



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

DISEÑO CONCEPTUAL DE LA ELECTRO DEPOSICIÓN DE RENIO A PARTIR DE
SOLUCIONES ACUOSAS

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS

SELENE ISHTAR ACOSTA MAURICCI

PROFESOR GUÍA:
LUIS CIFUENTES SEVES

MIEMBROS DE LA COMISIÓN
GONZALO MONTES ATENAS
TOMÁS VARGAS VALERO

SANTIAGO DE CHILE

2014

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR

AL TÍTULO DE: Ingeniero Civil de Minas.

POR: Selene Acosta Mauricci

FECHA: 24/07/2014

PROFESOR GUÍA: Luis Cifuentes Seves

DISEÑO CONCEPTUAL DE LA ELECTRO DEPOSICIÓN DE RENIO A PARTIR DE SOLUCIONES ACUOSAS

El objetivo principal del presente trabajo de título es generar conocimiento que contribuya al desarrollo de la producción industrial de renio mediante la electro deposición a partir de soluciones acuosas.

Las condiciones de operación utilizadas para el diseño fueron las siguientes:

- Densidad de corriente: 140 A/m²
- Tensión de celda: 2 V
- Concentración de renio inicial: 2 g/l
- Concentración de ácido sulfúrico: 98,08 g/l
- Eficiencia: 33%
- Temperatura: 25°C

La metodología empleada consistió en elaborar el diagrama de flujo del proceso. A partir de las condiciones de operación obtenidas por el grupo de trabajo del profesor Luis Cifuentes, se calculó el tiempo de deposición y la masa de renio depositada. Con la masa de renio posible de depositar se diseñaron las celdas y la nave. Luego se determinó el caudal óptimo requerido para no exceder la producción actual en Chile, realizando varias iteraciones. Finalmente se realizó una evaluación económica preliminar para evaluar la factibilidad del proceso.

Entre los principales resultados se obtuvo: una nave de seis celdas con diez cátodos en cada una de 0,25 m², una tasa de producción de renio de 74,2 kg/d y un tiempo de deposición de 17 días, después de ello se realiza la cosecha. El costo de la electro deposición de renio fue de 126 US\$/ kg de renio.

A partir de la evaluación económica de este proceso se pudo concluir que la deposición de renio a partir de soluciones acuosas es factible, ya que se obtuvo un VAN de 113 MUS\$ y una TIR de 29%, lo cual indica que este proyecto es rentable. Sin embargo hay que tener en cuenta que estos valores son muy sensibles al precio del renio y del perrenato de amonio, y a su vez a la relación entre estos.

Se puede concluir entonces, que la técnica de electro deposición de renio a partir de soluciones acuosas es factible, no solo por su viabilidad económica sino que también porque los experimentos realizados en estudios anteriores indican que los depósitos son de una alta pureza y se requiere moderados consumos específicos de energía. Por lo tanto se tiene una alternativa de producción interesante, digna de seguir estudiando y desarrollando.

CONCEPTUAL DESIGN OF ELECTRO DEPOSITION RHENIUM FROM AQUEOUS SOLUTIONS

The main objective of this work is to generate new knowledge that contributes to the development of industrial production of rhenium by electro deposition from aqueous solutions.

Operational conditions used for the design were as follow:

- Current density: 140 A/m²
- Cell Voltage : 2 V
- Rhenium concentration : 2 g / l
- Sulfuric acid concentration : 98.08 g / l
- Efficiency: 33 %
- Temperature: 25 ° C

The methodology employed was: first, development of the flowchart of the process; then, the deposition time and the mass of rhenium deposited were calculated, from conditions obtained by the working group of Professor Luis Cifuentes. Then, starting from the possible mass of rhenium for deposition, cells were designed. Optimal flow rate required in order not to exceed the current production of rhenium in Chile was then determined by performing several iterations. Finally, a preliminary economic evaluation was conducted to assess the feasibility of the process.

Among the main results, this work obtained production setup consisting of six cells and ten cathodes in each cell of 0.25 m², a rhenium production rate of 74.2 kg /d and a deposition time of 17 days; thereafter the harvesting was carried out. The cost of rhenium electro deposition was 126 U.S. \$ / kg rhenium.

From the economic evaluation of this process it can be concluded that the deposition of rhenium from aqueous solutions is feasible, since the VNA was 69 MUS\$ and the IRR was 33 %, these indicate that the project is profitable. However, it should be noted that these values are very sensitive to the price of rhenium and ammonium perrhenate, and the ratio between them.

It can be concluded that the technique of electro deposition of rhenium from aqueous solutions is feasible, not only because of its economic viability but also because the experiments conducted in previous studies indicate that the deposits are of high purity and require moderate specific consumption of energy. Therefore, there is an interesting alternative production, whose exploitation and development should be conducted.

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Luis Cifuentes por la oportunidad otorgada para realizar esta memoria y por la ayuda entregada.

Al Sr. Jesús Casas por su asesoría para el desarrollo de esta memoria.

A Silvia Mauricci, mi madre, y Oscar Pastene por su apoyo incondicional durante toda mi etapa universitaria y a lo largo de mi vida.

A Gonzalo Briones por su apoyo, ayuda y compañía a lo largo de la carrera de ingeniería civil de minas.

TABLA DE CONTENIDO

1. Introducción.....	1
1.1. Motivación del trabajo.....	1
1.2. Objetivos	2
1.2.1. Objetivo General.....	2
1.2.2. Objetivos Específicos	2
1.3. Alcances.....	2
2. Revisión bibliográfica	3
2.1. El renio	3
2.1.1. Usos	4
2.1.2. Fuentes de renio	5
2.1.3. Reservas mundiales	5
2.1.4. Producción mundial	6
2.1.5. Economía	7
2.2. Proceso de obtención de renio	9
2.2.1. Proceso Melaven.....	9
2.2.2. Proceso Kennecott.	10
2.2.3. Obtención de renio en Chile (Molymet)	11
2.3. Fundamentos teóricos	13
2.3.1. Ecuación de Nernst	13
2.3.2. Control cinético.....	14
2.3.2.1. Control de transferencia de carga (CTC).....	15
2.3.2.2. Control de transferencia de masa (CTM)	18
2.3.2.3. Control mixto (CMIX)	20
2.3.2.4. Representación gráfica de los controles cinéticos.....	21
2.3.3. Consumo de energía	22
2.3.4. Eficiencia de Corriente	22
2.3.5. Eficiencia de tiempo	23
2.4. Estado del arte de la deposición de renio.....	23
2.5. Diseño de procesos de electro deposición	28
2.5.1. Celda de electrólisis	28
2.5.1.1. Descripción.....	28

2.5.1.2.	Diseño y configuración de celdas	28
2.5.1.3.	Voltaje, Amperaje totales y fuente de poder	31
2.5.2.	Reacciones y electrodos en el proceso de deposición de renio	31
2.5.2.1.	Los ánodos	33
2.5.2.2.	Los cátodos	33
2.6.	Corrosión del cobre en solución de ácido sulfúrico	34
3.	Diseño conceptual de la electro deposición de renio	42
3.1.	Parámetros operacionales.....	42
3.2.	Diagrama in-out del proceso de electro deposición.....	46
3.3.	Diagrama de flujo	47
3.4.	Dimensiones del equipo	48
3.5.	Balance de masa.....	49
3.6.	Voltaje y potencia	49
4.	Evaluación económica preliminar simplificada	51
4.1.	Precio de los insumos	51
4.2.	Tasa de consumo	51
4.3.	Producción anual.....	52
4.4.	Flujo de caja	54
4.4.1.	Ingresos.....	55
4.4.2.	Costos del proceso.....	55
4.4.3.	Inversión	56
4.4.4.	Valor residual y pérdida de capital.....	56
4.5.	Evaluación económica utilizando ánodos de plomo	57
5.	Recomendaciones	58
6.	Conclusiones.....	59
7.	Bibliografía	60

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades físicas del renio	4
Tabla 2 Reservas de renio estimadas año 2013	5
Tabla 3 Producción minera	6
Tabla 4 Valores sugeridos por Meyer.....	23
Tabla 5 Potenciales de Nerst para reacciones involucradas en la electro deposición de renio	25
Tabla 6 Características de los inhibidores.....	35
Tabla 7 Parámetros del proceso	43
Tabla 8 Dimensiones del cátodo	48
Tabla 9 Dimensiones del ánodo	48
Tabla 10 Dimensiones de la celda y nave.....	49
Tabla 11 Balance de masa del proceso	49
Tabla 12 Voltaje y potencia necesaria para el proceso	50
Tabla 13 Precio de los metales presentes en el proceso	51
Tabla 14 Precio de los insumos	51
Tabla 15 Tasas de consumo	52
Tabla 16 Producción anual.....	54
Tabla 17 Flujo de caja del proceso de obtención de renio	55
Tabla 18 Ingresos.....	55
Tabla 19 Costos del proceso.....	56
Tabla 20 Costos total	56
Tabla 21 Inversión.....	56
Tabla 22 Valor residual y pérdida de capital.....	56
Tabla 23 Flujo de caja del proceso de obtención de renio utilizando ánodos de plomo.....	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Producción minera por país año 2013.....	7
Figura 2 Curva de la oferta y la demanda del renio	8
Figura 3 Precio del renio promedio por año	9
Figura 4 Esquema simplificado de concentración de minerales de cobre y molibdeno..	11
Figura 5 Diagrama del proceso de obtención de renio de la empresa Molymet.....	12
Figura 6 Diagrama de Pourbaix del renio	13
Figura 7 Esquema de controles cinéticos.....	15
Figura 8 Reacción electro química en electrodo.	16
Figura 9 Concentración del reactante en el seno de la solución	19
Figura 10 Efecto de la agitación en el valor de la densidad de corriente límite.....	19
Figura 11 Diagrama de Evans, con los tipos de controles cinéticos.....	21
Figura 12 Efecto del tiempo de deposición en la geometría del depósito	25
Figura 13 Configuración geométrica de una celda	29
Figura 14 Corte esquemático de una celda convencional de electro obtención provista de un anillo, de cañería perforada, distribuidor de soluciones desde el fondo y frente a cada espacio inter electrodos	29
Figura 15 Diagrama i vs E simplificado para la electro deposición de renio	32
Figura 16 Esquema de la deposición de renio	33
Figura 17 Configuración de cátodo	34
Figura 18 Fórmula desarrollada de la Fucsina Ácida (FA)	35
Figura 19 Fórmula desarrollada de la Fucsina Básica (FB)	35
Figura 20 Fórmula desarrollada del Fast Green (FG)	36
Figura 21 Fórmula desarrollada del Benzotriazol (BTA).....	36
Figura 22 Velocidad de corrosión del cobre (mmd) frente a la temperatura (K) en presencia de ácido sulfúrico y en ausencia de inhibidor.	37
Figura 23 Ácido sulfúrico 1,0 M inhibido con Fucsina Ácida	38
Figura 24 Ácido sulfúrico 1,0 M inhibido con Fucsina Básica	39
Figura 25 Ácido sulfúrico 1,0 M inhibido con Fast Green	40
Figura 26 Ácido sulfúrico 1,0 M inhibido con Benzotriazol.	41
Figura 27 Diagrama de bloques del proceso obtención de renio	42
Figura 28 Diagrama <i>In-Out</i>	46

Figura 29 Diagrama de flujo del proceso.....	47
Figura 30 Estimación del caudal con herramienta Solver	53
Figura 31 Iteración en el programa Excel.....	54

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Motivación del trabajo

Actualmente Chile tiene las mayores reservas económicamente extraíbles de renio con un 53% de las reservas estimadas en el año 2013, además es considerado el mayor productor de renio a nivel mundial con un 51% de la producción total durante el año 2013. [1]

Por otro lado el uso de renio en los últimos años ha ido ganado gran importancia, como por ejemplo para utilizarlo en aleaciones con otros metales para otorgarle propiedades de resistencia a altas temperaturas. Además el renio mejora las propiedades mecánicas y aumenta el punto de fusión al unirse con otros metales, la aleación Re-W por ejemplo es utilizada en las turbinas de aviones de combate y cohetes espaciales. El renio como aleación también es utilizado recubriendo otros metales con una fina capa la cual permite que se reduzca la corrosión y el desgaste. Otro de sus usos importantes es en catalizadores automotrices y en la industria del petróleo, como catalizador se emplea en combinación con platino y es usado para producir gasolina de alto octanaje libre de plomo.

El precio de este metal es también bastante atractivo, el renio con un 99,9% de pureza tiene un valor de 1250 US\$/lb, precio que comparado con los 3,2 US\$/lb del cobre es bien alto. [1]

En cuanto a la producción de renio la mayor parte de las plantas existentes en el mundo, terminan con la producción de perrenato de amonio (NH_4ReO_4), ácido perrénico (HReO_4) o polvo de renio metálico. Sin embargo la producción de este último es llevada a cabo con la reducción de perrenato de amonio bajo un flujo de hidrógeno a alta temperatura.

Tanto las características económicas y físicas que posee el renio hacen que un estudio de las mejoras en su forma de procesamiento sea interesante ya que se podría lograr un aumento en los beneficios obtenidos por las ventas de este producto.

Por todas estas razones, esta memoria se ve motivada a diseñar un modelo conceptual para la producción de renio, en su forma de metal puro o en una aleación con uno de los elementos que comúnmente lo acompaña, utilizando la electro deposición.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

- Desarrollo del diseño conceptual para la producción de renio a partir de soluciones acuosas.
- Elaboración de diagramas de flujo para el proceso.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Estudiar e identificar las etapas y los factores determinantes de los procesos.
- Aplicar criterios de diseño heurísticos para así poder crear diagramas de flujos de los procesos.

1.3. Alcances

- La producción de renio metálico es un proceso que en estricto rigor se inicia con la obtención perrenato de amonio, sin embargo en esta memoria solo se analizará y se diseñará el proceso de electro deposición de renio.
- Se partirá de trabajos experimentales realizados por el grupo de trabajo del profesor Luis Cifuentes para llegar a conceptualizar estos resultados y contribuir a su puesta en práctica industrial.
- Contribuir a la comprensión de los procesos y los productos de estas operaciones.

2. REVISIÓN BILIOGRÁFICA

2.1. El renio [2]

El origen etimológico de renio proviene del latín *Rhenus*, nombre original del río Rin, una de las vías fluviales más importantes de Europa, su descubrimiento es comúnmente atribuido a tres científicos de origen alemán: Ida Eva Tacke, Walter Noddack y Otto Karl Berg. Los estudios realizados por ellos durante 1925 y hasta 1928 permitieron encontrar el renio en minerales de platino, columbita, gadolinita y molibdeno.

El renio es un metal de transición que se ubica en el grupo 7 de la tabla periódica. El renio metálico en estado puro tiene un color blanco platinado, como polvo fino presenta un color que varía del gris al café oscuro.

Tiene como características ser un metal muy dúctil y tenaz, además entre sus propiedades físicas presenta grandes semejanzas con el molibdeno y el tungsteno. Gracias a esta similitud pueden ser reemplazables entre ellos fácilmente para algunos usos industriales.

En sus propiedades químicas el renio al igual que el molibdeno, a temperatura ambiente no se oxida, sin embargo a temperaturas sobre 400 °C se oxida formando el heptaóxido de renio Re_2O_7 , este compuesto es soluble en H_2O y en solventes oxigenados. Estas propiedades se aprovechan en la recuperación del renio. Además el renio es atacado por el ácido clorhídrico y el ácido nítrico. El ácido sulfúrico lo ataca a elevadas temperaturas.

En los diferentes compuestos, el renio actúa con las valencias 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7. Este metal puede cambiar de una valencia a otra, lo que le confiere buenas propiedades como catalizador.

Otra de sus propiedades interesantes es el alto punto de fusión y de ebullición que tiene el cual le entrega buenas propiedades como metal refractario. Solo dos elementos tienen punto de fusión más alto: el carbono y el tungsteno. El renio posee una resistencia eléctrica cuatro veces más alta que el tungsteno.

La tabla 1 muestra las principales características del renio.

Tabla 1 Propiedades físicas del renio [2]

Propiedad	Valor
Número atómico	75
Peso atómico	186,21
Radio atómico	1,37
Punto de Fusión (°C)	3186
Punto de ebullición (°C)	5596
Densidad (g/cm ³)	21,02
Coefficiente medio de Expansión (20-1000°C)x10 ⁻⁶	6,8
Calor específico (20°C)(cal/g°C)	0,0322
Resistencia Eléctrica (20°C)(Ωcmx10 ⁻⁶)	21,1
Conductividad eléctrica	16,4
Potencial electroquímico normal	-0,6
Módulo de Young 20°C (kg/m)	47000
Constante de Richardson a cm ⁻² T ⁻²	52
Estructura cristalina	Hexagonal
Isótopos	185; 187

2.1.1. Usos [2]

Al ser un elemento tan resistente, sobre todo a la corrosión, el renio se usa sobre todo como material de contacto eléctrico. Con renio también se fabrica un tipo de alambre especial que se utiliza en cámaras fotográficas para el flash.

También es utilizado en catalizadores automotrices y en la industria del petróleo, como catalizador se emplea en combinación con platino y es usado en el petróleo de reformado para la producción de hidrocarburos de alto octanaje, que se utilizan en la producción de gasolina sin plomo.

Sin embargo su principal uso es en súper aleaciones resistentes a altas temperaturas, las principales aleaciones del renio son con: platino, molibdeno, tungsteno, cromo, hierro, níquel, cobalto y tantalio. El renio mejora las propiedades mecánicas y aumenta el punto de fusión cuando se une a los metales anteriormente señalados. Como recubrimiento de otros metales con una fina capa de alguna de estas aleaciones, se reduce la corrosión y el desgaste. La aleación Re-W es utilizada en las turbinas de aviones de combate y cohetes espaciales.

Además estas aleaciones de renio se utilizan en crisoles, contactos eléctricos, electroimanes, tubos y metas de electrones, elementos de calefacción, medidores de ionización, espectrógrafos de masas, revestimientos metálicos, semiconductores, controles de temperatura, termopares, tubos de vacío y otras aplicaciones.

2.1.2. Fuentes de renio [2]

La molibdenita (MoS_2) que proviene principalmente de los pórfidos de cobre, es la principal mena de renio. El renio reemplaza isomórficamente al molibdeno en la red de MoS_2 .

El renio es uno de los metales más escasos, se encuentra tan disperso en la naturaleza que no se conoce una especie mineralógica propiamente tal, sino que se encuentra como un metal isomórfico acompañante del molibdeno, específicamente asociado a la estructura molecular de la molibdenita MoS_2 .

El contenido de renio asociado a la molibdenita, proveniente de yacimientos de cobre porfírico varía de 80 a 2.000 ppm (el contenido de renio se calcula en base a 100% de MoS_2).

En los yacimientos de molibdenita primario, el renio se encuentra en un porcentaje demasiado bajo para una recuperación comercial, su contenido varía de 1 a 10 ppm (uno a diez gramos por tonelada). Es por ello que el renio desde el punto de vista comercial se considera como un subproducto del cobre asociado siempre a la molibdenita, de la cual se obtiene renio por tostación.

2.1.3. Reservas mundiales [1]

Se estima que las reservas mundiales en la actualidad alcanzarían a 2,4 mil toneladas. La tabla 2 muestra los países con las mayores reservas de renio, siendo Chile el país con las mayores reservas del mundo.

