

UCH-FC  
Q, Ambiental  
S479  
C.1



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE

**“CRISTALIZACIÓN EXTRACTIVA DE PERRENATO DE SODIO EN FORMA  
SUSTENTABLE”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial  
de los requisitos para optar al Título de:

**Químico Ambiental**

**Elizabeth Haydee Sepúlveda Epple**



Director de Seminario de Título: Dr. Jesús Casas de Prada  
Profesor Patrocinante: Dr. Antonio Galdámez

Enero de 2011  
Santiago – Chile



## INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por el o (la) candidato (a):

**ELIZABETH HAYDEE SEPÚLVEDA EPPLE**

**“CRISTALIZACIÓN EXTRACTIVA DE PERRENATO DE SODIO EN FORMA SUSTENTABLE”**

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

### COMISIÓN DE EVALUACIÓN

*Dr. Jesús Casas de Prada*  
**Director Seminario de Título**

Firma manuscrita en tinta azul sobre una línea horizontal.

*Dr. Antonio Galdámez Silva*  
**Profesor Patrocinante**

Firma manuscrita en tinta azul sobre una línea horizontal.

*Dr. Víctor Manríquez*  
**Corrector**

Firma manuscrita en tinta azul sobre una línea horizontal.

*Dr. Paul Jara*  
**Corrector**

Firma manuscrita en tinta azul sobre una línea horizontal.



Santiago de Chile, enero de 2011



Elizabeth Haydee, desde su niñez, se ha interesado en el Medio Ambiente. Su preocupación la llevó en cuarto medio a definir entre aquello que le resultaba más fácil –el mundo de las letras- y aquello que le apasionaba en cuanto a los resultados que podría generar.

Se quedó con el último y en el año 2003 se incorporó a la carrera de Química Ambiental en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile.

Allí conoció diversas miradas de un mismo problema, se dio cuenta que la química está en todo y por ello es una herramienta imprescindible para sus objetivos.

Allí se relacionó con personas que le brindaron conocimiento, amistad y oportunidades.

Estas oportunidades le permitieron ahondar sus conocimientos en la química de suelos, llegando a desarrollar su Unidad de Investigación en la caracterización fisicoquímica de sedimentos fluviales de las cuencas de Aconcagua, Cachapoal y Choapa, trabajo que presentó en el V Congreso Latinoamericano de Química y Física Ambiental.

Ahora, cuando la parte más difícil del camino está parcialmente recorrida, se debate entre lo académico y lo profesional, pero sabe que sea cual sea su elección, podrá asirla con tranquilidad y una sonrisa en el rostro.



*A mis Principitos,  
quienes han iluminado mis noches  
más Oscuras*



## **AGRADECIMIENTOS**

A los profesores Jesús Casas, Sylvia Copaja, Antonio Galdámez, Aurelio San Martín y Orieta López por la ayuda brindada y las oportunidades otorgadas.

A Loreto Bravo, don Raúl, Gloria Crisóstomo y Claudio quienes me ayudaron durante el desarrollo del presente trabajo, a través de consejos; asistencia y amistad.

A los funcionarios de la Facultad, en especial Natalia; Don Miguel; Don Emilio; la tía Anita y Maritza, quienes siempre tuvieron una actitud de cordialidad y nunca negaron su ayuda cuando la necesité.

A mis amigos de dentro y fuera de la facultad que me acompañaron estos años y brindaron ayuda, alegría y apoyo, en especial Paulina y Martín, personas importantes en esta etapa que culmina.

Y a mi familia, quienes al iniciar el día son los que están junto a mí, y al finalizar el día, seguirán allí.

Arigâto.



## ÍNDICE DE CONTENIDOS

Índice de Tablas .....	vii
Índice de Figuras .....	viii
Lista de Abreviaturas .....	x
Resumen .....	xi
Abstract .....	xiv

### I. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes Generales.....	1
1.2. Hipótesis .....	11
1.3. Objetivos Generales.....	11
1.4. Objetivos Específicos.....	11

### II. METODOLOGÍA

2.1. Plan Experimental .....	12
2.2. Materiales y Métodos	
2.2.1. Cristalización Evaporativa de $\text{NaReO}_4$ .....	13
2.2.2. Equilibrio de solubilidad .....	13
2.2.3. Concentración de renio .....	14
2.2.4. Concentración de sodio .....	14
2.2.5. Medición de densidad .....	14
2.2.6. Velocidad de Cristalización .....	15
2.2.7. Caracterización de los Cristales por Espectroscopía IR .....	16
2.2.8. Caracterización de los Cristales por Difracción de rayos X .....	16
2.2.9. Caracterización de los Cristales por SEM .....	16
2.2.10. Pureza Química .....	17
2.2.11. Destilación mezcla etanol/agua.....	17



### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Ensayos preliminares.....	18
3.2. Solubilidad en equilibrio .....	23
3.3. Velocidad de cristalización .....	28
3.4. Caracterización de los cristales.....	30
3.4.1. Observación bajo lupa .....	30
3.4.2. Por espectroscopía IR.....	33
3.4.3. Por difracción de rayos X .....	37
3.4.4. Por microscopía electrónica de barrido .....	39
3.4.5. Pureza química .....	43
3.5. Destilación mezcla etanol/agua.....	44
3.6. Análisis económico .....	45

### IV. DISCUSIÓN GENERAL

4.1. Discusión General .....	47
------------------------------	----

### V. CONCLUSIONES

5.1. Conclusiones .....	51
-------------------------	----

### VI. REFERENCIAS

6.1. Referencias .....	53
------------------------	----

### VII. ANEXOS

Anexo 1. Cálculos y Ecuaciones .....	59
Anexo 2. Tablas Complementarias .....	70
Anexo 3. Figuras Complementarias .....	73

## Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades físicas de los disolventes orgánicos.....	10
Tabla 2. Componentes de Soluciones utilizadas en experimento de velocidad .....	15
Tabla 3. Datos Cualitativos de solubilidades para $\text{NaReO}_4$ en distintos solventes orgánicos .....	18
Tabla 4. Concentración en molaridad de renio, sodio y solubilidad .....	27
Tabla 5. Valores de las soluciones de cada etapa de velocidad de cristalización....	29
Tabla 6. Asignación de bandas en espectrogramas de cada muestra.....	36
Tabla 7. Caracterización de Cristales obtenidos .....	49
Tabla 8. Comparación de Métodos de cuantificación de renio .....	49
Tabla 9. Valores Tabulados para especies involucradas en destilación .....	64
Tabla 10. Valores Tabulados para especies involucradas en cristalización extractiva. ....	65
Tabla 11. Cantidad de reactivos utilizados en Solubilidad en equilibrio .....	70
Tabla 12. Cantidad de $\text{NaReO}_4$ precipitado en reacción en equilibrio.....	71
Tabla 13. Propiedades fisicoquímicas de las Soluciones obtenidas en equilibrio .....	72



## Índice de Figuras



Figura 1. Esquema de producción del renio .....	3
Figura 2. Estructura del perrenato de sodio .....	4
Figura 3. Producción de $\text{NaReO}_4$ por cristalización extractiva .....	9
Figura 4. Esquema del plan de experimentos .....	12
Figura 5. Cristales de $\text{NaReO}_4$ observados bajo lupa .....	20
Figura 6. Difractogramas de rayos X de $\text{NaReO}_4$ obtenidos y teórico .....	20
Figura 7. Difractogramas de rayos X de $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ obtenidos y teórico .....	21
Figura 8. Gráfico de Solubilidad de $\text{NaReO}_4$ según mezcla etanol/agua .....	22
Figura 9. Gráfico de Solubilidad en equilibrio de $\text{NaReO}_4$ .....	23
Figura 10. Gráfico de densidad de las soluciones de $\text{NaReO}_4$ en equilibrio .....	24
Figura 11. Gráfico de Concentración de renio de las soluciones de $\text{NaReO}_4$ .....	24
Figura 12. Gráfico de Concentración de sodio de las soluciones de $\text{NaReO}_4$ .....	25
Figura 13. Diagrama de concentración de renio para velocidad de cristalización .....	28
Figura 14. Cristales de $\text{NaReO}_4$ observados por lupa en 0% etanol .....	30
Figura 15. Cristales de $\text{NaReO}_4$ observados por lupa en 20% etanol .....	31
Figura 16. Cristales de $\text{NaReO}_4$ observados por lupa en 50% etanol .....	31
Figura 17. Cristales de $\text{NaReO}_4$ observados por lupa en 75% etanol .....	32
Figura 18. Espectro de $\text{NaReO}_4$ en 0% etanol .....	33
Figura 19. Espectro de $\text{NaReO}_4$ en 20% etanol .....	34
Figura 20. Espectro de $\text{NaReO}_4$ en 50% etanol .....	34
Figura 21. Espectro de $\text{NaReO}_4$ en 75% etanol .....	35
Figura 22. Difractogramas de rayos X de $\text{NaReO}_4$ .....	37



Figura 23. Imagen SEM de $\text{NaReO}_4$ en 0% etanol .....	40
Figura 24. Análisis elemental por SEM de $\text{NaReO}_4$ en 0% etanol .....	40
Figura 25. Imagen SEM de $\text{NaReO}_4$ en 20% etanol .....	41
Figura 26. Análisis elemental por SEM de $\text{NaReO}_4$ en 20% etanol.....	41
Figura 27. Imagen SEM de $\text{NaReO}_4$ en 50% etanol .....	42
Figura 28. Análisis elemental por SEM de $\text{NaReO}_4$ en 50% etanol.....	42
Figura 29. Imagen SEM de $\text{NaReO}_4$ en 75% etanol .....	43
Figura 30. Análisis elemental por SEM de $\text{NaReO}_4$ en 75% etanol.....	43
Figura 31. Gráfico de Solubilidad en función de temperatura .....	73
Figura 32. Curva de Calibración espectrofotométrica de concentración de renio .....	73
Figura 33. Curva de Calibración de densidades de mezcla etanol/agua .....	74
Figura 34. Horno hibridador Stuart Scientific .....	74
Figura 35. Baño refrigerado de temperatura constante. Blue M .....	75
Figura 36. Medición de densidad de las soluciones .....	75
Figura 37. Destilación al vacío con Rotavapor Büchi Re120 .....	76

## Lista de Abreviaturas

$F$  = Constante de atracción o repulsión entre dos partículas cargadas

$q_i$  = Carga de partícula  $i$

$r$  = Distancia que separa dos partículas

$\epsilon$  = Constante dieléctrica de un solvente

$Q_{\text{total}}$  = Energía total requerida para un proceso

$Q_{\text{crist}}$  = Energía de Cristalización

$Q_{\text{evap}}$  = Energía de Evaporación Solvente

$Q_{\text{Cal}}$  = Energía de Calentamiento de la solución

$\bar{C}_p$  = Calor específico medio a presión constante

$\Delta H$  = Entalpía media de cambio de fase

$\Delta T$  = Diferencia de temperaturas

## RESUMEN

El renio (Re) es un metal de transición presente en la naturaleza en cantidades muy bajas, no hallándose en su estado elemental, si no que asociado a otros minerales como son la molibdenita (Cifuentes y Casas, 2008) y la gadolinita (Lenntech, 2010). Se conocen variados usos para las distintas formas químicas de este elemento gracias a su gran resistencia a altas temperaturas.

Industrialmente, el renio se produce tras una serie de procesos que van desde su separación de la molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ) hasta los distintos derivados del metal. Uno de estos derivados, el perrenato de sodio ( $\text{NaReO}_4$ ), es producido a partir del perrenato de amonio ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ) a través de un proceso de cristalización por evaporación, donde se concentra la sal por medio de la evaporación del agua, con un alto consumo de energía y la pérdida de grandes volúmenes de agua.

El objetivo de este trabajo fue plantear una alternativa al proceso industrial existente, utilizando la cristalización extractiva como respuesta, proceso en el cual -gracias a la disminución de la solubilidad de la sal y la aplicación de recirculación de solvente- se permitiría una disminución del costo operacional de la cristalización, además de lograr un proceso más sustentable.

Para la aplicación de esta técnica en la obtención de perrenato de sodio, se utilizó etanol como solvente orgánico el cual genera una disminución de la solubilidad de la sal desde los 1380,4 g/L en ausencia de éste, hasta un valor de 136,6 g/L a una concentración de 80% v/v de etanol.

Por otra parte, la velocidad de cristalización también es un factor importante en las mejoras del proceso, dado que el evaporar grandes cantidades de agua es un proceso relativamente lento, en tanto que la cristalización extractiva permite la formación de los cristales en forma cercana al equilibrio en un tiempo inferior a los diez minutos, llegándose a una velocidad máxima de cristalización de 1224,28 kg/m<sup>3</sup>/h, determinada en presencia de 50% v/v de etanol.

La caracterización de ambos sólidos –los obtenidos por cristalización evaporativa y por cristalización extractiva- se realizó por difracción de rayos X, espectroscopía IR y microscopía electrónica de barrido (SEM) lo que ha permitido determinar que lo obtenido fue un producto de alta pureza.

Para la recirculación del etanol, se propuso la destilación previa de éste; proceso que involucró un gasto energético de 28136 kJ/kg de NaReO<sub>4</sub> producido, en comparación a los 46981 kJ/kg de producto necesarios para la evaporación de la totalidad del agua involucrada.

Por último, el análisis de costos involucró la comparación de la energía aplicada al sistema, la cantidad de agua involucrada y la posibilidad de recuperación del solvente orgánico; obteniéndose una disminución en un 38% de los costos totales desde el proceso evaporativo al proceso de cristalización extractiva.

Con todo lo anterior, se tendría que el proceso de cristalización extractiva produce mejoras sustanciales en lo referido a costos operacionales y aspectos medioambientales dada su alta eficiencia y eficacia, sumado a la disminución de residuos e insumos necesarios.

## ABSTRACT

Rhenium (Re) is a transition metal present in nature in very low amounts, it is contained in other minerals such as molybdenite (Cifuentes and Casas, 2008) and the gadolinite (Lenntech, 2010), and not being in its elemental state.

Various uses are known for different chemical forms of this element due to its resistance to high temperatures.

