajo. La morfología de los depósitos se examinó con un microscopio electrónico (SEM) Hitachi S 2300. El electrodo de referencia fue Ag/AgCl/ $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ montado en un capilar de Luggin conteniendo $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaSO}_4$ en solución. El contra electrodo fue un espiral de platino.

Los resultados arrojaron que la cantidad de molibdeno en los depósitos aumentó a través del incremento de la concentración de molibdato en solución y por aplicación de densidad de corriente o potencial más negativo. Potenciales muy negativos implicaron más baja incorporación de molibdeno en el depósito. Depósitos con sobre el 60% de molibdeno puede ser obtenido desde la más alta concentración de molibdato estudiada, aunque estos depósitos mostraron una gran cantidad de grietas. Sin embargo, desde las soluciones con baja concentración de molibdato ($< 0.005 \text{ mol dm}^{-3}$), depósitos finos y libres de grietas fueron obtenidos con un porcentaje de molibdeno menor al 20%. Entonces, sólo las concentraciones de Mo^{+6} más bajas son convenientes para preparar depósitos homogéneos y libres de grietas. Por lo tanto, la concentración de molibdato en solución es crítica para obtener el tipo de depósito deseado [Gómez, 2001].

Gómez, 2003 estudió la aleación cobalto-molibdeno desde una solución compuesta por molibdato de sodio, citrato (que garantiza un rango de pH estable en la solución) y sulfato de cobalto. A diferencias del primer experimento, en este segundo se quería recuperar una baja

concentración de molibdeno en la aleación, ya que se quería obtener capas de Co-Mo de buenas propiedades magnéticas, por lo que porcentajes de molibdeno más bajos eran deseables.

El experimento se realizó con una solución de sulfato de cobalto que varió entre 0.1 y 0.3 mol dm⁻³ y molibdato de sodio que varió entre 0.005 y 0.012 mol dm⁻³ para prevenir la alta incorporación de molibdeno en los depósitos. La solución se preparó con agua destilada. El pH fue de 4.0. Antes y durante los experimentos, las soluciones fueron desaireadas con argón. La temperatura se mantuvo en 25 °C. El electrodo de referencia fue un Ag/AgCl/ 1 mol dm⁻³ NaCl montado en capilar de Luggin conteniendo una solución de 0.5 mol dm⁻³ Na₂SO₄. El electrodo de trabajo era de carbono vítreo. El contra electrodo fue un espiral de platino. Durante la preparación de los depósitos, la solución fue agitada moderadamente (60 rpm) para evitar el agotamiento de las especies minoritarias (molibdato) hacia el electrodo durante los experimentos y para mantener la composición de los depósitos homogénea. La morfología de los depósitos se examinó con un microscopio electrónico (SEM) Hitachi S 2300.

Todos los depósitos fueron obtenidos bajo una moderada agitación de la solución (60 rpm.) para obtener depósitos de composición homogénea. Análisis composicional de muestras reveló que el contenido de molibdeno en los depósitos de Co-Mo fue bajo, dependiendo de la densidad de corriente aplicada en el medio ácido. La eficiencia de deposición incrementó en proporción directa a la concentración de Co⁺². Las condiciones experimentales condujeron a depósitos con porcentajes de molibdeno entre 2% y 10%. El porcentaje de molibdeno incrementó directamente con la concentración de molibdato e indirectamente con la concentración de Co⁺². Una composición constante por todo el grosor del depósito fue observada, mostrando que las condiciones de agitación usadas fueron las adecuadas. Depósitos con muy bajo porcentaje de molibdeno (menor al 5%) mostraron una morfología como aguja y ser de color negro. Por su parte, depósitos con porcentajes de molibdeno entre 5 y 10% resultaron ser menos oscuros, tendiendo a una apariencia esponjosa en la medida en que el porcentaje de molibdeno incrementó. Además, la evolución de hidrógeno se minimizó para potenciales levemente negativo, bajo estas condiciones, el proceso fue más eficiente [Gómez, 2003].

Gómez, 2005 tuvo como objetivo establecer la deposición ternaria de Co-Ni-Mo en un medio de sulfato de citrato.

El experimento se realizó en una celda convencional de tres electrodos. Las soluciones contenían CoSO₄, NiSO₄, Na₃C₆H₅O₇ y Na₂MoO₄, todas de grado analítico. El pH fue entre 4.4 y 6.0. Todas las soluciones fueron preparadas con agua destilada. Antes de los experimentos, las soluciones fueron desaireadas con argón, con la finalidad de evitar la formación de hidróxidos de los metales presentes durante la electro deposición. La temperatura se mantuvo en 25 °C. Se usó carbono vítreo como electrodo de trabajo. El electrodo de referencia fue un Ag/AgCl/1 mol dm⁻³ NaCl electrodo montado en un capilar de Luggin conteniendo una solución de 0.5 mol dm⁻³ Na₂SO₄. El contra electrodo fue un espiral de platino. Los depósitos fueron preparados bajo condiciones de agitación (60 rpm). La morfología de los depósitos se examinó con un microscopio electrónico (SEM) usando un Hitachi S 2300. La composición de los depósitos se determinó por análisis químico de las películas obtenidas. Para este propósito, las películas fueron disueltas en 1% de ácido nítrico y las soluciones resultantes fueron analizadas por espectrometría de masa de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS).

El depósito obtuvo una muy baja concentración de óxidos de molibdeno, ya que la concentración de molibdato en solución era demasiado baja (0.0012%). El resultado más

interesante proviene de estudios voltamétricos realizados a muestras preparadas a potenciales muy negativos, de donde la aleación Co-Ni-Mo arrojó un 43% de molibdeno. El proceso de deposición del sistema ternario Co-Ni-Mo puede ser justificado por un mecanismo similar a la codeposición de Co-Mo, bajo condiciones similares. La substitución de cobalto en solución por níquel no cambia la tendencia general de deposición. Además, manteniendo cobalto y níquel en deposición ternaria, el cobalto fácilmente se deposita a expensas del níquel. En cambio, la deposición de molibdeno es inducida por cobalto y níquel [Gómez, 2005].

Podlaha, 1997 comparó la codeposición de aleaciones de NiMo, CoMo y FeMo cuando la concentración de molibdato en el electrólito fue mucho menor que las especies del grupo de hierro.

El experimento se llevó a cabo electro codepositando aleaciones de níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno y hierro-molibdeno desde soluciones de citrato-amonio, conteniendo 0.7 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.005 M $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y suficiente hidróxido de amonio para ajustar el pH a 7.4. La solución contenía 0.7 M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. La temperatura se mantuvo en 25 °C y el nitrógeno fue usado para desairear la solución. El sistema estaba constituido por tres electrodos. Un electrodo de referencia con un capilar de Luggin fue situado cercano al electrodo de trabajo. Se estudiaron tres diferentes tasas de agitación 700, 1300 y 2000 rpm. La morfología de los depósitos se obtuvo con un microscopio electrónico (SEM), usando el JEOL Model 6300.

Los resultados obtenidos por Podlaha arrojaron que una mayor concentración de molibdeno se obtuvo con aleaciones CoMo que con aleaciones NiMo o FeMo, cuando la tasa de agitación fue de 700 rpm. La concentración de Mo en la solución disminuyó a potenciales menos nobles para NiMo y CoMo, mientras en la aleación FeMo se mantuvo constante. La aleación de NiMo exhibió la más alta eficiencia energética seguida por el CoMo y el FeMo. La concentración de molibdeno en la aleación aumentó en la medida en que la tasa de rotación se incrementó. El SEM reveló que la superficie morfológica de los depósitos de CoMo eran nodulares, y que los depósitos de NiMo tenían grandes grietas. Por su parte, los depósitos de FeMo mostraron mucha diferencia morfológica. Finalmente se concluye que más molibdeno fue codepositado con Co que con Fe o Ni desde un electrólito de amonio-citrato a pH 7.4. Se discute el hecho de que pareciera no haber una correlación directa entre evolución de hidrógeno y reducción de molibdato observada [Podlaha, 1997].

CAPÍTULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se realizaron dos ciclos de ocho experimentos cada uno, con la finalidad de obtener codepósitos de molibdeno y cobalto en los electrodos de trabajo utilizados, siendo éstos cátodos de grafito y cobre. Junto con ello, se definieron las variables que se estudiarían durante el proyecto. Ellas fueron: la composición del cátodo, la temperatura y la intensidad de corriente.

4.1. Materiales y Equipos

Lo que se muestra a continuación son tres figuras (Figura 18, 19 y 20) tomadas al Laboratorio de Electrometalurgia de la Universidad de Chile. En él se realizaron los 16 experimentos.



Figura 18. Balón de nitrógeno



Figura 19. Multímetro digital

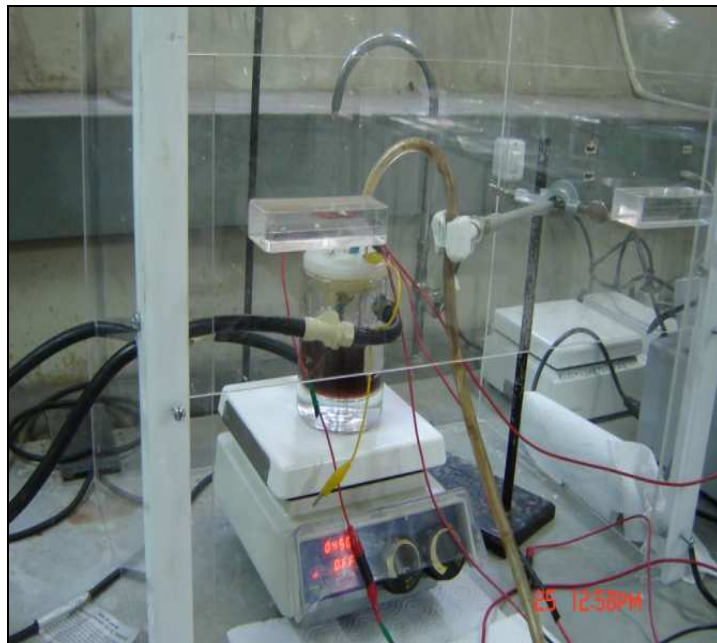


Figura 20. Celda de volumen de 500 ml

Los materiales y equipos utilizados en el Laboratorio de Electrometalurgia durante este trabajo de título son los siguientes:

- Celda de vidrio de 500 ml
- Agitador magnético
- Multímetro digital

- Balón de nitrógeno
- Termostato

Enseguida se muestran dos figuras (Figura 21 y 22) tomadas al Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Santiago de Chile. En él se analizaron y cuantificaron los depósitos de molibdeno.



Figura 21. Monitor que realiza barrido y congelación de imagen



Figura 22. Receptor de muestra en la microsonda

Los materiales y equipos utilizados en el Laboratorio de Microscopía Electrónica son los siguientes:

- Un microscopio electrónico de barrido (SEM) que cuenta con dos monitores: en el primero se muestra el barrido que se realiza sobre la muestra, y en el segundo, se muestra la imagen congelada para obtener una ampliación de ella. El microscopio puede ampliar los objetos 200.000 veces o más y produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto. La marca del SEM es Jeol Scanning Microscope modelo 5410.
- Una microsonda electrónica (EDS) que es un sensor adosado al SEM, diseñado y optimizado que permite determinar la composición química de una sustancia sólida. Es una moderna técnica, de gran precisión y sensibilidad, para análisis cualitativo y cuantitativo.
- Un software computacional que entrega explícitamente los resultados anteriores, dando el mapeo composicional de la muestra.

4.2. Desarrollo Experimental

Durante la implementación previa a la realización de los experimentos, fue menester llevar a cabo una serie de requerimientos, que se mencionan a continuación:

- se utilizó resina epóxica para hacer los electrodos de trabajo, dejando libre (despejada) de esa sustancia sólo la zona en la cual se electro-codepositaría el molibdeno.
- se utilizó alambre de cobre para enrollarlo en el tercio superior de los electrodos de trabajo, y que sirvió como medio de conducción de corriente para recuperar Mo.
- se preparó la solución acuosa compuesta por: 0.36 g/L de MoO_3 , 147.05 g/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 15.5 g/L de CoSO_4 . El trióxido de molibdeno es la materia prima a procesar para recuperar el metal de interés. El citrato actúa como buffer garantizando un valor de pH estable del electrólito durante el proceso de deposición. Finalmente, el sulfato de cobalto contiene el elemento (Co) que permitirá al molibdeno depositarse en los electrodos de trabajo, ya que por antecedentes teóricos recopilados previamente, el molibdeno sólo puede depositarse junto con los metales Fe, Ni y Co en solución acuosa, de lo contrario, se recuperaría molibdeno en forma de compuestos, tales como óxidos, hidróxidos y sales.
- se definieron las condiciones iniciales de operación de la celda: una velocidad de agitación de la solución de 450 rpm, un caudal de N_2 de 1.5 L/min, un volumen de solución en la celda de 200 ml y un pH de 5.3. La agitación es para reducir el agotamiento del ión Mo^{+3} alrededor del electrodo de trabajo, lo cual conlleva a un aumento de la transferencia de masa. Mientras tanto, el flujo de nitrógeno es utilizado para desairear la solución, ya que evitaría obtener depósitos oxidados. Por su parte, la solución cubrió por completo el electrodo de trabajo (barra de grafito o lámina de cobre) y el contra-electrodo (lámina de platino), para que de esta manera, el metal de interés pudiese depositarse en la superficie del electrodo homogéneamente. Por último, se sabía que se debía operar en un

medio ácido para disolver los compuestos que formarían la solución mencionada anteriormente, pero que dicha solución no fuese muy ácida, de lo contrario, el porcentaje en peso de molibdeno en el depósito disminuiría bajo estas condiciones.

- se construyó una pequeña celda. Esta estaba constituida por un vaso de precipitado de 200 ml de volumen y una tapa de PVC que tenía tres orificios semi-alineados. Por dos de ellos, se instalaron el cátodo (electrodo de trabajo) y el ánodo (contra-electrodo) de platino, y en el tercero, que se encontraba entre los dos primeros, se colocó el tubo de nitrógeno que desairearía la solución.

De esta manera, se logró armar el sistema físico con el cual se trabajaría.

Luego, se planteó el primer ciclo de experimentos, a partir del cual se concluyó que el cátodo que maximizaba el porcentaje en peso de molibdeno en el depósito era el de cobre. De esta manera, se continuó con el segundo ciclo de experimentos, abocándose exclusivamente en estudiar las variables temperatura e intensidad de corriente, ya que la variable composición del cátodo había sido analizada previamente en el primer ciclo. La Tabla 2 (primer ciclo de experimentos) y 3 (segundo ciclo de experimentos) muestran las condiciones de operación que se definieron para cada uno de ellos, siendo las variables de estudio la composición del cátodo, la temperatura y la intensidad de corriente.

Experimento	Cátodo	T(°C)	I(A)
M1	Grafito	25	0,3
M2	Grafito	25	0,7
M3	Grafito	50	0,3
M4	Grafito	50	0,7
M5	Cobre	25	0,3
M6	Cobre	25	0,7
M7	Cobre	50	0,3
M8	Cobre	50	0,7

Tabla 2. Primer ciclo de experimentos

Experimento	T(°C)	I(A)
M1	25	0,1
M2	25	1
M3	50	0,1
M4	50	1
M5	20	0,3
M6	60	0,3
M7	20	0,7
M8	60	0,7

Tabla 3. Segundo ciclo de experimentos*

*Este segundo ciclo de experimentos, utilizó en todas sus pruebas cátodo de cobre.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Resultados

5.1.1 Porcentaje en Peso de Molibdeno en los Depósitos

El principal resultado que nos interesa determinar es qué porcentaje en peso (p/p) de molibdeno es lo que se obtuvo en el depósito, o cátodo en cuestión, para cada uno de los experimentos.

La Tabla 4 muestra los resultados del primer ciclo de experimentos referidos al co-depósito sobre **barras de grafito** (experimentos M1-4) y **láminas de cobre** (experimentos M5-8).