Tabla 2 Reservas de renio estimadas año 2013[1]

País	Reservas [Ton]	Reservas Base [Ton]	Reservas	Reservas Base
Estados Unidos	390	4.500	15,9%	44,2%
Armenia	95	120	3,9%	1,2%
Canadá	32	1.500	1,3%	14,7%
Chile	1.300	2.500	53,0%	24,6%
Kazajstán	190	250	7,7%	2,5%
Perú	45	550	1,8%	5,4%
Rusia	310	400	12,6%	3,9%
Otros	91	360	3,7%	3,5%

Las reservas base abarca los conceptos de reserva más aquellos recursos identificados, de menor calidad geológica, que podrían ser extraídos en el futuro dependiendo de los factores, ingenieriles, económicos, y medioambientales.

2.1.4. Producción mundial [1]

El renio se obtiene actualmente a partir del procesado del molibdeno. El óxido de renio se encuentra en los polvos de los gases de tostación de la molibdenita; por reducción del mismo con hidrógeno se obtiene el elemento en forma de polvo. Otro método consiste en la reducción de perrenato amónico (NH_4ReO_4) con hidrógeno a elevada temperatura.

El metal se obtiene y comercializa en forma polvo del metal o como perrenato de amonio. También puede obtenerse en barras mediante presión y sinterización a vacío o en atmósfera de hidrógeno; este proceso produce una forma compacta con una densidad superior al 90% de la del metal. Esta forma de renio es muy dúctil y puede doblarse, bobinarse, enrollarse, etc.

A nivel mundial se producen aproximadamente 52,8 toneladas anuales [1]. La tabla 3 muestra el monto estimado de producción de renio a nivel mundial, en asociación con producción de cobre y molibdeno.

Tabla 3 Producción minera [1]

País	Producción [kg]				
	2009	2010	2011	2012	2013
Estados Unidos	5.580	6.100	8.610	7.910	8.100
Armenia	400	400	600	600	350
Canadá	1.800	1.000	-	-	-
Chile	25.000	25.000	27.000	27.000	27.000
Kazajstán	3.000	2.000	3.000	3.000	3.000
Perú	5.000	5.000	-	-	-
Polonia	2.400	4.700	6.000	6.000	6.000
Rusia	1.500	1.500	500	1.500	1.500
Uzbekistán	-	-	3.000	5.400	5.400
Otros	1.500	1.500	2.000	1.200	1.500

En figura 1 se puede apreciar que más del 50% de la producción proviene de Chile.

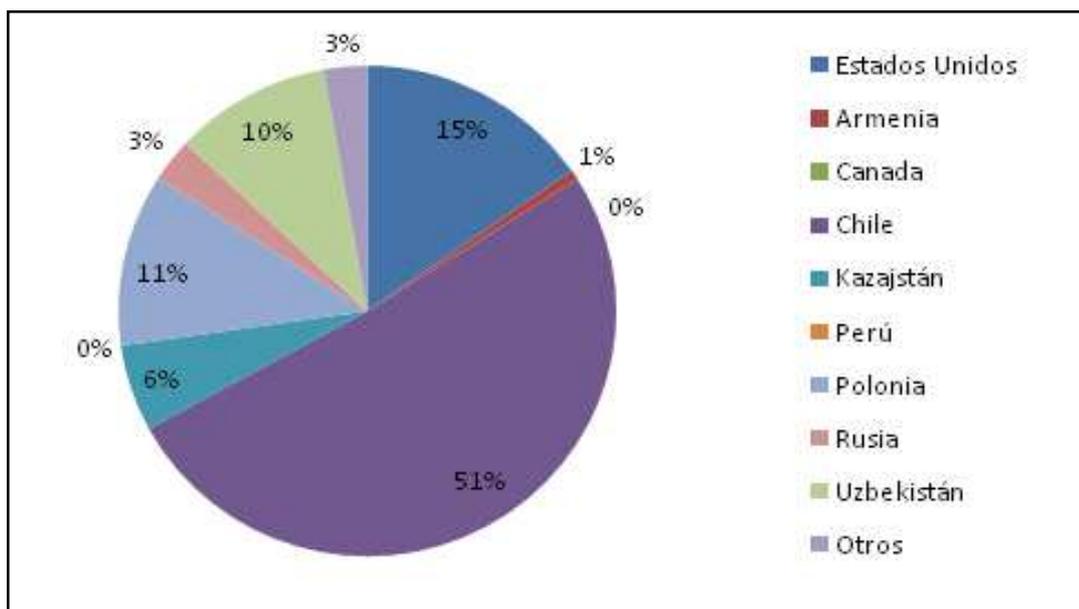


Figura 1 Producción minera por país año 2013.

2.1.5. Economía [3]

El renio es uno de los metales más críticos y raros del mundo, su producción primaria anual asciende a solo 50 toneladas, mientras que otras 10 toneladas las aporta el reciclaje, es así como es posible satisfacer adecuadamente las demandas del mercado.

Como ya se ha mencionado, el renio soporta tan bien el calor que es ideal para las aplicaciones de alta temperatura. Se necesita aproximadamente el 60% de la producción total de renio para la producción de aleaciones para turbinas de aviones, esta industria espera un gran auge.

En la figura 2 se puede mostrar que el renio es un metal que tiene una gran sensibilidad a la demanda, la cual hace fluctuar el precio ya sea hacia arriba como hacia abajo en forma notable.

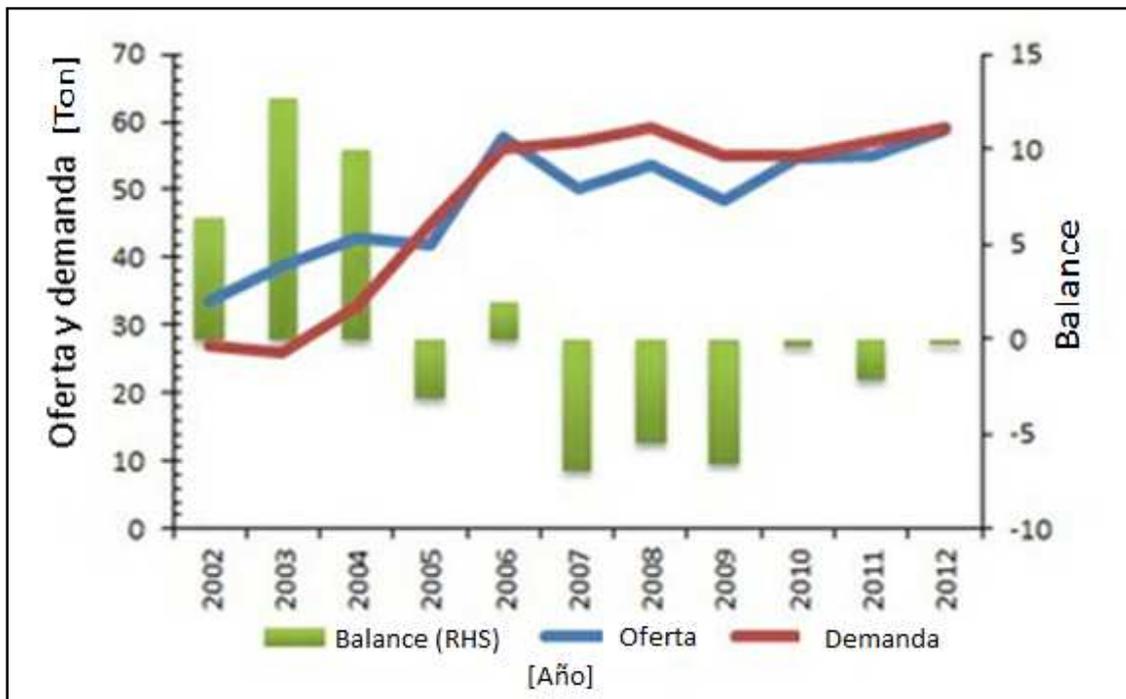


Figura 2 Curva de la oferta y la demanda del renio [3]

Desde el año 2010 hasta la actualidad el mercado de renio ha experimentado tres años de relativa calma; después de una considerable variación de su precio desde finales de 2006 hasta el año 2009, cuando el precio alcanzó un máximo de casi 12.000 US\$/kg, por el abrupto aumento de la demanda para el uso de renio en súper aleaciones aeroespaciales. Desde finales de 2009 el precio se ha mantenido por debajo de 5.000 US\$ / kg y ha empezado a mantenerse en 3.500 y 3.700 US\$/ kg desde enero del de 2013.

Esto se debe principalmente a que en la década de 2000 el mercado de renio fue probablemente sobre abastecido, ya que entre los años 2002 y 2005 hubo una disminución en la tasa de producción de motores de aviación. Del 2007 al 2009 la producción de renio fue menor, sin embargo, la demanda de la industria aeroespacial iba en aumento. Como resultado de ello, se utilizaron rápidamente los excedentes que se habían acumulado en la década de 2000. Entre 2009 y 2012 la oferta de renio ha tenido un equilibrio aproximado con la demanda.

Como parte de la crisis general, el precio del renio ha disminuido ligeramente, sin embargo debido al aumento de la demanda de la industria de la aviación es probable que el precio de renio aumente en un futuro próximo. En la figura 3 se muestra la evolución del precio del renio en polvo.

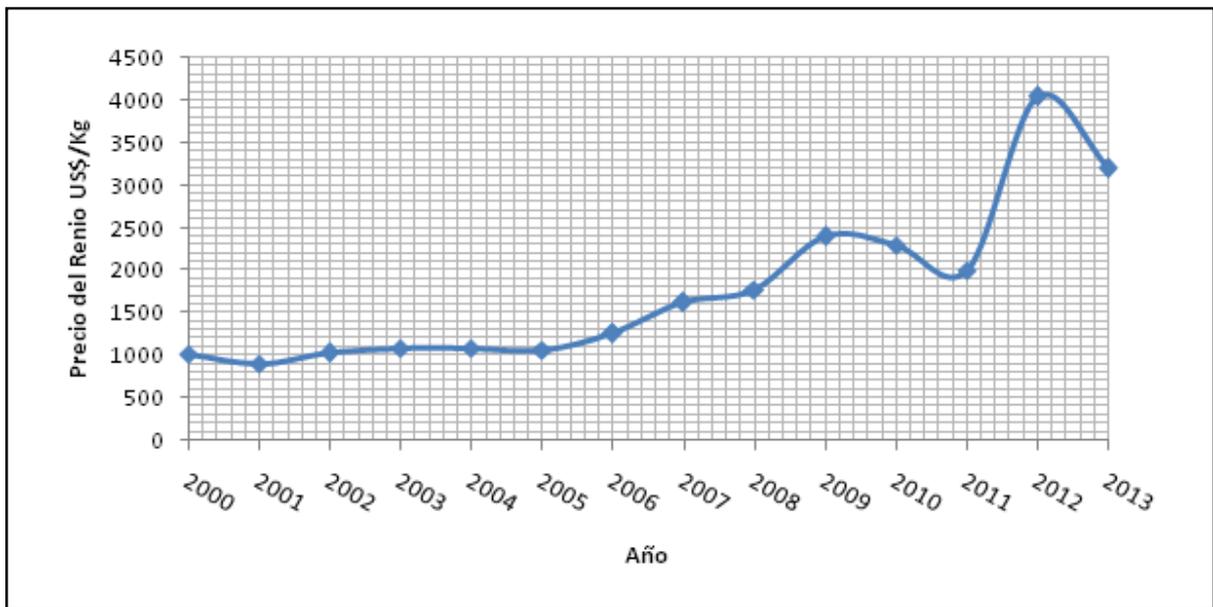


Figura 3 Precio del renio promedio por año [4]

2.2. Proceso de obtención de renio [2]

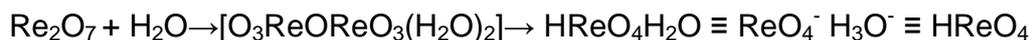
El renio al igual que el molibdeno a temperatura ambiente no se oxida, pero a temperaturas sobre 400 °C volatiliza en forma de heptaóxido de renio (Re_2O_7). El Re_2O_7 abandona el horno de tostación de molibdenita, junto con los gases de chimenea. El heptaóxido de renio es fácilmente soluble en agua y alcohol.

2.2.1. Proceso Melaven

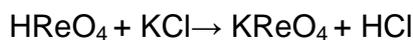
La tecnología de recuperación de renio que actualmente se usa tiene sus orígenes con el Proceso Melaven.

Los gases que se desprenden de los hornos de tostación, llevan heptaóxido de renio que se condensa o deposita a lo largo del recorrido, depositándose en forma de polvo en los diferentes equipos.

El renio depositado se lixivia con agua donde se disuelve el Re_2O_7 y luego se filtra. Las reacciones que ocurren son las siguientes:



El renio disuelto en agua se precipita con cloruro de potasio formándose el perrenato de potasio (KReO_4). Este precipitado se lava y se cristaliza varias veces obteniéndose el perrenato de potasio con un 99,9 % de pureza.



2.2.2. Proceso Kennecott.

El proceso que actualmente se usa para la recuperación del renio se inicia en 1947 con el Proceso Melaven, que posteriormente fue modificado y perfeccionado en "Kennecott Research Center" el cual introdujo modificaciones profundas a esta tecnología pasando a constituir el actual "Proceso Kennecott", el cual es el más usado en el mundo.

En este proceso los gases que provienen de los hornos de tostación de molibdenita pasan por ciclones y precipitadores electrostáticos. Luego se hacen pasar por lavadoras de agua, operación que se repite varias veces hasta que la concentración del renio en el agua suba a 10 g/l. En la recirculación de agua, ésta absorbe los gases que se desprenden del horno (SO_2 , Re_2O_7 etc.), y también arrastra el polvo que no se pudo eliminar en los ciclones y precipitadores. El agua se filtra para eliminar estas partículas de polvo.

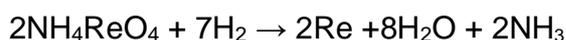
La solución limpia de polvo y rica en Re_2O_7 se vacía a un estanque de madera donde se adiciona soda cáustica y ceniza de soda hasta obtener una solución de pH igual seis. Posteriormente se oxida con hipoclorito de calcio y se acondiciona la solución con álcalis hasta un pH igual a diez. La solución así preparada se deja reposar (toda una noche) con el objeto que precipiten algunas sales contaminantes como las sales de fierro.

Al día siguiente, la solución clara se decanta y se envía a columnas de intercambio iónico. La resina usada es Dow IRA 400 que tiene la propiedad de absorber selectivamente los iones de renio en solución alcalina. Cuando una columna se satura se cambia el circuito a otra columna.

Las operaciones de intercambio iónico son básicamente reacciones químicas de sustitución entre un electrolito en solución y un electrolito insoluble con el cual se pone en contacto la solución.

La resina cargada en la columna de intercambio iónico se lava con solución de sulfocianuro de amonio (NH_4CNS) disolviendo el renio en forma de perrenato de amonio (NH_4ReO_4), el cual se concentra y cristaliza obteniéndose hasta 99.99% de pureza.

El perrenato de amonio es un producto comercial del cual se puede obtener renio metálico en polvo por reducción con hidrógeno.



En la actualidad la mayoría de las plantas de recuperación de molibdenita están desarrollando importantes proyectos basados en instalaciones destinadas a la recuperación de renio desde los gases de horno de tostación de molibdenita.

2.2.3. Obtención de renio en Chile (Molymet) [5]

Para poder describir los procesos de recuperación de renio es necesario mencionar el proceso de concentrado de molibdenita (MoS_2), ya que como vimos anteriormente el renio se encuentra asociado a las estructuras hexagonales de esta. Las menas porfídicas de Cu-Mo, contiene de 0,3% a 1,6% de cobre y de 0,01% a 0,05% de molibdeno.

Posterior al proceso de chancado y molienda los sulfuros de cobre y molibdeno son concentrados y separados por flotación, obteniendo un contenido de renio de varios cientos de partes por millón (ppm) en los concentrados de MoS_2 .

La pulpa ingresa a una etapa de flotación colectiva donde se obtiene un concentrado colectivo de cobre y molibdeno. El relave que constituye cerca del 98% de la masa que entra a flotación, es enviado a disposición en tranque. En una etapa de flotación selectiva el concentrado colectivo Cu-Mo/Re es acondicionado con un colector para flotar la molibdenita y NaSH para deprimir los sulfuros de cobre.

En la figura 4 se muestra un esquema típico simplificado del proceso de concentración de cobre y molibdeno en plantas concentradoras:

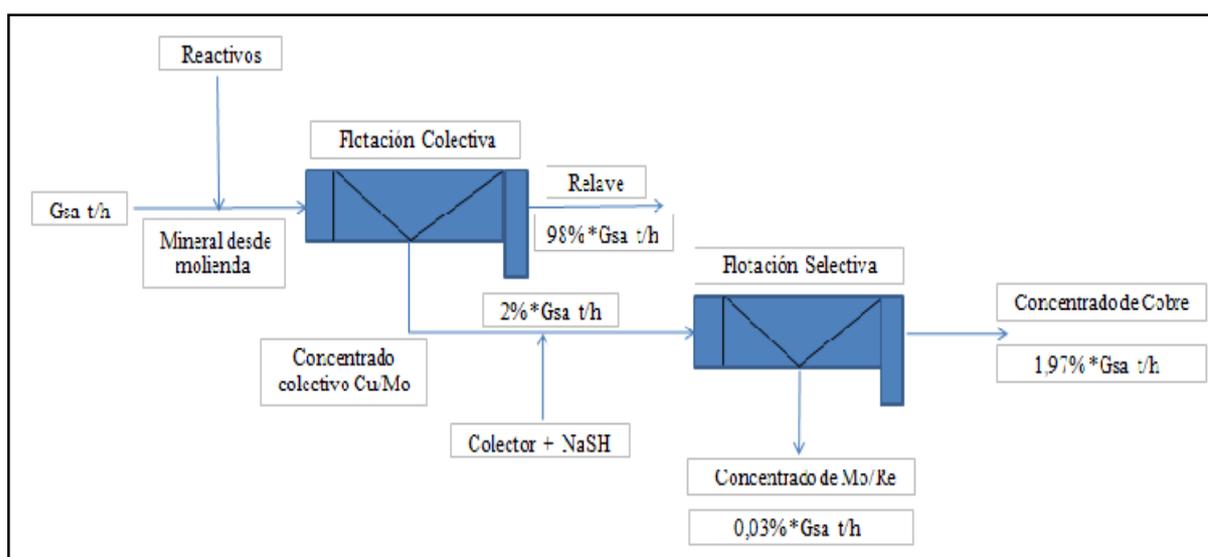


Figura 4 Esquema simplificado de concentración de minerales de cobre y molibdeno

Los concentrados son sometidos a análisis de laboratorio para determinar su contenido de molibdeno, cobre y arsénico. La composición del concentrado de molibdenita determinará el proceso que se realizara para convertirlo a óxido de molibdeno grado técnico.

Los concentrados con contenidos importantes de cobre y otras impurezas son tratados en la planta de acondicionamiento de concentrados (ACC), mientras que los

2.3. Fundamentos teóricos [6]

A continuación se muestran los fundamentos teóricos necesarios para el desarrollo y comprensión de esta memoria.

2.3.1. Ecuación de Nernst

La ecuación 1 es válida sólo para sistemas en equilibrio, su expresión matemática es:

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

Donde:

E_e = potencial de equilibrio [V].

E_0 = potencial de equilibrio estándar [V].

R = constante de los gases [8,314 J/mol·K].

T = temperatura [K].

F = constante de Faraday [9,65·10⁷ C/kmol].

z = número de carga.

a_{ox} = actividad de especie oxidada.

a_{red} = actividad de especie reducida.

A partir de esta ecuación es posible la construcción de diagramas de Pourbaix, estos son diagramas Eh-pH que permiten determinar zonas de estabilidad de metales, iones y compuestos sólidos en sistemas en equilibrio. El diagrama de Pourbaix del renio se muestra en la figura 6.