Industrially, the rhenium is produced after a series of processes ranging from separation of molybdenite ( $\text{MoS}_2$ ) to various derivatives of the metal. One of these derivatives, sodium perrhenate ( $\text{NaReO}_4$ ) is produced from ammonium perrhenate ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ) through an evaporative crystallization process, where salt is concentrated through evaporation of water, with a high cost of energy and the loss of large volumes of water.

The aim of this study was to raise an alternative to the existing process, using extractive crystallization in response, a process in which by reducing the solubility of the salt and the application of solvent recirculation will allow a reduction of operating cost of crystallization, in addition to achieving a more sustainable process.

For the application of this technique in order to obtain sodium perrhenate, ethanol was used as organic solvent which generates a decrease in the solubility of the salt from 1380.4 g/L in its absence to a value of 136.6 g/L at a concentration of 80 vol% ethanol.

On the other hand, the rate of crystallization is also an important factor in the improvement of the process, since large the evaporation of large amounts of water is a relatively slow process, while extractive crystallization allows the formation of crystals near the equilibrium in less than ten minutes, reaching a top speed of crystallization of 1224.28 kg/m<sup>3</sup>/h determined in the presence of 50 vol % ethanol.

The characterization of both solids - those obtained by evaporative crystallization and extractive crystallization - was performed by X-ray diffraction, infrared spectroscopy (IR) and scanning electron microscopy (SEM) allowing identifying a high purity product.

In order to recirculate ethanol, the distillation of itself was proposed how the previous step to this; the cost of that process was 28136 kJ/kg per NaReO<sub>4</sub> obtained, compared to 46981 kJ / kg of product needed to evaporate all the water involved

The analysis of cost reduction involves the lowest energy applied to the system, the least amount of water involved and the potential recovery of organic solvent obtaining a 38% decrease in total costs from extractive crystallization respect to the evaporative process.

Extractive crystallization process should produce substantial improvements in reference to financial and environmental costs due to its high efficiency and effectiveness, coupled with the reduction of waste and resources.

# I. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Antecedentes Generales

El renio es un metal de transición que se encuentra presente en la naturaleza en cantidades muy bajas, del orden de los 0,1 µg/g. Específicamente se halla en la litosfera; encontrándose asociado a otros minerales como son la molibdenita, MoS<sub>2</sub>, (Cifuentes y Casas, 2008) y la gadolinita, R<sub>2</sub>FeBe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub>, (Lenntech, 2010), en forma de óxidos de renio.

Posee una gran gama de estados de oxidación; los cuales van desde el -1 hasta el +7. Esta característica, junto a su alta resistencia térmica y a la corrosión, su alta densidad y dureza –que alcanza el valor de 7 en la escala de Mohs- además de poseer un alto punto de fusión; le permite una gran versatilidad, y con ello, un uso variado en cada una de sus distintas formas químicas.

Dada así su baja presencia en el planeta y la versatilidad de usos derivados de su variada especiación, su producción conlleva a altos precios de mercado; lo que hace del país que lo contenga y lo explote, de una alta potencialidad comercial.

El país que cumple estas condiciones resulta ser Chile; el cual gracias a la geomorfología y composición de su territorio presenta altas cantidades de los minerales asociados a este metal; conduciéndolo a ser el mayor productor mundial de

renio –con un 48% de la producción- seguido de lejos por Kazakhsan, Estados Unidos y Perú (USGS, 2010).

Usualmente, el renio es obtenido en el proceso productivo de la molibdenita; en el que dicho mineral es tostado produciéndose material particulado y gases, los cuales, tras pasar por ciclones y un precipitador electrostático, son lixiviados y lavados con agua; repetidas veces. La disolución obtenida, que es filtrada para eliminar el material particulado, resulta rica en óxido de renio ( $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) y ácido perrénico ( $\text{HReO}_4$ ), por lo que posee un pH altamente ácido, razón por la cual se le adiciona soda cáustica y ceniza de soda hasta llevarlo a pH 6. Luego se oxida con hipoclorito de calcio [ $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ] y se acondiciona con álcalis hasta pH 10. Luego se deja reposar por una noche para que precipiten algunas sales contaminantes –como sales de hierro, entre otras- tras lo cual se decanta y hace pasar por columnas de intercambio iónico, con una resina específica, para luego lavar el renio adsorbido con sulfocianuro de amonio ( $\text{NH}_4\text{CNS}$ ); obteniéndose perrenato de amonio ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ); el cual es concentrado y cristalizado.

A partir de este producto es que se produce finalmente el renio metálico y otros productos químicos del renio. (González, 2000).

En la Figura 1 se presenta un esquema del proceso llevado a cabo, considerando como materia prima inicial el concentrado de molibdeno; y destacado en rojo la producción específica de renio.

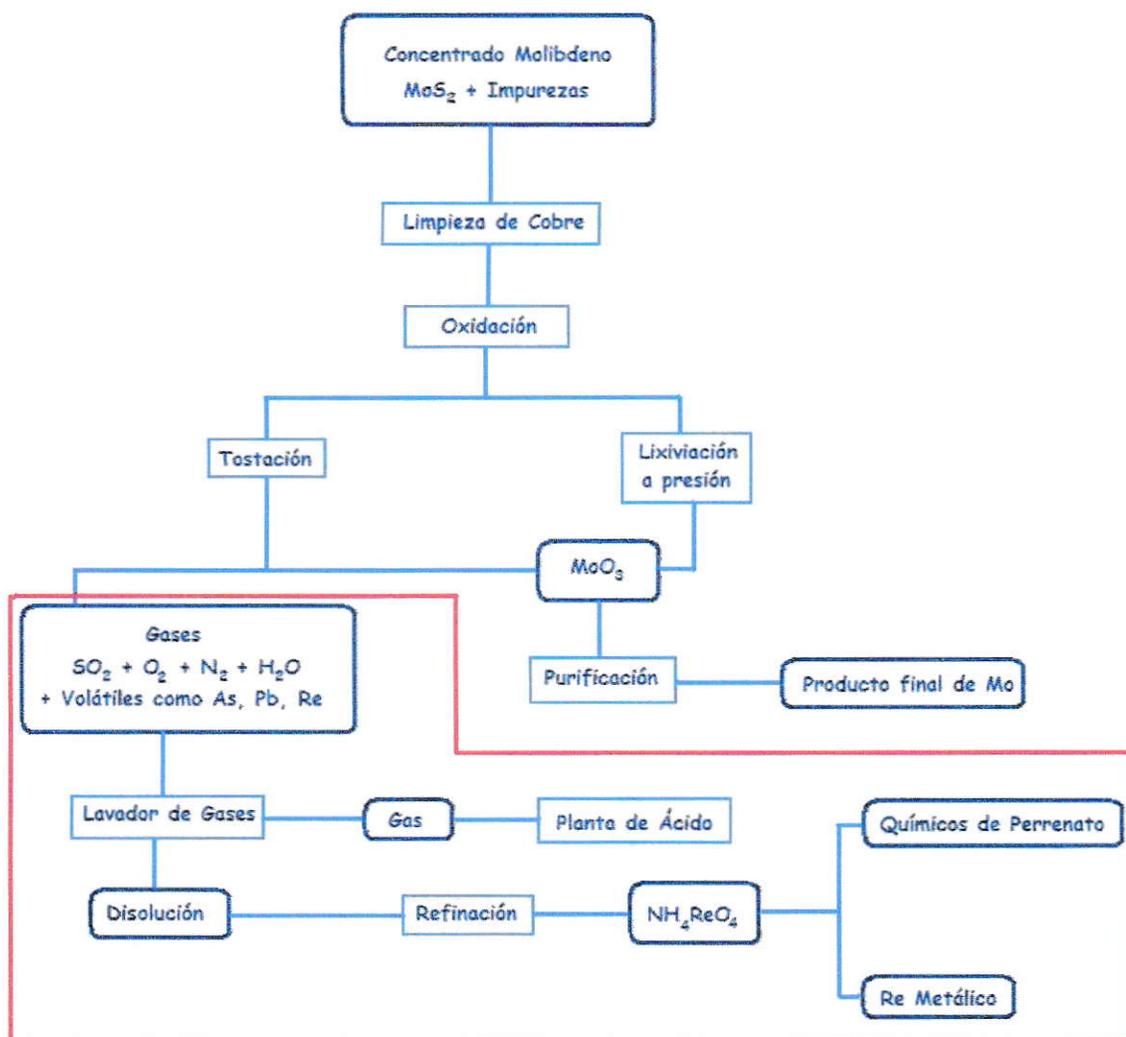


Figura 1. Esquema de producción del renio.

Entre las formas químicas en que se comercializa este metal, está el perrenato de sodio (NaReO<sub>4</sub>), el cual se utiliza principalmente en aplicaciones médicas de radioterapia como precursor para renio radiactivo en el control y combate a tumores renales y hepáticos, entre otros.

Este producto  $-\text{NaReO}_4-$  presenta una estructura cristalina del tipo scheelita (Petrov et al., 1968), y por tanto, un sistema cristalino tetragonal. La celda unitaria se presenta en la Figura 2.

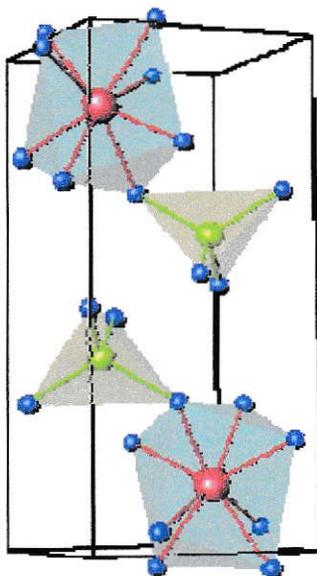


Figura 2. Unidad estructural del perrenato de sodio, donde  $\text{Re}^{7-}$  (verde) se coordina en tetraedros regulares con el oxígeno (azul); y el sodio (rojo) se coordina de forma irregular formando cubos distorcidos con el oxígeno. (Lener and Fuertes, 2008)

El paso de perrenato de amonio a perrenato de sodio, se basa en la razón estequiométrica 1:1, donde a la solución de  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  se le adiciona soda cáustica produciendo la volatilización del amoníaco y la obtención del perrenato de sodio solubilizado, como se presenta en la ecuación 1.



Luego, dada la alta solubilidad del  $\text{NaReO}_4$ , es necesario realizar lo que se conoce como cristalización evaporativa.

Este proceso se realiza en torno a los  $100^\circ\text{C}$ , lo que implica un alto gasto de energía al trabajarse a niveles industriales, dado que involucra la evaporación del solvente –principalmente agua– aumentando la concentración del soluto hasta su saturación y consecuente precipitación.

Producto de este alto consumo de energía y la imposibilidad de recuperación del agua involucrada en el proceso, dado lo endotérmico del proceso, surge la necesidad de la optimización del método o el cambio de éste.

La respuesta que plantea este trabajo, es la utilización de la cristalización extractiva a temperatura ambiente.

La cristalización extractiva consiste en la adición de un solvente orgánico miscible con agua a la disolución; con lo que se logra una disminución en la solubilidad y movilidad de los iones (Lagos, 2009).

Esta técnica es ampliamente utilizada en el campo farmacéutico y la obtención de productos químicos específicos; dado que es aplicable a aquellos solutos cuya solubilidad es poco dependiente de la temperatura.

Se basa en el fenómeno de “salting out”, donde se presentaría una disminución de la solubilidad de la sal inorgánica a causa de una competencia entre la molécula

orgánica polar y los iones inorgánicos por las moléculas de agua (Moldoveanu and Demopoulos, 2002).

Así, la adición de un solvente orgánico polar, como alcohol; cetona entre otros, por ser miscible con el agua, y por tanto, poseer una afinidad por ésta –vía similar a la formación de puentes de hidrógeno- permite que parte de las moléculas de agua de la esfera de hidratación sean capturadas; provocando así la precipitación de la sal.

Por otra parte, se sabe que para que una sustancia sea soluble en cierto disolvente, este último debe ser capaz de disgregar las moléculas del soluto y con ello permitir su solvatación. Este proceso depende tanto de la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) del solvente como de la polaridad de las moléculas de ambos compuestos.

Así, a mayor carácter polar del soluto, mayor será la fuerza de atracción entre sus moléculas; y por tanto, mayor su resistencia a la disgregación; en tanto que a mayor constante dieléctrica del solvente; menor resistencia.

Esto se puede explicar a través de una modificación a la ecuación de Coulomb, y definición matemática de la constante dieléctrica para aquellas soluciones en que tiene lugar la formación de iones:

$$F = \frac{q_1 * q_2}{r^2 * \epsilon} \quad (\text{Ec. 2})$$

Así, a mayor constante dieléctrica, mayor será la capacidad del solvente para solvatar el soluto, dado que disminuye la fuerza de atracción entre los iones.

En el caso de la cristalización extractiva; al mezclar solventes, la constante dieléctrica de la solución cambia; y con ello la capacidad del solvente para disgregar la sal varía.

En este caso particular, lo que se busca es que esta capacidad disminuya, por lo que se requiere un solvente que así lo permita.

Se ha determinado que la constante dieléctrica del agua es 80, en tanto que para un solvente orgánico polar como el metanol es 33. (Lide, 2009). Así, la adición del solvente orgánico permitiría una mayor interacción electrostática entre los iones de carga opuesta, favoreciendo su asociación iónica, especialmente, a medida que la proporción de éste aumente.