Experimento	Cátodo	T(°C)	I(A)	p/p Mo	p/p Co
M1	Grafito	25	0,3	8,1	91,9
M2	Grafito	25	0,7	8,6	91,4
M3	Grafito	50	0,3	17,1	83,0
M4	Grafito	50	0,7	8,9	90,6
M5	Cobre	25	0,3	23,10	70,01
M6	Cobre	25	0,7	14,98	85,02
M7	Cobre	50	0,3	20,68	79,32
M8	Cobre	50	0,7	13,53	86,47

Tabla 4. Primer ciclo de experimentos

De la Tabla 4 cuando el cátodo utilizado fue una barra de grafito, se observa que:

- cuando se incrementó la corriente desde 0,3 a 0,7 A y dejó constante la temperatura en los 25 °C, el p/p del depósito de molibdeno (Mo) se mantuvo en alrededor del 8,4%, porque la conductividad del grafito varía al cambiar la temperatura y no la intensidad de corriente. Por su parte, cuando se incrementó la intensidad de corriente, dejando constante la temperatura ahora a 50 °C, el p/p de Mo se redujo desde los 17,1 a 8,9%, o sea, aproximadamente a la mitad; la razón no es fácil de dilucidar según la siguiente propiedad del grafito: “En la dirección perpendicular a las capas presenta una conductividad de la electricidad baja y que aumenta con la temperatura, comportándose pues como un semiconductor. A lo largo de las capas la conductividad es mayor y disminuye al aumentar la temperatura, comportándose como un conductor semimetálico. Es polimorfo” [es.wikipedia.org/wiki/Grafito]. Además, como la masa atómica del cobalto (58,93 uma) es aproximadamente la mitad del molibdeno (95,94 uma), resulta lógico pensar que a una temperatura mayor (50 °C) se incremente su deposición, ya que el aumento de temperatura en solución favorece la movilidad de los iones más livianos.

- cuando se fijó la corriente en 0,3 A e incrementó la temperatura desde 25 a 50 °C, el p/p de Mo en el depósito aumentó desde 8,1 a 17,1%, o sea, aproximadamente al doble, porque la conductividad eléctrica del grafito se incrementó debido al aumento de la temperatura en la dirección perpendicular a las capas, o sea, dicha dirección tuvo una mayor preponderancia que la longitudinal. En cambio, cuando la intensidad de corriente se fijó en 0,7 A y se aumentó la temperatura desde 25 a 50 °C, el p/p de Mo se mantuvo prácticamente constante en alrededor de los 8,7%, porque el aumento de la conductividad eléctrica del grafito fue muy leve.

De la misma tabla, cuando el cátodo utilizado fue una lámina de cobre, se observa que:

- cuando se elevó la intensidad de corriente desde 0,3 a 0,7 A, dejando constante la temperatura en 25 °C, el p/p de Mo en el depósito disminuyó considerablemente desde 23 a 14%. De la misma manera, cuando se fijó la temperatura en los 50 °C y se incrementó la intensidad de corriente desde 0,3 a 0,7 A, el p/p de Mo cayó desde 20 a 13%. La razón la explica el menor radio atómico que posee el cobalto (radio medio es 135 pm) en comparación con el del molibdeno (radio medio es 145 pm), ya que al ser menor, puede penetrar con mayor facilidad la capa límite aledaña a la superficie del electrodo. Luego, el fenómeno de transferencia de carga beneficia al cobalto.
- cuando se fijó la intensidad de corriente en 0,3 A y se incrementó la temperatura desde 25 a 50 °C, el p/p de Mo en el depósito disminuyó levemente desde 23 a 20%. De manera análoga, cuando la intensidad de corriente se fijó en 0,7 A, aumentando la temperatura desde 25 a 50 °C, el p/p de Mo cayó escasamente desde 14 a 13%. Sucede que al elevar la temperatura aumenta la movilidad de los iones, luego, aumenta la conductividad eléctrica de la solución, incrementando las velocidades de migración. Dicho fenómeno favorece la movilidad de los iones más livianos, por lo que se observa un incremento del p/p de cobalto en el depósito, ya que su masa atómica (58,93 uma) es menor que la del molibdeno (95,94 uma).

La Tabla 5 muestra los resultados del segundo ciclo de experimentos referidos al co-depósito exclusivo sobre **láminas de cobre** (experimentos M1-8).

Experimento	T(°C)	I(A)	p/p Mo	p/p Co
M1	25	0,1	20,99	62,24
M2	25	1	10,30	87,03
M3	50	0,1	25,14	27,95
M4	50	1	9,68	79,96
M5	20	0,3	19,71	70,80
M6	60	0,3	8,85	50,19
M7	20	0,7	11,49	87,15
M8	60	0,7	14,41	78,12

Tabla 5. Segundo ciclo de experimentos*

*Este segundo ciclo de experimentos, utilizó en todas sus pruebas cátodo de cobre.

De la tabla anterior se observa que:

- cuando se incrementó la temperatura desde 25 a 50 °C dejando constante la intensidad de corriente en 0,1 A, el porcentaje en peso de molibdeno en el depósito aumentó desde 20,99 a 25,14%. Por su parte, cuando se incrementó la temperatura desde 25 a 50 °C, pero dejando constante la intensidad de corriente en 1 A, el p/p de Mo cayó escasamente desde 10,30 a 9,68%.
- cuando se elevó la temperatura desde 20 a 60 °C dejando constante la intensidad de corriente en 0,3 A, el p/p de Mo en el depósito se redujo fuertemente a aproximadamente la mitad desde 19,71 a 8,85%. Se cree que la disminución de molibdeno en el depósito se ocasionó por la mayor masa atómica que posee éste con respecto a la del cobalto, ya que un aumento de la temperatura favorece la movilidad de los iones más livianos. No obstante, cuando se mantuvo la intensidad de corriente en 0,7 A, y se incrementó la temperatura desde los 20 a 60 °C, el p/p de Mo en el depósito aumentó desde 11,49 a 14,41%.
- cuando se aumentó la intensidad de corriente desde 0,1 a 1 A dejando constante la temperatura, primero en 25 °C, y luego, en 50 °C, en ambos casos se evidenció una merma sustancial del p/p de molibdeno.
- cuando se elevó la intensidad de corriente desde 0,3 a 0,7 A, a una temperatura de 20 °C, también bajó el p/p de molibdeno. Por su parte, cuando se incrementó la intensidad de corriente desde 0,3 a 0,7 A, fijada la temperatura en 60 °C, se generó el efecto contrario, en el que aumentó el p/p de Mo en el depósito.

5.1.1.1 Efecto del Material del Cátodo

La Figura 23 muestra la dependencia del porcentaje en peso de molibdeno en el depósito en función de la temperatura del electrolito, para un cátodo de cobre y grafito, dada una intensidad de corriente de 0,3 A.

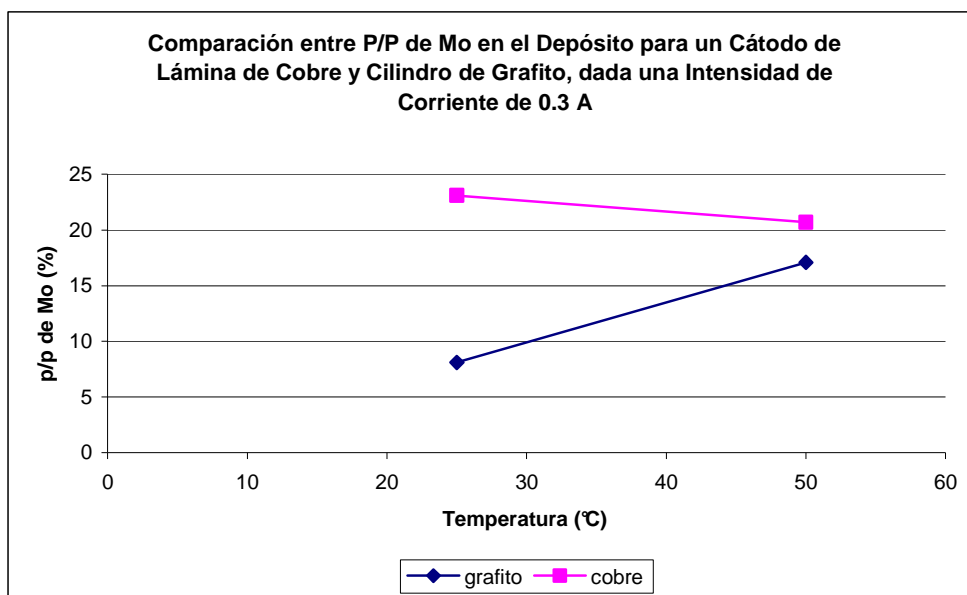


Figura 23. P/P de Mo v/s temperatura, dado el cátodo

La Figura 24 muestra la dependencia del porcentaje en peso de molibdeno en el depósito en función de la temperatura del electrólito, para un cátodo de cobre y grafito, dada una intensidad de corriente de 0,7 A.

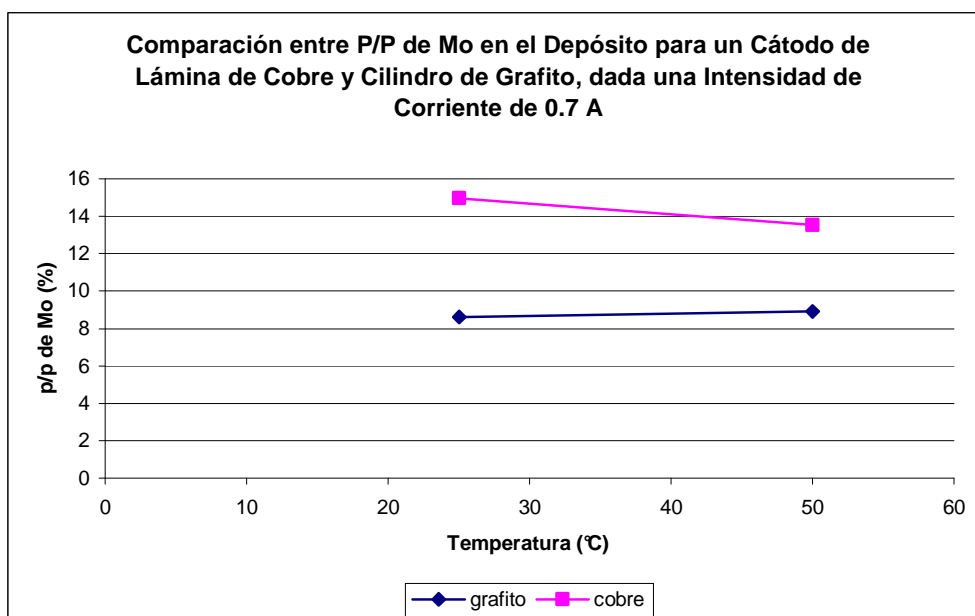


Figura 24. P/P de Mo v/s temperatura, dado el cátodo

La Figura 25 muestra la dependencia del porcentaje en peso de molibdeno en el depósito en función de la intensidad de corriente aplicada, para un cátodo de cobre y grafito, dada una temperatura de 25 °C.

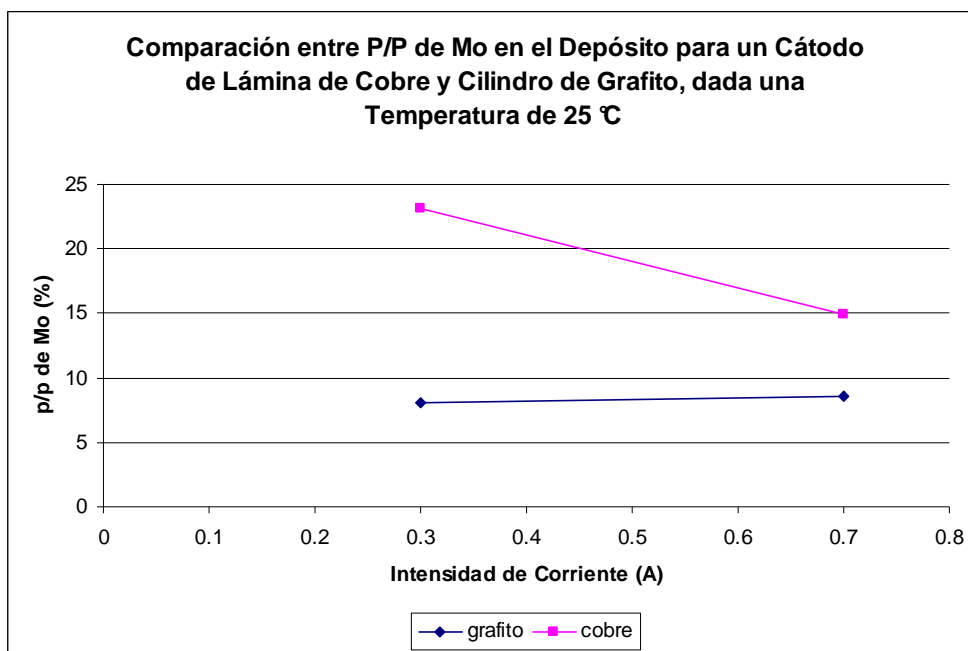


Figura 25. P/P de Mo v/s intensidad de corriente, dado el cátodo

La Figura 26 muestra la dependencia del porcentaje en peso de Mo en el depósito en función de la intensidad de corriente aplicada, para un cátodo de cobre y grafito, dada una temperatura de 50 °C.

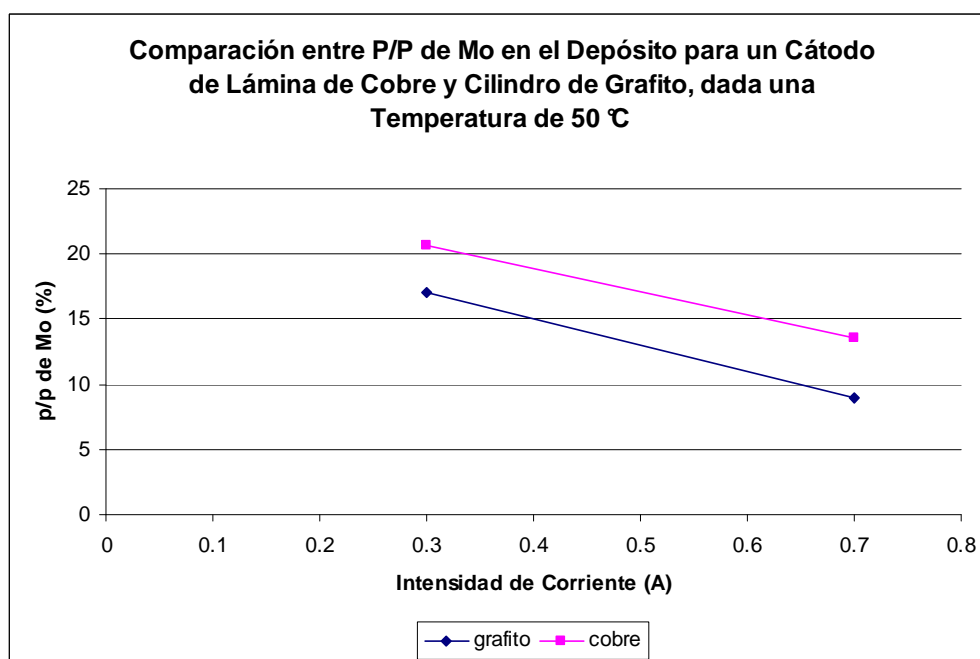


Figura 26. P/P de Mo v/s intensidad de corriente, dado el cátodo

Todos los resultados de p/p de Mo en el depósito habiendo utilizado como cátodo una lámina de cobre, fueron mayores que cuando se utilizó un cilindro de grafito. Esto es válido para las figuras 23, 24, 25 y 26.

5.1.1.2 Efecto de la Temperatura

La Figura 27 muestra la dependencia del porcentaje en peso de molibdeno en el depósito en función de la temperatura del electrolito, para una intensidad de corriente de 0,3 y 0,7 A.