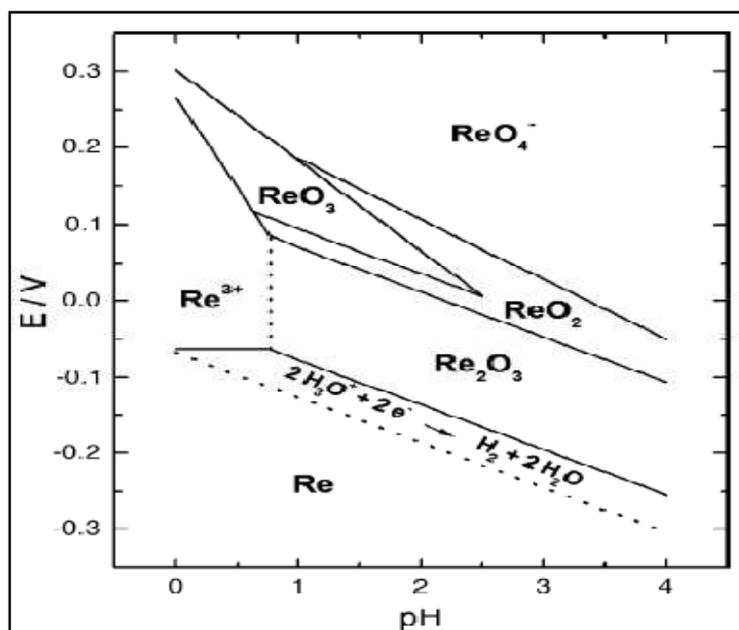


Figura 6 Diagrama de Pourbaix del renio [7]

En este diagrama de Pourbaix se pueden distinguir tres tipos de líneas:

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

2.3.2. Control cinético

La electro deposición de metales tiene como principios la cinética electro química, la cual estudia la velocidad con la que ocurren este tipo de reacciones, la forma típica de esta es:



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

- Una reacción de reducción: va en sentido derecho.
- Una reacción de oxidación: va en sentido izquierdo.

La ecuación de Faraday permite calcular teóricamente la masa electro depositada, considerando una eficiencia de corriente de 100% lo que significa que toda la corriente es aplicada para ello. Su expresión matemática se muestra en la ecuación 2:

$$\frac{m}{P_e} = \frac{I \cdot t}{F} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

m = masa que reacciona electro químicamente [kg].

P_e = peso equivalente [kg/kmol]

I = intensidad de corriente [A].

t = tiempo [s].

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

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

A partir de la ecuación de Faraday se puede obtener la velocidad de la reacción, esta se obtiene multiplicando ambos lados de la ecuación por P_e/A , de la siguiente forma:

$$v = \frac{m}{A \cdot t} = \frac{P_e \cdot I}{F \cdot A} = cte \cdot i \quad \text{Ecuación 3}$$

De la expresión anterior se puede observar que la velocidad de la reacción v es equivalente a una constante multiplicada por la densidad de corriente (i).

La densidad de corriente se define como la razón entre la intensidad de corriente (I) y el área (A). Se debe notar que la variable i contiene las unidades de velocidad, de la siguiente manera:

$$i = \frac{A}{m^2} = \frac{C}{s \cdot m^2} \quad \text{Ecuación 4}$$

Para que ocurra una reacción electro química deben suceder dos fenómenos:

- Transferencia de masa (t_m): el ión debe moverse hacia la superficie.
- Transferencia de carga (t_c): entre ión y electrodo.

Cada paso define una velocidad, la de i_{tm} y la de i_{tc} . La figura 7 se muestra un esquema de ello.

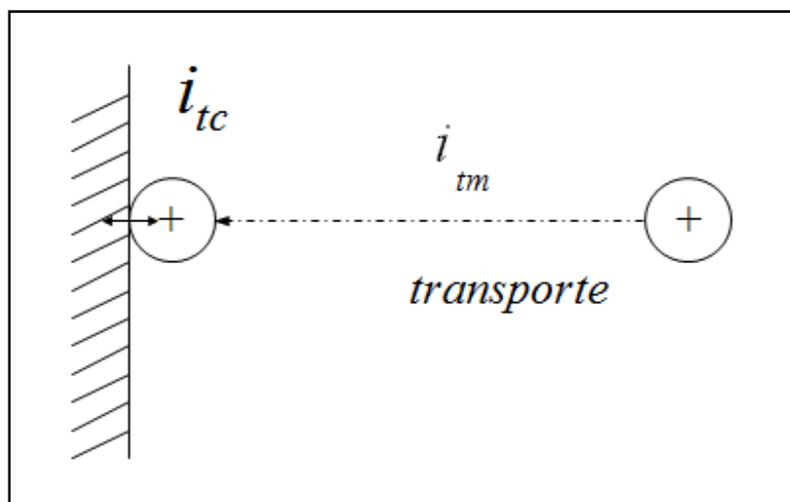


Figura 7 Esquema de controles cinéticos.

Se definen tres tipos de controles cinéticos, en función del paso más lento:

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

2.3.2.1. Control de transferencia de carga (CTC)

La velocidad de una reacción electro química 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.

Para cuantificar este control primero se define el sobre potencial (η), que según la ecuación Tafel es:

$$\eta = E_{(i \neq 0)} - E_{e(i=0)} \quad \text{Ecuación 5}$$

$$\eta = a + b \cdot \log(i) \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

η = sobrepotencial[V].
 E = potencial de electrodo [V].
 E_e = potencial de equilibrio [V].
 a y b = constantes de Tafel [V].
 i = densidad de corriente [A/m^2].

La ecuación anterior se puede escribir como:

$$i = c_1 \cdot \exp(c_2 \cdot \eta) \quad \text{Ecuación 7}$$

La figura 8 muestra esquemáticamente cómo sucede la reacción electro química en el electrodo de trabajo (cátodo), además 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.

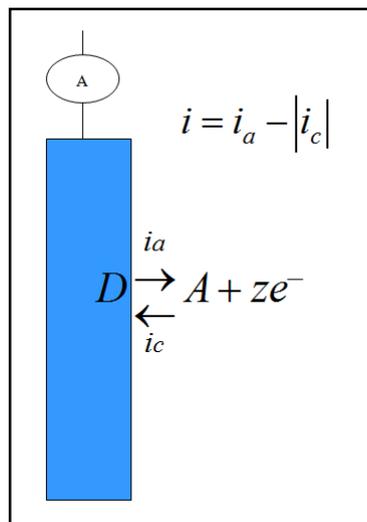


Figura 8 Reacción electro química en electrodo.

Se puede dar cualquiera de las tres siguientes situaciones:

- $i_a > |i_c|$: $i > 0$ electrodo actúa como ánodo.
- $i_a < |i_c|$: $i < 0$ electrodo actúa como cátodo.
- $i_a = |i_c|$: $i = 0$ reacción en 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, su expresión matemática es:

$$i = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right] \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde:

i = densidad de corriente [A/m^2].

i_0 = densidad de corriente de intercambio [A/m^2].

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

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

η = sobre potencial [V].

R = constante de los gases [$8,314$ J/mol·K].

T = temperatura [K].

Para el cálculo de i_0 existen tres ecuaciones:

- En función de parámetros catódicos:

$$i_0 = z \cdot F \cdot k_c \cdot C_A \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_c \cdot F}{R \cdot T} \cdot E_e\right) \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde:

k_c = constante de velocidad catódica [s^{-1}].

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

- En función de parámetros anódicos:

$$i_0 = z \cdot F \cdot k_a \cdot C_D \cdot \exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F}{R \cdot T} \cdot E_e\right) \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde:

k_a = constante de velocidad anódica [s^{-1}].

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

- En función de parámetros anódicos y catódicos:

$$i_0 = z \cdot F \cdot (k_a \cdot C_A)^{\frac{\alpha_a}{\alpha_a + \alpha_c}} (k_c \cdot C_D)^{\frac{\alpha_c}{\alpha_a + \alpha_c}} \quad \text{Ecuación 11}$$

Los coeficientes de transferencia de carga, α_a y α_c , se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$\alpha_a = \frac{z-s}{v} - r \cdot \beta \quad \text{Ecuación 12}$$

$$\alpha_c = \frac{s}{v} + r \cdot \beta \quad \text{Ecuación 13}$$

Sumando ambas expresiones se obtiene:

$$\alpha_a + \alpha_c = \frac{z}{v} \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde:

z = número de electrones de la reacción global.

s = número de electrones transferidos antes del paso limitante de la velocidad de reacción.

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

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

β = factor de simetría (0,5).

2.3.2.2. Control de transferencia de masa (CTM)

La velocidad de una reacción electro química 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, su expresión matemática es:

$$i = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{(C_b - C_s)}{\delta} \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde:

i = densidad de corriente [A/m^2].

z = número de carga.

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

D = coeficiente de difusión [m^2/s].

C_b = concentración del reactante en el seno de la solución [$kmol/m^3$].

C_s = concentración del reactante en el sitio de la reacción [$kmol/m^3$].

δ = espesor de la capa de difusión [m].

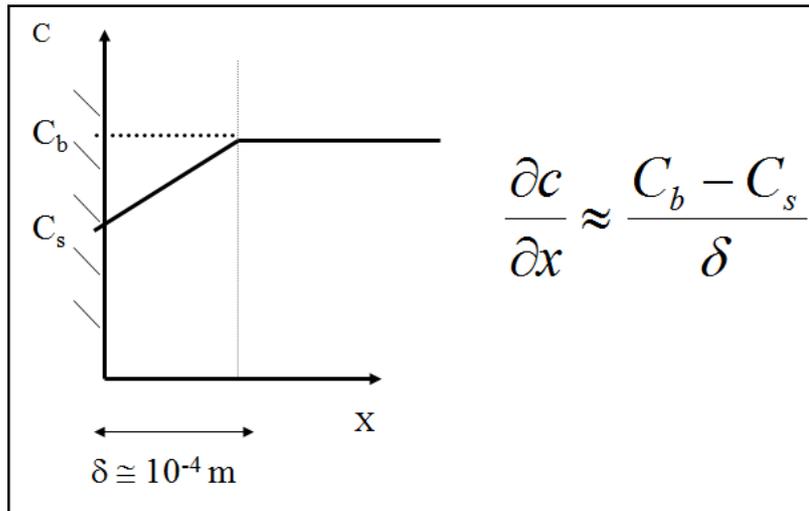


Figura 9 Concentración del reactante en el seno de la solución

Cuando C_s se hace 0, este valor se denomina densidad de corriente límite y su ecuación es:

$$i_L = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{C_b}{\delta} \quad \text{Ecuación 16}$$

A mayor velocidad de flujo del electrolito, menor es el espesor de la capa de difusión y mayor es la corriente límite. Por otro lado esta densidad de corriente límite, aún se puede maximizar aumentando la agitación lo que disminuiría el espesor de la capa de difusión.

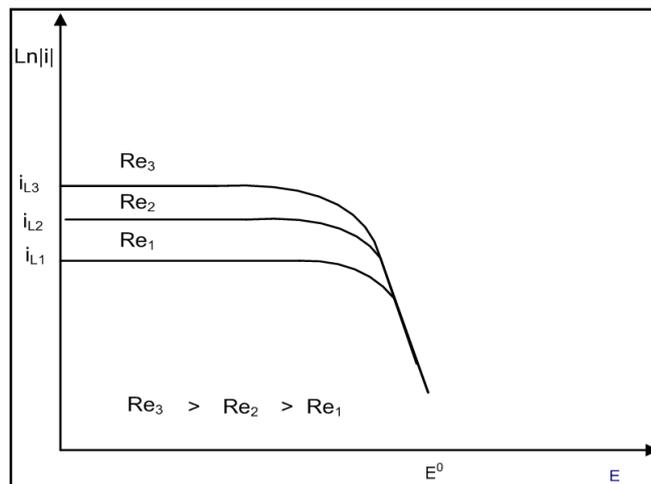


Figura 10 Efecto de la agitación en el valor de la densidad de corriente límite.

En función de las propiedades del fluido, i_L se puede determinar de la siguiente forma:

$$Sh = const Re^a \cdot Sc^b \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde:

Sh = número de Sherwood

Re = número de Reynolds

Sc = número de Schmidt

a = 0.8 (régimen turbulento) y 0.5 (régimen laminar)

b=1/3 para reactor tubular

Reemplazando se obtiene la siguiente relación:

$$\left[\frac{k \cdot d}{D}\right] = 0,023 \cdot \left[\frac{d \cdot u \cdot \rho}{\mu}\right]^a \cdot \left[\frac{\mu}{\rho \cdot D}\right]^{1/3} \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde:

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]

Por lo tanto se obtiene que la densidad de corriente límite en función de las propiedades del fluido, tiene la siguiente expresión matemática:

$$i_L = 0,023 \cdot z \cdot F \cdot C_b \cdot \left[\frac{D}{d}\right] \cdot \left[\frac{d \cdot u \cdot \rho}{\mu}\right]^a \cdot \left[\frac{\mu}{\rho \cdot D}\right]^{1/3} \quad \text{Ecuación 19}$$

2.3.2.3. Control mixto (CMIX)

Cuando 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. Por lo tanto se deben considerar ambas velocidades para el cálculo de la velocidad de la reacción.

La expresión de este parámetro bajo control mixto es:

$$\frac{1}{i_{CMIX}} = \frac{1}{i_{CTM}} + \frac{1}{i_{CTC}} \quad \text{Ecuación 20}$$

Reemplazando las leyes de Butler-Volmer (de CTC) y de Fick (de CTM) en la ecuación anterior se obtiene la siguiente expresión matemática:

$$i = \frac{i_0^b \left[\exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right]}{1 + \frac{i_0^b}{i_{La}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) - \frac{i_0^b}{i_{Lc}} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right)} \quad \text{Ecuación 21}$$

Donde:

i_0^b = densidad de corriente de intercambio [A/m²].
 i_{La} = densidad de corriente límite anódica [A/m²].
 i_{Lc} = densidad de corriente límite catódica [A/m²].

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

$$i_0^b = i_0 \cdot \left(\frac{C_A^b}{C_A^s}\right)^{\alpha_a - \alpha_c} \cdot \left(\frac{C_D^b}{C_D^s}\right)^{\alpha_a - \alpha_c} \quad \text{Ecuación 22}$$

Donde:

C_A^b = concentración de A en el seno de la solución [kmol/m³].
 C_A^s = concentración superficial de A [kmol/m³].
 C_D^b = concentración de D en el seno de la solución [kmol/m³].
 C_D^s = concentración superficial de D [kmol/m³].

2.3.2.4. Representación gráfica de los controles cinéticos

Para representar gráficamente los controles cinéticos que se pueden obtener en una reacción electro química se utilizan diagramas de potencial versus densidad de corriente.

En la figura 11 se muestra un diagrama de Evans donde es posible diferenciar los controles cinéticos.

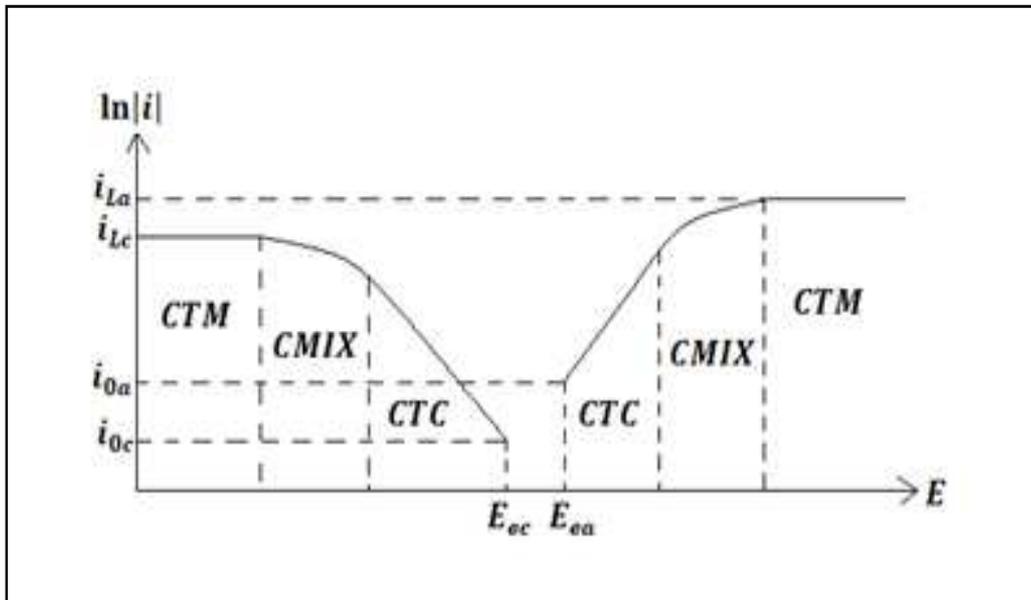


Figura 11 Diagrama de Evans, con los tipos de controles cinéticos.

2.3.3. Consumo de energía

La recuperación de metales durante el proceso de electro obtención trae consigo asociada un costo energético, este permitirá evaluar el resultado de la electro deposición.

La ecuación para obtener la energía consumida es:

$$W = V_{cell} \cdot I_{cell} \cdot t \quad \text{Ecuación 23}$$

Donde:

W = energía consumida [J].

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

I_{cell} = intensidad de corriente de trabajo de la celda [A].

t = tiempo de trabajo de la celda [s].

La cantidad de energía que se gasta en la deposición por unidad de masa se conoce como el consumo específico de energía (CEE) y su expresión matemática es:

$$CEE = \frac{W}{m \cdot 3,6 \cdot 10^6} \quad \text{Ecuación 24}$$

Donde:

CEE = consumo específico de energía [kWh/kg].

m = masa depositada [kg].

2.3.4. Eficiencia de Corriente

La eficiencia de corriente indica el porcentaje de corriente que efectivamente se utiliza en la reacción deseada. Su expresión matemática es:

$$\eta_{corr} = \frac{m_{dep}}{m_{Faraday}} \cdot 100 = \frac{i_{dep}}{i_{total}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 25}$$

Donde:

η_{corr} = eficiencia de corriente [%].

m_{dep} = masa depositada [kg].

$m_{Faraday}$ = masa depositada según Faraday [kg].

i_{dep} = densidad de corriente efectivamente usada en electro depositar [A/m^2].

i_{total} = suma de las densidades de corriente usadas en cada reacción [A/m^2].

2.3.5. Eficiencia de tiempo

La eficiencia de tiempo indica el porcentaje de tiempo que efectivamente se utiliza. Su expresión matemática es:

$$\eta_{tiempo} = \frac{D_o}{D_a} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 26}$$

Donde:

η_{tiempo} = eficiencia de tiempo [%].

D_o = días de operación en el año [día]

D_a = días del año [día]

2.4. Estado del arte de la deposición de renio

Meyer [8] en su trabajo realiza un estudio sobre las composiciones de distintos electrólitos, obteniendo como resultado que para conseguir una buena electro deposición de renio se deben ocupar los datos de la tabla 4:

Tabla 4 Valores sugeridos por Meyer.

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

Schrebler et al. [9] quisieron observar el comportamiento de la codeposición de cobre y renio, en substratos de carbono vítreo, titanio y oro. Estudiaron el mecanismo de adsorción y nucleación, a partir del cual pudieron proponer un modelo de adsorción y nucleación.

En el electrodo de oro obtuvieron que en un principio la adsorción de perrenato desplaza a la deposición de cobre, sin embargo después el substrato se cubre de la aleación. Debido a que el cobre se deposita primero, el electrodo de oro pasa a ser de cobre.

En el caso del titanio y carbono vítreo, llegaron a la conclusión que probablemente se depositaría una aleación de Cu-Re. El porcentaje atómico máximo de renio obtenido fue del 10%, lo que se obtuvo con potenciales más catódicos.