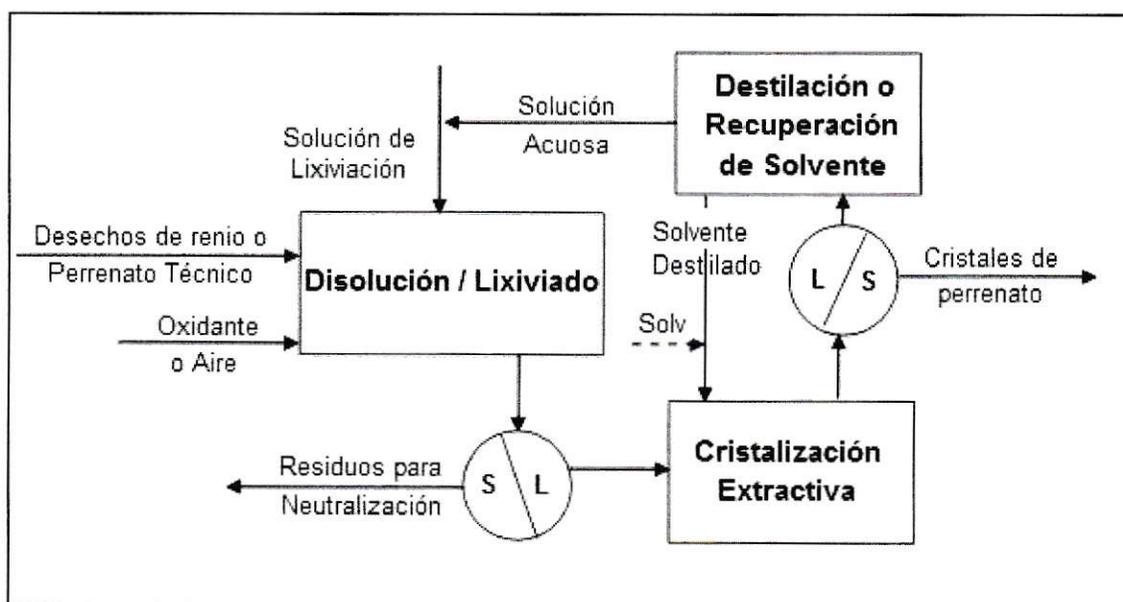
Por otra parte, para que éste sea un proceso sustentable, es necesario que se conjuguen las necesidades económicas, medioambientales y de las personas, como parte de una sociedad.

Por si misma, la cristalización extractiva estaría incompleta como un proceso sustentable, si se considera que por la parte económica el añadir un solvente orgánico en el proceso implica un costo mayor en los insumos para la producción, pese a la disminución de energía asociada; sumado a que, desde la perspectiva medioambiental, los residuos generados involucran un mayor tratamiento para su eliminación.

Por ello, sumado al proceso de cristalización se propone la recuperación y recirculación de ambos solventes: el solvente orgánico y el agua, al proceso.

Como se muestra en la Figura 3 el proceso propuesto contempla que tras la disolución del  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  en agua en presencia del  $\text{NaOH}$ , el lixiviado obtenido, previa filtración, ingrese al cristalizador y se le añada el solvente orgánico establecido.

Luego, el sólido obtenido –el producto- es separado por filtración y el disolvente ingresa al regenerador, donde, por medio de destilación, será separado el solvente orgánico del agua. Siendo el solvente recirculado al cristalizador; y el agua –que poseerá trazas de la sal disuelta- recirculada al reactor de disolución.



**Figura 3.** Proceso para producir perrenato de sodio por cristalización extractiva.

Para que el solvente orgánico pueda ser utilizado en el proceso debe cumplir con ciertas características necesarias para su uso como extractante y para su recuperación por destilación y consecuente recirculación.

Entre ellas, se mencionan (Lagos, 2009):

- ✓ Ser miscible con agua
- ✓ Punto de ebullición menor que 90° C.
- ✓ No reactivo con los constituyentes de la solución (inerte)
- ✓ Económico, disponible en el mercado de productos técnicos
- ✓ Tener un bajo calor específico de evaporación.
- ✓ No contaminante con el medio ambiente ni nocivo para la salud

Los solventes aptos para su uso en este proceso, son aquellos, entonces, que posean cierta polaridad y baja masa molar, tales como acetona; etanol y 1-butanol que fueron finalmente los solventes escogidos para este estudio.

Estos solventes, por otra parte, tienen una toxicidad asociada, y por tanto pueden influir en el tercer punto considerado en la sustentabilidad: las personas.

Por ello, se propone que el proceso de destilación –posible gracias a las altas presiones de vapor a temperatura ambiente y, por tanto, bajas temperaturas de ebullición de estos solventes- se realice en un sistema cerrado, es decir, al vacío. De esta manera también, se estaría disminuyendo el tiempo de recuperación del solvente y con ello, un aumento en la eficiencia del proceso.

En la Tabla 1. se presentan las propiedades fisicoquímicas mencionadas de los disolventes utilizados en el presente estudio.

Tabla 1. Propiedades físicas de solventes a 25°C. (Lide, 2009)

Solvente	Temperatura de Ebullición (°C)	Constante Dieléctrica ( $\epsilon$ )	Toxicidad (mg/kg) <sup>a</sup>
Agua	100	80,1	--
Acetona	56,1	21,0	5800
1-Butanol	117,7	17,8	790
Etanol	78,3	25,3	6200

<sup>a</sup> LD 50 Oral medida en ratas (Merck, 2010).

El 1-butanol, por poseer un alto punto de ebullición, no es posible considerarlo en la recuperación del solvente, pero su más baja  $\epsilon$  hace interesante conocer su comportamiento e influencia en la solubilidad de la sal.

## **1.2. Hipótesis:**

La disminución de la solubilidad del perrenato de sodio, por el uso de un solvente orgánico –en lo que se conoce como cristalización extractiva- permitirá una mayor eficiencia en su producción, y con ello una producción más sustentable.

## **1.3. Objetivo General:**

Desarrollar un proceso de cristalización extractiva de perrenato de sodio ( $\text{NaReO}_4$ ) a escala de laboratorio en forma sustentable.

## **1.4. Objetivos Específicos:**

- Determinar la solubilidad de perrenato de sodio en agua y mezclas agua/solvente orgánico.
- Cristalizar perrenato de sodio mediante cristalización extractiva y caracterizar los sólidos obtenidos.
- Medir el tiempo y velocidad de cristalización.
- Determinar el beneficio económico comparativo entre el método existente y el propuesto.

## II. METODOLOGIA

### 2.1. Plan Experimental

En la Figura 4. se presenta un esquema de cómo se plantearon los experimentos realizados.

Los ensayos preliminares son aquellos referidos a las pruebas iniciales que fueron necesarias como entrenamiento y para una primera aproximación en torno a lo que se quería realizar.

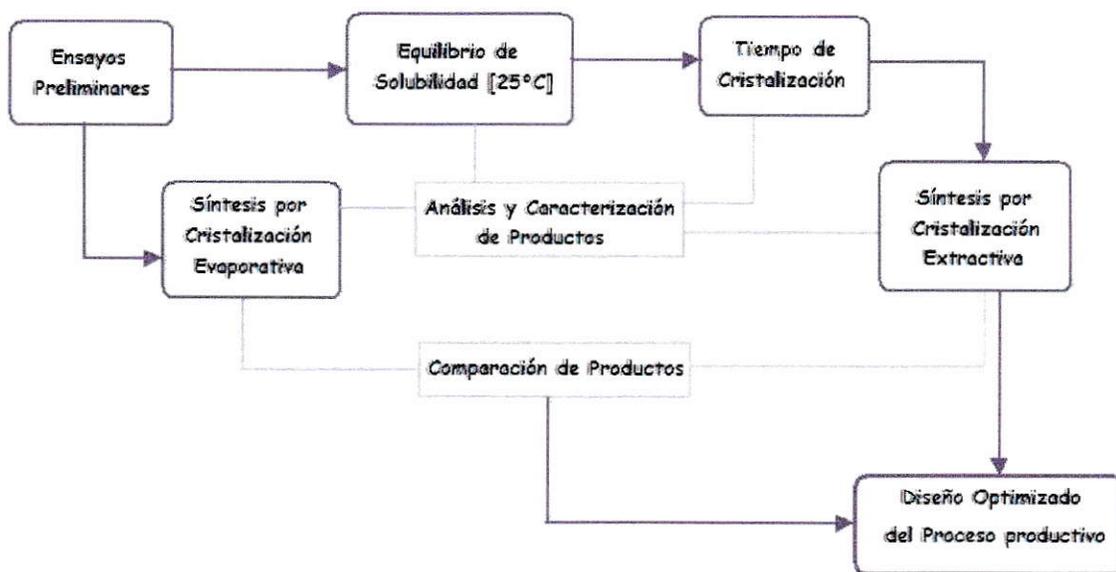


Figura 4. Esquema Plan de Experimentos

## 2.2. Materiales y Métodos

Se trabajó en condiciones cercanas a las de producción en lo que se refiere a temperatura (entre 20 y 30 °C) y a escala de laboratorio en lo que se refiere a cantidades.

### 2.2.1 Cristalización Evaporativa de $\text{NaReO}_4$ :

Para la preparación de un litro de la solución, se agregan 60,0 g de  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  proporcionado por Molymet (99,99 pureza), masado en una balanza de precisión OHAUS E – 120. La disolución es filtrada al vacío con una bomba Cole-Parmer USG (0 – 2,0 kg/cm<sup>2</sup>), usando una membrana GV 0,22  $\mu\text{m}$  Millipore. Se le adicionan 0,22 moles de NaOH, es decir, 44,5 cm<sup>3</sup> de una disolución 5N para la conversión al perrenato de sodio. La disolución es realizada bajo campana para ser sometida a evaporación en una placa calefactora y agitadora Thermolyne Nuova II (80°C  $\pm$  2°C) hasta aparición de los cristales. Estos cristales son filtrados y llevados a estufa (Horno Hibridador Stuart Scientific) a 40°C  $\pm$  2°C para obtener mayor sequedad.

### 2.2.2. Equilibrio de Solubilidad

En doce tubos de ensayo, se añadió cantidades conocidas de la sal de perrenato de sodio producida previamente, a cada tubo se agregó 15 cm<sup>3</sup> de distintas soluciones acuosas de etanol (0, 5, 10, 20, 35, 50, 65, 80 y 100 %v/v de etanol (99,5% Merck)).

Los tubos fueron dejados en agitación a temperatura controlada ( $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) en un baño refrigerado de Temperatura Constante Blue M, durante dos meses; tiempo tras el cual fueron filtrados, determinada la masa de los cristales y analizadas las soluciones por: densidad y concentraciones de renio y sodio.

### 2.2.3. Concentración de renio

El análisis de renio se hizo por dos métodos: por espectrofotometría siguiendo el procedimiento descrito en la literatura (Wahi and Kakkar, 1997) con un espectrofotómetro Hach DR 2010; y por plasma óptico Perkin Elmer Modelo Óptima 5300 DV en Molymet.

### 2.2.4. Concentración de sodio

El análisis de sodio se realizó en el laboratorio de Molymet por absorción atómica utilizando un Perkin Elmer AAnalyst-400.

### 2.2.5. Medición de densidad

En una balanza de precisión OHAUS E – 120 se masó un picnómetro de 10,46  $\text{cm}^3$ , al cual, posteriormente, se añadió el volumen adecuado de muestra; se midió la temperatura ( $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) y se masó nuevamente. Por diferencia de masas se obtuvo el valor de densidad.

### 2.2.6. Velocidad de cristalización

Basados en el diagrama de la Figura 13, se procedió a considerar tres puntos: el punto A, de 20% v/v de etanol/agua, el punto B a 50% v/v etanol/agua y el punto C a 75% v/v de etanol/agua.

Tabla 2. Componentes de las soluciones utilizadas en experimento de velocidad.

	Agua (cm <sup>3</sup> )	Etanol (cm <sup>3</sup> )	NaReO <sub>4</sub> (g)
<b>A</b>	32	8	41,17
<b>B</b>	20	20	29,02
<b>C</b>	10	30	18,03

En un agitador Thermolyne Nuova II, se colocaron los tres vasos precipitados contenedores de las soluciones respectivas (A, B y C) y cuyas composiciones se muestran en la Tabla 2. Tras diez minutos se filtró cada solución y añadió el volumen necesario de agua destilada para completar los 50 cm<sup>3</sup> de manera de detener la cristalización.

A cada solución se le determinó la densidad y la concentración de renio.

### 2.2.7. Caracterización de los Cristales por Espectroscopía IR

Los cristales de perrenato de sodio fueron pulverizados en un mortero, donde se mezclaron con KBr. La mezcla obtenida fue prensada hasta la obtención de una pastilla homogénea, que luego fue insertada –en placa porta-muestra- en un equipo Bruker Vector 22, perteneciente al Laboratorio de Ciencia de los Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, desde donde se obtuvo el espectro IR en el rango de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.2.8. Caracterización de los Cristales por Difracción de Rayos X

Los cristales de perrenato de sodio fueron pulverizados en un mortero. El polvo policristalino obtenido fue insertado –en capilares- en un X – Ray Diffractometer D5000 Siemens, a temperatura ambiente, con radiación de  $\text{CuK}_\alpha$  en el rango  $5 < 2\sigma < 60^\circ$  en el Laboratorio de Rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

### 2.2.9. Caracterización de los Cristales por Microscopía Electrónica de Barrido

Las muestras fueron analizadas en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Santiago de Chile. Allí fueron analizados en un Jeol JSM – 5410 Scanning Microscope, previo depósito de oro y paladio en cada muestra.

### 2.2.10. Pureza Química

Se disolvió una masa conocida de cristales obtenidos por cristalización extractiva a 75% v/v de etanol; en 200 cm<sup>3</sup> de agua destilada.

Previamente los cristales fueron llevados a sequedad (Horno Hibridizador Stuart Scientific), de manera de eliminar el agua presente (24 horas a 80°C).

A la solución obtenida se le midió la concentración de renio por el método espectrofotométrico (Wahi and Kakkar, 1997). A través de cálculos matemáticos se comparó el valor obtenido con la concentración teórica de renio presente en los cristales; obteniéndose un grado estimado de pureza referido al renio presente en los cristales.

### 2.2.11. Destilación de la Mezcla etanol/agua

En un Rotavapor Büchi Re120, se destilaron 200 cm<sup>3</sup> de una solución 75% v/v etanol/agua y la sal de perrenato de sodio remanente (32,01 g). Durante el proceso se controló la temperatura y el tiempo de destilación.