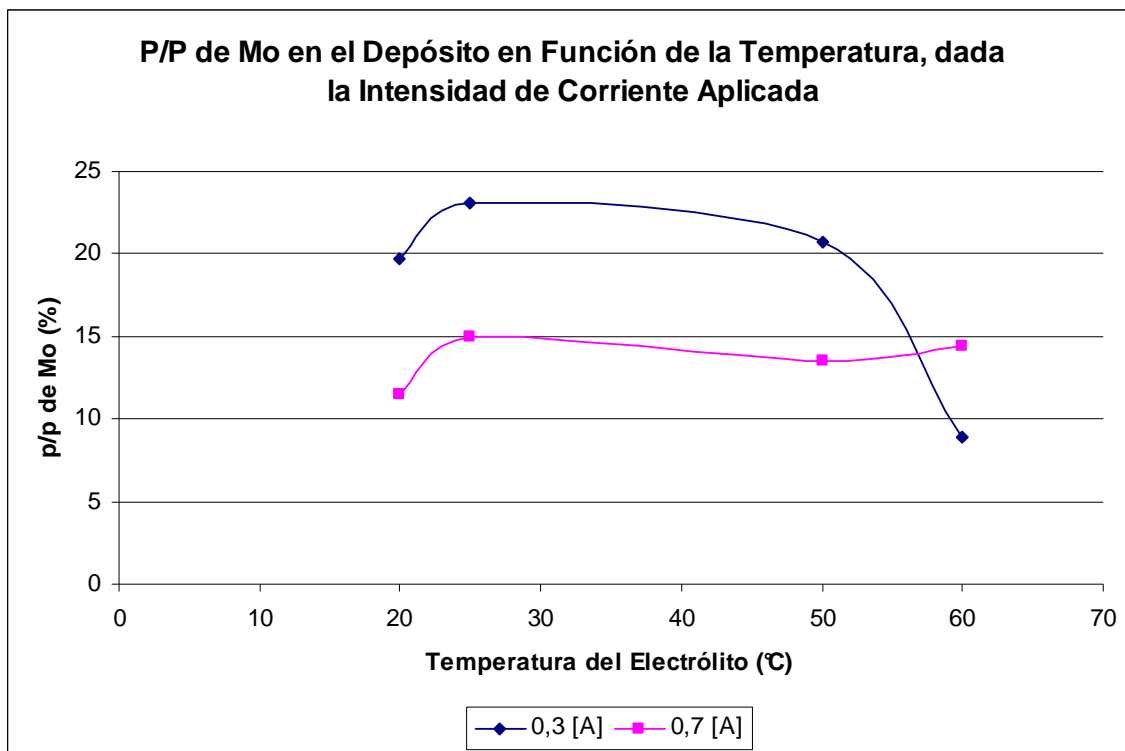


Figura 27. P/P de Mo v/s temperatura, dada la intensidad de corriente

De la figura anterior se observa que, los mayores porcentajes en peso de molibdeno se obtuvieron cuando la intensidad de corriente se fijó en 0,3 A, hasta los 55 °C. En particular, para cuando la temperatura del electrolito fue de 25 °C.

Asimismo, se visualiza que, dadas las intensidades de corriente, en ambos casos, el mayor porcentaje en peso de molibdeno en el depósito se logra para una temperatura del electrolito de 25 °C, por lo que se entrevé que dicho porcentaje podría ser aún mayor, si se trabajara a una intensidad de corriente aplicada menor, ya que la tendencia gráfica así lo señala. Se justifica en que el aumento de la intensidad de corriente beneficia al cobalto por tener un menor radio atómico que el molibdeno, ya que tiene mayor facilidad para atravesar la capa límite adyacente al electrodo de trabajo. Por defecto, el operar a corrientes menores debería favorecer el p/p de Mo en el depósito.

5.1.1.3 Efecto de la Intensidad de Corriente

La Figura 28 muestra la dependencia del porcentaje en peso de molibdeno en el depósito en función de la intensidad de corriente aplicada, para una temperatura de 25 y 50 °C.

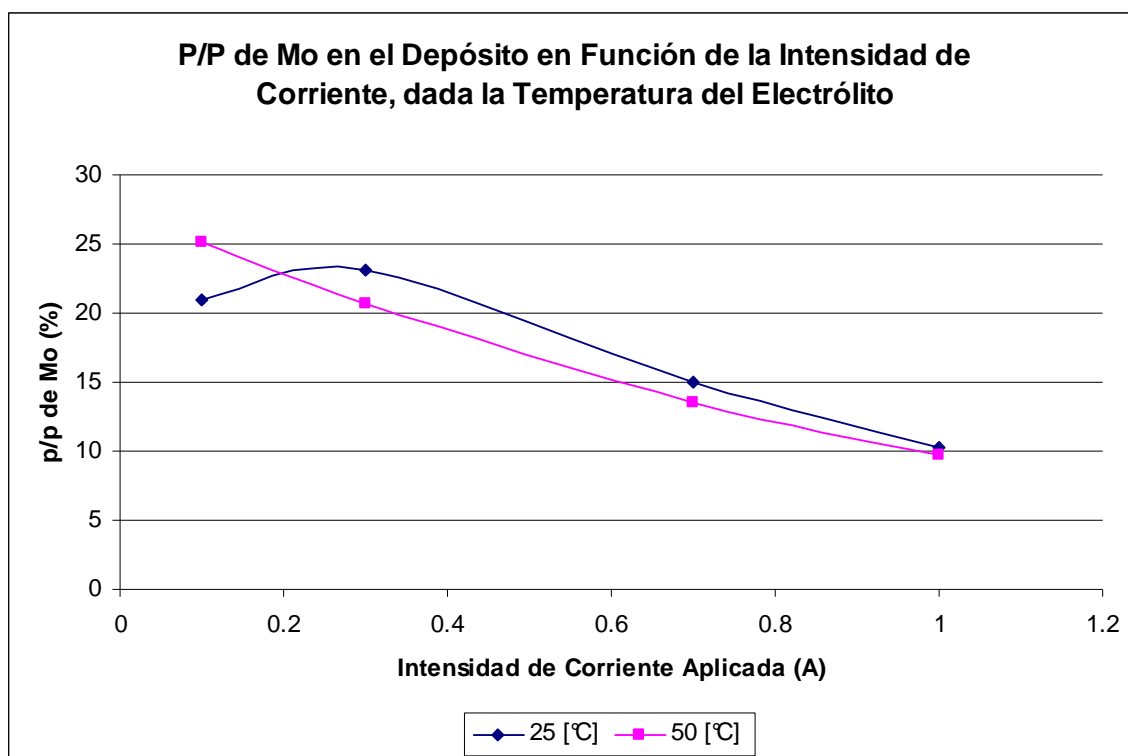


Figura 28. P/P de Mo v/s intensidad de corriente, dada la temperatura

La figura anterior muestra que los mayores porcentajes en peso de molibdeno se obtuvieron a partir de los 0,2 A para una temperatura de 25 °C.

Además, se observa siempre un aumento del p/p de Mo en el depósito cuando disminuye la intensidad de corriente, dada una temperatura de 50 °C. No sucede lo mismo para una temperatura de 25 °C, donde el p/p de molibdeno cae cuando la intensidad de corriente disminuye a partir de los 0,3 A.

5.1.2 Tensión de Celda

El segundo resultado que nos atañe, es el referente al comportamiento que tuvo la tensión de celda a lo largo del tiempo de operación, para cada experimento.

Se presentan los resultados para el primer ciclo de experimentos. Esto se graficó en las Figura 29-30.

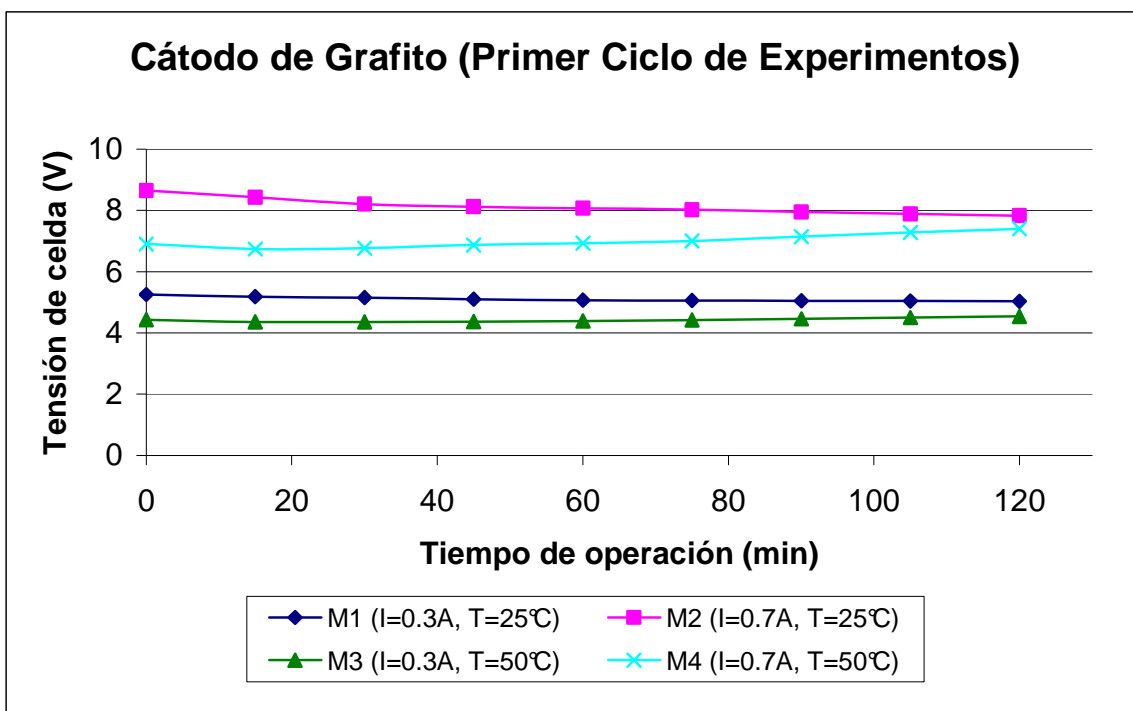


Figura 29. Potencial de celda de cada experimento a lo largo del tiempo de operación

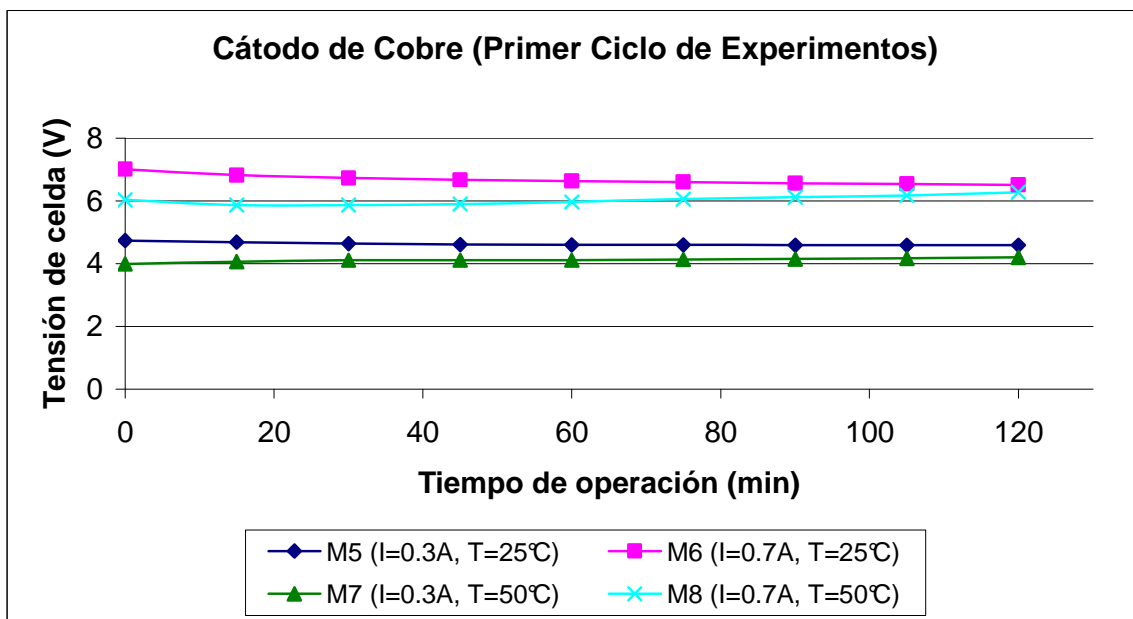


Figura 30. Potencial de celda de cada experimento a lo largo del tiempo de operación

De las Figura 29-30 se observa que:

- la tensión de celda registrada a lo largo del tiempo de operación de cada experimento permaneció prácticamente constante, porque no se modificó ninguna de las variables estudiadas durante el desarrollo de ellas.

- la tensión de celda se incrementó cuando se aumentó la variable corriente, dejando constante la temperatura, porque de la ley de Ohm se tiene que la resistencia es igual a la razón entre el potencial de celda y la intensidad de corriente aplicada, y, de considerar la resistencia del electrodo constante, se tiene que si se aumenta la corriente, entonces el potencial de celda también aumenta.
- la tensión de celda disminuyó cuando se incrementó la variable temperatura, dejando constante la corriente, porque un incremento de la temperatura de la solución genera un aumento de la movilidad de los iones, luego, de la conductividad eléctrica de la solución, lo cual conlleva a una menor resistencia eléctrica de ésta, por lo tanto, admitiendo que se cumple la ley de Ohm, se tiene una tensión de celda menor.

Se muestran los resultados para el segundo ciclo de experimentos. Esto se graficó en la Figura 31.

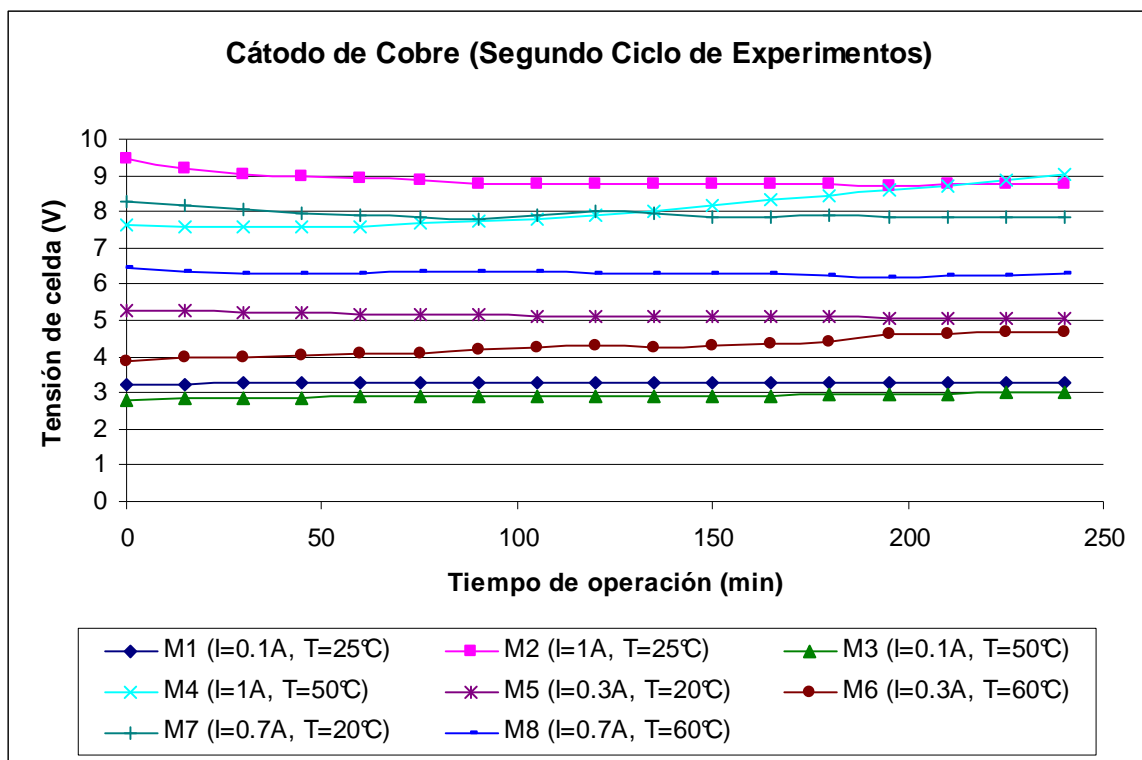


Figura 31. Potencial de celda de cada experimento a lo largo del tiempo de operación

De la Figura 31 se observa que:

- la tensión de celda registrada a lo largo del tiempo de operación de cada experimento permaneció prácticamente constante, porque no se modificó ninguna de las variables estudiadas durante el desarrollo de ellas. Se observó una leve tendencia al alza de la tensión de celda en el experimento M4.
- la tensión de celda se incrementó cuando se aumentó la variable corriente, dejando constante la temperatura, porque de la ley de Ohm se tiene que la resistencia es igual a la razón entre el potencial de celda y la intensidad de corriente aplicada, y, de considerar la

resistencia del electrodo constante, se tiene que si se aumenta la corriente, entonces el potencial de celda también aumenta.