Por último observaron que cuando el cobre y el renio son codepositados mejora levemente la eficiencia de corriente del renio, sugiriendo algún posible efecto electro catalizador de cobre sobre el renio.

Zerbino et al. [10] realizaron experiencias voltamétricas acopladas a mediciones elipsométricas, a partir de ellas determinaron el espesor de la capa electro depositada y sus índices ópticos.

Los estudios experimentales se efectuaron usando una celda óptica de tres electrodos, como electrodo de trabajo se empleó oro y platino policristalino con áreas de 0,95 y 1,05 cm² respectivamente. Se usaron soluciones ácidas de perrenato de amonio de composición: 1M de H₂SO₄ y 10⁻³ M de NH₄ReO₄.

Como resultado para el electrodo de oro, obtuvieron que las reacciones de electro deposición ocurren en paralelo con la reacción de evolución de hidrógeno gaseoso y el depósito obtenido corresponde a renio metálico con inclusiones de hidrógeno molecular.

En el caso del electrodo de platino se observó crecimiento de óxidos de renio a potenciales tan bajos como 0,2 V, aunque es importante notar que a potenciales de 0,1V aún se observan depósitos metálicos. A potenciales incluso más bajos, como -0,1V, se observa crecimiento de multicapas de renio metálico de espesor de entre 50 Å y 300 Å, mientras que bajo el dominio de la reacción de evolución de hidrógeno se observa una monocapa de espesor entre 1,5 Å a 3 Å.

Así se observó que el potencial juega un papel importante en el comportamiento de la electro deposición y que la naturaleza del metal del electrodo también afecta los resultados.

Méndez et al. [11] estudiaron la electro deposición de renio a partir de diferentes electrodos, entre los cuales se encontraban: platino, oro y rodio. Utilizando soluciones ácidas de perrenato de amonio.

Para los electrodos de Pt y Rh, la reacción de adsorción de hidrógeno atómico sobre el electrodo permite la reducción de ReO₄⁻ a óxido de renio a potenciales más anódicos que la reacción de evolución de hidrógeno.

Para el caso del oro, la concentración de átomos de hidrógeno adsorbidos en el electrodo es despreciable, es por ello que la reacción de reducción del ión perrenato a renio metálico y óxidos se confirma a potenciales más catódicos, esto se debe a que se requiere en paralelo la ocurrencia de la reacción de evolución de hidrógeno.

En la tabla 5 se muestra un resumen de las semi reacciones involucradas en el proceso de electro deposición de especies de renio e hidrógeno:

Tabla 5 Potenciales de Nerst para reacciones involucradas en la electro deposición de renio

Par Redox	Semi-reacción	E_e^0 (V)
$\text{ReO}_4^-/\text{ReO}_2$	$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,51
$\text{ReO}_4^-/\text{Re}^{+3}$	$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Re}^{+3} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,42
ReO_4^-/Re	$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^- \rightarrow \text{Re}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$	0,36
Re^{+3}/Re	$\text{Re}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Re}^0$	0,30
ReO_2/Re	$\text{ReO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Re}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,25
$\text{ReO}_2/\text{Re}^{+3}$	$\text{ReO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Re}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,20
$\text{H}^+/\text{H}_{\text{ads}}$	$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ads}}$	0,05-0,34
H^+/H_2	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00-0,05

Sin embargo con las experiencias no quedan claras las características de las especies de renio depositadas, ni tampoco fueron identificados los mecanismos de reacción y las especies químicas intermedias que están presentes en el proceso de reducción.

Muñoz et al. [12] estudiaron el proceso de electro deposición sobre un electrodo de silicio desde soluciones de ácido fluorhídrico. La presencia de iones de flúor produce competencia entre la reacción de deposición de renio y la disolución de sílice. El incremento de la concentración de ácido fluorhídrico disminuye la carga catódica y adicionalmente aumenta el tamaño de los núcleos de renio pero disminuyendo su densidad.

Además durante su investigación registraron que al incrementar el tiempo de deposición, se produce un cambio en la geometría del núcleo, pasando de tener forma semisférica a una forma piramidal como se muestra en la figura 12.

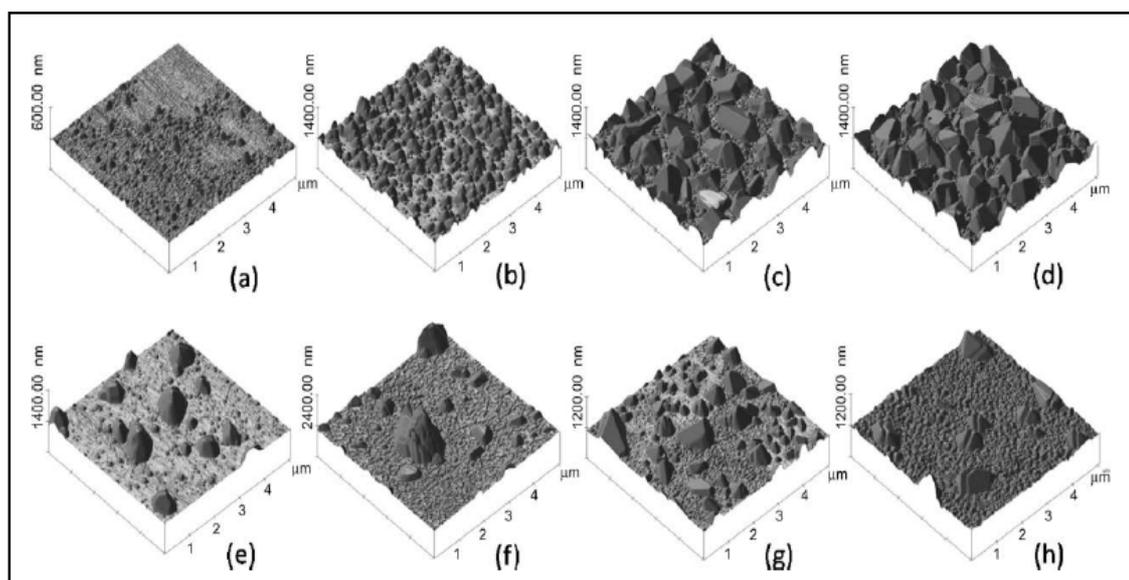


Figura 12 Efecto del tiempo de deposición en la geometría del depósito

Vergara [13] realizó un estudio de la electro deposición de renio a partir de soluciones acuosas bajo distintas condiciones de temperatura, agitación, concentración de renio y de ácido sulfúrico, analizando la morfología y composición química del depósito obtenido en el cátodo para cada experimento.

La metodología empleada consistió en la realización de dos ciclos de experimentos:

- Ocho experiencias en las que se analizó la influencia de concentraciones iniciales de ácido sulfúrico (0,5-1,0 M) y de renio (1-3 g/l), efecto de la temperatura (25-50°C), agitación (200-500 rpm) del electrolito a una densidad de corriente fija de 200 A/m².
- Cuatro experiencias finales, tomando los mejores resultados de los experimento de la etapa anterior, a una densidad de corriente de celda a 140 A/m², concentración de ácido sulfúrico (1,0-2,0 M) y concentración de renio (1-2 g/l) en solución.

Entre los resultados rescatables se pudo observar que la morfología de los depósitos se caracterizó por ser homogénea y globular, con un espesor (diámetro del glóbulo) del orden de 1 µm y en algunos casos con bastantes grietas cuando el espesor de la capa es mayor. El nivel de recubrimiento en el cátodo varía entre 60% y 80%. En general se obtuvo un alto porcentaje de renio en el depósito (97,5%-99,5%), con muy poco oxígeno (0,0%-1,1%) y molibdeno (0,3%-1,4%).

Otro de los resultados que se pudo obtener es la baja eficiencia de corriente en la primera serie de experiencias con una media del 15% y una mayor eficiencia en la serie final con una media del 33%, destacando dos experimentos con valores cercanos al 40%. Los consumos específicos de energía medios fueron 19 kWh/kg en las experiencias iniciales y 7 kWh/kg en las experiencias finales. Destacando un consumo mínimo de 5 kWh/kg al disminuir la densidad de corriente y por ende reducir la intensidad de la reacción de evolución de hidrógeno.

Se recomienda realizar experimentos exploratorios a densidades de corriente más bajas, por ejemplo a 140 A/m², partiendo de 100 A/m², de modo de poder observar si es posible aumentar la eficiencia del proceso a un 50% o más.

García [14] en su memoria quiso comprobar el efecto de tener cobre en solución, al momento de electro depositar renio, considerando distintos rango de temperatura, agitación y concentraciones.

Los resultados reflejaron una mejora de la electro deposición al disminuir la densidad de corriente, sin embargo este resultado podría verse acotado por el aumento de la deposición de óxidos. A pesar de este problema es importante notar que se obtuvieron depósitos con bajo contenido de oxígeno, con un porcentaje en peso de renio cercano al 97%.

En las experiencias en las que existía cobre en solución, se codepositan ambos metales, para el renio, la proporción en peso máxima que se obtuvo fue de un 11% a 0,5 g/l de cobre en solución y aumentando la temperatura del electrólito.

Sin embargo uno de los problemas de incrementar la temperatura, fue el aumento de las impurezas encontradas durante el análisis químico. Este problema, se pudo mejorar cambiando el cátodo de acero AISI 304 por uno de titanio.

El mejor consumo específico de energía utilizando un cátodo de titanio y aumentando la temperatura fue de 5 kWh/kg, logrando una buena eficiencia de corriente tanto para renio (de 9,4 %) como para cobre (de 25,1 %).

En todas las imágenes obtenidas, tanto de depósitos de renio como en los de Cu-Re, se observa que la deposición ocurre en forma globular. Los depósitos de Cu-Re resultaron ser un espesor suficiente como para ocultar casi completamente el sustrato, no se obtuvo el mismo resultado para depósitos de renio.

Del estado del arte se puede concluir lo siguiente:

A partir de los estudios realizados se pudo ver que la obtención de renio a partir del proceso de la deposición desde soluciones acuosas es posible, por lo tanto el desarrollo del diseño conceptual de este proceso es factible.

También se puede destacar que el potencial juega un papel importante en el comportamiento de la electro deposición y que la naturaleza del metal del electrodo también afecta los resultados.

Se pudo ver además que las reacciones de electro deposición de renio ocurren en paralelo con la reacción de evolución de hidrógeno gaseoso y que esta última es fundamental en el proceso.

La información encontrada respecto a la obtención de renio a partir de la electro metalurgia es muy poca, sin embargo estudios realizados actualmente por el Departamento de Ingeniería de Minas de la Universidad de Chile demuestran la factibilidad de realizar este tipo de proceso, es por eso que esta memoria busca ir un paso más adelante realizando el diseño conceptual de este.

2.5. Diseño de procesos de electro deposición

2.5.1. Celda de electrólisis

2.5.1.1. Descripción

La celda de electrólisis representa la unidad básica industrial donde se desarrolla el proceso de deposición, los elementos activos lo conforman los electrodos, siendo el ánodo donde ocurre la oxidación y cátodo donde ocurre la reducción.

Los electrodos de una misma polaridad en general están conectados en paralelo a un mismo punto de tensión y las celdas en serie entre ellas.

Desde el punto de vista eléctrico la celda de electrólisis queda definida por la corriente que circula (I) y por la tensión global a los bornes de los electrodos denominada tensión de celda (V).

El conjunto de las celdas electrolíticas se denominan nave electrolítica. La corriente entra al sistema por el borne positivo de modo que los ánodos son los que ingresan la corriente al sistema, esta corriente pasa a través de la solución y sale por los cátodos para así pasar a la celda vecina y así sucesivamente por todas ellas hasta cerrar el circuito con la última celda en su borne negativo.

En la nave, las celdas electrolíticas se encuentran conectadas al rectificador de corriente mediante un enclavamiento eléctrico en serie y los electrodos unipolares, en un enclavamiento eléctrico paralelo.

2.5.1.2. Diseño y configuración de celdas [6]

Para estimar del número de celdas se utiliza la siguiente expresión matemática:

$$N^{\circ} \text{ cel} = \frac{A_t}{N^{\circ}c \cdot A_c \cdot 2} \quad \text{Ecuación 27}$$

Donde:

$N^{\circ} \text{ cel}$ = número de celdas en la nave.

A_t = área total de deposición.

$N^{\circ}c$ = número de cátodos por celda.

A_c = área por cátodo. Como la deposición ocurre por ambos lados del cátodo, el área expuesta se multiplica por 2.

La configuración geométrica de estas celdas óptimas en la nave, viene dada por el esquema de la figura 13:

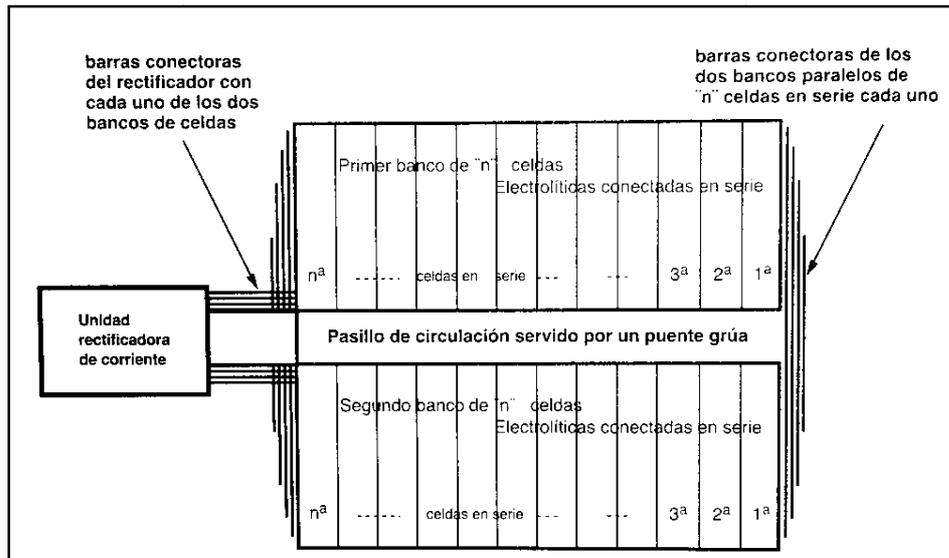


Figura 13 Configuración geométrica de una celda [15]

Las celdas se distribuyen a lo largo de la nave en dos bancos paralelos de celdas conectadas en serie, con un pasillo por el medio para que pueda caminar el operador.

El diseño de celdas electrolíticas para medios acuosos varía muy poco, ya que en general se trata de ánodos y cátodos suspendidos verticalmente, frente a frente unos de otros.

Las diferencias se encuentran en que para medios acuosos es necesario renovar y agitar el electrolito frente a las placas, ya que con la nueva solución se renueva el metal para la deposición.

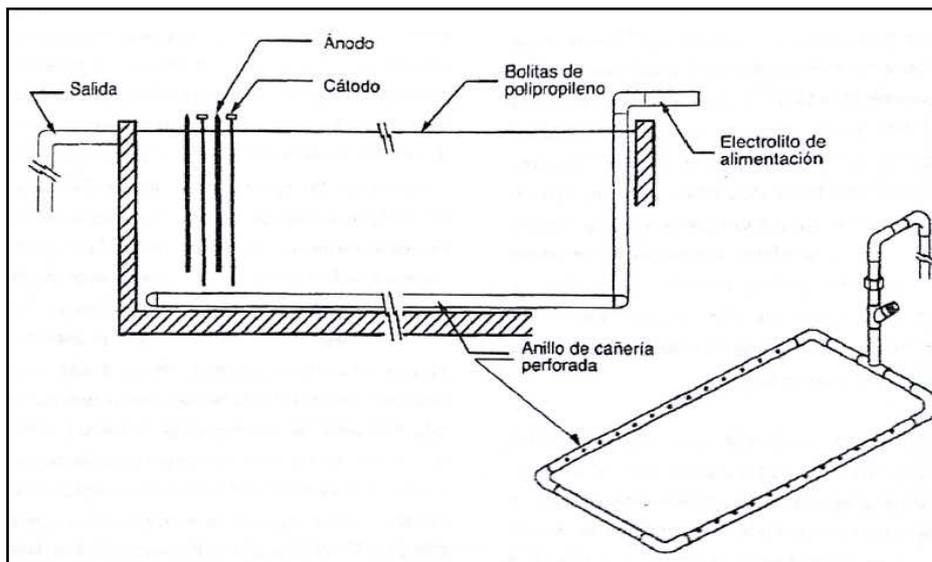


Figura 14 Corte esquemático de una celda convencional de electro obtención provista de un anillo, de cañería perforada, distribuidor de soluciones desde el fondo y frente a cada espacio inter electrodos [15]

Ancho de la celda

El ancho de la celda depende de:

$$Ac = \frac{N^{\circ}cel}{2} \cdot (Ae + 2 * (Dep + Ap)) [m] \quad \text{Ecuación 28}$$

Donde:

Ac = ancho de la celda
Ae = ancho del electrodo
Dep = distancia del electrodo a la pared
Ap = ancho de las paredes de la celda

Largo de la celda

$$Largo_{celda} = Lc = [N^{\circ}_c * e_c + N^{\circ}_a * e_a + N^{\circ}_c * dac + Ap * 2] \quad \text{Ecuación 29}$$

Donde:

Lc = largo de celda
N^oc = número de cátodos
N^oa = número de ánodos
e_c = espesor cátodo
e_a = espesor ánodo
Ap = ancho de las paredes de la celda

Ancho de la nave

El ancho de la nave será igual a dos veces al largo de cada celda (porque son dos celdas en la línea transversal de la nave), más el ancho del pasillo central, más una holgura en cada pared de la celda.

Por lo tanto el ancho de la nave se calcula con la siguiente expresión:

$$Ancho\ nave = Ap + Hp + 2 * [Lc] \quad \text{Ecuación 30}$$

Donde:

Ap = ancho pasillo central
Hp = holgura en cada pared de la celda
Lc = largo de celda

Largo de la nave

El largo de la nave viene dado por la multiplicación de la mitad de las celdas y el ancho de cada una de estas.

El ancho de la celda está compuesto por:

$$Largo nave = \frac{N^{\circ} cel}{2} \cdot Ancho celda [m] \quad \text{Ecuación 31}$$

2.5.1.3. Voltaje, Amperaje totales y fuente de poder

En cada celda tenemos una serie de electrodos conectados en paralelo, en toda la celda tendremos la misma caída de potencial que en la reacción. Luego como tenemos todas las celdas conectadas en serie el voltaje de la nave será de:

$$V_t = (Caida de potencia) \cdot N^{\circ} cel [V] \quad \text{Ecuación 32}$$

Como las celdas están conectadas en serie, y solo están conectados los electrodos en paralelo, la corriente total dependerá de la densidad de corriente aplicada por electrodo y el área total por celda.

$$I_t = i \left[\frac{A}{m^2} \right] \cdot A_{cel} [m^2] = i \left[\frac{A}{m^2} \right] \cdot (N^{\circ} c \cdot A_c \cdot 2) [m^2] [A] \quad \text{Ecuación 33}$$

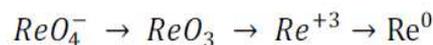
Luego la potencia del rectificador debe ser:

$$P_t = I_t \cdot V_t [W] \quad \text{Ecuación 34}$$

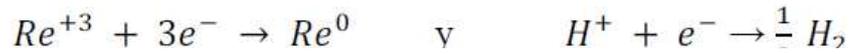
Es recomendable agregar 5% de voltaje extra, y agregar corriente para operar a un 90% de esta.