El destilado obtenido fue analizado para conocer su concentración de etanol – previa curva de calibración de densidades- y su concentración de renio.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Ensayos Preliminares

El primer ensayo consistió en un estudio preliminar de solubilidades para perrenato de sodio ( $\text{NaReO}_4$ ). Se trabajó con volúmenes de  $1 \text{ cm}^3$  de la solución de sal y  $100 \mu\text{L}$  del co-solvente (PA), las observaciones se hicieron a 1 y 72 horas, como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Datos cualitativos obtenidos de solubilidades para perrenato de sodio en distintos solventes orgánicos

	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$		$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
	1 h	72 h	1 h	72 h	1 h	72 h
$\text{NaReO}_4$ [1000 g/L]	-	+	-	-	+	+

(+) Representa la formación de precipitado

(-) La no formación de precipitado.

Según lo observado en la Tabla 3. se tiene que –de los solventes estudiados– etanol es la mejor opción dado que de las tres opciones barajadas, permite la cristalización del compuesto tanto a la hora, como a las 72 horas.

La acetona, en cambio, sólo presenta cristalización en el rango de una hora; esto se podría explicar por la alta volatización del solvente, la cual posee una temperatura de ebullición inferior al etanol, a saber: el etanol posee una temperatura de ebullición inferior al etanol, a saber: el etanol posee una temperatura de ebullición de  $78,29^\circ\text{C}$ , en tanto que la de la acetona es a  $56,05^\circ\text{C}$  (Lide, 2009).

Respecto a los nulos resultados de cristalización utilizando butanol como solvente orgánico, esto se debería a la baja miscibilidad que presenta con el agua; no permitiendo así, el paso de la sal desde el agua a la porción orgánica.

Por otra parte, si se comparan los valores de mercado entre un disolvente y otro (etanol vs acetona), se tiene que el alcohol etílico de grado técnico posee un valor comercial de \$663/L (OXIQUIM, 2010); en tanto que la acetona de igual grado tiene un valor comercial de \$822/L (OXIQUIM, 2010). Por tanto, se tiene que económicamente hablando, y considerando los volúmenes industriales involucrados en el proceso; es más rentable utilizar etanol en lugar de acetona.

Por otra parte, para conocer la técnica de obtención de  $\text{NaReO}_4$  a partir de  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  se trabajó con una pequeña cantidad (6,0 g) de esta última sal; obteniéndose la especie esperada con un rendimiento del 41% (Anexo 1).

Las muestras de polvo policristalino obtenidas fueron observadas con la lupa (Figura 5) y analizadas por difracción de rayos X (Figura 6). Por rayos X también se analizaron los cristales de la sal de perrenato de amonio (Figura 7), con el fin de corroborar y conocer de una forma aproximada, la pureza de ambos compuestos: el de partida –o materia prima- y el obtenido tras la cristalización.

En ambos casos, el difractograma en rojo corresponde al hallado en la base de datos del equipo, y el difractograma en azul al de la muestra analizada.

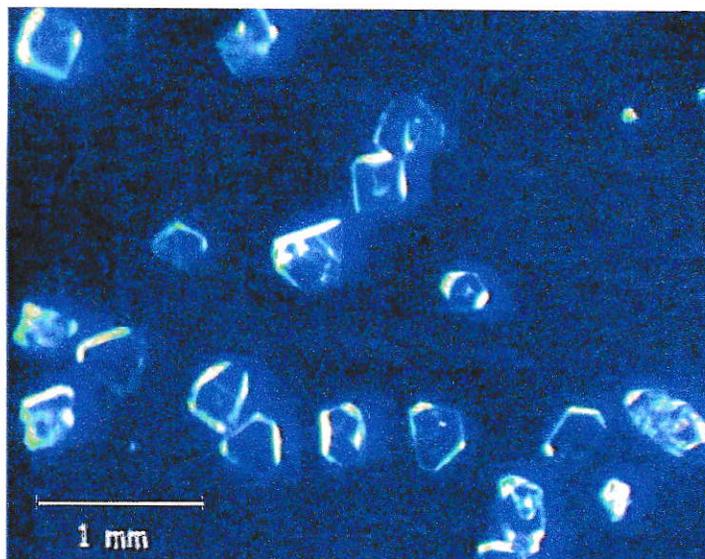


Figura 5. Fotografía de los cristales de  $\text{NaReO}_4$  obtenidos y observados bajo lupa (x90)

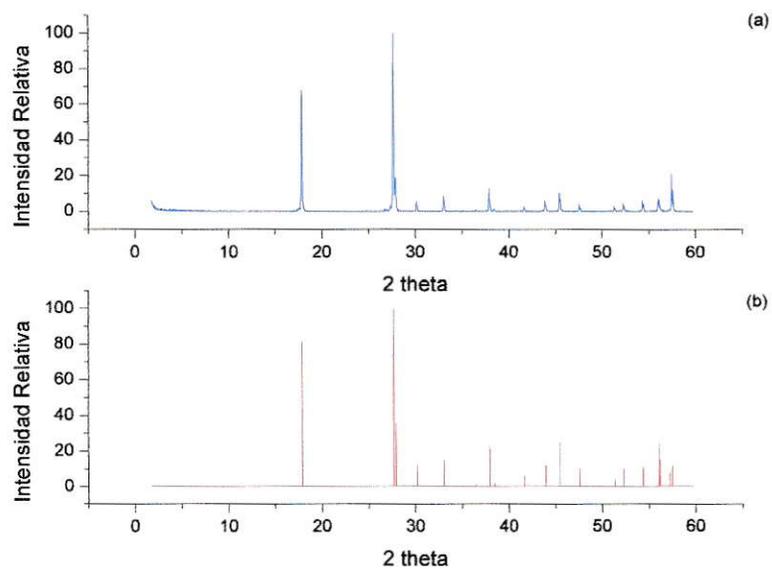


Figura 6. Difractogramas de rayos X de: (a)  $\text{NaReO}_4$  cristalizado y (b)  $\text{NaReO}_4$  teórico utilizando base de datos JCPDS – ICDD.

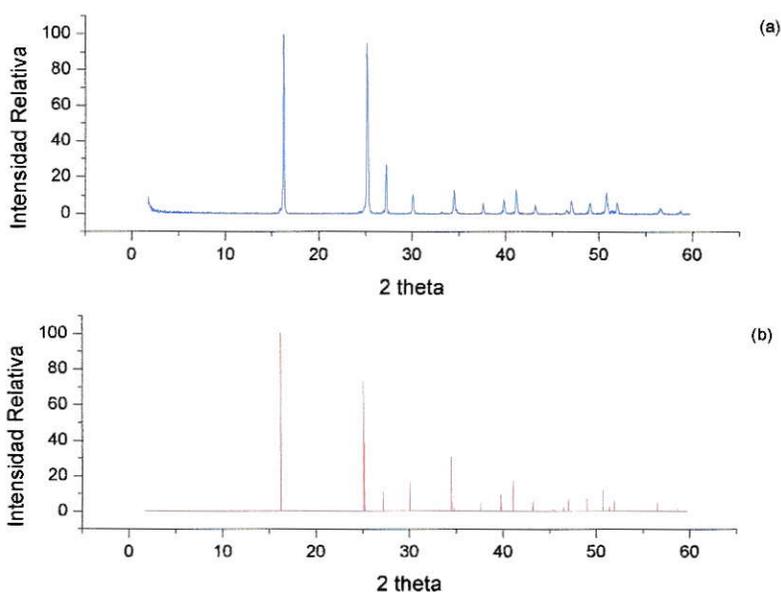


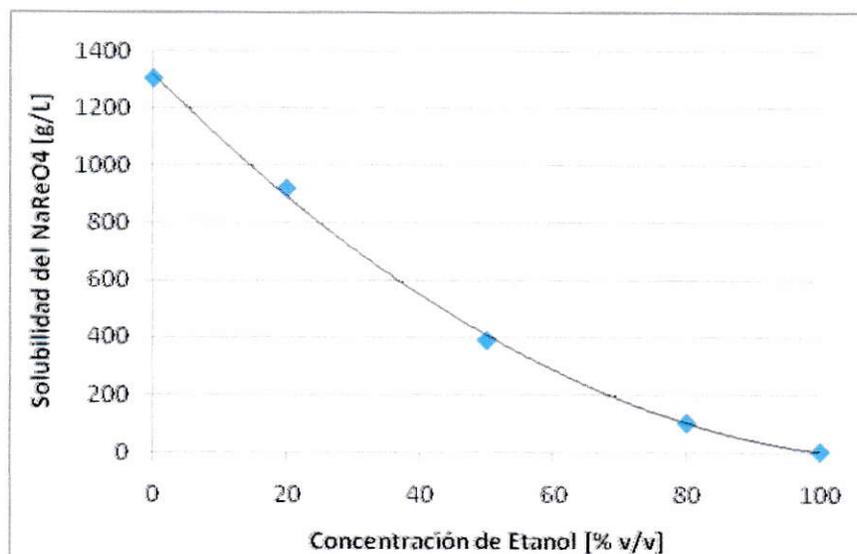
Figura 7. Difractogramas de Rayos X de: (a)  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  utilizado como materia prima y (b)  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  teórico utilizando la base de datos JCPDS – ICDD.

En la imagen obtenida con la lupa (Figura 5) se puede apreciar –de forma macro- que los cristales de perrenato de sodio resultantes poseen una forma bien definida, y corresponden a un cristal de forma piramidal.

En tanto que los difractogramas obtenidos por rayos X, indican que los cristales trabajados –tanto los usados como materia prima, como los resultantes por extracción evaporativa- se encuentran en estado parcialmente puro; dado que la posición de los picos en cada espectro coinciden con los hallados en la base de datos JCPDS – ICDD para cada especie, pero sus intensidades difieren parcialmente entre uno y otro.

Por otra parte, una vez conocida la técnica de obtención de perrenato de sodio, se procedió a trabajar con mayores cantidades de perrenato de amonio; lográndose un rendimiento medio cercano al 97% (ver cálculos en el Anexo 1)

Para determinar de manera tentativa la concentración óptima para trabajar en los experimentos futuros del co-solvente, se realizó un estudio preliminar de la solubilidad del perrenato de sodio a distintas concentraciones de etanol.



**Figura 8.** Gráfico de Solubilidad de NaReO<sub>4</sub> según mezcla Etanol/Agua (% V/V) a 25°C ± 2°C.

Los resultados presentados en la Figura 8 fueron obtenidos tras 72 horas de incubación en lo que se conocería como una solubilidad en pseudo-equilibrio.

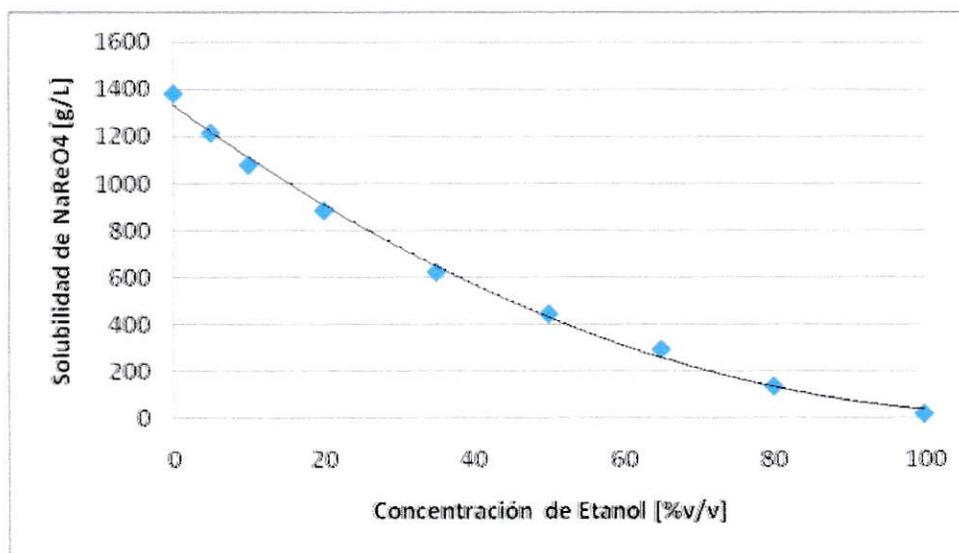
Se observó que la solubilidad del perrenato de sodio disminuye fuertemente al aumentar la concentración del etanol; teniéndose que en ausencia de éste la solubilidad de la sal está por sobre los 1000 g/L, disminuyendo en un orden superior a 10 cuando la concentración del alcohol es de un 80% v/v. Lo que indicaría que el solvente elegido fue una buena opción.

Otro dato importante que se obtiene al observar la Figura 8 es que la caída en la solubilidad de la sal presenta su mayor variación en la primera parte, es decir entre 0 y 50 %v/v de etanol, y por tanto posiblemente no sea necesario el utilizar grandes cantidades del alcohol para tener resultados positivos en el proceso propuesto.

### 3.2. Solubilidad en Equilibrio

La solubilidad en equilibrio se obtuvo tras dos meses de incubación, a una temperatura de  $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Las cantidades de reactivos utilizados se detallan en la Tabla 11, Anexo 2.

A partir de los datos obtenidos tras los 2 meses de experimento (Tabla 12, Anexo 2); se obtiene la Figura 9.



**Figura 9.** Gráfico de Solubilidad en equilibrio de NaReO<sub>4</sub> según mezcla Etanol/Agua (% V/V) a  $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

La solubilidad obtenida de la sal de  $\text{NaReO}_4$  en agua fue de 1380,4 g/L valor que se asemeja bastante al obtenido por interpolación a los datos encontrados en literatura (Smith and Harmon Long, 1948), que según la curva realizada a partir de dichos datos (Figura 31, Anexo 3), a 25°C la solubilidad correspondería a 1382,0 g/L.