- la tensión de celda disminuyó cuando se incrementó la variable temperatura, dejando constante la corriente, porque un incremento de la temperatura de la solución genera un aumento de la movilidad de los iones, luego, de la conductividad eléctrica de la solución, lo cual conlleva a una menor resistencia eléctrica de ésta, por lo tanto, admitiendo que se cumple la ley de Ohm, se tiene una tensión de celda menor.

Las figuras anteriormente mostradas, hacían un parangón entre las pruebas de un mismo ciclo de experimentos. Las figuras que se presentan a continuación, comparan la tensión de celda registrada para un cátodo de cobre y grafito, bajo las mismas condiciones de operación.

La Figura 32 muestra el comportamiento que tuvo la tensión de celda a lo largo del tiempo de operación, para un cátodo de cobre y grafito, dada una temperatura de 25 °C y una intensidad de corriente de 0,3 A.

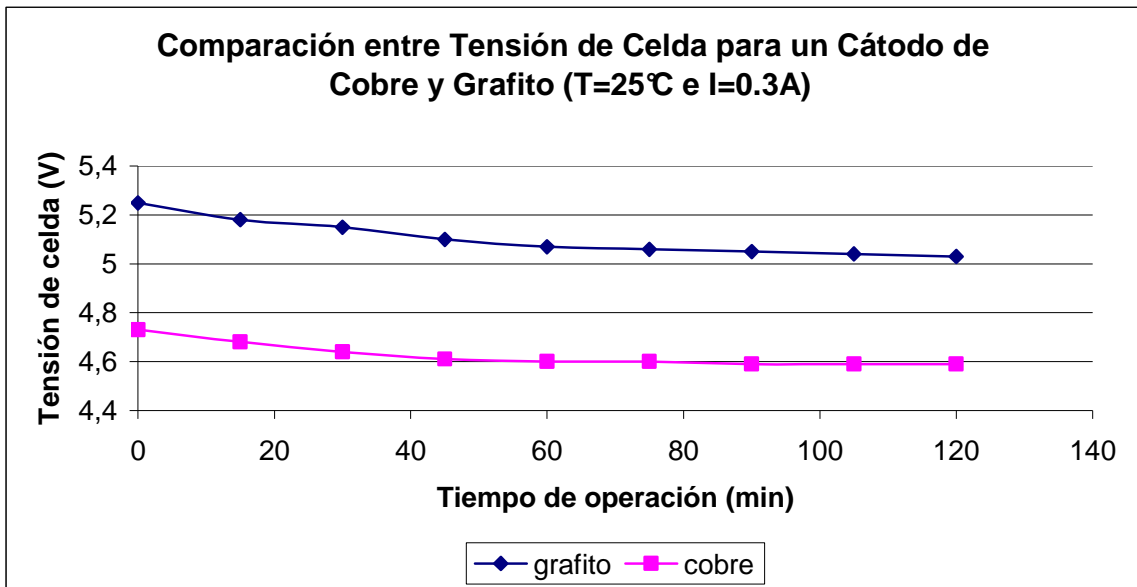


Figura 32. Potencial de celda, dado el cátodo

La Figura 33 muestra el comportamiento que tuvo la tensión de celda a lo largo del tiempo de operación, para un cátodo de cobre y grafito, dada una temperatura de 25 °C y una intensidad de corriente de 0,7 A.

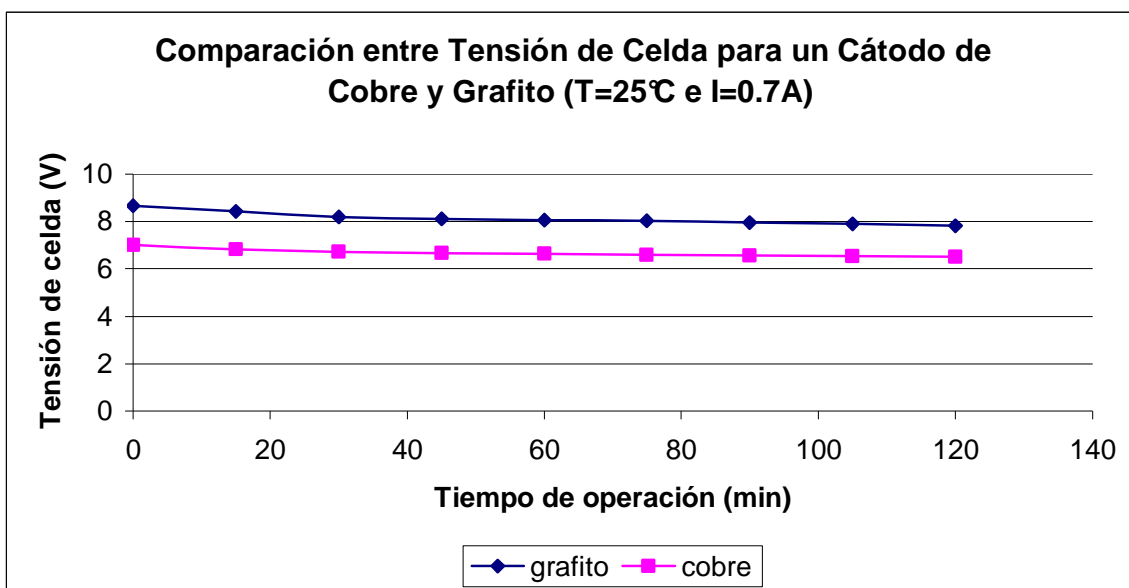


Figura 33. Potencial de celda, dado el cátodo

La Figura 34 muestra el comportamiento que tuvo la tensión de celda a lo largo del tiempo de operación, para un cátodo de cobre y grafito, dada una temperatura de 50 °C y una intensidad de corriente de 0,3 A.

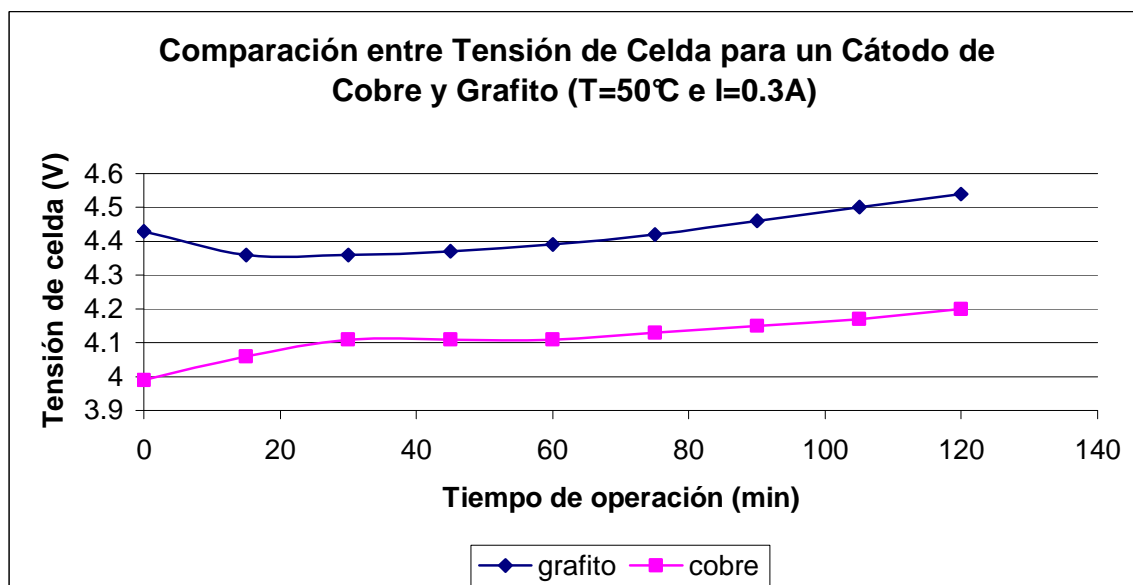


Figura 34. Potencial de celda, dado el cátodo

La Figura 35 muestra el comportamiento que tuvo la tensión de celda a lo largo del tiempo de operación, para un cátodo de cobre y grafito, dada una temperatura de 50 °C y una intensidad de corriente de 0,7 A.

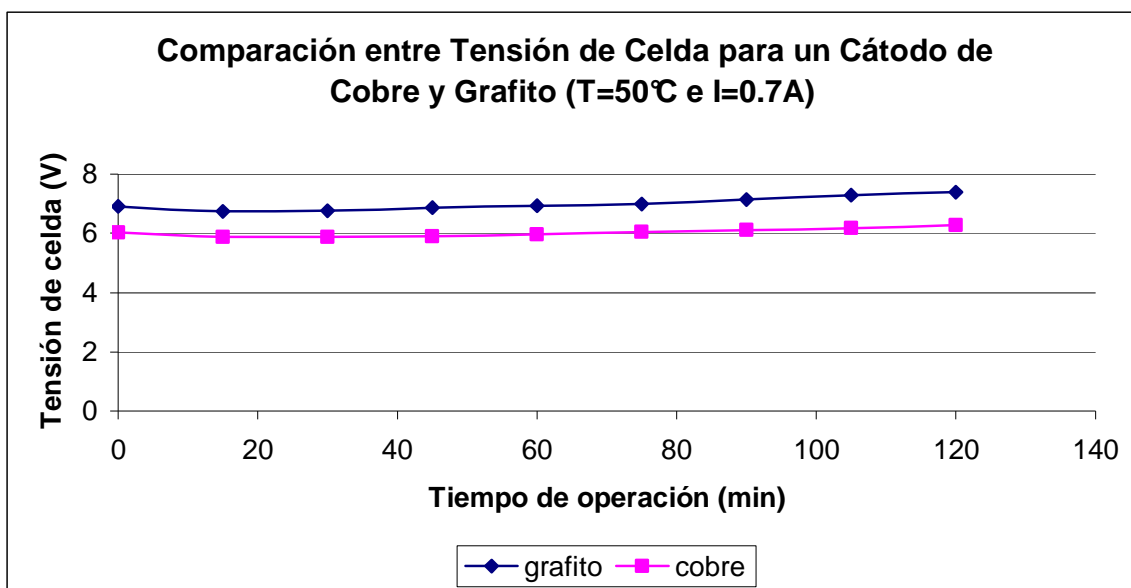


Figura 35. Potencial de celda, dado el cátodo

Las figuras 32, 33, 34 y 35 muestran una menor tensión de celda cuando se utilizó como cátodo cobre. Esto se traduce en un menor costo energético, redundando en las utilidades que esto pueda generar.

5.1.2.1 Consumo Energético

Hoy en día, en todo proyecto el consumo energético es tema prioritario, a raíz de la escasez mundial para su obtención. Nuestro trabajo no está exento de dicha preocupación, y por ende, su cuantificación es de suma importancia para la factibilidad del estudio en cuestión.

El consumo energético se estima a partir de la siguiente relación:

$$E \text{ (Wh)} = \text{tensión de celda (V)} * \text{intensidad de corriente (A)} * \text{tiempo de operación (h)}$$

Por ello, se presenta en la Tabla 6 el consumo energético que tomó la realización del 1° ciclo de experimentos.

Experimento	Potencial (V)	Intensidad (A)	Tiempo (h)	Energía (kWh)
M1	5,1	0,3	2	0,0030
M2	8,13	0,7	2	0,0114
M3	4,43	0,3	2	0,0027
M4	7	0,7	2	0,0098
M5	4,63	0,3	2	0,0028
M6	6,67	0,7	2	0,0093
M7	4,11	0,3	2	0,0025
M8	6,03	0,7	2	0,0084

Tabla 6. Consumo energético correspondiente al 1° ciclo de experimentos

De la tabla anterior, considerando que los primeros cuatro experimentos (M1, M2, M3 y M4) se realizaron tomando como cátodo un cilindro de grafito, y los cuatro restantes (M5, M6, M7 y M8), una lámina de cobre, se observa que el menor consumo energético se manifestó cuando se utilizó como cátodo cobre, bajo las mismas condiciones de operación de la planta piloto.

Se presenta en la Tabla 7 el consumo energético que tomó la realización del 2° ciclo de experimentos.

Experimento	Potencial (V)	Intensidad (A)	Tiempo (h)	Energía (kWh)
M1	3,28	0,1	4	0,0013
M2	8,87	1	4	0,0355
M3	2,91	0,1	4	0,0011
M4	8,06	1	4	0,0322
M5	5,13	0,3	4	0,0062
M6	4,27	0,3	4	0,0051
M7	7,94	0,7	4	0,0222
M8	6,3	0,7	4	0,0176

Tabla 7. Consumo energético correspondiente al 2° ciclo de experimentos

De la tabla anterior se observa que, el experimento M3 correspondiente al segundo ciclo, presentó el menor consumo energético de ella. Mejor aún, el mencionar que fue el experimento que reportó el mayor porcentaje en peso de molibdeno en el depósito. Sin duda, esto lo adjudica en la categoría del patrón a seguir a futuro.

Otra observación es que el consumo energético aumentó conforme aumentaba la intensidad de corriente aplicada, lo que era de esperar.

5.1.2.2 Consumo Específico

El consumo específico de energía se define como, la cantidad de energía consumida en kWh por kg de molibdeno codepositado.

En este sub capítulo sólo se presentará el consumo específico reportado por el segundo ciclo de experimentos.

La Tabla 8 muestra el consumo específico de energía para el segundo ciclo de experimentos.

Experimento	Energía (kWh)	Mo (kg)	Consumo Específico (kWh/kg)
M1	0,0013	0,000157	8,36
M2	0,0355	0,000085	417,41
M3	0,0011	0,000174	6,69
M4	0,0322	0,000095	339,37
M5	0,0062	0,000207	29,74
M6	0,0051	0,000076	67,42
M7	0,0222	0,000134	165,91
M8	0,0176	0,000179	98,55

Tabla 8. Consumo específico de energía correspondiente al 2° ciclo de experimentos

La Figura 36 muestra de manera gráfica el resultado de la Tabla 8.

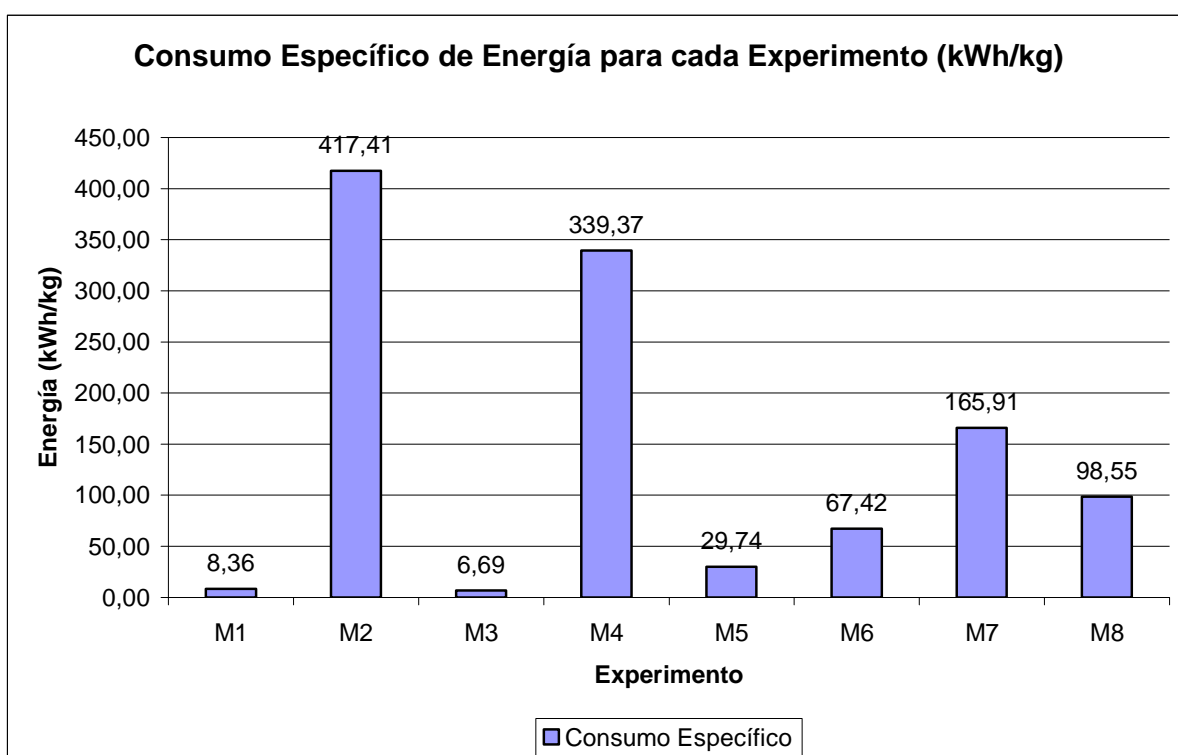


Figura 36. Consumo específico de energía correspondiente al 2° ciclo de experimentos

Se observa que el experimento M3 obtuvo el menor consumo específico de energía.