2.5.2. Reacciones y electrodos en el proceso de deposición de renio

El diagrama de Pourbaix sugiere que un posible camino para producir renio metálico a partir de perrenato y a $pH < 1$ podría ser:



Sin embargo, esto podría no cumplirse debido a que el diagrama es válido solo para la condición de equilibrio. Es por ello que con la información de la eficiencia de corriente catódica y considerando las reacciones:



Es posible realizar el diagrama de i vs E de electro deposición del renio:

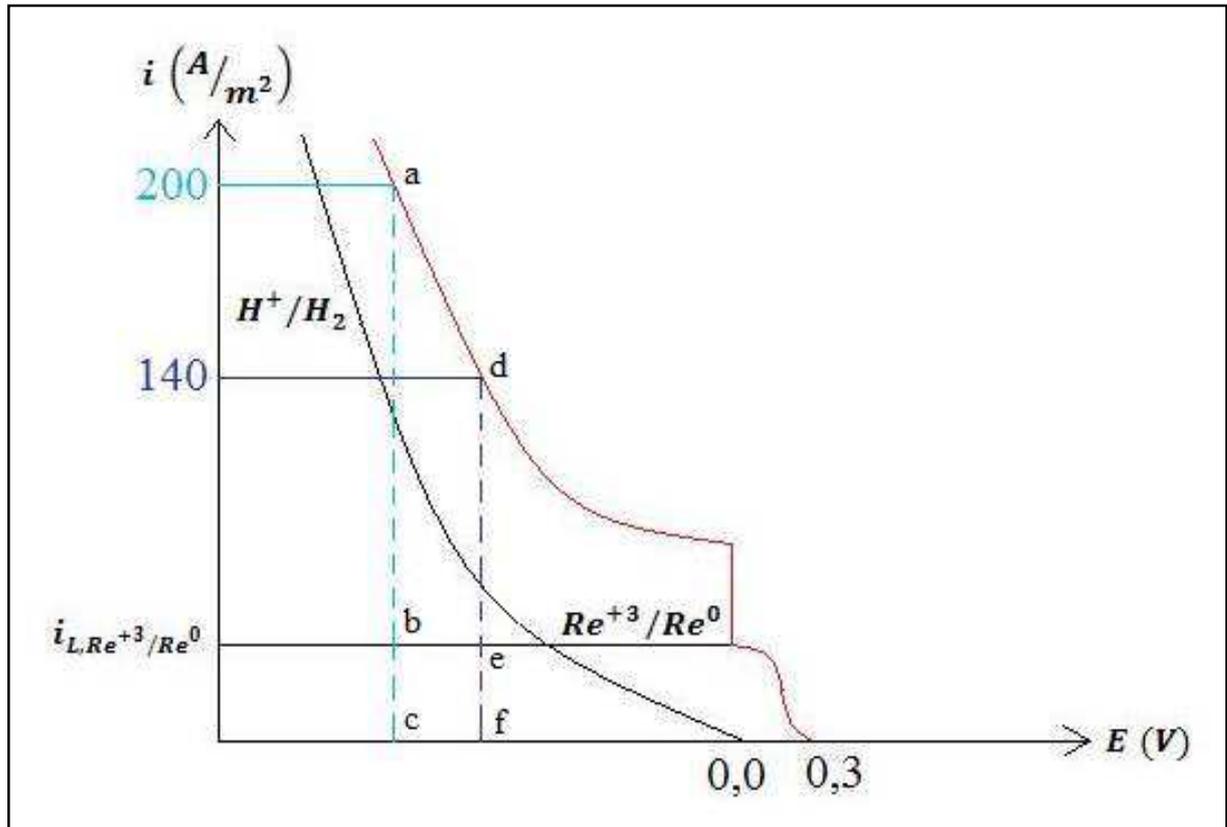


Figura 15 Diagrama i vs E simplificado para la electro deposición de renio [13]

En la figura 15 se muestra el diagrama donde se tienen las curvas de evolución de hidrógeno, deposición de renio y la suma de ambas curvas.

Al aplicar una densidad de corriente de celda de $200 \text{ A}/\text{m}^2$ se tiene un 15% de eficiencia de corriente (razón entre segmento bc y ac) y al aplicar $140 \text{ A}/\text{m}^2$ se tiene un 33% de eficiencia (razón entre segmento ef y df). Se desprende que una densidad de corriente menor a $140 \text{ A}/\text{m}^2$ aumentaría la eficiencia y se espera que con $100 \text{ A}/\text{m}^2$ se llegue aproximadamente al 50% de eficiencia. [13]

En la figura 16 se muestra el esquema de la deposición de renio.

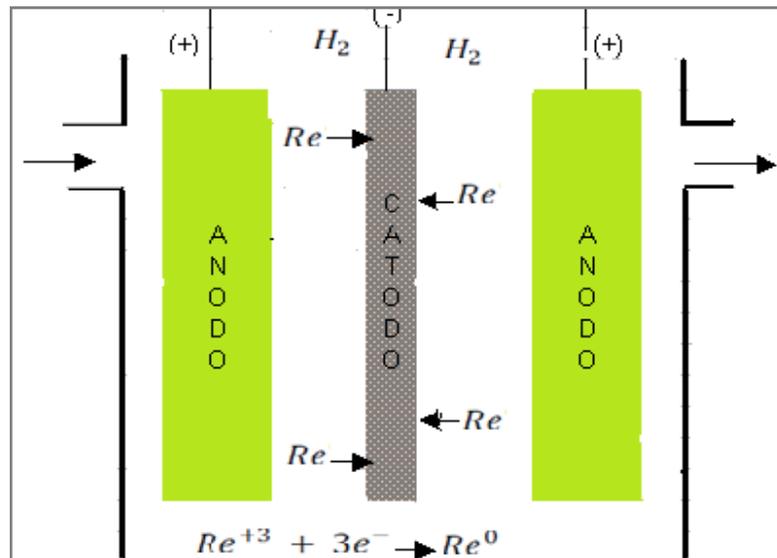


Figura 16 Esquema de la deposición de renio

2.5.2.1. Los ánodos

Los requerimientos que debe tener un material para comportarse como ánodos deben ser buena estabilidad química, buenas propiedades mecánicas, ser catalítico de la reacción principal y buen conductor eléctrico.

Para el proceso en estudio el ánodo que se utilizará es de platino, este metal es resistente a la corrosión y no se disuelve en la mayoría de los ácidos, aunque es posible disolverlo usando agua regia dando el ácido cloro platínico. Es atacado lentamente por el ácido clorhídrico (HCl) en presencia de aire.

Además el platino es resistente al ataque químico, tiene buenas propiedades físicas a temperaturas altas, y buenas propiedades eléctricas. Esto ha hecho que se utilice en distintas aplicaciones industriales.

El platino no se oxida con el aire, pero puede reaccionar, dependiendo de las condiciones, con cianuros, halógenos, azufre, plomo, silicio y otros elementos, así como con algunos óxidos básicos fundidos y ozono.

2.5.2.2. Los cátodos

Los cátodos son un electrodo de cobre, para que puedan ocurrir las reacciones estos deben ser muy adherentes y muy buenos conductores eléctricos.

El cátodo permanente está compuesto de tres partes básicas: la placa del electrodo, la barra de suspensión y las franjas protectoras.

En la figura 17 se muestra la configuración del cátodo:

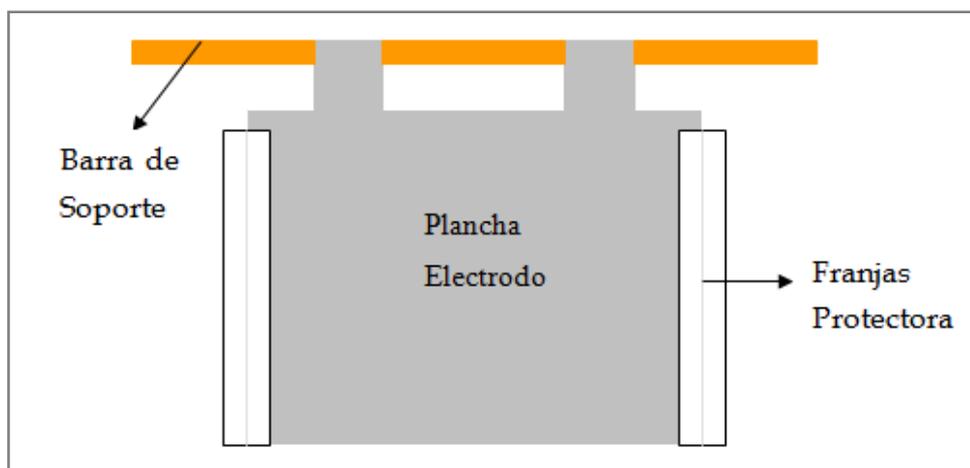


Figura 17 Configuración de cátodo

Para el manejo de los electrodos con la grúa en la nave, los cátodos poseen ganchos soldados a la barra de soporte o ventanas simétricas en la parte superior de la plancha.

La barra de suspensión puede ser de cobre o de acero inoxidable de bajo contenido de carbono la cual está soldada a la plancha del electrodo. La soldadura es de alta resistencia mecánica y no altera la estabilidad dimensional de la plancha. La conductividad eléctrica de la barra de soporte de acero inoxidable se asegura con un recubrimiento electrolítico de 2,5 mm de espesor de cobre de alta pureza.

El borde inferior del cátodo se deja libre para el normal despegue del depósito catódico de renio de cara, formando lo que se denomina un libro.

2.6. Corrosión del cobre en solución de ácido sulfúrico [16]

A altas concentraciones de ácido sulfúrico tiene lugar la pasivación del cobre. El proceso de pasivación se relaciona con la formación de una capa de óxido de cobre (I) (Cu_2O , cuprita) y otra de óxido de cobre (II) (CuO , tenorita).

Pinilla [16] realizó un estudio sobre la velocidad de corrosión del cobre frente a cuatro compuestos orgánicos cíclicos nitrogenados como inhibidores de la corrosión del cobre: Fucsina Ácida (FA) ($\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}_3\text{Na}_2$); Fucsina Básica (FB) ($\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\cdot\text{HCl}$), también conocida como Magenta; Fast Green (FG) ($\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_3\text{Na}_2$); y 1H-Benzotriazol (BTA) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$).

La tabla 6 muestra algunas características de los inhibidores, estos compuestos se añadieron a las soluciones ácidas.

Tabla 6 Características de los inhibidores

Inhibidor	Peso molecular [g/mol]	Punto fusión °C	Punto ebullición °C	Densidad aparente [kg/m ³]
Fucsina ácida	585,54	-	-	920
Fucsina básica	337,85	235	-	920
Fast Green	808,96	290	-	350
Benzotriazol	119,13	98,5	204	500

En las figuras 18, 19, 20, 21 se muestran las estructuras moleculares de los cuatro inhibidores.

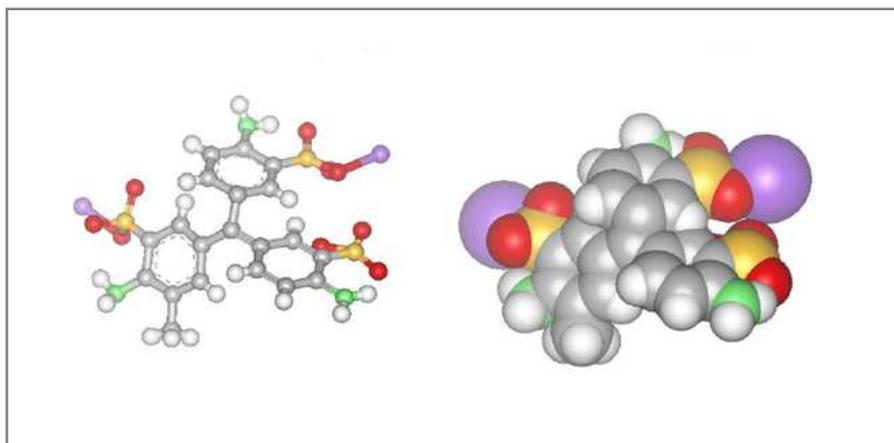


Figura 18 Fórmula desarrollada de la Fucsina Ácida (FA)

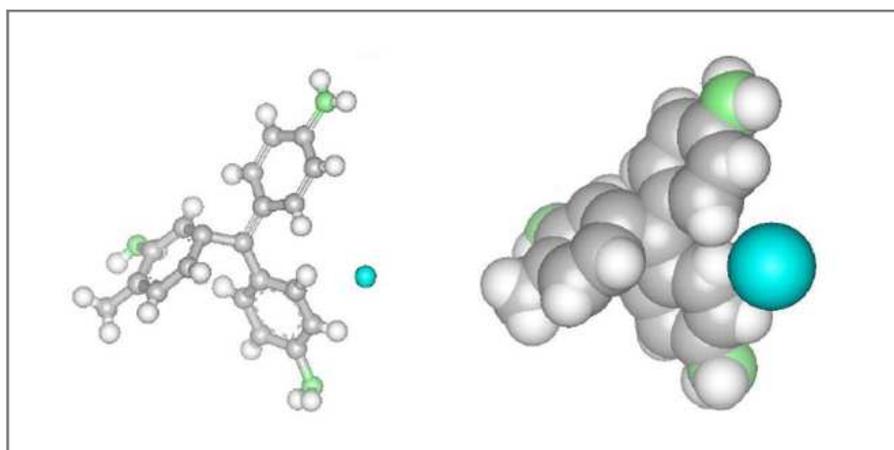


Figura 19 Fórmula desarrollada de la Fucsina Básica (FB)

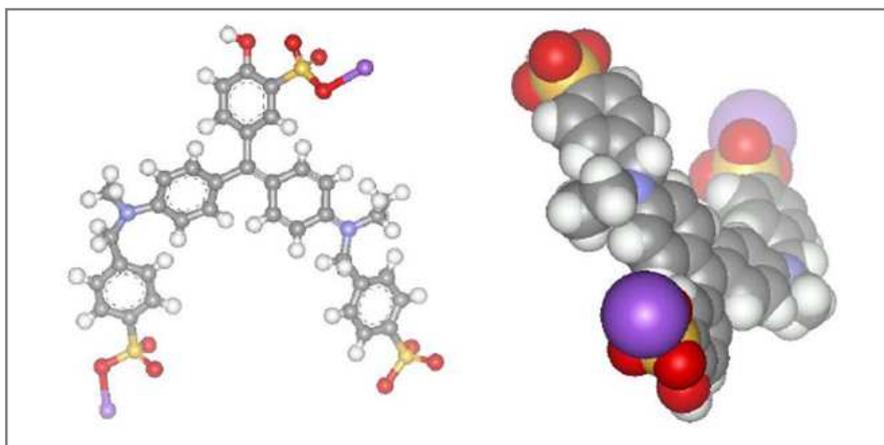


Figura 20 Fórmula desarrollada del Fast Green (FG)

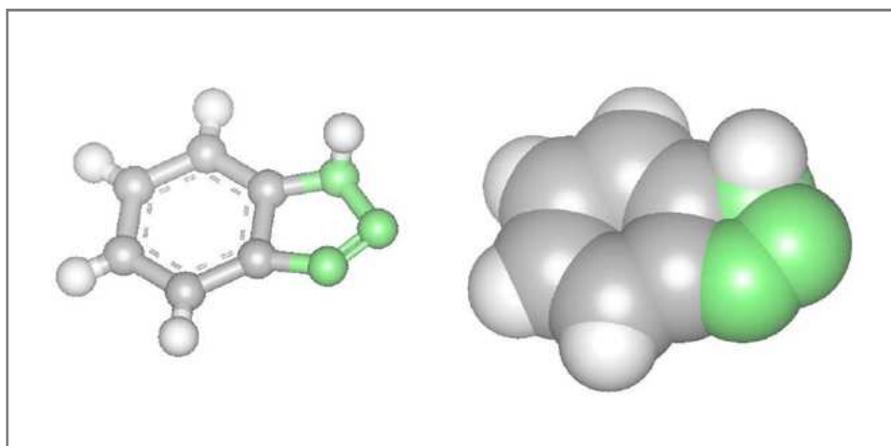


Figura 21 Fórmula desarrollada del Benzotriazol (BTA)

En la figura 22 se muestra la velocidad de corrosión del cobre (mmd) frente a la temperatura (K) de ensayo en solución aireada de ácido sulfúrico y en ausencia de inhibidor. En general, se observa que la velocidad de corrosión crece a medida que se aumenta la concentración del ácido. La temperatura también acelera la velocidad de corrosión del cobre.

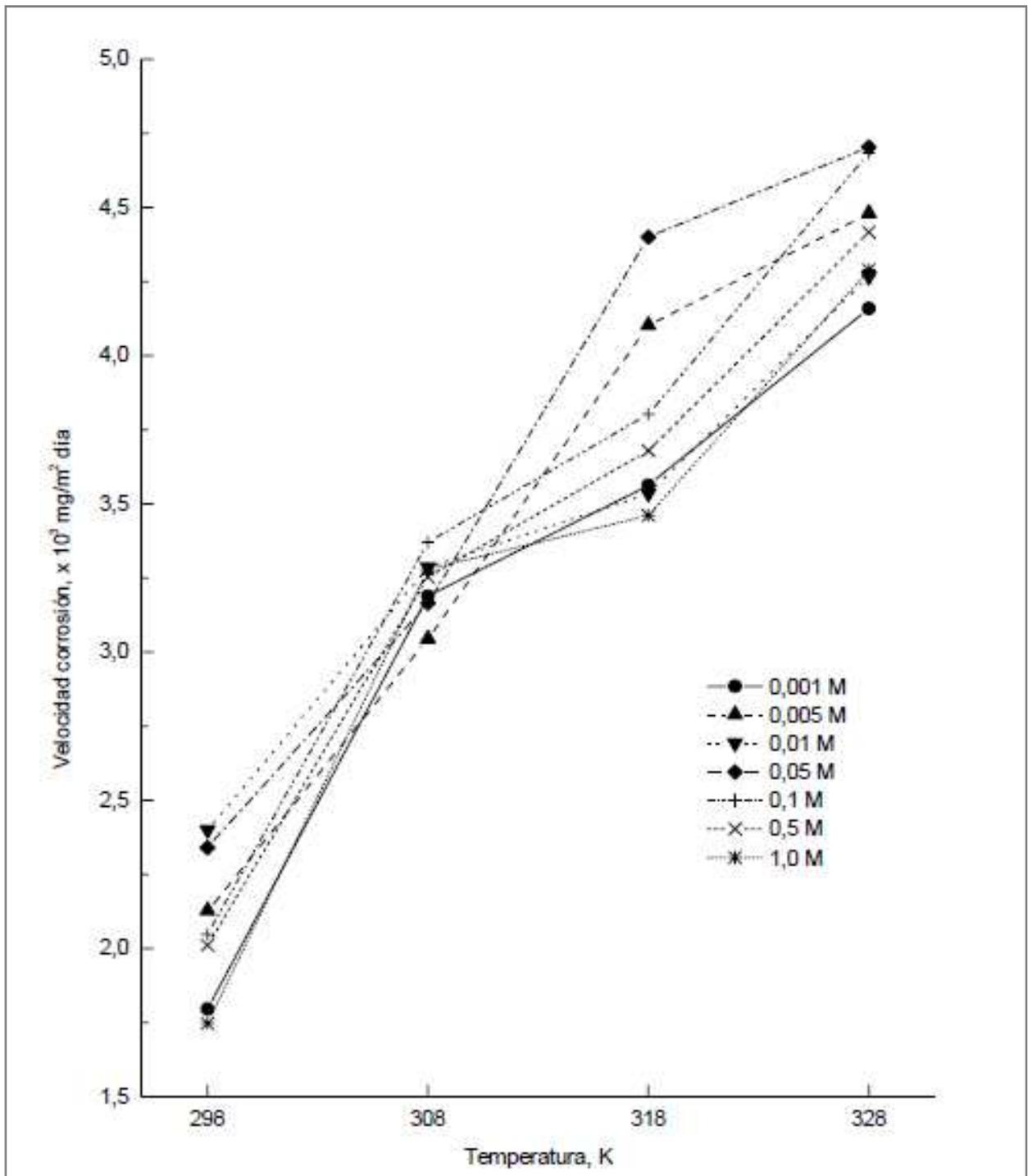


Figura 22 Velocidad de corrosión del cobre (mmd) frente a la temperatura (K) en presencia de ácido sulfúrico y en ausencia de inhibidor. [16]

De la figura 22 se puede observar que la velocidad de corrosión del cobre en presencia de ácido sulfúrico 1,0 M es de $1,75 \times 10^3 \text{ mg/m}^2 \text{ día}$.