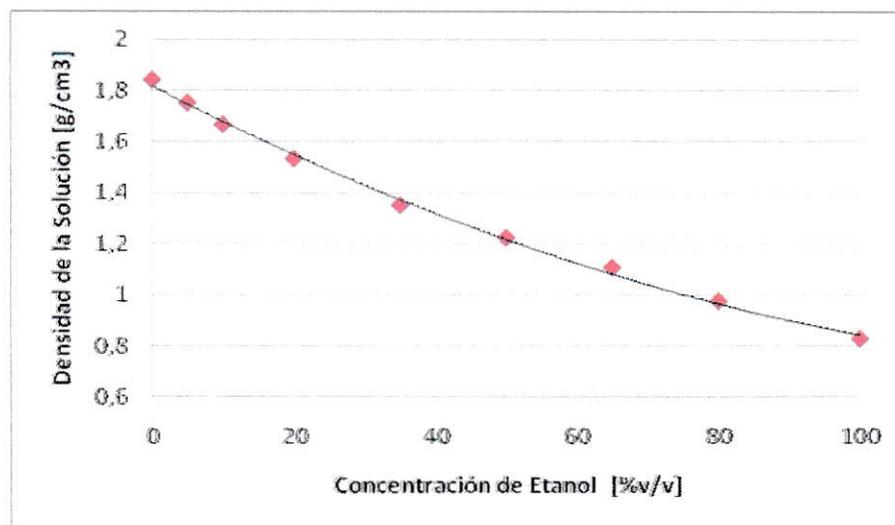
Por otra parte, el valor de solubilidad de la sal en etanol puro resultó ser 20,2 g/L.

Si se comparan ambas curvas de solubilidad –la de pseudo-equilibrio y en equilibrio- se aprecia que en esta última, al igual que en la primera, se obtiene una disminución importante de la solubilidad del perrenato según la concentración del solvente orgánico; manteniéndose la diferencia de orden 10 entre los valores de sal disuelta en las soluciones 0% y 80% etanol (%v/v), respectivamente.

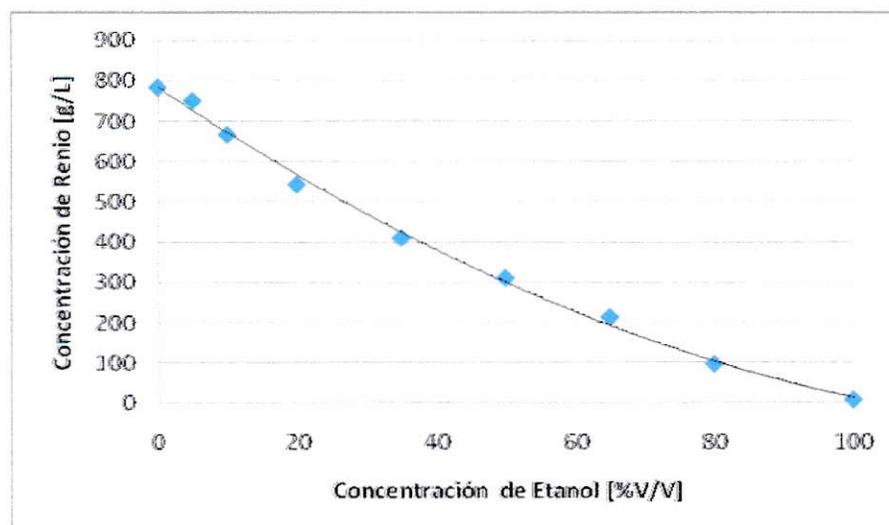
Con respecto a la comparación entre los valores de solubilidad en equilibrio y en pseudo-equilibrio –este último correspondiente a 1306,0 g/L- se tiene que ambos valores son comparables, y por tanto a las 72 horas, la reacción está pronta al equilibrio.

Como ya se dijo, resulta evidente la disminución de la solubilidad de la sal en cuanto aumenta la concentración del solvente orgánico; lo cual se atribuye a que en presencia del solvente orgánico –al ser éste miscible con el agua- disminuye la fuerza de interacción entre los iones y el agua; favoreciéndose así la interacción entre los iones, su consecuente asociación y con ello la cristalización.

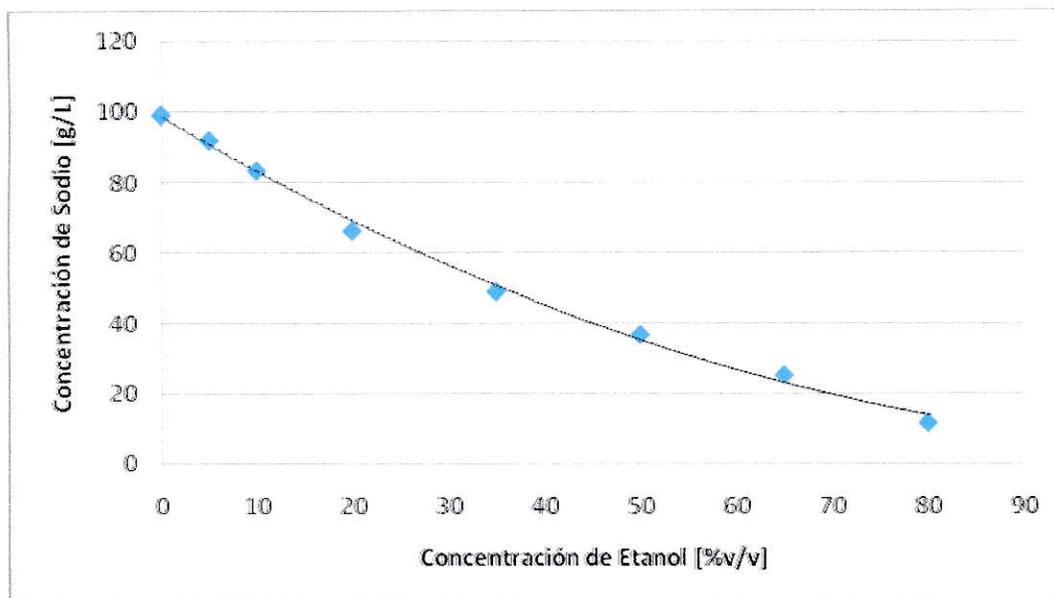
A las soluciones obtenidas de los ensayos de solubilidad se les analizó: densidad (Figura 10), concentración de renio (Figura 11) y concentración de sodio (Figura 12) con el fin de cotejar los resultados obtenidos tras cada medición. Todos los datos obtenidos se encuentran en la Tabla 13 del Anexo 2.



**Figura 10.** Gráfico de densidad de las soluciones de  $\text{NaReO}_4$  según mezcla Etanol/Agua (% V/V) a  $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ .



**Figura 11.** Gráfico de concentración de renio en las soluciones de  $\text{NaReO}_4$  según mezcla Etanol/Agua (% V/V) a  $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ .



**Figura 12.** Gráfico de concentración de sodio en las soluciones de NaReO<sub>4</sub> según mezcla Etanol/Agua (% V/V) a 25°C ± 2°C.

Al observar los gráficos (y la Tabla 13 del Anexo 2) se evidencian diferencias entre los valores correspondientes a la concentración de renio, sodio y la solubilidad; ésto se logra subsanar si se considera que la solubilidad es una concentración de la sal, en tanto que los valores de sodio y renio corresponden a una concentración de los iones en solución; y por tanto se encuentran en escalas distintas; por ello se hace necesario el considerar las concentraciones molares de cada analito. (Tabla 4)

**Tabla 4.** Valores de concentración en unidades de moles/Litro de renio, sodio y  $\text{NaReO}_4$

Concentración EtOH (%v/v)	Solubilidad $\text{NaReO}_4$ (M)	Renio (M)	Sodio (M)
0%	5,05	4,21	4,31
5%	4,45	4,03	4,00
10%	3,95	3,58	3,63
20%	3,24	2,92	2,89
35%	2,28	2,20	2,13
50%	1,63	1,67	1,61
65%	1,08	1,15	1,10
80%	0,50	0,52	0,51
100%	0,07	0,04	0,58

Así, se observa que los valores para cada ión son comparables en su gran mayoría, siendo la única excepción el valor obtenido para el sodio en la solución al 100% de etanol; lo cual se podría pensar como un error de lectura por parte del sodio; dado que no sigue el patrón de comportamiento de la solución, en el que incluso es superior al valor obtenido en 80% etanol/agua, y además; la comparación entre solubilidad y renio, a dicha concentración, son evidentemente parecidos.

Por otra parte, se tiene que los valores de solubilidad son comparables a los otros ítems cuando la concentración del solvente orgánico es superior o igual a 35%; lo que se podría atribuir a una variación en la hidratación de la sal.

Respecto a la densidad de las soluciones (Figura 10), ésta disminuye al aumentar la concentración del etanol, hecho esperable por dos razones: es menor la cantidad de sal disuelta en la solución, y el etanol tiene una densidad menor que el agua.

### 3.3. Velocidad de Cristalización

Se consideró los primeros diez minutos de cristalización para obtener la velocidad en tres etapas: a 20, 50 y 75% v/v de la mezcla etanol/agua, las cuales se denominaron como A, B y C respectivamente, y cuyas concentraciones iniciales se representan en la Figura 13.

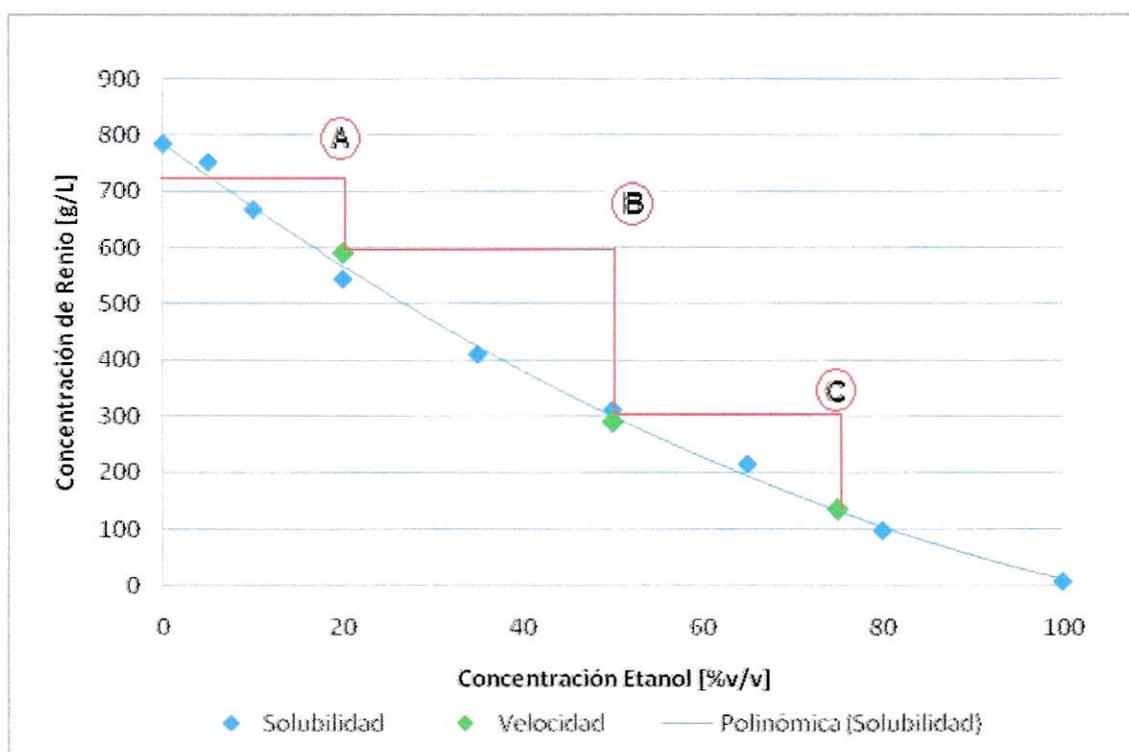


Figura 13. Diagrama de concentración de renio en función de la concentración de etanol (%v/v) en la mezcla para Velocidad de cristalización

En el diagrama de la Figura 13. se representan como A, B y C los puntos iniciales de concentración para cada etapa, en tanto que los puntos en verde representan los valores obtenidos en el experimento tras diez minutos de cristalización.

Los valores de velocidad de cristalización, solubilidad, densidad y concentración de renio, se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5. Valores obtenidos para las soluciones de cada etapa de la velocidad de cristalización.

Concentración Etanol (%v/v)	Solubilidad (g/L)	Concentración Renio (g/L)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Velocidad de cristalización (kg/m <sup>3</sup> /h)
20	774,93	590,54	1,55	666,37
50	355,98	290,50	1,24	1224,28
75	159,63	135,53	1,03	1030,38

Como se observa en la Figura 13, los valores de concentración obtenidos tras el experimento son muy semejantes a los puntos obtenidos en el equilibrio, por lo que se infiere que el proceso de cristalización en presencia del solvente orgánico no requiere un tiempo de reacción superior a los 10 minutos.

Respecto a la velocidad de cristalización se observa que a mayor concentración del solvente orgánico, mayor será la velocidad de cristalización, pero, a su vez, este efecto disminuye a una concentración del 75% etanol.

### 3.4. Caracterización de los Cristales

Se caracterizó los cristales obtenidos por cristalización evaporativa (denominados como 0% v/v etanol/agua), y los obtenidos por cristalización extractiva (a 20, 50 y 75 % v/v de la mezcla etanol/agua)

#### 3.4.1. Observación bajo Lupa

Las imágenes fueron obtenidas con un aumento 63x, y muestran la morfología de los cristales estudiados.