5.1.2.3 Costo Energético

La relevancia de cuantificar los costos energéticos es tema fundamental en la industria debido a la escasez de oferta de ella.

El costo energético resulta del producto entre la energía consumida con el valor de cada unidad energética (Fuente CNE).

$$\text{Costo (\$)} = E \text{ (Wh)} * 76 \text{ (\$/kWh)}$$

La Tabla 9 muestra los costos energéticos generados de la realización del 1° ciclo de experimentos.

Experimento	Potencial (V)	Intensidad (A)	Tiempo (h)	Costo (\$)
M1	5,1	0,3	2	0,23
M2	8,13	0,7	2	0,86
M3	4,43	0,3	2	0,20
M4	7	0,7	2	0,74
M5	4,63	0,3	2	0,21
M6	6,67	0,7	2	0,70
M7	4,11	0,3	2	0,18
M8	6,03	0,7	2	0,64

Tabla 9. Costo energético correspondiente al 1° ciclo de experimentos

De la tabla anterior, considerando que los primeros cuatro experimentos (M1, M2, M3 y M4) se realizaron tomando como cátodo un cilindro de grafito, y los cuatro restantes (M5, M6, M7 y M8), una lámina de cobre, se observa que el menor costo energético se manifestó cuando se utilizó como cátodo cobre, bajo las mismas condiciones de operación de la planta piloto.

La Tabla 10 muestra los costos energéticos generados de la realización del 2° ciclo de experimentos.

Experimento	Potencial (V)	Intensidad (A)	Tiempo (h)	Costo (\$)
M1	3,28	0,1	4	0,09
M2	8,87	1	4	2,69
M3	2,91	0,1	4	0,08
M4	8,06	1	4	2,45
M5	5,13	0,3	4	0,46
M6	4,27	0,3	4	0,38
M7	7,94	0,7	4	1,68
M8	6,3	0,7	4	1,34

Tabla 10. Costo energético correspondiente al 2° ciclo de experimentos

De la tabla anterior se observa que, el experimento M3 correspondiente al segundo ciclo, presentó el menor costo energético de ella. Mejor aún, el mencionar que fue el experimento que reportó el mayor porcentaje en peso de molibdeno en el depósito. Sin duda, esto lo adjudica en la categoría del patrón a seguir a futuro.

Otra observación es que el costo energético aumentó conforme aumentaba la intensidad de corriente aplicada, lo que era de esperar.

5.1.3 Morfología de los Depósitos

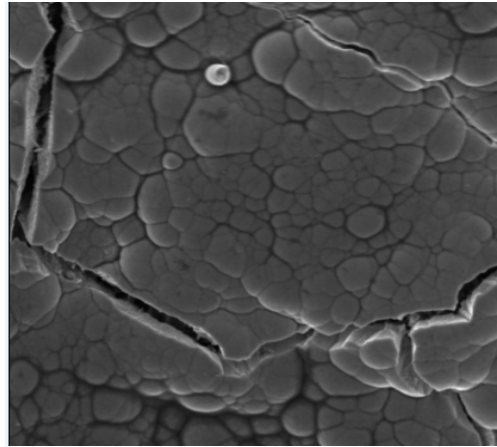
Finalmente, el tercer resultado es el referente al análisis morfológico de los depósitos. Las muestras que se revelan a continuación tienen esa finalidad.

En efecto, las correspondientes al primer ciclo de experimentos.

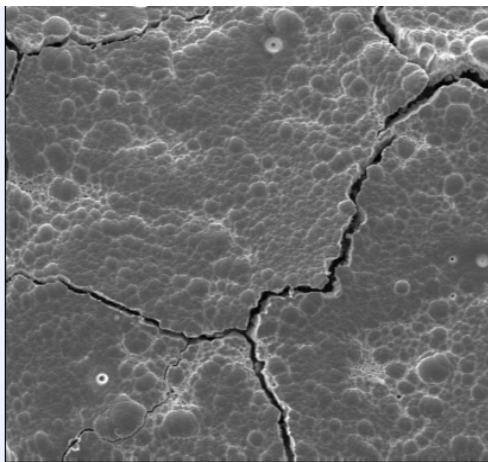
Se presenta una muestra general (x 200) y otra específica (x 1000) asociada al mismo experimento. Utilizando como cátodo, **barras de grafito**.



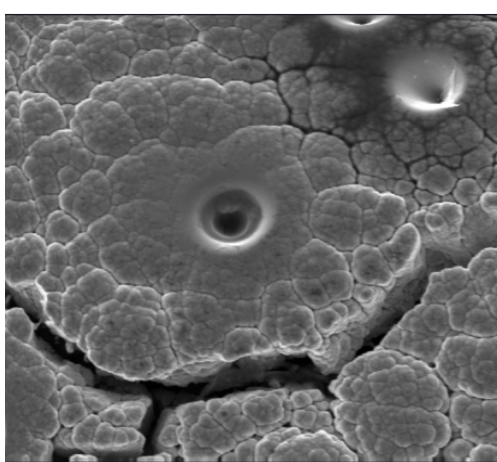
M1.1: 25 °C, 0.3 A, x 200



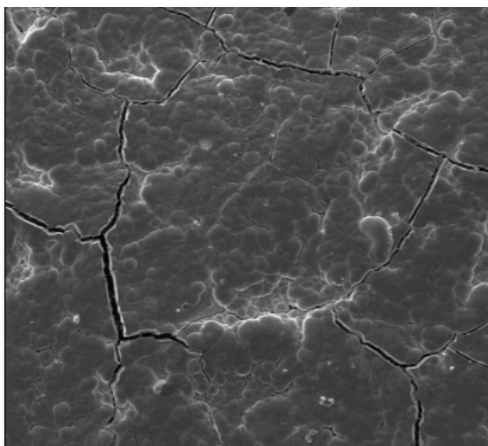
M1.2: 25 °C, 0.3 A, x 1000



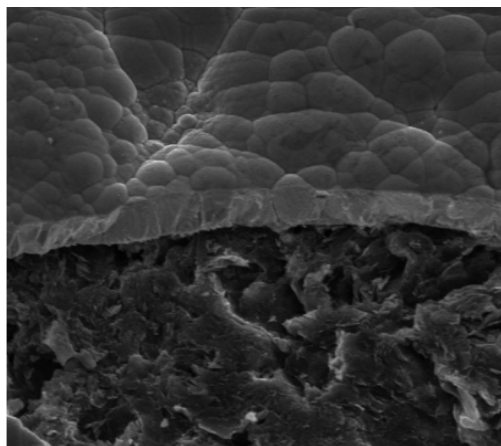
M2.1: 25 °C, 0.7 A, x 200



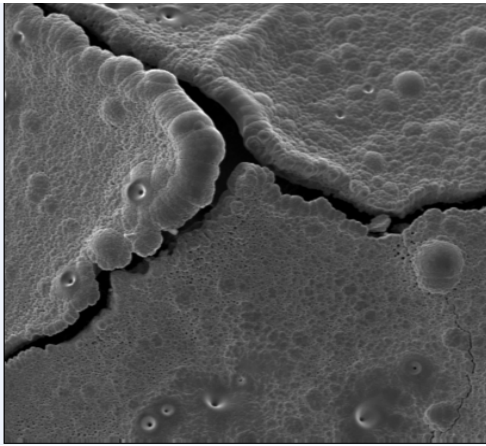
M2.2: 25 °C, 0.7 A, x 1000



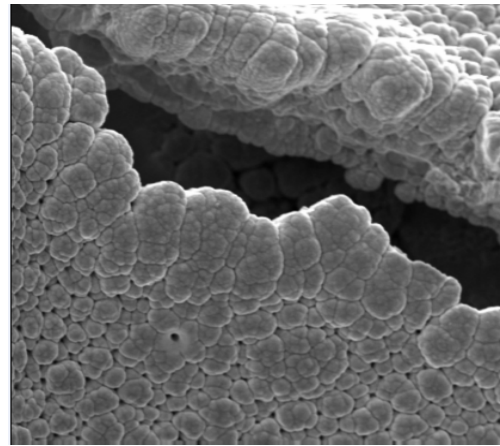
M3.1: 50 °C, 0.3 A, x 200



M3.2: 50 °C, 0.3 A, x 1000



M4.1: 50 °C, 0.7 A, x 200

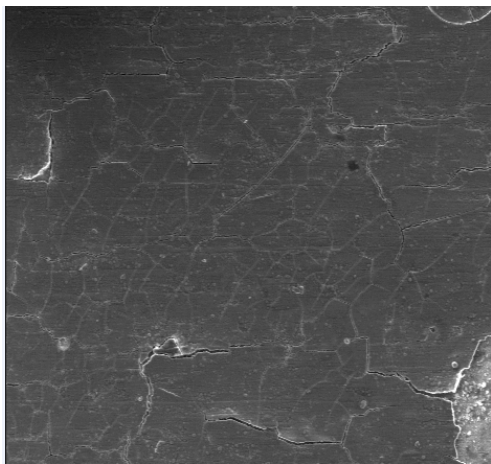


M4.2: 50 °C, 0.7 A, x 1000

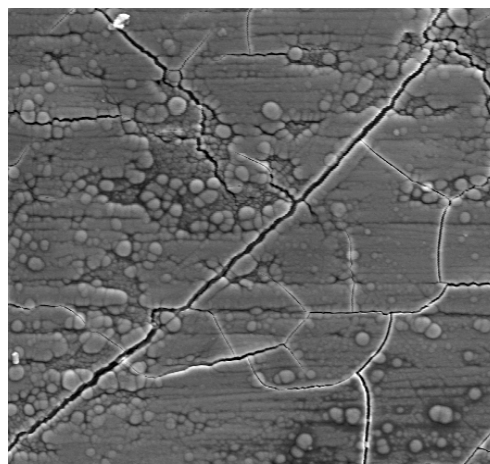
Del análisis morfológico de los depósitos, se observa lo siguiente:

- cuando el cátodo utilizado fue una barra de grafito, el primer depósito (M1.1 y M1.2) resultó tener mayor número de grietas, ser más nodular y compacto, que el segundo (M2.1 y M2.2). La explicación se basa en el fenómeno de cristalización. A mayor aplicación de corriente mayor será la tasa de nucleación del depósito, sin embargo, el crecimiento de los cristales será menor debido al menor espacio que tienen para hacerlo.
- en el primer depósito (M1.2), los nódulos que se encontraban más cerca de las grietas resultaron ser de mayor tamaño. La razón es que los cristales tienden a crecer más cuando tienen mayor espacio libre que cuando se encuentran rodeados de otros cristales, entonces al tener una cara libre para hacerlo (la grieta) permite que puedan desarrollarse más.
- en el segundo depósito (M2.2), se observan concentraciones anómalas que podrían deberse al exceso de corriente aplicada durante el experimento, o sea, haber sobrepasado la corriente límite, generando gas H_2 a partir de la siguiente reacción: $H^+ + e^- \rightarrow 1/2H_2$.
- los depósitos mostraron un menor número de grietas (de comparar M1.1 con M3.1) cuando se incrementó la variable temperatura (dejando fija la corriente en 0,3 A), por lo que las muestras resultaron ser medianamente más homogéneas. Sucede que un aumento de la temperatura deriva en un incremento de la conductividad eléctrica de la solución, generando un alza en la transferencia de carga al electrolito, que conlleva a un depósito más homogéneo.
- se trató de estudiar más a fondo el experimento M3, ya que fue el que obtuvo el mayor porcentaje en peso de molibdeno en el depósito, utilizando como cátodo grafito (M3.2). Dicha imagen corresponde a una pequeña grieta generada en el borde del cátodo.
- en el cuarto depósito (M4.1), al parecer la cantidad depositada de la aleación Mo-Co aumentó considerablemente, ya que se incrementó el grosor de la capa de la muestra. Esto se puede ver de mejor manera en la muestra amplificada M4.2. La consecuencia tiene dos motivos: una de ellas es debido al factor temperatura que se mencionaba anteriormente, y la segunda, es referida al factor intensidad de corriente que genera una mayor tasa de nucleación en la medida en que ella se incrementa.

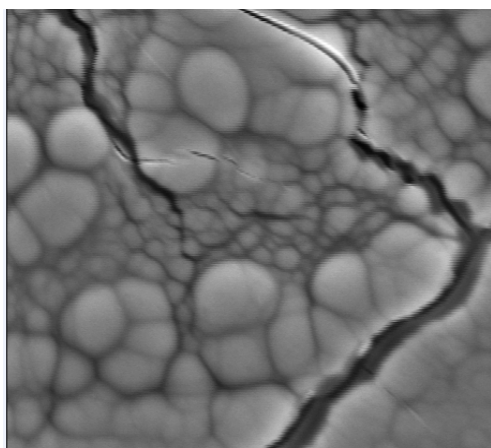
Las muestras que se presentan enseguida, se refieren a tres tipos de amplificaciones. La primera es x 200, la segunda x 1000, y la última, x 5000. Utilizando como cátodo, **láminas de cobre**.