En las figuras 23, 24, 25, 26 se muestran las velocidades de corrosión del cobre frente a la temperatura en solución aireada de ácido sulfúrico y en presencia de los inhibidores Fucsina Ácida (FA), Fucsina básica (FB), Fast Green (FG) y Benzotriazol (BTA) respectivamente.

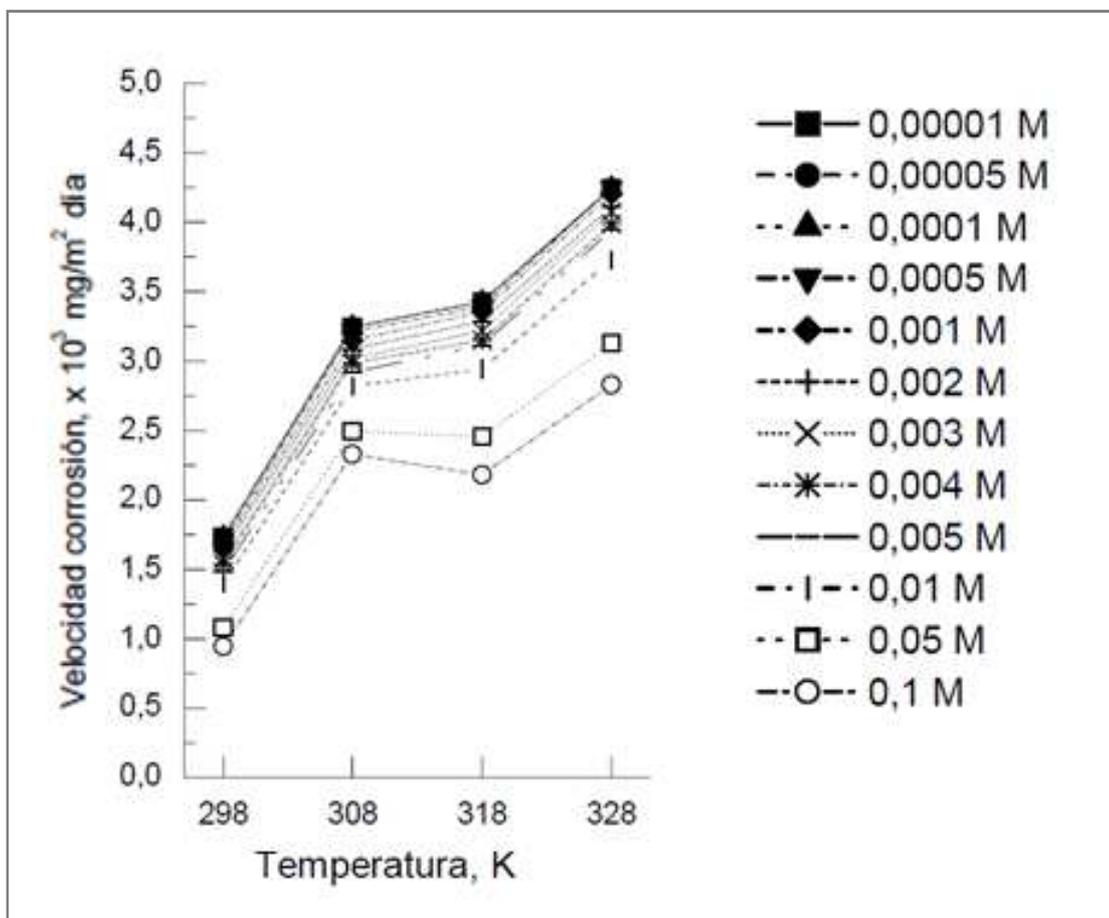


Figura 23 Ácido sulfúrico 1,0 M inhibido con Fucsina Ácida [16]

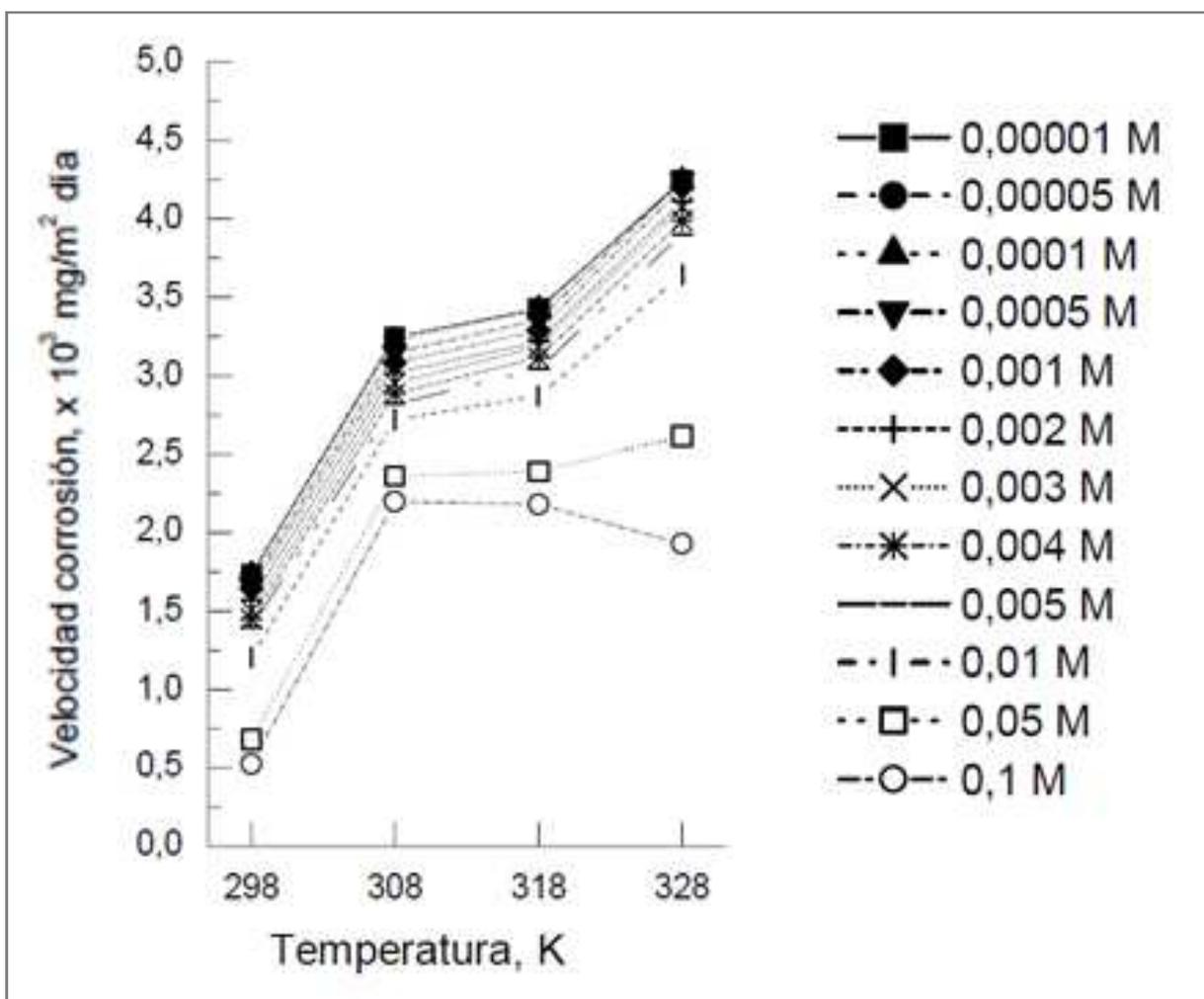


Figura 24 Ácido sulfúrico 1,0 M inhibido con Fucsina Básica [16]

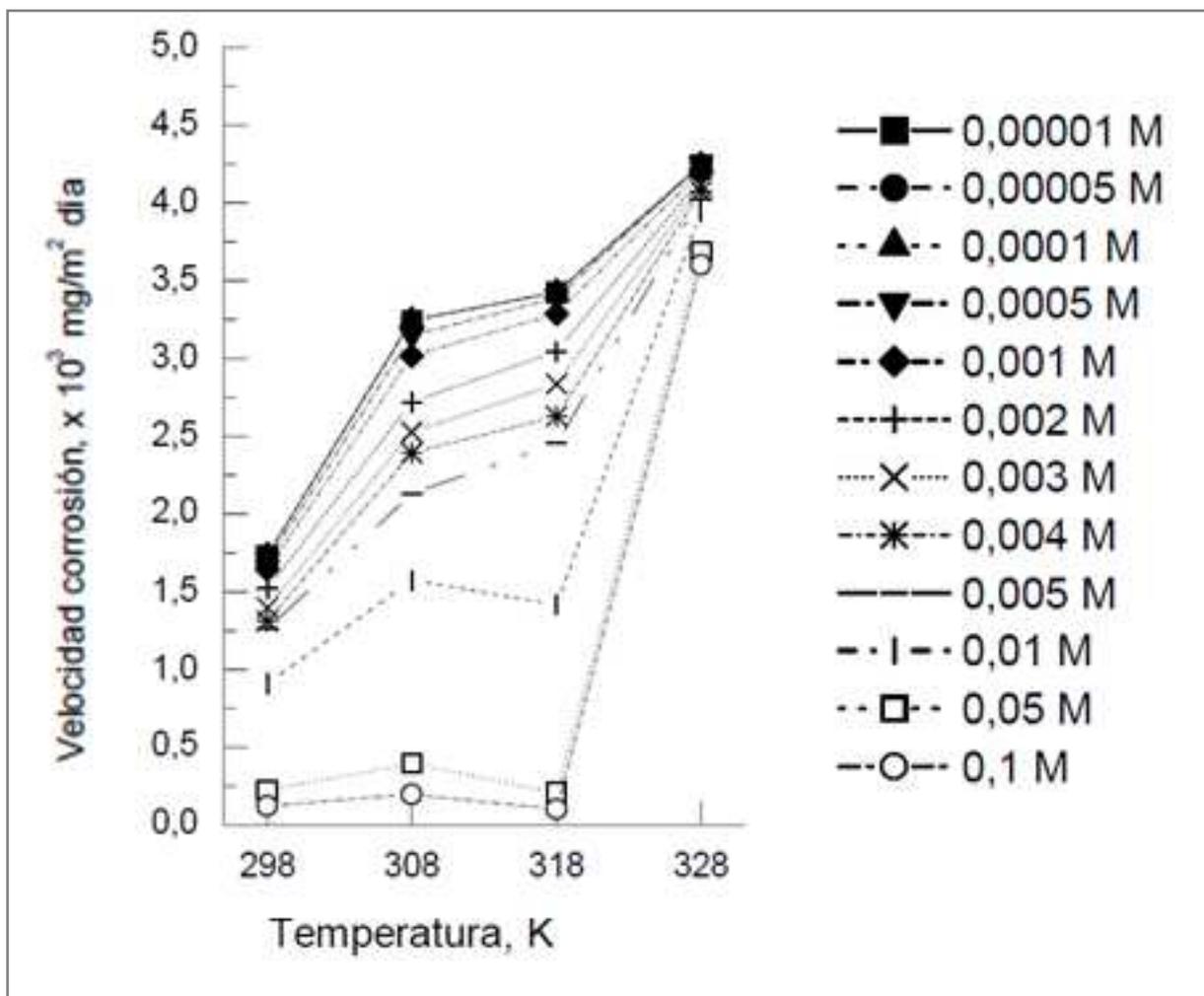


Figura 25 Ácido sulfúrico 1,0 M inhibido con Fast Green [16]

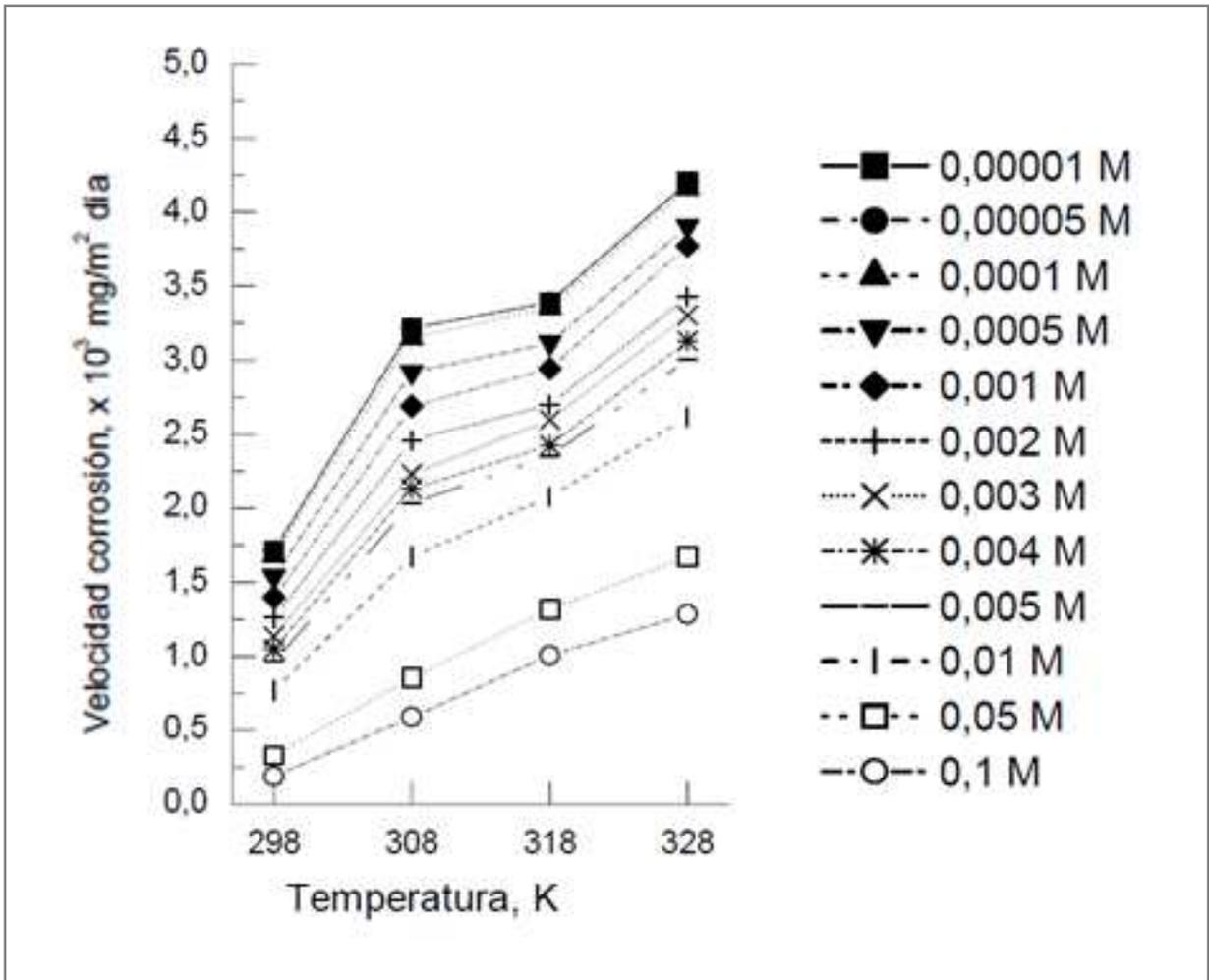


Figura 26 Ácido sulfúrico 1,0 M inhibido con Benzotriazol. [16]

Para todos los casos, se puede observar que al igual que ocurría en ausencia de inhibidor, la velocidad de corrosión crece a medida que aumenta la concentración de ácido. Así mismo, la temperatura acelera la velocidad de corrosión.

3. DISEÑO CONCEPTUAL DE LA ELECTRO DEPOSICIÓN DE RENIO

Este estudio se concentra en la electro deposición de renio, el cual consiste en aplicar una corriente que circula de ánodo a cátodo a través de una solución que contiene perrenato de amonio y ácido sulfúrico, donde el renio se deposita sobre el cátodo.

En la figura 27, se representa el esquema del proceso completo para la obtención de renio metálico, en particular en esta memoria se abarcará la zona encerrada con la circunferencia.

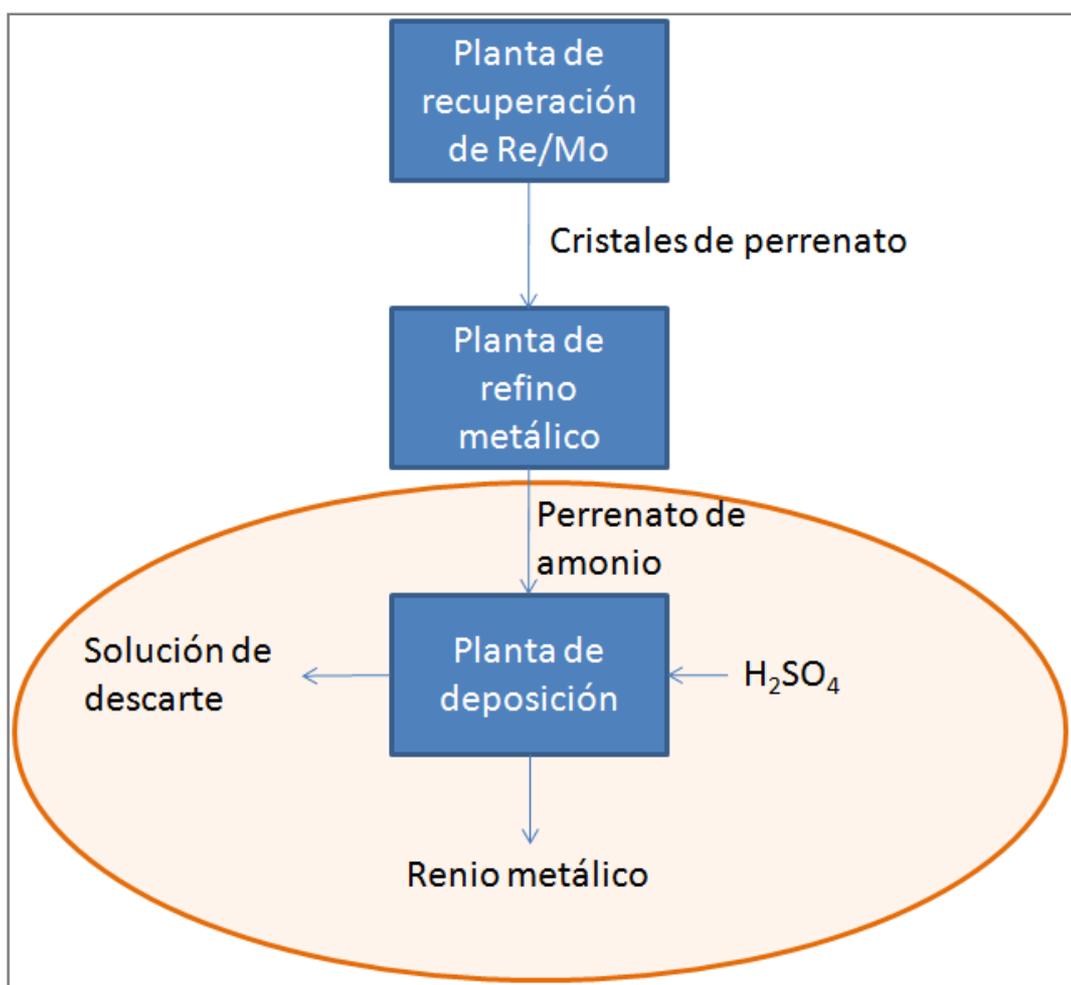


Figura 27 Diagrama de bloques del proceso obtención de renio

3.1. Parámetros operacionales

En la tabla 7 se entregan los parámetros generales del proceso de electro deposición de renio obtenidos a partir de los experimentos realizados por el grupo de trabajo del profesor Luis Cifuentes, de los resultados obtenidos en la memoria de Carlos Vergara [13] y de las ecuaciones entregadas en el marco teórico.