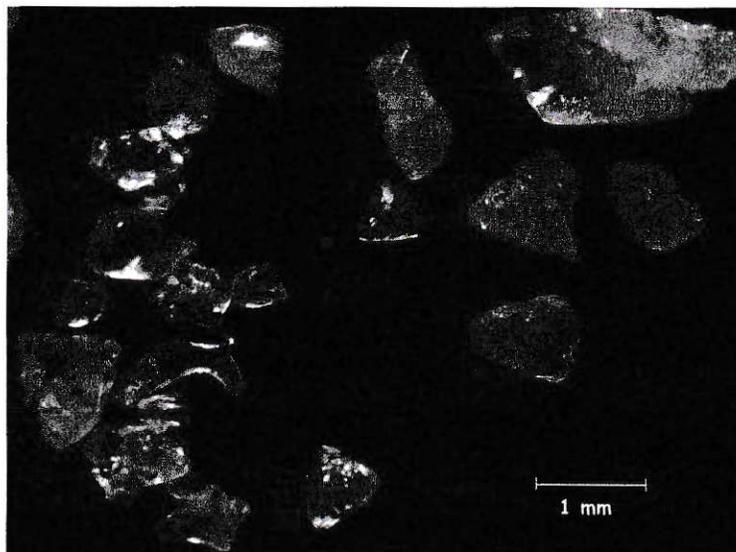


Figura 14. Fotografía de los cristales de  $\text{NaReO}_4$  obtenidos por cristalización evaporativa

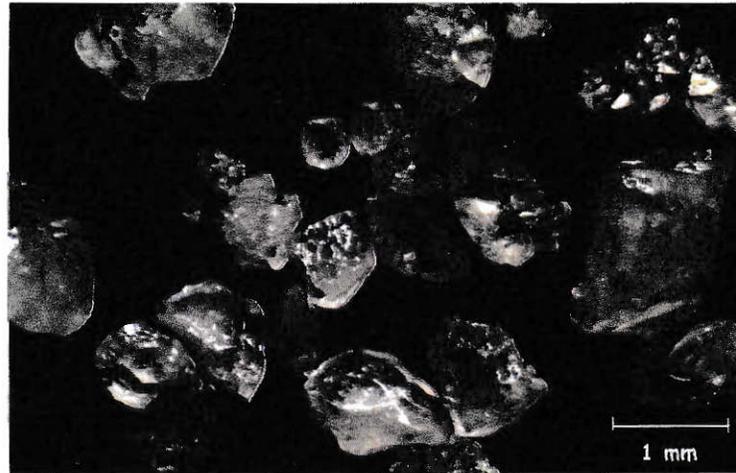


Figura 15. Fotografía de los cristales de  $\text{NaReO}_4$  obtenidos por cristalización extractiva con 20% v/v etanol/agua.

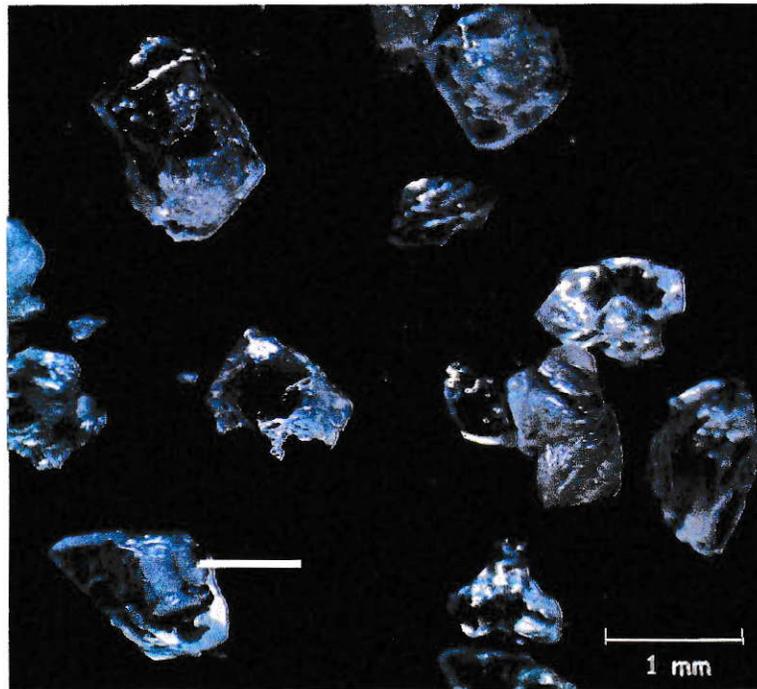


Figura 16. Fotografía de los cristales de  $\text{NaReO}_4$  obtenidos por cristalización extractiva con 50% v/v etanol/agua.

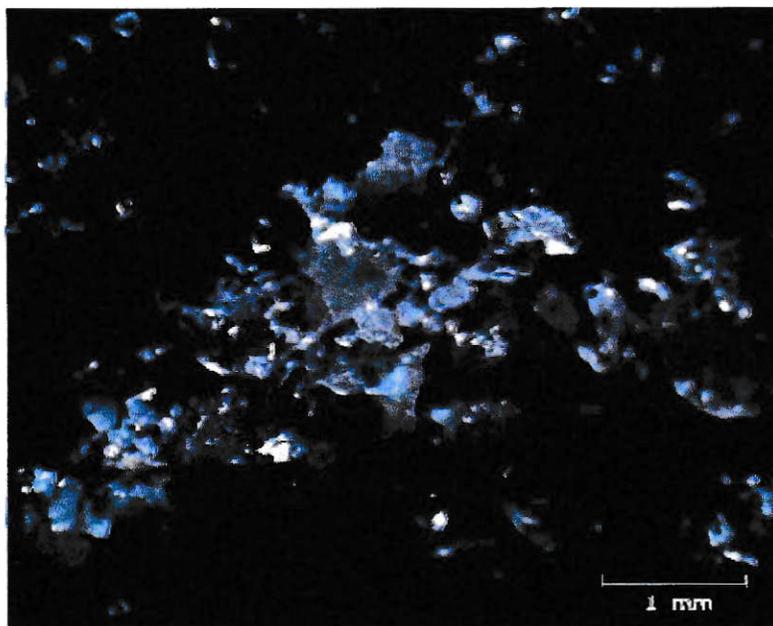


Figura 17. Fotografía de los cristales de  $\text{NaReO}_4$  obtenidos por cristalización extractiva con 75% v/v etanol/agua.

Esta observación da sólo una visión macro de los cristales, con lo que únicamente se puede hacer una comparación de la morfología y tamaño de los cristales entre cada una de las muestras.

Así, al observar y comparar las fotografías, se puede indicar que la morfología en todas ellas es irregular, pero que los cristales disminuyen su tamaño en función de una mayor concentración del disolvente orgánico.

### 3.4.2. Caracterización por Espectroscopía IR

A continuación, se presentan los espectros obtenidos para las cuatro muestras analizadas.

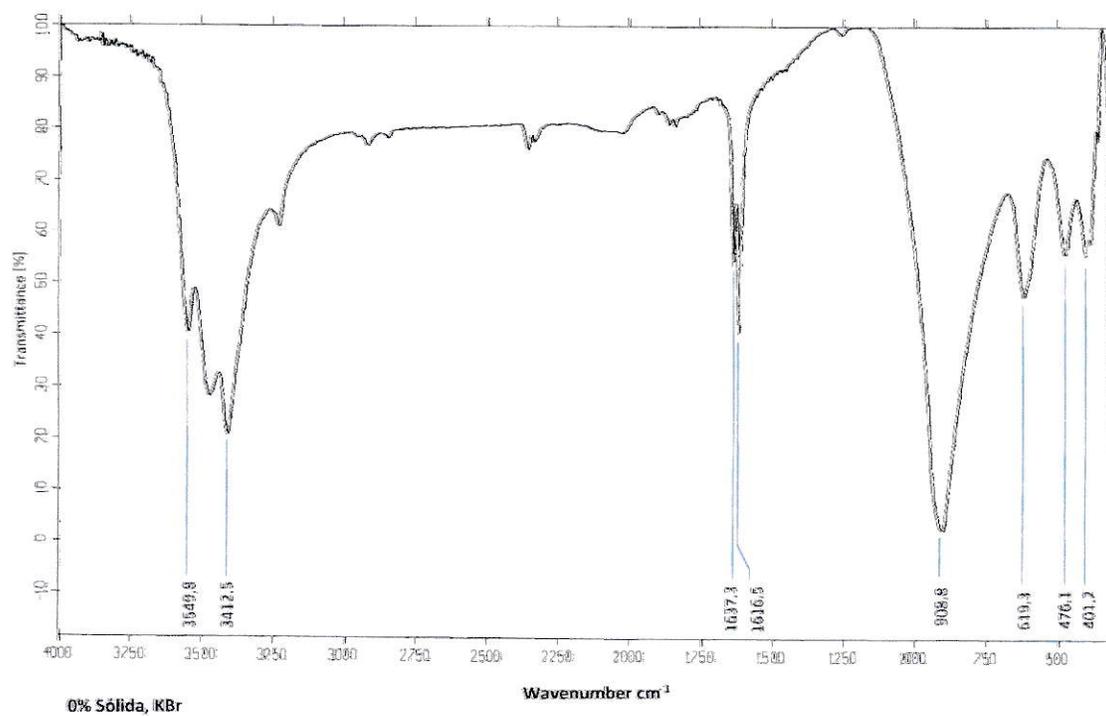


Figura 18. Espectro de NaReO<sub>4</sub> obtenido por cristalización evaporativa.

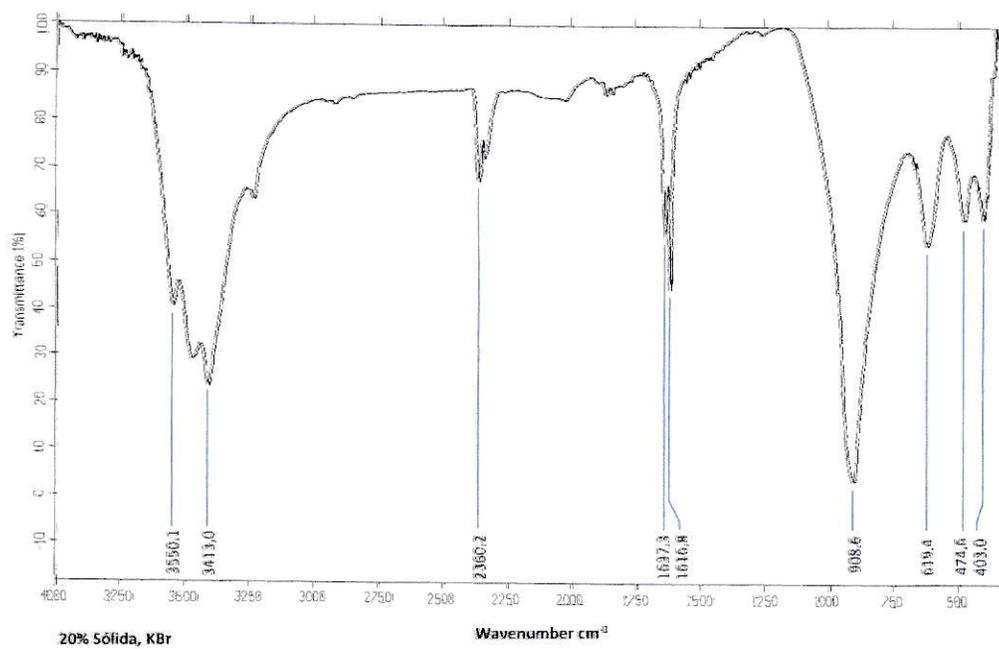


Figura 19. Espectro de NaReO<sub>4</sub> obtenido por cristalización extractiva a 20% v/v etanol/agua.

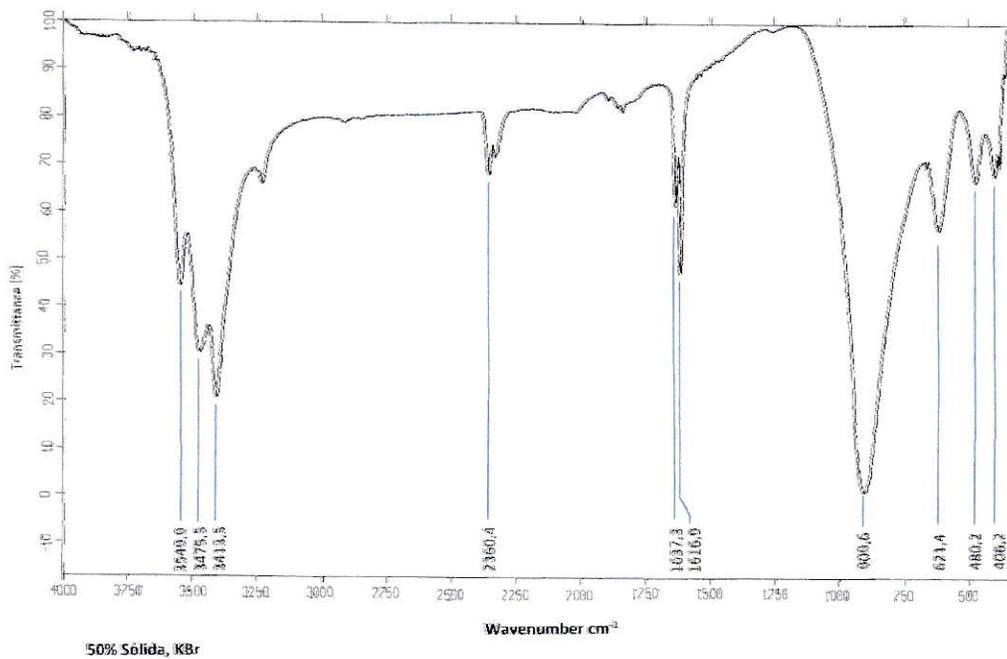


Figura 20. Espectro de NaReO<sub>4</sub> obtenido por cristalización extractiva a 50% v/v etanol/agua.