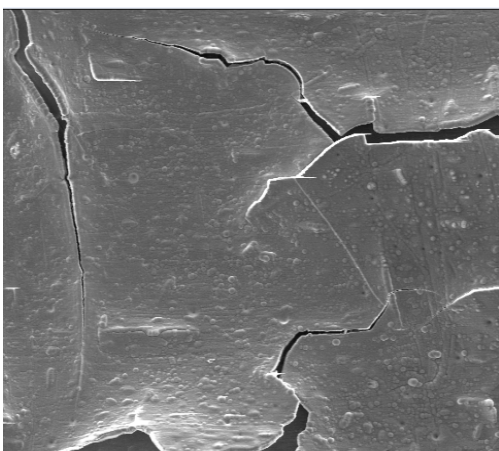
M5.1: 25 °C, 0.3 A, x 200



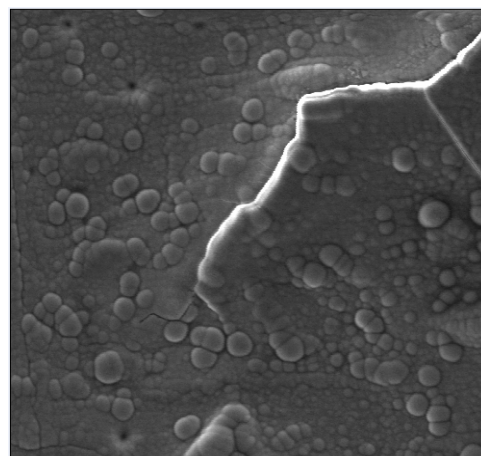
M5.2: 25 °C, 0.3 A, x 1000



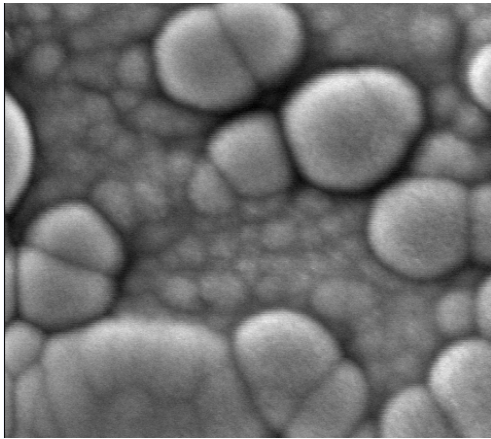
M5.3: 25 °C, 0.3 A, x 5000



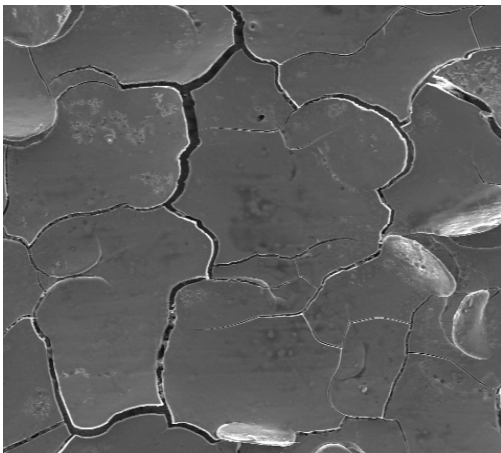
M6.1: 25 °C, 0.7 A, x 200



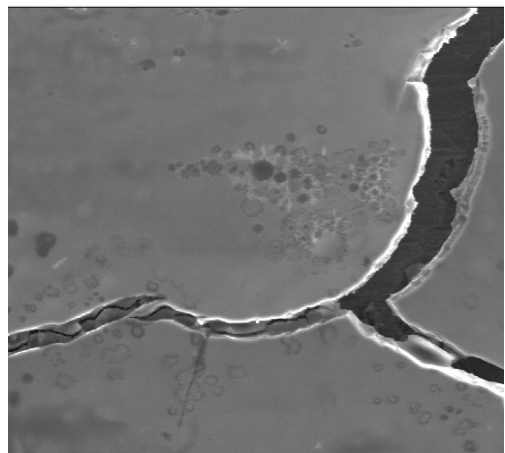
M6.2: 25 °C, 0.7 A, x 1000



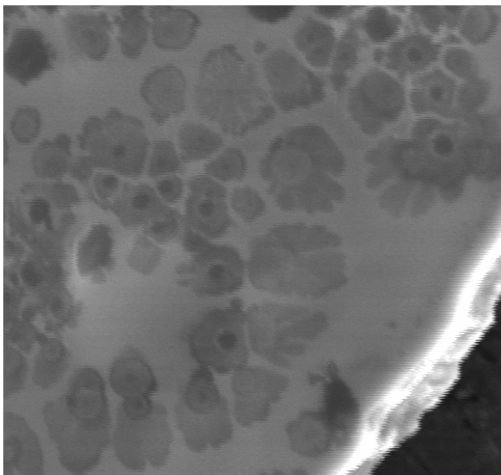
M6.3: 25 °C, 0.7 A, x 5000



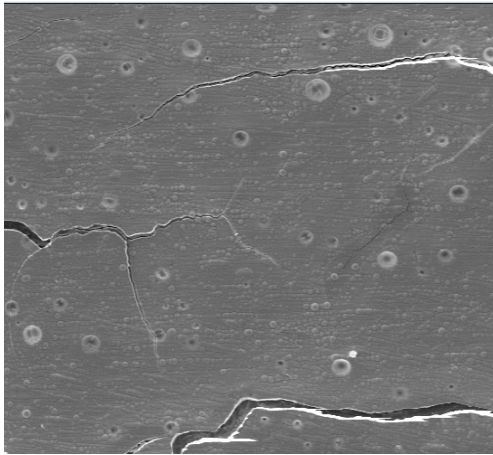
M7.1: 50 °C, 0.3 A, x 200



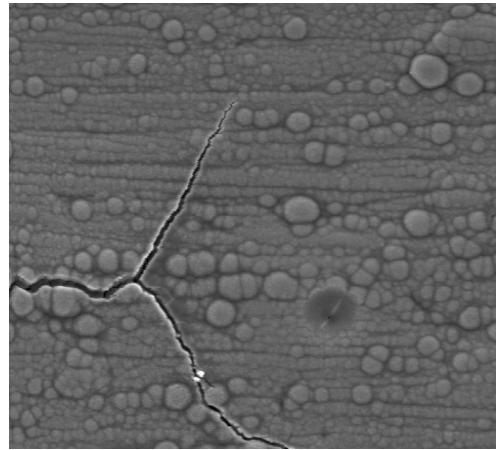
M7.2: 50 °C, 0.3 A, x 1000



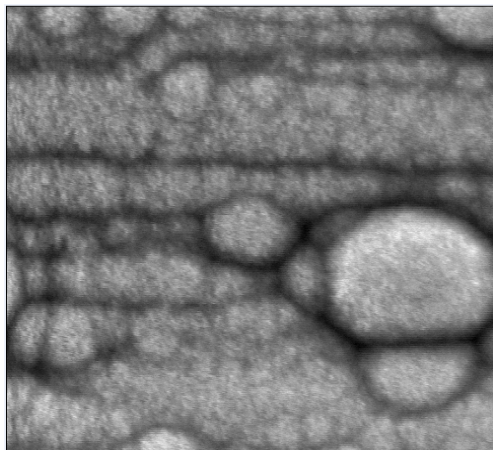
M7.3: 50 °C, 0.3 A, x 5000



M8.1: 50 °C, 0.7 A, x 200



M8.2: 50 °C, 0.7 A, x 1000



M8.3: 50 °C, 0.7 A, x 5000

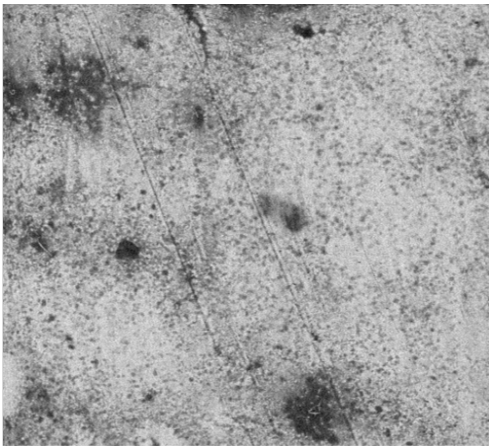
Del análisis morfológico de los depósitos, se observa lo siguiente:

- cuando el cátodo utilizado fue una lámina de cobre y se incrementó la corriente desde 0,3 a 0,7 A, fijando la temperatura en 25 °C, la cantidad de grietas disminuyó siendo éstas más evidentes (comparar M5.1 con M6.1). Además, el incremento de la corriente permitió que la nucleación aumentara en el depósito (comparar M5.2 con M6.2).
- cuando se fijó la temperatura en los 50 °C y se incrementó la corriente desde los 0,3 a los 0,7 A, las grietas disminuyeron en cantidad y grosor (comparar M7.1 con M8.1). Junto con ello, el fenómeno de nucleación aumentó notoriamente (comparar M7.2 con M8.2) debido al aumento de la intensidad de corriente.
- cuando se fijó la corriente en 0,3 A y se incrementó la temperatura desde los 25 a los 50 °C, aumentó el tamaño de las grietas (comparar M5.2 con M7.2). El tamaño nodular del depósito disminuyó considerablemente (comparar M5.3 con M7.3), ya que un incremento de la temperatura implica un aumento en la conductividad eléctrica del electrolito que favorece el fenómeno de nucleación, disminuyendo el crecimiento de los cristales en el depósito. Cabe señalar que nucleación y crecimiento de los cristales son fenómenos inversamente proporcionales dentro del concepto de cristalización, por ende, se explica de

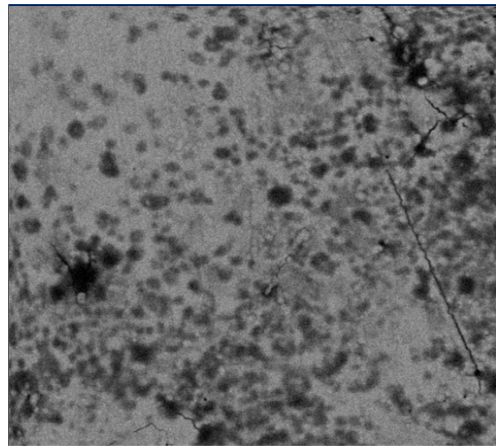
manera razonable que haya un menor tamaño nodular en el depósito, o sea, un menor crecimiento del cristal.

- cuando se fijó la corriente en 0,7 A, la variable temperatura no tuvo mayor incidencia sobre el depósito. Pareciera ser que el fenómeno de transferencia de carga (o sea, la intensidad de corriente) hubiese anulado al factor temperatura, por el hecho de operar a una alta magnitud de corriente. Luego, un aumento de la temperatura no incide de mayor manera (comparar M6.2 con M8.2 y M6.3 con M8.3).

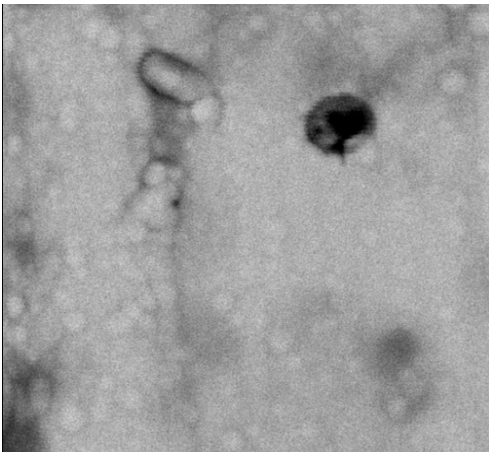
Las muestras que se presentan a continuación, corresponden al segundo ciclo de experimentos, se refieren a tres tipos de ampliaciones. La primera es x 200, la segunda x 1000, y la última, x 5000. Cada una de ellas corresponde a depósitos sobre **láminas de cobre**.