Tabla 7 Parámetros del proceso [13]

Condiciones de diseño		
Cátodo (cobre)	0,25	m ²
Ánodo (platino)	0,25	m ²
Tiempo de cosecha	17	Días
Caudal	42	m ³ /h

Condiciones de operación [13]		
Densidad de corriente	140	A/m ²
Caída de potencial	2	V
Temperatura	25	°C
Concentración de Re	1	g/l
H ₂ SO ₄	98	g/l

Rendimiento		
Tasa de producción	3,1	kg/h
Eficiencia de corriente [13]	33	%
Consumo de energía [13]	5	kwh/kg Re
Pureza del depósito[13]	99,87	%
Eficiencia de tiempo	98,63	%

Tiempo de cosecha

Para calcular el tiempo de deposición se parte de la ecuación de Faraday, dividiendo cada término por el área se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{M_{Re}}{A} = \frac{I}{A} * \frac{t * PM_{Re}}{F * n} * \eta = i * \frac{t * PM_{Re}}{F * n} * \eta$$

La cantidad M_{Re}/A se puede determinar por medio de la densidad del renio (ρ_{Re}), de modo que se tiene lo siguiente:

$$M_{Re} = \rho_{Re} * V = \rho_{Re} * E * A$$

Donde el volumen depositado por cada lado será el área por el espesor que se requiere. De esta manera:

$$\frac{M_{Re}}{A} = \rho_{Re} * E$$

Reemplazando:

$$\frac{M_{Re}}{A} = 21020 \left[\frac{kg}{m^3} \right] * 0,002[m] = 42,04 \left[\frac{kg}{m^2} \right]$$

Ahora se despeja el tiempo de la ecuación principal, y se reemplaza este valor:

$$t_d = \frac{M_{Re}}{A} * \frac{F * n}{i * PM_{Re} * \eta}$$

$$t_d = \frac{42,04 \left[\frac{kg}{m^2} \right] * 96500 \left[\frac{c}{mol} \right] * 3}{140 \left[\frac{A}{m^2} \right] * 0,186 \left[\frac{kg}{mol} \right] * 33\% * 3600 * 24} \approx 17 \text{ días}$$

Masa de renio depositado

Para calcular la masa de renio depositado por cada lado del cátodo se utiliza la siguiente ecuación:

$$m_{Re} = \frac{PM_{Re} * icel * A_c * \eta * t_d}{n * F}$$

Reemplazando t_d :

$$m_{Re} = \frac{PM_{Re} * i * A_c * \eta}{n * F} * \frac{\rho_{Re} * E * F * n}{i * PM_{Re} * \eta}$$

Se obtiene la siguiente relación:

$$m_{Re} = A_c * \rho_{Re} * E$$

Se multiplica por dos el área del cátodo ya que se deposita por ambos lados del cátodo.

$$m_{Re} = 2 * 0,25[m^2] * 21020 \left[\frac{kg}{m^3} \right] * 0,002[m]$$

$$m_{Re} = 21,02[kg]$$

La masa total de renio depositado se obtiene de la siguiente relación:

$$M_{Re} = m_{Re} * N_{cat} = 21,02[kg] * 60 = 1261[kg]$$

Tasa de producción

Para calcular la tasa de producción primero es necesario calcular la diferencia de concentración, se tiene lo siguiente:

$$\frac{M_{Re}}{t_d} = Q * \Delta C_{Re} - m_{desc}$$

Donde la masa de descarte es:

$$m_{desc} = \frac{M_{Re}}{t_d} * 0,5\%$$

Reemplazando:

$$\frac{M_{Re}}{t_d} = Q * \Delta C_{Re} - \frac{M_{Re}}{t_d} * 0,5\%$$

Despejando y reemplazando los valores se obtiene:

$$\Delta C_{Re} = \frac{M_{Re}}{t_d} * \frac{(1 + 0,5\%)}{Q}$$

$$\Delta C_{Re} = \frac{1261 [kg]}{17 [d]} * \frac{(1 + 0,5\%)}{1000 \left[\frac{m^3}{d}\right]} = 0,075 \left[\frac{g}{l}\right]$$

$$C_{Ref} = C_{Rei} - \Delta C_{Re} = 1 - 0,075 \left[\frac{g}{l}\right] = 0,93 \left[\frac{g}{l}\right]$$

Con la diferencia de concentración es posible determinar la tasa de producción de renio (v).

$$v = Q * \Delta C_{Re} - v * 0,5\%$$

$$v = \frac{Q * \Delta C_{Re}}{(1 + 0,5\%)}$$

$$v = \frac{1000 * 0,075}{(1 + 0,5\%)} = 74,2 \left[\frac{kg}{d}\right] = 3,1 \left[\frac{kg}{h}\right]$$

La tasa de producción de descarte entonces es:

$$vm_{desc} = v * 0,5\% = 74,2 * 0,5\% = 0,4 \left[\frac{kg}{d} \right]$$

Eficiencia de tiempo

$$\eta_{tiempo} = \frac{360}{365} \cdot 100 = 98,63\%$$

3.2. Diagrama in-out del proceso de electro deposición

En la figura 28 se muestra el diagrama *in-out* del proceso de electro deposición:

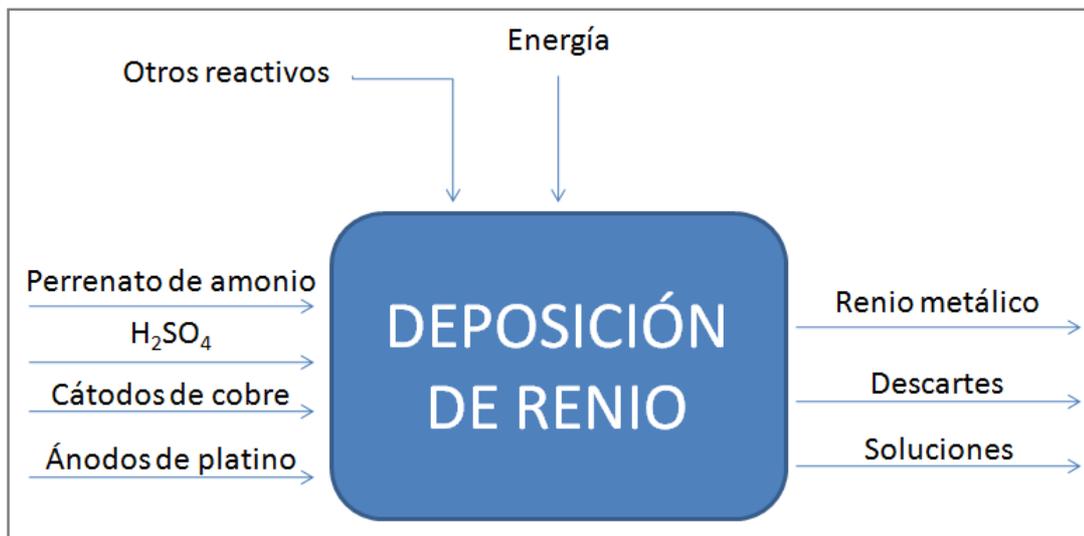


Figura 28 Diagrama *In-Out*

Dentro de los factores determinantes de este proceso se puede mencionar la calidad del depósito. La calidad que tenga el depósito va a influir directamente en el precio de este, así como también su pureza, es por ello que es de vital importancia realizar más experimentos que permitan estudiar la posibilidad de uso de aditivos para mejorar la calidad de los depósitos.

Para esta memoria se consideró la adición de goma guar al proceso ya que podría mejorar notablemente la calidad superficial de los depósitos. Este proceso trabaja con altos campos de corriente, y los cátodos presentan a menudo nódulos en su superficie, la adición de goma guar al electrolito hace que estos nódulos se disuelvan o simplemente se conviertan en pequeñas agujas, homogenizando el depósito. [17]

Se evaluó también la posibilidad de agregar un aditivo que pudiera prevenir la corrosión de cobre, sin embargo a partir de los gráficos obtenidos por Pinilla [16] la velocidad de corrosión de cobre a 25°C y en presencia de ácido sulfúrico 1,0 M es muy baja, es por eso que no se considera. Sin embargo se recomienda realizar algunos experimentos exploratorios que midan la velocidad de corrosión de cobre durante el proceso de deposición.

3.3. Diagrama de flujo

El diagrama de flujo del proceso de electro deposición de renio se muestra en la figura 29, ya que la producción actual de Chile es 26 toneladas de renio, se estimó un caudal de modo de poder cumplir con esa producción.

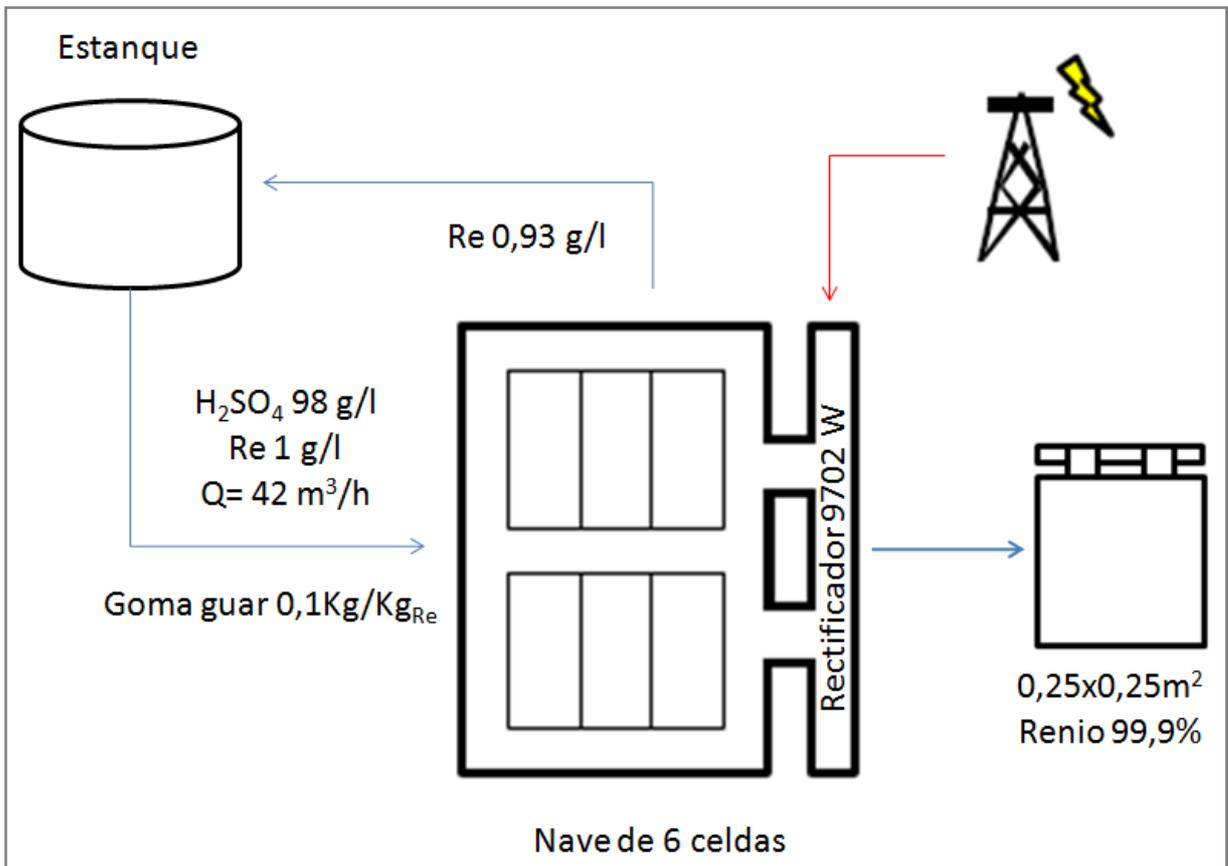


Figura 29 Diagrama de flujo del proceso

El número de celdas de la nave se calcula a partir de la siguiente relación:

$$N_{cel} = \frac{(Q * \Delta C_{Re} - m_{desc}) * F}{N_{cat} * 2 * A_{cat} * \frac{PM_{Re}}{n} * icel * t * \eta_{corr}}$$

Reemplazando por sus valores se obtiene:

$$N_{cel} = \frac{\left(74 \left[\frac{kg}{d}\right] - 0,4 \left[\frac{kg}{d}\right]\right) * 96500 \left[\frac{c}{mol}\right]}{10 * 2 * 0,25[m^2] * 62,069 \left[\frac{kg}{mol}\right] * 140 \left[\frac{A}{m^2}\right] * 24 \left[\frac{h}{d}\right] * 33\% * 3600}$$

$$\approx 6 \text{ celdas}$$

3.4. Dimensiones del equipo

El diseño de la nave está limitado por el caudal que ingresa al proceso, ya que la producción de perrenato de amonio es baja. Se decidió utilizar cátodos y ánodos más pequeños a los usados comúnmente en la industria, un mayor tamaño significa un menor número de celdas.

A partir de las fórmulas entregadas en el punto 2.5.1 se diseñó la nave electrolíticas, los resultados se muestran a continuación:

Tabla 8 Dimensiones del cátodo

Cátodo	Cobre	
Área	0,25	m ²
Ancho	0,25	m
Espesor	0,015	m

Tabla 9 Dimensiones del ánodo

Ánodo	Platino	
Área	0,25	m ²
Ancho	0,25	m
Espesor	0,001	m

Tabla 10 Dimensiones de la celda y nave

Dimensiones de la celda		
Número de cátodos por celda	10	-
Número de ánodos por celda	11	-
Distancia entre ánodos y cátodos	0,1	m
Número de celdas	6	-
Ancho de la pared a la celda	0,1	m
Ancho de celda	0,65	m
Largo de celda	1,4	m

Dimensiones de la nave		
Largo nave	4	m
Ancho de la nave	6,7	m
Ancho pasillo central	2	m
Holgura en cada pared de la celda	1	m

3.5. Balance de masa

A partir de las condiciones operacionales y las fórmulas entregadas en el marco teórico es posible realizar el balance de masa del proceso.

Tabla 11 Balance de masa del proceso

Entrada electrolito		
NH ₄ ReO ₄	1.440	kg/d
Goma guar	7	kg/d

Salida electrolito		
NH ₄ ReO ₄	1.333	kg/d

Deposito		
Re depositado	74	kg/d
Masa descarte	0,4	kg/d

La masa de descarte representa un 0,5% de la masa depositada.

3.6. Voltaje y potencia

A partir de las fórmulas entregadas en el punto 2.5.1.3 se calcula el voltaje y potencia necesaria para el proceso de deposición de renio.

En la tabla 12 se muestra un resumen de los resultados:

Tabla 12 Voltaje y potencia necesaria para el proceso

Caída de potencial	2	V
Número de celdas	6	-
Voltaje	12,6	V
Número de cátodos	10	-
Área cátodo	0,25	m ²
Intensidad de corriente	140	A/m ²
Área celda	5	m ²
Corriente total	770	A
Potencia rectificador	9702	W

Para el área de la celda, se consideró que el renio se deposita por ambos lados del cátodo. Además se agregó 5% de voltaje extra, y corriente para operar a un 90% de esta.

Potencia requerida

El voltaje necesario se calcula a partir de la siguiente relación:

$$V_t = (\text{Caída de potencia}) * N^{\circ} \text{cel} [V] = 2 [V] * 6 = 12[V]$$

Se agrega un 5% extra de voltaje, con lo que se tiene 12,6 [V].

Corriente

La corriente total se calcula con la siguiente expresión matemática:

$$I_t = i \left[\frac{A}{m^2} \right] * A_{cel} [m^2] = i \left[\frac{A}{m^2} \right] * (N^{\circ} \text{cátodos} * A_{cátodo} * 2) [m^2] [A]$$

$$I_t = 140 \left[\frac{A}{m^2} \right] * (10 * 0,25 * 2) [m^2] = 700[A]$$

Se agrega corriente de modo de operar al 90% de esta, obteniéndose: 770 [A].

Potencia del rectificador

Luego la potencia del rectificador debe ser:

$$P_t = I_t * V_t [W] = 770[A] * 12,6[V] = 9702[W]$$

4. EVALUACIÓN ECONÓMICA PRELIMINAR SIMPLIFICADA

4.1. Precio de los insumos

Para el cálculo de la evaluación económica se consideran los siguientes datos:

En la tabla 13 se muestran los precios de los metales presentes en el proceso.

Tabla 13 Precio de los metales presentes en el proceso

Renio [18]	2.753	US\$/kg
Cobre [19]	7	US\$/kg
Platino [20]	63.493	US\$/kg

En la tabla 14 se muestran los precios de los principales insumos y aditivos que podrían ser utilizados para el proceso deposición de renio.

Tabla 14 Precio de los insumos

Electricidad [21]	0,15	US\$/kwh
H ₂ SO ₄ [22]	0,09	US\$/kg
Fucsina ácida [23]	1.620	US\$/kg
Fucsina básica [23]	1.620	US\$/kg
Fast green [24]	7.160	US\$/kg
Benzotriazol [25]	476	US\$/kg
Goma Guar [26]	5,51	US\$/kg

4.2. Tasa de consumo

Para determinar los costos del proceso, se requiere estimar primero el consumo de los insumos. Para el caso del cátodo a partir de los gráficos de velocidad de corrosión de cobre [15] se determinó que su consumo es de $1,75 \cdot 10^3$ mg/m² día, sin embargo esta tasa de corrosión es muy baja por lo tanto se considera igual a cero.

Debido a que el ánodo es de platino y este metal a las condiciones de operación del proceso no se ve afectado por el ácido sulfúrico, se considera que su tasa de consumo es cero.

Para el caso del ácido sulfúrico, por tratarse de un proceso nuevo donde las referencias bibliográficas no entregan una estimación que pueda ser utilizada, se

considerará que todo el ácido es consumido, de este modo no se sobrevalorará el proceso. En futuros experimentos se recomienda evaluar su consumo, determinando cuánto de este reacciona en el proceso para poder establecer qué cantidad del ácido recircula al proceso y su consumo.

Tabla 15 Tasas de consumo

Cátodos de cobre	0,0004	kg/h
Ánodos de platino	-	kg/h
H ₂ SO ₄	4.257	kg/h
Goma Guar [17]	0,1	kg/kg _{Re}
NH ₄ ReO ₄	4,5	kg/h
Electricidad [13]	5	kwh/kg

4.3. Producción anual

Uno de los factores determinantes para el diseño de este proceso es la capacidad de producción de perrenato de amonio, es por ello que se estima un caudal óptimo para la cantidad de perrenato producido en Chile. De esta manera no se excederá la producción anual de renio, una sobre producción podría generar problemas en la estabilidad del precio de este metal, lo que traería como consecuencia que este proceso ya no sea rentable.

Otro de los factores importantes es la concentración real que hay dentro de las celdas, ya que esta influye directamente en la masa total que se deposita. Para el diseño se inicia con una concentración muy cercana a la obtenida en los experimentos y se itera hasta que se estabilice, el resultado debe ser muy similar al valor experimental para que sea aceptable.