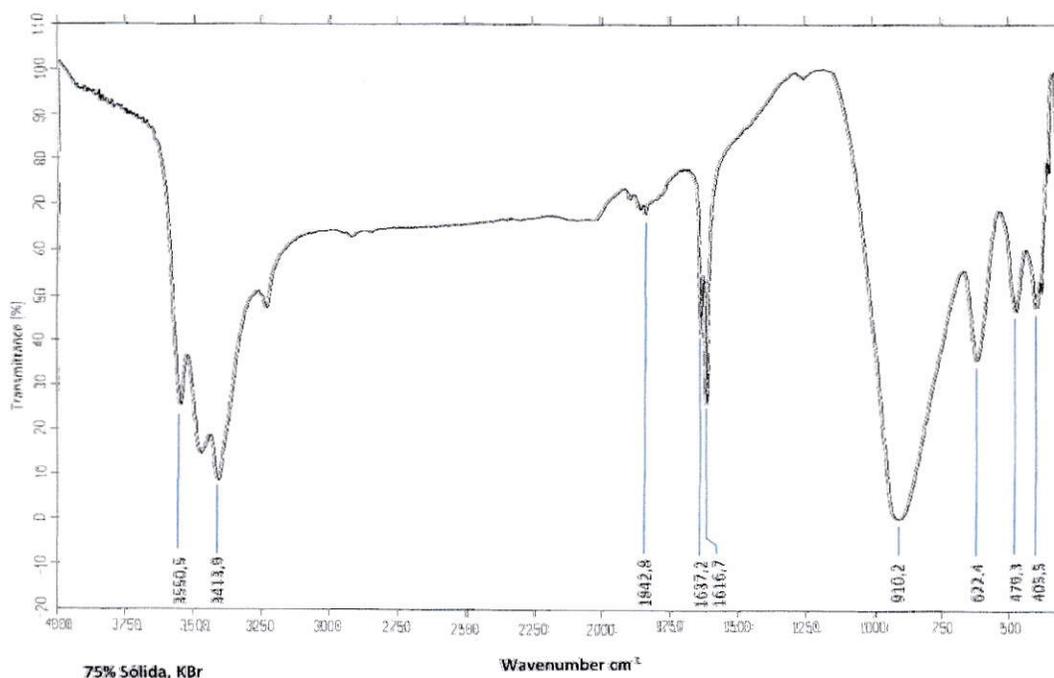


Figura 22. Espectro de NaReO<sub>4</sub> obtenido por cristalización extractiva a 75% v/v etanol/agua.

Las bandas presentes en cada uno de los espectros obtenidos se pueden resumir en la Tabla 6, en donde se puede observar más claramente las similitudes entre uno y otro; donde el único pico que no se presenta en todos los casos, es el entorno a los 2360 cm<sup>-1</sup>, el cual es asignado al CO<sub>2</sub>, y por tanto en ocasiones es obviado por el equipo, según cómo se trate la muestra.

**Tabla 6.** Tabla de asignación para cada banda en los espectros obtenidos de cada muestra.

Cristales en 0% etanol	Cristales en 20% v/v etanol/agua	Cristales en 50% v/v etanol/agua	Cristales en 75% v/v etanol/agua	Asignación
3549,8	3550,1	3549,9	3550,5	O-H tensión
3412,5	3413,0	3413,5	3413,9	
--	2360,2	2360,4	--	C=O anhídridos tensión
1637,3	1637,3	1637,3	1637,2	C=O cetonas tensión
1616,5	1616,8	1616,9	1616,7	
908,8	908,6	909,6	910,2	(ReO <sub>4</sub> ) <sup>-</sup> tensión (fuerte)
619,3	619,4	621,4	622,4	
476,1	474,6	480,2	479,3	(ReO <sub>4</sub> ) <sup>-</sup> tensión (débil)
401,2	403,0	406,2	405,5	

De tablas (Pretsch et al., 1980; Petrov et al., 1968), se tiene que las bandas entorno a los 3500 cm<sup>-1</sup> corresponden a vibraciones del tipo stretching de O – H; las cuales se pueden asignar a alcoholes o agua; indistintamente.

Las bandas presentes entorno a los 1600 cm<sup>-1</sup> se pueden relacionar como parte de una contaminación con la acetona con que los cristales fueron lavados tras la cristalización, dado que a tal frecuencia se encuentran las bandas de los grupos carbonilos.

Ya a menores frecuencias, se suelen encontrar las bandas de compuestos metálicos; así es como se sabe que entorno a los 900 cm<sup>-1</sup> la banda correspondiente se relaciona con vibraciones de stretching entre Re – O, y las restantes corresponderían también a iguales átomos.

Por otra parte, se puede observar directamente en las figuras, el hecho que la forma de cada banda es comparable entre uno y otro espectro; y por tanto son equiparables; teniéndose así, que no existe diferencia en los productos obtenidos por uno u otro método.

### 3.4.3. Caracterización por Difracción de Rayos X

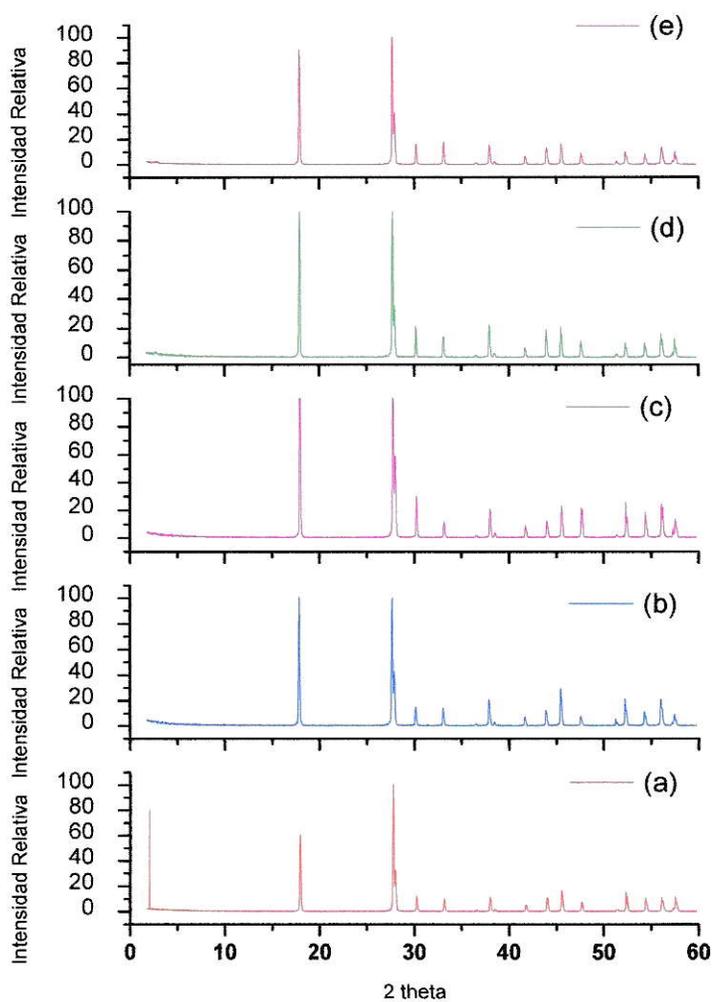


Figura 22. Difractogramas de rayos X de NaReO<sub>4</sub> cristalizados por los distintos procesos y el hallado en la base de datos JCPDS – ICDD.

La caracterización por difracción de rayos X se realizó por la comparación del perrenato obtenido en cada experimento, con el difractograma del compuesto hallado en la base de datos JCPDS – ICDD.

En la Figura 22 se presentan los difractogramas de: (a) referencia, es el de la base de datos; (b) polvo policristalino de  $\text{NaReO}_4$  obtenido en ausencia de alcohol; (c) polvo policristalino de  $\text{NaReO}_4$  cristalizado en 20% v/v de alcohol; (d) polvo policristalino de  $\text{NaReO}_4$  cristalizado en 50% v/v de alcohol y (e) el polvo policristalino de  $\text{NaReO}_4$  cristalizado en 75% v/v de alcohol

Al comparar los difractogramas de cada una de las muestras con los de la base de datos para el perrenato de sodio se tiene que, en general, los picos aparecen en igual posición, pero con variación en sus intensidades.

De cualquier forma, automáticamente, el equipo informó que todas las muestras corresponden a perrenato de sodio, sin informar la existencia de algún otro compuesto presente en ellas.

Los resultados obtenidos indican, entonces, que por lo menos en un 98%, la muestra es únicamente perrenato de sodio; dado que la técnica de difracción de rayos X informa hasta tal punto los componentes presentes en una muestra.

### 3.4.4. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

A continuación se presentan las imágenes obtenidas por SEM y la identificación de los elementos presentes en cada muestra.

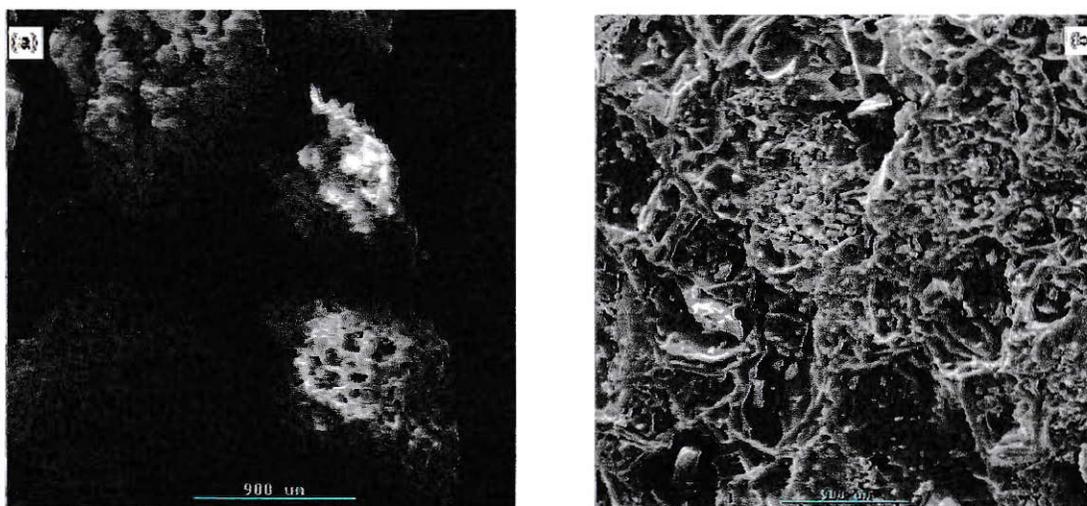


Figura 23.  $\text{NaReO}_4$  obtenido por cristalización evaporativa, donde (a) corresponde a una imagen tomada a los cristales magnificada x35 y (b) a los cristales magnificados x500.

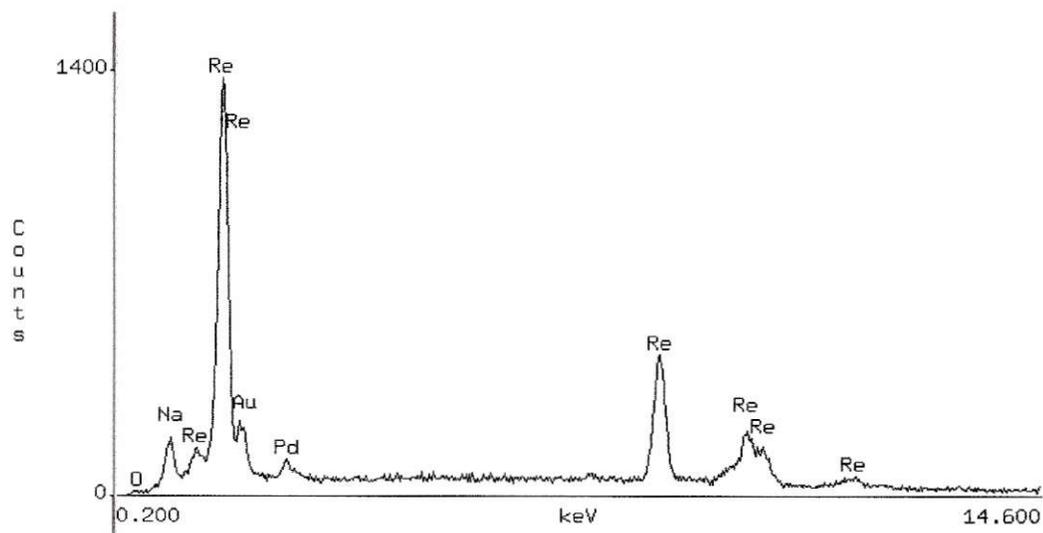


Figura 24. Espectro de emisión de rayos X para la muestra del perrenato de sodio obtenido por cristalización evaporativa.

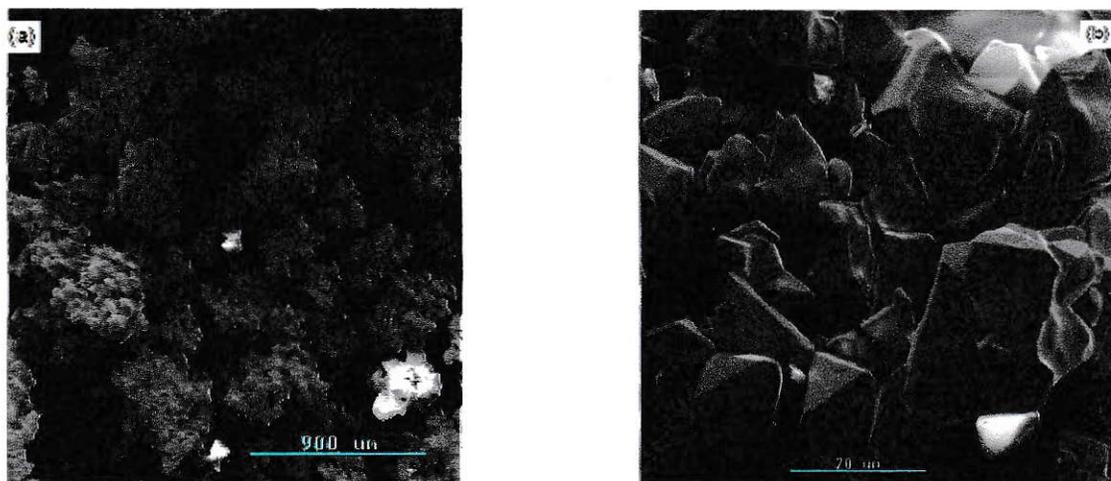


Figura 25. Cristales de  $\text{NaReO}_4$  obtenido de mezcla 20% v/v etanol/agua , donde (a) corresponde a una imagen tomada a los cristales magnificada x35 y (b) a los cristales magnificados x500.