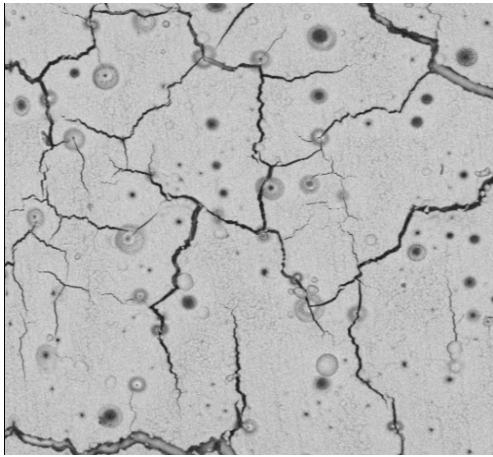
M1.1: 25 °C, 0.1 A, x 200



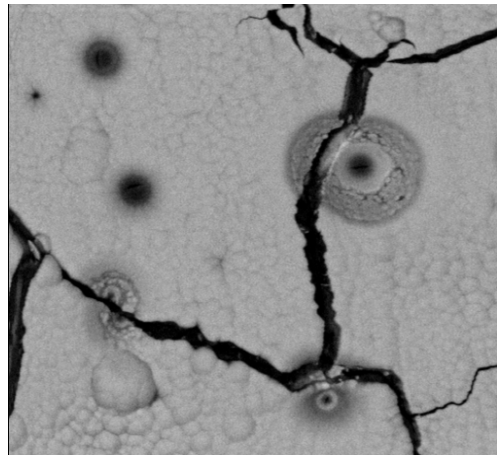
M1.2: 25 °C, 0.1 A, x 1000



M1.3: 25 °C, 0.1 A, x 5000



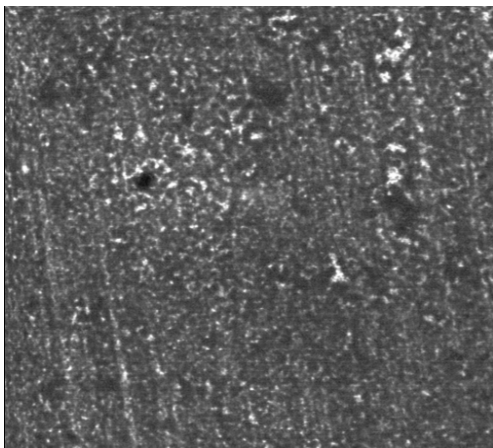
M2.1: 25 °C, 1 A, x 200



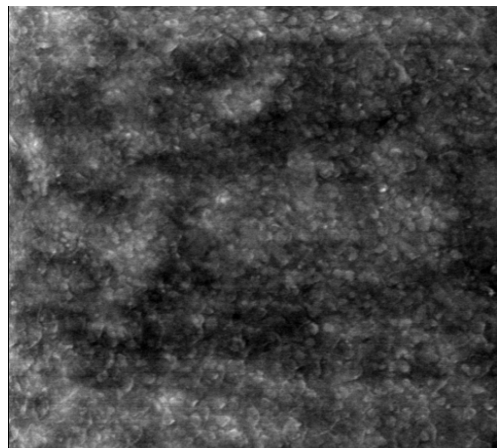
M2.2: 25 °C, 1 A, x 1000



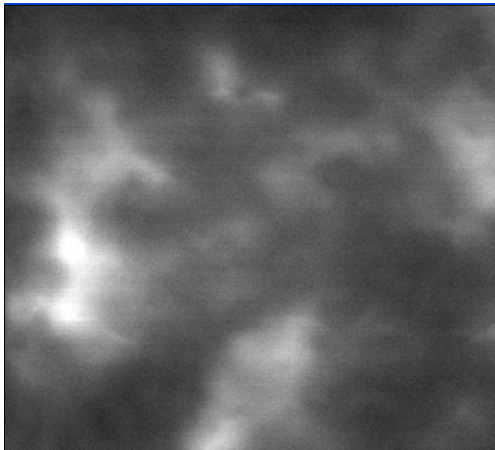
M2.3: 25 °C, 1 A, x 5000



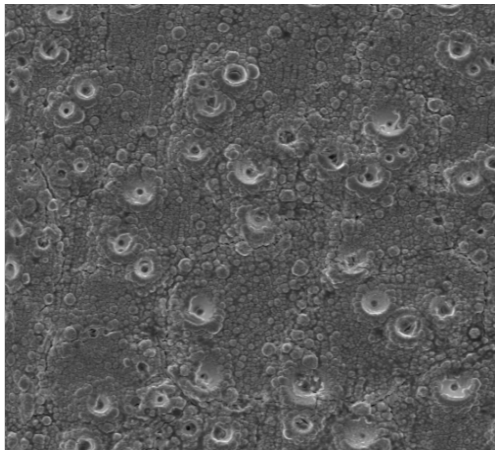
M3.1: 50 °C, 0.1 A, x 200



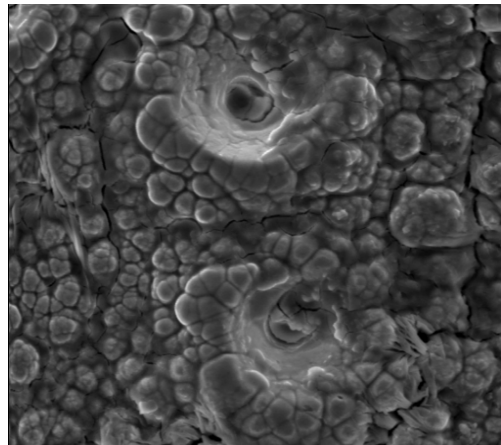
M3.2: 50 °C, 0.1 A, x 1000



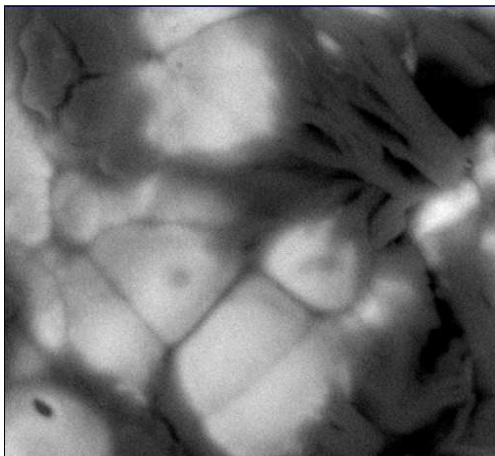
M3.3: 50 °C, 0.1 A, x 5000



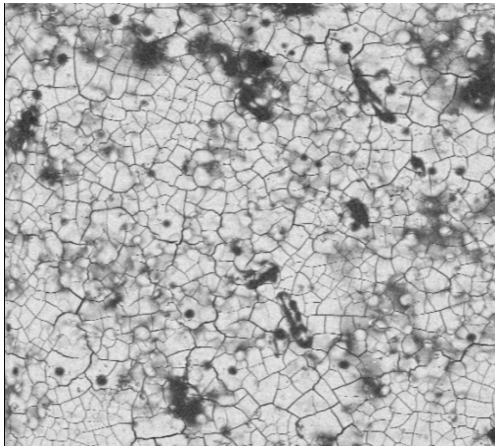
M4.1: 50 °C, 1 A, x 200



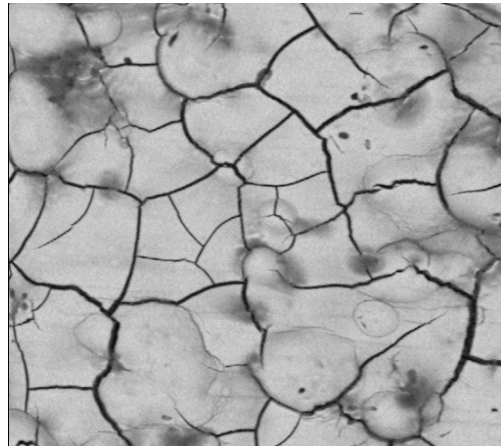
M4.2: 50 °C, 1 A, x 1000



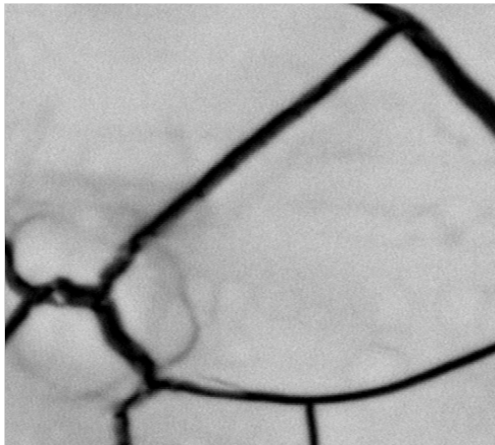
M4.3: 50 °C, 1 A, x 5000



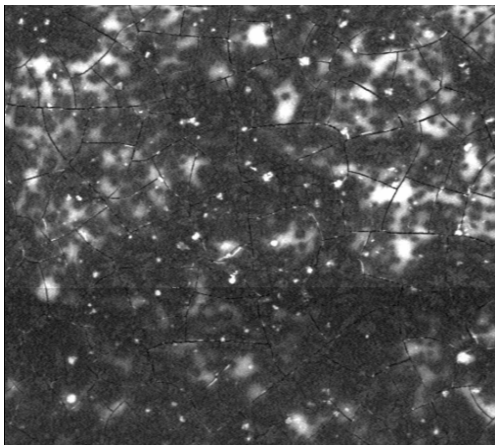
M5.1: 20 °C, 0.3 A, x 200



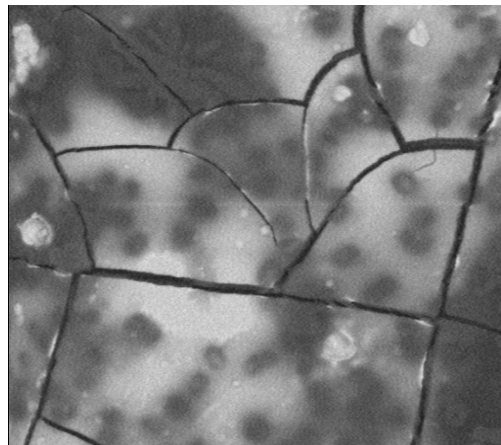
M5.2: 20 °C, 0.3 A, x 1000



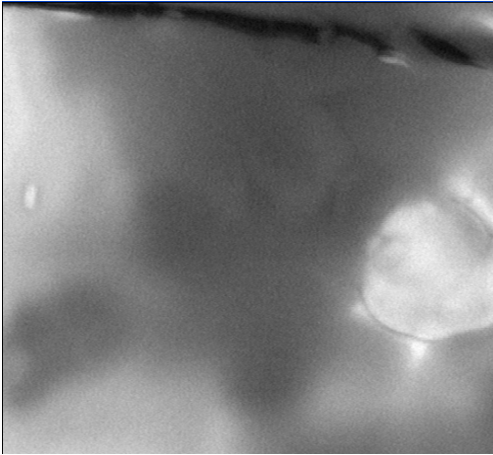
M5.3: 20 °C, 0.3 A, x 5000



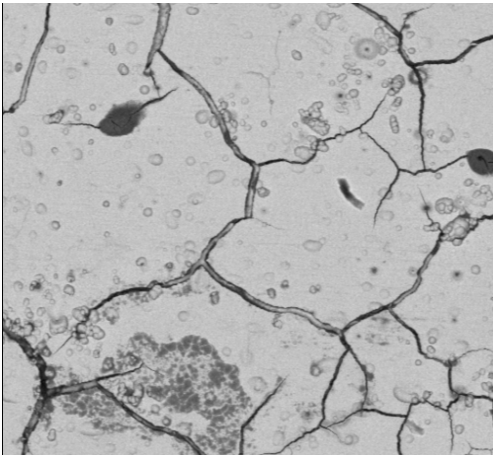
M6.1: 60 °C, 0.3 A, x 200



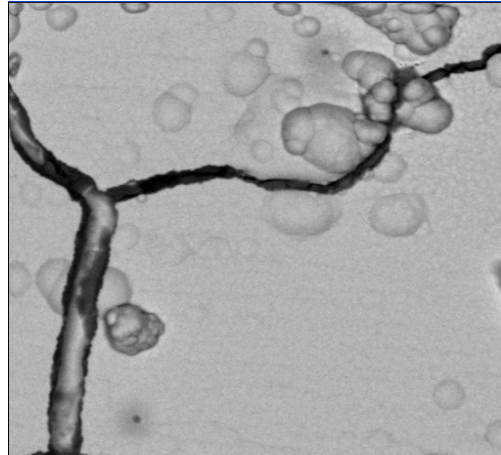
M6.2: 60 °C, 0.3 A, x 1000



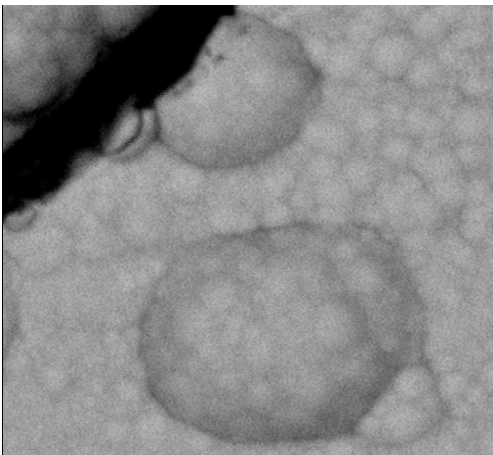
M6.3: 60 °C, 0.3 A, x 5000



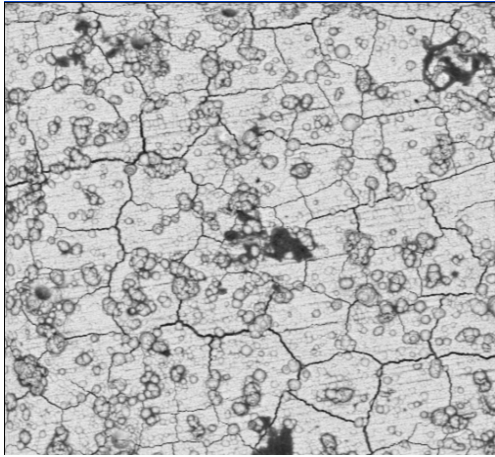
M7.1: 20 °C, 0.7 A, x 200



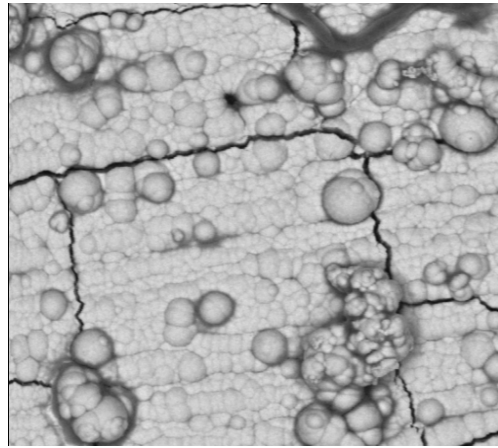
M7.2: 20 °C, 0.7 A, x 1000



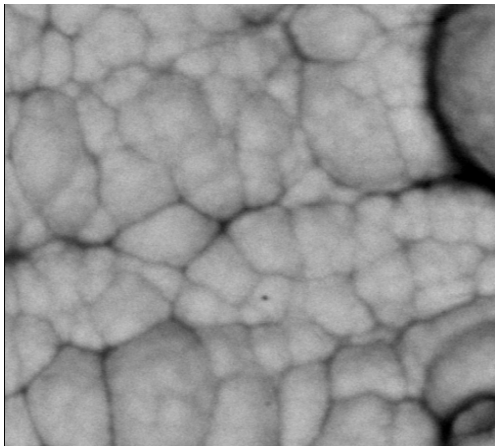
M7.3: 20 °C, 0.7 A, x 5000



M8.1: 60 °C, 0.7 A, x 200



M8.2: 60 °C, 0.7 A, x 1000



M8.3: 60 °C, 0.7 A, x 5000

Del análisis morfológico de los depósitos, se observa lo siguiente:

- cuando se utilizó como cátodo una lámina de cobre y se incrementó la intensidad de corriente desde 0,1 a 1 A, fijando la temperatura en 25 °C, aumentó el número de grietas (comparar M1.1 con M2.1) y la tasa de nucleación (comparar M1.2 con M2.2 y M1.3 con M2.3) en el depósito. Este último fenómeno se repitió para el caso en el que se incrementó la intensidad de corriente desde 0,1 a 1 A, fijando la temperatura en 50 °C (comparar M3.2 con M4.2 y M3.3 con M4.3).
- hubo un aumento de burbujas cuando se incrementó la corriente desde 0,1 a 1 A (comparar M3.1 con M4.1), a una temperatura de 50 °C, probablemente, debido a que se pudo haber sobrepasado la densidad de corriente límite de la reacción $\text{Mo}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}$, generando gas hidrógeno a partir de la reacción $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2$.
- cuando se elevó la variable temperatura desde 25 a 50 °C, manteniendo fija la corriente en 0,1 A, no se evidenció un cambio sustancial en la estructura morfológica del depósito. Algo similar sucedió cuando aumentó la temperatura desde 25 a 50 °C, a una intensidad de corriente de 1 A. A diferencia del caso anterior, en este último ya se mostraban claros

indicios de burbujas en el depósito provenientes de la reducción del ión hidronio presente en la solución.

- disminuyó el número de grietas cuando aumentó la temperatura de la solución desde 20 a 60 °C, fijando la intensidad de corriente en 0,3 A (comparar M5.1 con M6.1 y M5.2 con M6.2). El incremento de la temperatura favoreció la movilidad de los iones más livianos, como el sodio. Considerando que los metales más brillantes obtenidos corresponden a los metales más pesados, se observa con claridad que el molibdeno, el cual es más pesado que el cobalto y el sodio, se obtuvo en menor porcentaje en peso (comparar M5.3 con M6.3). Cuando se incrementó la temperatura de 20 a 60 °C, dejando la corriente en 0,7 A, aumentó la cantidad de grietas (comparar M7.1 con M8.1) y el depósito de tipo granular (comparar M7.2 con M8.2 y M7.3 con M8.3).
- cuando se elevó la intensidad de corriente desde 0,3 a 0,7 A, dejando fija la temperatura en 20 °C, se observó una disminución de la cantidad de grietas en el depósito (comparar M5.1 con M7.1 y M5.2 con M7.2) y un incremento en el fenómeno de nucleación, por lo que los depósitos de Mo-Co resultaron ser de menor tamaño (comparar M5.3 con M7.3). Al igual que en el caso anterior, cuando se incrementó la variable intensidad de corriente desde 0,3 a 0,7 A, pero ahora fijando la temperatura en 60 °C, se evidenció una merma en la cantidad de grietas (comparar M6.2 con M8.2), y un notorio aumento en la nucleación del depósito (comparar M6.3 con M8.3).

5.1.4 Curva Potencio Dinámica

La Figura 37 muestra la curva potencio dinámica para obtener los controles cinéticos. La curva se obtuvo bajo los siguientes parámetros:

- Concentraciones:
 - 0.36 g/L de MoO_3
 - 147.05 g/L de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 - 15.5 g/L de CoSO_4
- Temperatura: 25 °C
- Velocidad de barrido en el eje X: 200 mV/cm
- Velocidad de barrido en el eje Y: 20 mV/cm
- Rango de barrido: 0.5 – 2.02 V
- Velocidad de agitación de la solución: 250 rpm
- pH de la solución: 5.3
- volumen de solución: 200 ml

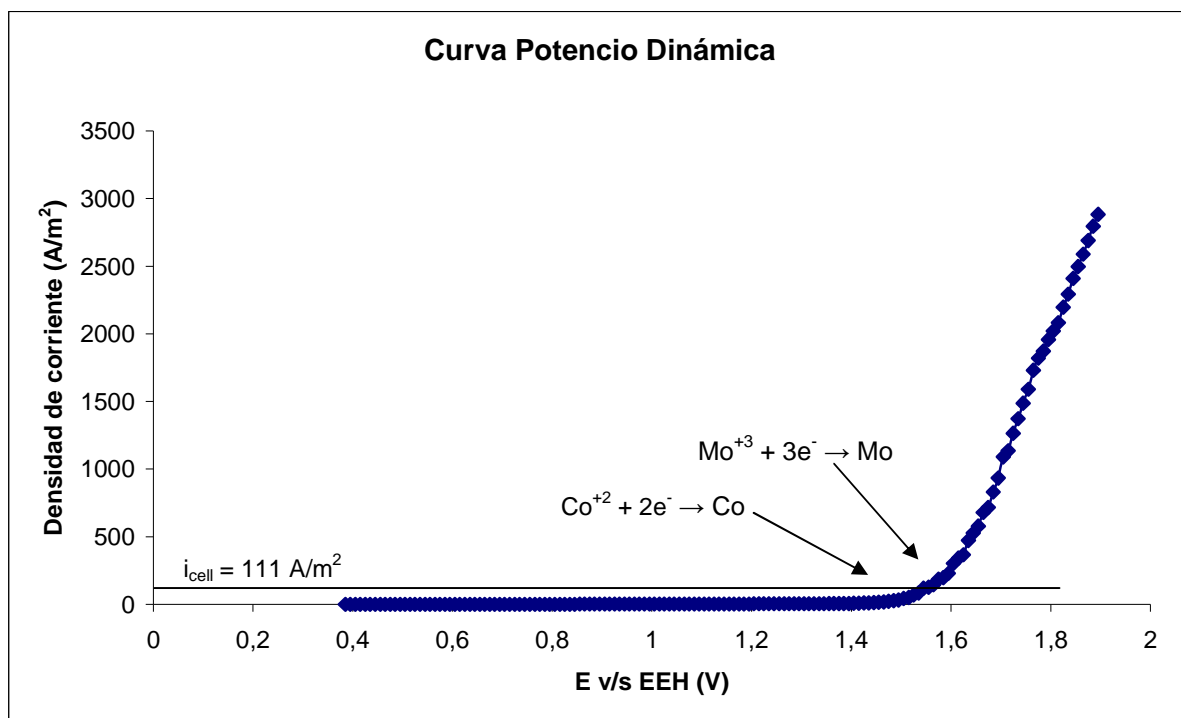


Figura 37. Barrido potencio dinámico

La Figura 37 muestra que la densidad de corriente de celda es 111 A/m^2 , además, que las reacciones $\text{Mo}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}$ y $\text{Co}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$ operan bajo control mixto.

5.2. Discusión por Variable

Se discute de qué manera las variables estudiadas pudieron afectar el porcentaje en peso de molibdeno en el depósito. Asimismo, cómo los controles cinéticos de las reacciones principales influyeron en la optimización de dicho porcentaje.

5.2.1 Efecto de la Composición del Cátodo

La Tabla 4 muestra claramente la mayor tendencia que presentó el molibdeno para codepositarse sobre un cátodo de cobre que respecto a uno de grafito, bajo las mismas condiciones de operación.

En el grafito los átomos de carbono forman capas paralelas, apiladas una encima de la otra, y entre capas hay una distancia de 3.35 \AA , indicando que entre éstas hay sólo interacciones débiles. Por esto se cree que, las capas se pueden deslizar fácilmente entre sí (exfoliándose), resultando ser un mal cátodo para adherir en su superficie molibdeno metálico.

5.2.2 Efecto de la Temperatura

Al elevar la temperatura de una solución aumenta la movilidad de los iones, luego, aumenta la conductividad eléctrica de ella, incrementando las velocidades de migración. Este fenómeno favorece la movilidad de los iones más livianos, por consiguiente, beneficia más a los iones de cobalto que de molibdeno, debido a la menor masa atómica que ellos ostentan (58,93 contra 95,94 uma).

La temperatura es una variable muy importante dentro de este estudio, ya que su presencia eleva las velocidades de migración evitando el agotamiento de los iones en solución, sino la densidad de corriente límite (ec. 9) sería menor que la densidad de corriente de celda (ec. 8) llegando a desprenderse gas hidrógeno (H_2).