Para determinar la producción anual de renio, primero se estima el caudal que ingresa al sistema. Se parte con un caudal inicial de 500 m³/día y con la herramienta Solver se calcula el caudal requerido para que la producción anual no sea mayor a las 27 toneladas que actualmente se producen en Chile. Otra de las restricciones que se considera es que la diferencia de concentración no sea menor que cero.

En la figura 30 se muestra la estimación del caudal mediante la herramienta Solver del programa Excel.

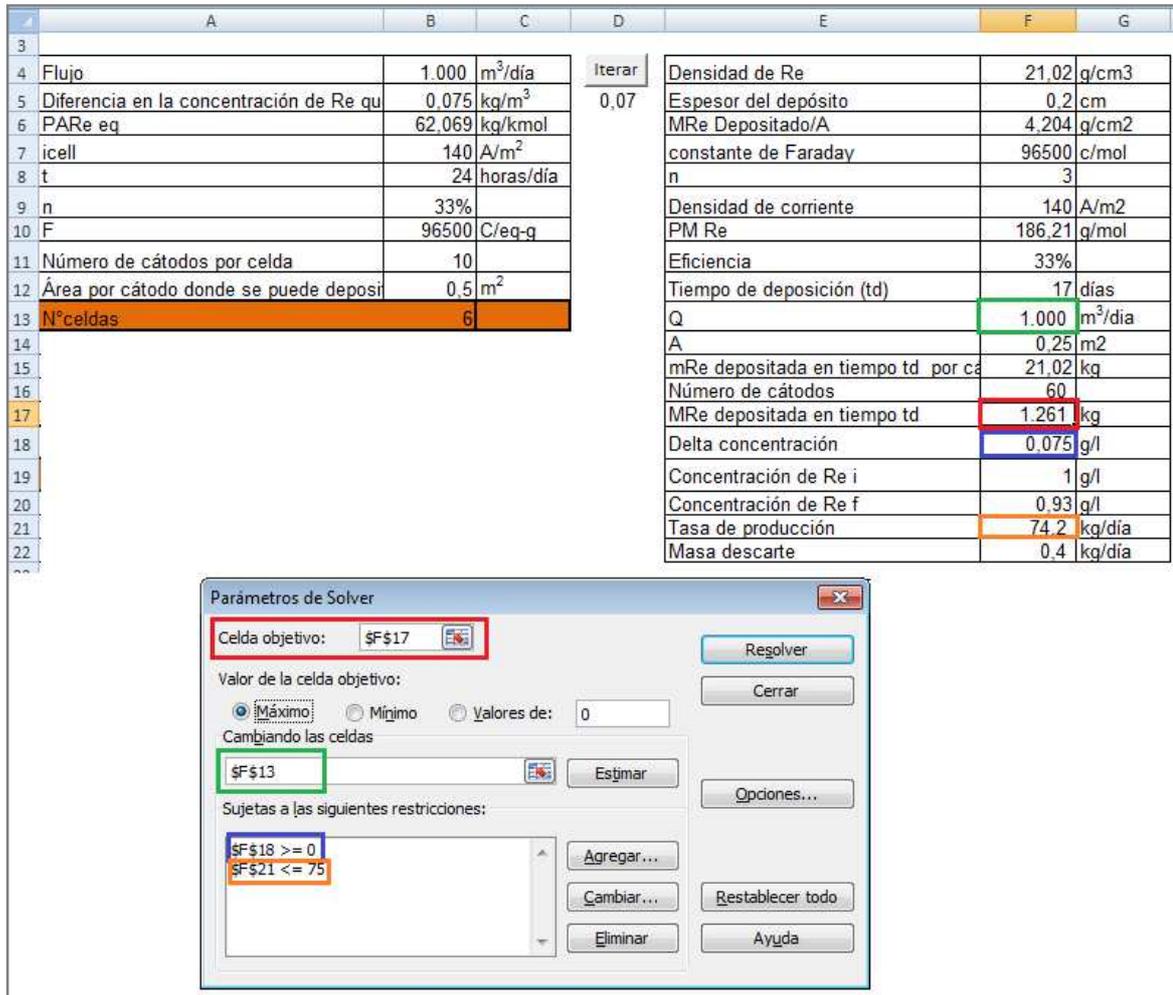


Figura 30 Estimación del caudal con herramienta Solver

La diferencia de concentración se obtuvo mediante iteraciones. Se partió con una concentración inicial igual a 0,07 g/l, la cual fue obtenida experimentalmente por el grupo de trabajo del profesor Luis Cifuentes [13], y se iteró hasta estabilizarla, a partir de ello se pudo obtener las tasas de producción.

En la figura 31 es posible apreciar la referencia circular, y la macro grabada en el botón iterar que permite partir las iteraciones en 0,07.

Flujo	1.000	m ³ /día	Iterar	Densidad de Re	21,02	g/cm ³
Delta concentración	0,075	kg/m ³	0,07	Espesor del depósito	0,2	cm
PARe eq	62,069	kg/kmol		MRe Depositado/A	4,204	g/cm ²
icell	140	A/m ²		Constante de Faraday	96500	C/mol
t	24	horas/día		n	3	
n	33%			Densidad de corriente	140	A/m ²
F	96500	C/eq-g		PM Re	186,21	g/mol
Número de cátodos por celda	10			Eficiencia	33%	
Área por cátodo donde se puede	0,5	m ²		Tiempo de deposición (td)	17	días
N°celdas	6			Q	1.000	m ³ /día
				A	0,25	m ²
				mRe depositada en tiempo td por cat	21,02	kg
				Número de cátodos	60	
				MRe depositada en tiempo td	1.261	kg
				Delta concentración	0,075	g/l
				Concentración de Re i	1	g/l
				Concentración de Re f	0,93	g/l
				Tasa de producción	74,2	kg/día
				Masa descarte	0,4	kg/día

Opciones de Excel	
Más frecuentes	
Fórmulas	<input checked="" type="checkbox"/> Habilitar cálculo iterativo
Revisión	Iteraciones máximas: 100
Guardar	Cambio máximo: 0,001
Avanzadas	

Figura 31 Iteración en el programa Excel

Después de 100 iteraciones se puede observar que la diferencia en la concentración de renio calculada difiere en 5 milésimas de la obtenida experimentalmente, de modo que es posible aceptar el resultado.

En la tabla 16 se muestran los resultados obtenidos después de las iteraciones.

Tabla 16 Producción anual

Caudal óptimo	1.000	m ³ /d
Diferencia concentración	0,075	g/l
Eficiencia de tiempo	98,63	%
Producción	26.841	kg/año

4.4. Flujo de caja

Finalmente es posible entregar una evaluación económica preliminar del proceso, para ello se calcula el flujo de caja para un horizonte de cinco años debido a que se trata de un proceso que recién se está estudiando y es posible que en el camino surjan mejoras al sistema. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 17.

Tabla 17 Flujo de caja del proceso de obtención de renio

Ítem/año	0	1	2	3	4	5
Ingresos	73.902.267	73.902.267	73.902.267	73.902.267	73.902.267	73.902.267
Costos	- 30.239.658	- 30.239.658	- 30.239.658	- 30.239.658	- 30.239.658	- 30.239.658
Depreciación	- 4.495.174	- 4.495.174	- 4.495.174	- 4.495.174	- 4.495.174	- 4.495.174
Antes impuesto	39.167.436	39.167.436	39.167.436	39.167.436	39.167.436	39.167.436
Impuesto (19%)	7.441.813	7.441.813	7.441.813	7.441.813	7.441.813	7.441.813
Después impuesto	31.725.623	31.725.623	31.725.623	31.725.623	31.725.623	31.725.623
Depreciación	4.495.174	4.495.174	4.495.174	4.495.174	4.495.174	4.495.174
Pérdida de capital						- 11.237.934
Valores residuales						11.658.720
Inversión	- 23.899.662					
Capital de trabajo	- 120.786					
Flujo neto	- 24.020.448	36.220.797	36.220.797	36.220.797	36.220.797	36.641.583
VAN (10%)	113.546.145					
TIR	29%					

La tasa interna de retorno (TIR) se calcula para utilizarla como indicador de la rentabilidad del proyecto, a mayor TIR, mayor rentabilidad. Ya que se obtuvo una TIR mayor a la tasa de rentabilidad (10%) se puede decir que este proyecto es factible económicamente, puesto que el proyecto da una rentabilidad mayor que la rentabilidad mínima requerida (el coste de oportunidad).

El valor actual neto (VAN) es muy importante para la valoración de inversiones en activos fijos. Si su valor es mayor a cero, como en este caso se puede decir que el proyecto es rentable, la inversión produciría ganancias por encima de la rentabilidad exigida.

4.4.1. Ingresos

En la tabla 18 se muestran los ingresos considerados para la evaluación económica.

Tabla 18 Ingresos

Precio renio [1]	2.753	US\$/kg
Producción renio año	26.841	kg
Ingreso renio anual	73.902.267	US\$

4.4.2. Costos del proceso

A partir de las tasas de consumo y el precio de cada uno de los insumos utilizados en el proceso, es posible calcular los costos anuales del proceso de deposición, los cuales se muestran en la tabla 19.

Tabla 19 Costos del proceso

Insumos	Costo US\$/año
H ₂ SO ₄ 1,0 M	3.356.243
Goma guar	14.780
Electricidad	20.131
Total	3.391.154

A partir de los costos anuales es posible calcular el costo del proceso de deposición por kilogramo de renio y el costo total. Se supuso un costo de contingencia ante cualquier eventualidad. Los resultados se muestran en la tabla 20.

Tabla 20 Costos total

Costos producción NH ₄ ReO ₄	975	US\$/kg
Costos deposición	126	US\$/kg
Contingencia (20%)	25	US\$/kg
Total	1.127	US\$/kg
OPEX	30.239.658	US\$

4.4.3. Inversión

A partir del dimensionamiento de la celda es posible estimar la inversión en cátodos y ánodos que se requiere para el sistema. Además se estima una inversión extra para el resto de equipos y la construcción de la celda. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 21.

Tabla 21 Inversión

Inversión electrodos	22.475.868	US\$
Inversión otros	1.123.793	US\$
Terreno	300.000	US\$
Capital de trabajo	120.786	US\$

4.4.4. Valor residual y pérdida de capital

Tabla 22 Valor residual y pérdida de capital

	Depreciación Anual	Valor Libro	Valor Residual
Terreno	0	300.000	300.000
Planta	4.495.174	0	11.237.934
Capital de Trabajo	0	120.786	120.786
Total	4.495.174	420.786	11.658.720
Pérdida de Capital			11.237.934

4.5. Evaluación económica utilizando ánodos de plomo

El platino es un material caro es por eso que una forma de abaratar la inversión en el proyecto sería utilizando ánodos de plomo en lugar de los ánodos de platino. En la tabla 23 se muestra el flujo de caja del proyecto considerando ánodos de plomo.

Tabla 23 Flujo de caja del proceso de obtención de renio utilizando ánodos de plomo

Ítem/año	0	1	2	3	4	5
Ingresos	73.902.267	73.902.267	73.902.267	73.902.267	73.902.267	73.902.267
Costos	- 30.239.658	- 30.239.658	- 30.239.658	- 30.239.658	- 30.239.658	- 30.239.658
Depreciación	- 3.057	- 3.057	- 3.057	- 3.057	- 3.057	- 3.057
Antes impuesto	43.659.553	43.659.553	43.659.553	43.659.553	43.659.553	43.659.553
Impuesto (19%)	8.295.315	8.295.315	8.295.315	8.295.315	8.295.315	8.295.315
Después impuesto	35.364.238	35.364.238	35.364.238	35.364.238	35.364.238	35.364.238
Depreciación	3.057	3.057	3.057	3.057	3.057	3.057
Pérdida de capital					-	7.642
Valores residuales						428.427
Inversión	- 1.439.076					
Capital de trabajo	- 120.786					
Flujo neto	- 1.559.862	35.367.295	35.367.295	35.367.295	35.367.295	35.788.081
VAN (10%)	132.771.286					
TIR	33%					

Como se puede observar el VAN aumenta en un 17% y la TIR en un 4% respecto a los resultados obtenidos utilizando ánodos de platino. Además la inversión baja en más de un 90%, esto se debe a que la mayor parte de la inversión está destinada a la compra de electrodos de platino. Sin embargo es importante tener en cuenta que este tipo de ánodos tiene que ser cambiado cada 5 años.

5. RECOMENDACIONES

Se sugiere repetir los experimentos a las condiciones de operación utilizadas en este trabajo de modo de verificar los resultados obtenidos por el grupo de trabajo del profesor Luis Cifuentes, midiendo la concentración del electrolito final e inicial para obtener la diferencia de concentración y compararla con el cálculo en esta memoria. A su vez en estos experimentos se puede estudiar la velocidad de corrosión del cobre y si existen efectos en el platino. De este modo se podrá determinar la tasa de consumo de estos.

Se sugiere realizar experimentos aplicando goma guar y compararlo con experimentos sin aplicar este aditivo, con las mismas condiciones de operación, de manera de poder realizar comparaciones entre estos y determinar si realmente tiene un efecto positivo en la calidad del depósito.

Se sugiere realizar experimentos utilizando ánodos de plomo, de modo de determinar si electrodos de este material pueden ser utilizados en el proceso a las mismas condiciones de operación.

6. CONCLUSIONES

Fue factible el diseño conceptual del proceso mediante criterios de diseño heurísticos ya que se lograron realizar los diagramas del flujo del proceso y obtener los balances de masa.

El diseño del proceso, tanto en configuración como en tamaño de equipos realizado es coherente con la producción de perrenato de amonio actual de Chile.

El costo de producción de perrenato de amonio más el costo del proceso de deposición de renio, entregan un costo de producción de renio total igual a 1100 US\$/kg. A partir de este valor se puede concluir que el proceso es aceptable ya que el costo de producción es menor a la mitad del precio actual del renio.

A partir de la evaluación económica preliminar de este proceso se puede concluir que la deposición de renio a partir de soluciones acuosas es factible, ya que se obtuvo un VAN de 113 MUS\$ y una TIR de 29% en un horizonte de 5 años. Sin embargo es importante tener en cuenta que tanto el VAN como la TIR son muy sensibles al precio del renio y del perrenato de amonio, y a su vez la relación entre sus precios.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] U.S. GEOLOGICAL SURVEY. Mineral Commodity Summaries. [en línea] <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2014/mcs2014.pdf>> [consulta: 03/03/2014]
- [2] UNIVERSIDAD DE CHILE. Facultad de ciencias químicas y farmacéuticas. Bibliografía rhenio. [en línea] <http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/lb/ciencias_quimicas_y_farmacenticas/gonzalez01/> [Consulta: 05/10/2013]
- [3] ROSKILL. Reports. Rhenium: Global industry markets & Outlook. [en línea] <<http://www.roskill.com/reports/minor-and-light-metals/rhenium>> [Consulta: 15/12/2013]
- [4] U.S. GEOLOGICAL SURVEY. Rhenium Statistics and Information. [en línea] <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rhenium/>> [Consulta: 05/01/2014]
- [5] COFRE, A. 2008. Declaración de impacto ambiental: Reducción de emisiones de SO₂ y reutilización de los riles mediante aumento de la capacidad productiva en planta NosMolymet, Molymet. Santiago.
- [6] CIFUENTES, L. 2009. Apuntes curso MI77A Electro Metalurgia Avanzada. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Civil de Minas.
- [7] POURBAIX, M. 1974. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Nacecebelcor.
- [8] MEYER, A. 1968. Electrolytes for Rhenium Deposition. Trans. I.M.F. 46. pp 209-212.
- [9] SCHREBLER, R., Merino, Cury, Romo, Córdova, Gómez, Dalchiele. 2001. Electrodeposition of Cu-Re alloy thin films. Revista Thin Solid Films. 388. pp 201-207.
- [10] ZERBINO, J., Castro, Zinola, Méndez y Martins. 2002. A Comparative Study of Electrochemical and Optical Properties of Rhenium Deposited on Gold and Platinum. Revista Braz. Chem. Soc. 13. pp 510-515.
- [11] MÉNDEZ, E., Cerdá, Castro, Zinola, Kremer, Martins. 2003. Electrochemical behavior of aqueous acid perrhenate-containing solutions on noble metals. Revista Colloid and Interface Science 263. pp 119-132.
- [12] MUÑOZ E., Schrebler, Grez, Henríquez, Heyser, Verdugo, Marotti. 2009. Rhenium electroless deposition on p-Si(100) from HF solutions under illumination: Hydrogen evolution reaction onto p-Si/Re systems. Revista Electroanalytical Chemistry 633. pp 113-120.

[13] VERGARA, C. 2010. Electro Deposición de Renio a Partir de Soluciones Acuosas. Memoria de Ingeniero Civil de Minas. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.

[14] GARCÍA, G. 2011. Electro deposición de renio a partir de soluciones de Re-Mo-Cu-H₂SO₄, Re-Mo-Cu-NH₄OH Y Re-Mo-Cu-H₂SO₄- NH₄OH. Memoria de Ingeniero Civil de Minas. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.

[15] DOMIC, E. 2001. Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones. 1° ed. Chile pp. 654-660.

[16] PINILLA, P. 2004. Corrosión del cobre en medio ácido y su inhibición mediante compuestos cíclicos nitrogenados. Tesis doctoral. Madrid, Universidad Complutense de Madrid.

[17] VARGAS, C. 2006. Apuntes cursos de capacitación operación de plantas de electro obtención. Universidad de Santiago Chile, Departamento de Ingeniería Química.

[18] METAL PAGES. Metal prices: Rhenium. 2014. [en línea] <<http://www.metal-pages.com/metalprices/rhenium/>> [Consulta 05/03/2014]

[19] COCHILCO. Precio de los metales. 2014. [en línea] <http://www.cochilco.cl/estadisticas/grafico.asp?tipo_metal=1> [Consulta 05/03/2014]

[20] METAL PAGES. Metal prices: Platinum. 2014. [en línea] <<http://www.metal-pages.com/metalprices/platinum/>> [Consulta 05/03/2014]

[21] ASTUDILLO, A. 2013. WEF: Chile ocupa lugar 13 entre países con mayor precio de electricidad. [en línea] La Tercera en internet. 12 de diciembre, 2013. <<http://www.latercera.com/noticia/negocios/2013/12/655-555899-9-wef-chile-ocupa-lugar-13-entre-paises-con-mayor-precio-de-electricidad.shtml>> [consulta 15/12/2013]

[22] CODELCO. Resultados Codelco Enero - Junio 2013. 2013. [en línea] <http://www.codelco.com/prontus_codelco/site/artic/20130117/asocfile/20130117172641/resultadosjun2013.pdf> [consulta 10/12/2013]

[23] SANTA CRUZ BIOTECHNOLOGY. CHEMICALS. Acid Fuchsin. 2014. [en línea] <online <http://www.scbt.com/datasheet-206014-acid-fuchsin.html>> [consulta 07/03/2014]

[24] SANTA CRUZ BIOTECHNOLOGY. CHEMICALS. Fast Green. 2014. [en línea] <online <http://www.scbt.com/datasheet-203737-fast-green-fcf.html>> [consulta 07/03/2014]

[25] MERCK MILLIPORE. Precio Benzotriazole. 2014. [en línea] <http://www.merckmillipore.com/chile/chemicals/1h-benzotriazol/MDA_CHEM-822315/p_xRWb.s1LBI8AAAEWmOefVhTI> [consulta 10/03/2014]

[26] CLUB DARWIN. Precios de la goma guar. 2013. [en línea] <<http://www.clubdarwin.net/seccion/ingredientes/los-precios-de-la-goma-guar-se-mantendran-al-alza>> [consulta 10/12/2013]