5.2.3 Efecto de la Intensidad de Corriente

Un incremento de la intensidad de corriente favorecerá la reducción del metal más oxidado presente en ella. Para esto, es necesario que dicho metal haya sobrepasado el espesor de la capa límite (ec. 12), la cual se encuentra en la zona aledaña a la superficie del electrodo de trabajo. Se cree que puede existir en solución iones de cobalto aun más oxidados que los de molibdeno, por lo que habrá mayor depósito de Co que de Mo. La tenencia de iones aun más oxidados favorece la conductividad eléctrica de la solución (ec. 21), permitiendo reducir la resistencia de los electrolitos (ec. 20).

Ha de tenerse en cuenta que durante el incremento de la corriente puede desprenderse gas hidrógeno (H_2) como resultado de la reducción del ión hidronio (H^+) presente en la solución.

El incremento de la intensidad de corriente eleva la tensión de celda (ec. 19), y luego, la energía consumida (ec. 22).

5.2.4 Control Cinético

Las reacciones de reducción $Mo^{+3} + 3e^- \rightarrow Mo$ y $Co^{+2} + 2e^- \rightarrow Co$ están bajo control mixto (Figura 37), por lo tanto, cualquier modificación de alguna variable que favorezca la electro deposición de los metales Mo y Co, permitirá ir en señal de maximizar el porcentaje en peso de molibdeno en el depósito, considerando que éste sólo puede obtenerse como aleación dadas las condiciones de trabajo [Habashi, 1970].

Gómez, 2001 entregó resultados de hasta un 60% de Mo en los depósitos, los que no son comparables a los resultados obtenidos en este trabajo, ya que las concentraciones de molibdato en solución usadas por ella, fueron muy altas. Se cree que pudo haber influido tan alto porcentaje en peso de Mo en el depósito, el hecho de haber utilizado en solución iones de molibdeno más oxidado que los que se tenían en este estudio (ya que mientras más oxidado está un metal en solución es más probable que se reduzca a metal puro). Se coincide con Gómez, de que cuando se usaron concentraciones de molibdato más bajas en solución, depósitos finos y libres de grietas fueron obtenidos con un porcentaje de molibdeno más bajo que el 20%. Gómez usó un pH de 6.6,

que es más básico al usado en este trabajo, por lo que va en desmedro de la estabilidad de los iones en solución, y la consecuente recuperación de Mo-Co en el depósito. La temperatura y la agitación fue la misma que se usó en este estudio.

Gómez, 2003 buscó siempre obtener bajo porcentaje en peso de Mo en el depósito. Depósitos con muy bajo porcentaje de molibdeno (menor al 5%) mostraron una morfología como aguja y ser de color negro. Por su parte, depósitos con porcentajes de molibdeno entre 5 y 10% resultaron ser menos oscuros, tendiendo a una apariencia esponjosa en la medida en que el porcentaje de molibdeno incrementó. Esta característica coincide con este estudio para cuando se depositó molibdeno en un rango entre 15 y 20%. El pH utilizado por Gómez fue de 4.0 (poco más ácido que este trabajo). La temperatura y la agitación fue la misma. El electrodo de trabajo fue siempre de carbono vítreo, lo cual va acorde al propósito de Gómez que es recuperar un bajo p/p de Mo. En general, el contenido de molibdeno en los depósitos de Co-Mo fue bajo, dependiendo de la densidad de corriente aplicada en el medio ácido. La eficiencia de deposición incrementó en proporción directa a la concentración de Co^{+2} , lo cual no es comparable a este estudio, ya que no se utilizó como variable la concentración de ningún ión.

Gómez, 2005 arrojó como resultado una muy baja concentración de óxidos de molibdeno en el depósito, ya que la concentración de molibdato en solución era demasiado baja (0,0012% de Na_2MoO_4), a diferencia de este trabajo, donde sí era considerable (0,0025% de MoO_3). Otra discrepancia respecto a este trabajo, es del mejor resultado entregado por Gómez, el cual proviene de estudios voltamétricos realizados a muestras preparadas a potenciales muy negativos, de donde la aleación Co-Ni-Mo arrojó un 43% de molibdeno. La autora trabajó a pH entre 4.4 y 6.0 (muy similar a este estudio), desaireó con argón y la temperatura la mantuvo en 25 °C. Además, Gómez usó carbono vítreo como electrodo de trabajo, es por esta razón que se obtuvo bajo porcentaje en peso de molibdeno en el depósito.

Podlaha, 1997 concluyó que una mayor concentración de molibdeno en el depósito se obtenía con aleaciones CoMo que con aleaciones NiMo o FeMo, para lo cual se confirma la razón de haber estudiado el sistema CoMo. El autor observó que la concentración de molibdeno en la aleación aumentó en la medida en que la tasa de rotación se incrementó, variable que no se estudió en este trabajo. Además, el SEM reveló que los depósitos de CoMo fueron los más regulares. Podlaha mantuvo una temperatura de 25 °C, además, utilizó nitrógeno para desairear la solución. Finalmente se concluye que más molibdeno fue co-depositado con Co que con Fe o Ni desde un electrólito de amonio-citrato a pH 7.4. La gran diferencia con este estudio se evidencia en el pH utilizado por el autor, creyéndose que en una solución básica como esa, es menos probable que se mantengan los iones diluidos, pudiendo éstos cristalizarse.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha realizado el estudio experimental de electro codeposición de Co-Mo, para determinar el porcentaje en peso de molibdeno obtenido en función de temperatura, intensidad de corriente y electrodo de trabajo a utilizar. Las conclusiones son las siguientes:

- El experimento que reportó el mayor porcentaje en peso de molibdeno en el depósito fue el M3, correspondiente al 2° ciclo de experimentos. Dicho experimento se realizó bajo las siguientes condiciones de operación:
 - Composición del cátodo: lámina de cobre
 - Intensidad de corriente: 0.1 A
 - Temperatura: 50 °C
- Se puede decir que hay dos razones por las que no es conveniente utilizar como cátodo barra de grafito: la primera razón es debido a que es más caro que la lámina de cobre; y la segunda, porque se obtiene un menor porcentaje en peso de molibdeno que utilizando como cátodo cobre, bajo las mismas condiciones de operación.
- El efecto de la temperatura sobre el porcentaje en peso de molibdeno en el depósito es inverso. La razón es que un incremento de la temperatura genera movilidad de los iones en solución, acercando los iones livianos al electrodo de trabajo, por lo tanto, habrá un mayor p/p de cobalto que de molibdeno en el depósito [Cifuentes, 1993].
- El efecto de la intensidad de corriente sobre el porcentaje en peso de molibdeno en el depósito también es inverso, ya que el molibdeno al tener una masa atómica mayor que la del cobalto, tiene mayor dificultad para atravesar la capa límite adyacente al electrodo de trabajo, por lo que el fenómeno de transferencia de carga beneficia al cobalto.
- Una tercera razón de no utilizar cátodo de grafito es por el alto consumo energético, como resultado de las pruebas realizadas bajo las mismas condiciones de operación que el cobre.
- La morfología del depósito del experimento M3, correspondiente al 2° ciclo, resultó ser una de las más homogéneas y libre de grietas posible, en comparación con los depósitos obtenidos bajo otras condiciones de operación.
- De manera coincidente, el experimento que arrojó el mayor porcentaje en peso de molibdeno en el depósito (M3 del 2° ciclo), fue el que obtuvo los índices más bajo de consumo energético. Asimismo, desde el punto de vista morfológico, resultó ser uno de los depósitos más homogéneos.
- La densidad de corriente de celda fue 111 A/m². Las reacciones principales de codeposición $\text{Mo}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}$ y $\text{Co}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$ operaron bajo control mixto.

- Las conclusiones de este trabajo han sido producto del estudio de tres variables (composición del cátodo, temperatura e intensidad de corriente). La posibilidad de ser considerado a futuro en la industria, abre las puertas a estudios de nuevas variables como lo son la velocidad de agitación de la solución, el caudal de nitrógeno inyectado a ella, la composición de la solución y el pH de ésta.

CAPÍTULO 7. RECOMENDACIONES

Se recomienda continuar el estudio realizando pruebas a temperatura e intensidad de corriente menor.

Al elevar la temperatura, aumenta la movilidad de los iones en solución, incrementando las velocidades de migración. El beneficio recae sobre la partícula más liviana, que en este caso es el cobalto, en comparación con el molibdeno. Luego se recomienda estudiar la disminución de la temperatura del electrólito para impedir la movilización del ión cobalto (Co^{+2}), y de esta manera, aumentar las posibilidades de recuperación del molibdeno. Cabe señalar que a una temperatura de 0 °C, no se obtendrá depósito de molibdeno.

Se recomienda estudiar la disminución de la intensidad de corriente aplicada, señalando que la nula aplicación de corriente, no obtendrá depósito de molibdeno.

De modo de continuar en el futuro el estudio en cuestión, se propone controlar la evolución del gas hidrógeno, observándose ésto cuando se operó a una alta intensidad de corriente. La finalidad es reducir el costo energético porque se está utilizando corriente en la reducción del ión hidronio.

Se recomienda estudiar la variable agitación de la solución, ya que un aumento de ella, incrementa las velocidades de migración de los iones que conlleva a elevar el número de Reynolds (ec. 13), aumentando el número de Sherwood (ec. 14).

CAPÍTULO 8. BIBLIOGRAFÍA

- Bockris J.O'M. and Reddy A.K.N. Modern Electrochemistry, Volume I, Plenum Press, New York, 1978.
- Casas J. M., Crisóstomo G., Cifuentes L. Aqueous speciation of electrowinning solutions, Copper 03 International Conference, Santiago, 2003.
- Castellan Gilbert W. Physical Chemistry, Third edition. Addison – Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts, E.U.A. 1987.
- Cifuentes L. A theoretical analysis of the potential jump related to undesired hydrogen gas evolution in copper electrometallurgy, Copper 95, 3, 469-477, 1995.
- Cifuentes L., Casas J. M., Alvarez F. Aqueous speciation of sulfuric acid-cupric sulfate solutions, Chemical Engineering Science, 55, 6223-6234, 2000.
- Cifuentes L. Evans diagrams in copper electrometallurgy, 3rd International Congress, Procs. of Copper, 3, 1995.
- Cifuentes L. Fundamentos Electroquímicos de la Electroobtención del Cobre, Workshop sobre Electroobtención de Cobre, UTFSM-UCV, Viña del Mar, 1993.
- Cifuentes L. Termodinámica y Cinética de una Celda Alternativa de Electroobtención de Cobre, Workshop sobre Electroobtención de Cobre, UTFSM-UCV, Viña del Mar, 1993.
- Cooper C. W. Advances and future prospects in copper electrowinning, Journal of Applied Electrochemistry 15, 789-805, 1985.
- Gómez E, Pellicer E, Vallés E. Electrodeposition of soft-magnetic cobalt-molybdenum coatings containing low molybdenum percentages, Journal of Electroanalytical Chemistry 568, 29-36, 2003.
- Gómez E., Pellicer E., Vallés E. Electrodeposited cobalt-molybdenum magnetic materials, Journal of Electroanalytical Chemistry 517, 109-116, 2001.
- Gómez E., Pellicer E., Vallés E. An approach to the first stages of cobalt-nickel-molybdenum electrodeposition in sulphate-citrate medium, Journal of Electroanalytical Chemistry 580, 222-230, 2005.
- Habashi F. Extractive Metallurgy, Volume IV, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1970.
- Killeffer D. H., Linz A. and Pauling L. Molybdenum Compounds, Interscience Publishers, New York, 1952.

- Podlaha E. J. and Landolt D. Induced Codeposition “Molybdenum Alloys with Nickel, Cobalt and Iron”, *Journal Electrochemistry Society*, 144 (5), 1997.
- Urda-Kiel M. and Onieiu L., Delplancke J. and Winand R. Nucleation and initial stages of growth of copper electrodeposited on anodized 304 stainless steel, *Copper 99 International Conference, Electrorefining and Electrowinning of Copper*, 3, 511-527, 1999.
- Vargas T. Fundamentos de la Electrocrystalización de Metales, *Journal of Applied Electrochemistry* 17, 270-282, 1987.
- Winand R. Electrocrystallization-theory and applications, *Hydrometallurgy* 29, 567-598, 1992.

CAPÍTULO 9. ANEXOS

Durante el desarrollo de cada experimento, correspondiente al primer ciclo, la tensión de celda se registró a partir de un multímetro. Los datos se tomaron cada 15 minutos, en las dos horas que duró cada uno de los experimentos. Lo mencionado anteriormente se presenta en la Tabla 11.

M1		M2		M3		M4	
tiempo, min	voltaje, V	tiempo, min	voltaje, V	tiempo, min	voltaje, V	tiempo, min	voltaje, V
0	5,25	0	8,65	0	4,43	0	6,9
15	5,18	15	8,42	15	4,36	15	6,74
30	5,15	30	8,2	30	4,36	30	6,77
45	5,1	45	8,12	45	4,37	45	6,87
60	5,07	60	8,07	60	4,39	60	6,93
75	5,06	75	8,02	75	4,42	75	7
90	5,05	90	7,95	90	4,46	90	7,14
105	5,04	105	7,89	105	4,5	105	7,28
120	5,03	120	7,83	120	4,54	120	7,4
M5		M6		M7		M8	
tiempo, min	voltaje, V	tiempo, min	voltaje, V	tiempo, min	voltaje, V	tiempo, min	voltaje, V
0	4,73	0	7,01	0	3,99	0	6,03
15	4,68	15	6,82	15	4,06	15	5,87
30	4,64	30	6,73	30	4,11	30	5,87
45	4,61	45	6,67	45	4,11	45	5,9
60	4,6	60	6,63	60	4,11	60	5,97
75	4,6	75	6,6	75	4,13	75	6,05
90	4,59	90	6,56	90	4,15	90	6,11
105	4,59	105	6,54	105	4,17	105	6,17
120	4,59	120	6,51	120	4,2	120	6,27

Tabla 11

La Tabla 12 muestra la tensión de celda registrada desde el multímetro para el segundo ciclo de experimentos. Dicha tensión se tomó cada 15 minutos, en las cuatro horas que duró cada experimento.

M1		M2		M3		M4	
tiempo, min	voltaje, V	tiempo, min	voltaje, V	tiempo, min	voltaje, V	tiempo, min	voltaje, V
0	3,2	0	9,48	0	2,79	0	7,62
15	3,25	15	9,2	15	2,85	15	7,57
30	3,27	30	9,04	30	2,87	30	7,57
45	3,27	45	8,99	45	2,87	45	7,56
60	3,28	60	8,92	60	2,88	60	7,6
75	3,28	75	8,85	75	2,88	75	7,67
90	3,29	90	8,76	90	2,89	90	7,74
105	3,29	105	8,75	105	2,89	105	7,8
120	3,29	120	8,77	120	2,91	120	7,89
135	3,29	135	8,77	135	2,92	135	8,01
150	3,3	150	8,76	150	2,93	150	8,16
165	3,3	165	8,77	165	2,93	165	8,31
180	3,3	180	8,76	180	2,95	180	8,45
195	3,3	195	8,72	195	2,96	195	8,58
210	3,3	210	8,74	210	2,97	210	8,7
225	3,3	225	8,78	225	2,99	225	8,85
240	3,3	240	8,78	240	3	240	9,05
M5		M6		M7		M8	
tiempo, min	voltaje, V	tiempo, min	voltaje, V	tiempo, min	voltaje, V	tiempo, min	voltaje, V
0	5,25	0	3,87	0	8,3	0	6,44
15	5,26	15	3,98	15	8,16	15	6,32
30	5,22	30	3,99	30	8,08	30	6,3
45	5,19	45	4,02	45	7,97	45	6,3
60	5,17	60	4,06	60	7,93	60	6,29
75	5,15	75	4,11	75	7,87	75	6,34
90	5,14	90	4,18	90	7,82	90	6,33
105	5,13	105	4,23	105	7,91	105	6,32
120	5,11	120	4,29	120	8,02	120	6,31
135	5,1	135	4,24	135	7,95	135	6,3
150	5,1	150	4,3	150	7,84	150	6,3
165	5,11	165	4,37	165	7,87	165	6,31
180	5,1	180	4,43	180	7,91	180	6,26
195	5,05	195	4,61	195	7,86	195	6,2
210	5,06	210	4,63	210	7,85	210	6,22
225	5,06	225	4,66	225	7,84	225	6,25
240	5,07	240	4,67	240	7,86	240	6,27

Tabla 12