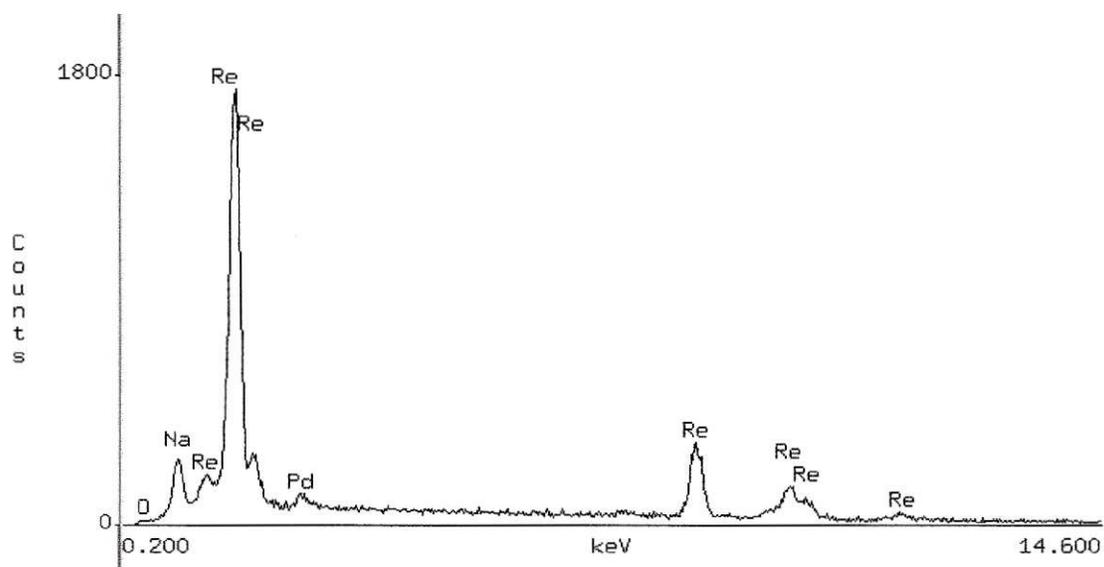


Figura 26. Espectro de emisión de rayos X de la muestra de perrenato de sodio obtenido de mezcla 20% v/v etanol/agua.

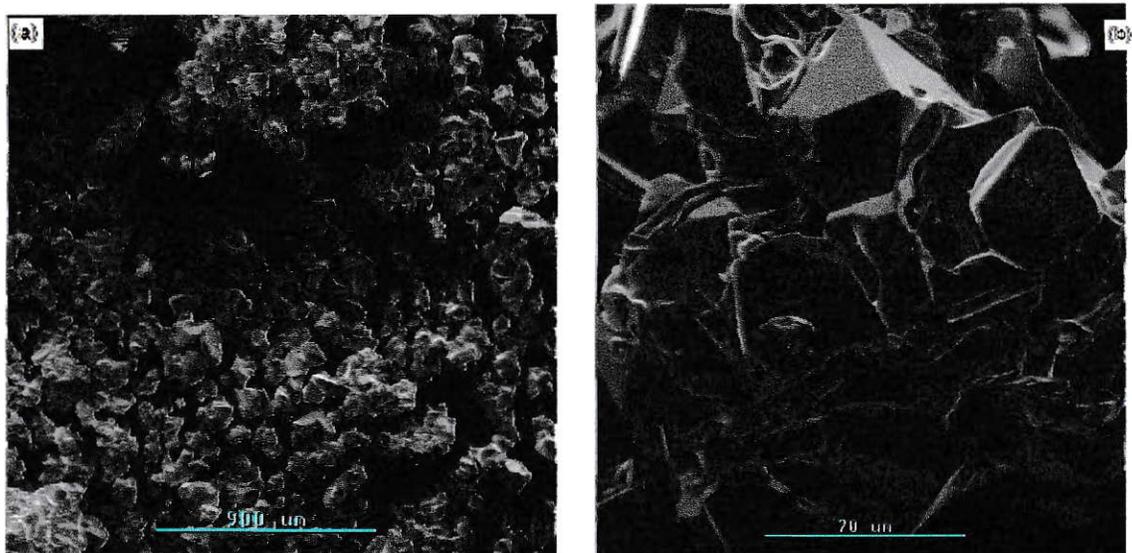


Figura 27. Cristales de  $\text{NaReO}_4$  obtenido de mezcla 50% v/v etanol/agua , donde (a) corresponde a una imagen tomada a los cristales magnificada x35 y (b) a los cristales magnificados x500.

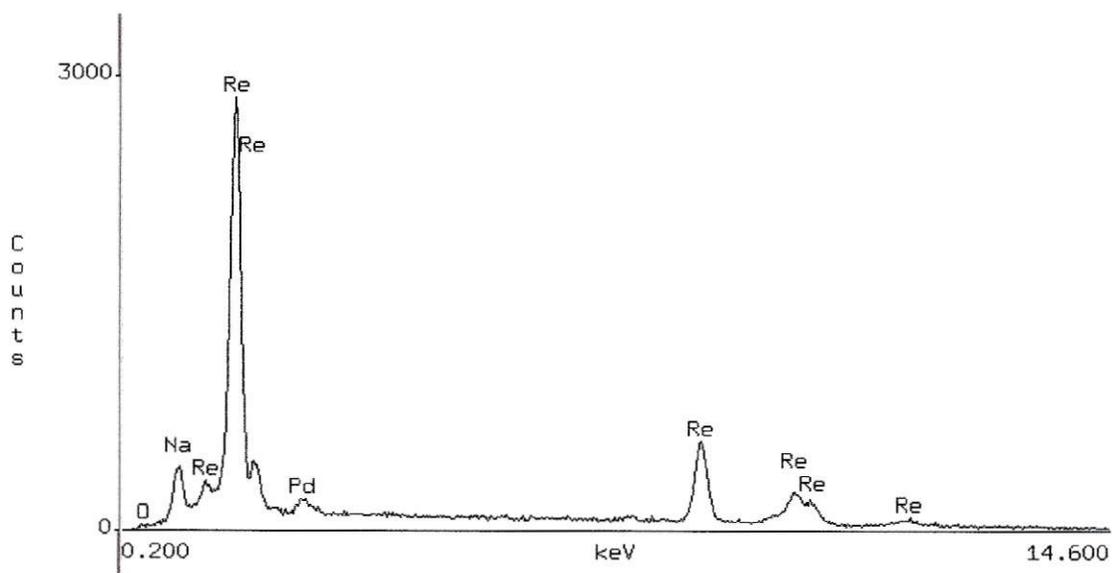


Figura 28. Espectro de emisión de rayos X para muestra del perrenato de sodio obtenido de mezcla 50% v/v etanol/agua.

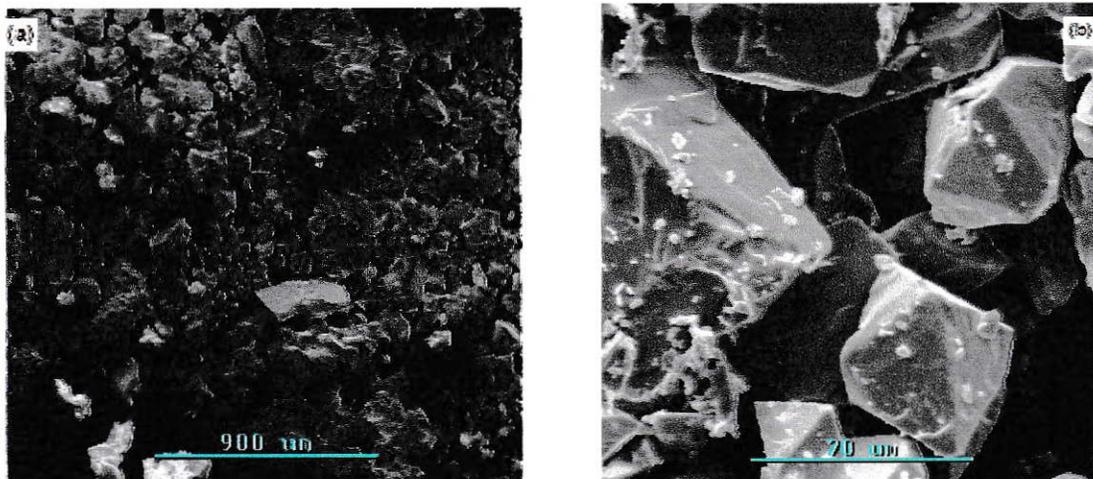


Figura 29. Cristales de  $\text{NaReO}_4$  obtenido de mezcla 75% v/v etanol/agua , donde (a) corresponde a una imagen tomada a los cristales magnificada x35 y (b) a los cristales magnificados x500.

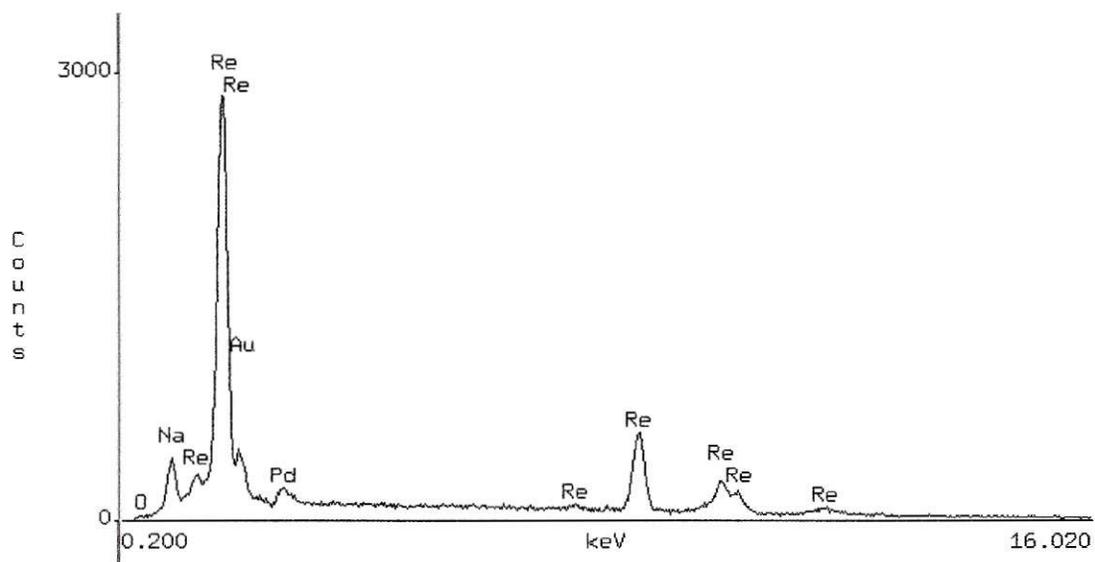


Figura 30. Espectro de emisión de rayos X de la muestra de perrenato de sodio obtenido de mezcla 75% v/v etanol/agua.

Las imágenes obtenidas por el microscopio electrónico muestran que a medida que aumenta la concentración de etanol, se obtienen cristales más pequeños, más definidos y menos aglomerados.

Por otra parte, la identificación elemental por EDS, muestra que los cristales contienen únicamente renio, sodio y oxígeno. Las señales de paladio y oro que aparecen corresponden a dichos metales, los que se depositaron sobre las muestras, de manera de convertirlas en conductoras, condición necesaria para realizar el análisis.

#### 3.4.5. Pureza química.

A los cristales de perrenato de sodio obtenidos de la mezcla 75% v/v etanol/agua se le estableció su grado de pureza según el método espectrofotométrico (Wahi and Kakkar, 1997). Donde, a través de estimaciones algebraicas (Anexo 1), fue posible obtener este valor en base a que la muestra obtuvo una absorbancia de 0,272 lo que al interpolar en la curva de calibración de la gráfica de la Figura 32 del Anexo 3, permitió determinar una pureza del 99,99%, en lo que al renio se refiere.

Con este resultado, se tiene que en lo referido al renio, este metal estaría presente en la proporción esperada, y por tanto, las posibilidades que exista otro compuesto; es muy baja.

### 3.5. Destilación de la Mezcla Etanol/Agua

Se destiló  $200 \text{ cm}^3$  de la mezcla 75% v/v etanol/agua con una concentración de 128 g/L de  $\text{NaReO}_4$ .

La primera gota se obtuvo a los 12 minutos de iniciado el proceso de destilación, a una temperatura de  $55,4^\circ\text{C}$  y concluyó a los 80 minutos a una temperatura de  $72,5^\circ\text{C}$ ; obteniéndose un volumen de  $147 \text{ cm}^3$  del azeótropo con una concentración de 92% etanol, sin presencia de renio.

La concentración del destilado resultante se obtuvo considerando la densidad de éste –correspondiente  $39,6 \text{ g/cm}^3$ - la que al ser interpolada en una curva de calibración (Figura 33, Anexo 3), arrojó el valor ya mencionado.

Con esta información, y a partir de los cálculos realizados (Anexo 1), se obtuvo que la energía necesaria para llevar a cabo el proceso fue de 161,5 kJ.

Y además, se tiene que el tiempo ha sido reducido de las 6 horas aproximadas usadas en la evaporación, a 1,3 horas usadas en el proceso de destilación; que además, es la etapa de recuperación del solvente, no de producción, ensimismo, de la sal.

El análisis económico comparativo de los costos asociados a ambos procesos se presenta a continuación.

### 3.6. Análisis Económico

De modo referencial, para el análisis económico se consideró una producción anual de 5 toneladas de producto, es decir, se ha supuesto que el 20% de la producción anual de renio en el país, está enfocada a producir perrenato de sodio (USGS, 2010).

Según esto, por el método de cristalización evaporativa, se requeriría un consumo de energía de  $234,9 \times 10^6$  kJ, en comparación con los  $140,7 \times 10^6$  kJ necesarios en la cristalización extractiva.

Es decir, el proceso propuesto disminuye la energía necesaria en alrededor de un 40%.

Respecto al consumo de solventes, se tiene una marcada diferencia del volumen de agua utilizada en uno y otro proceso.

En el proceso por evaporación, es necesario un volumen de  $80 \text{ m}^3$  del líquido, valor que es disminuído a  $0,4 \text{ m}^3$  en el proceso por extracción; esto gracias a la incorporación del segundo solvente, del cual sería necesario un volumen de  $0,13 \text{ m}^3$ , permitiendo que el volumen total de solvente se disminuyera a  $0,17 \text{ m}^3$ , pero el cual es considerablemente más caro, dados los mayores costos del etanol.

Los costos asociados a la energía y agua, serán variables dependiendo de la zona geográfica en que se localice la planta. Así, si se considera para las estimaciones que ésta se ubique en la comuna de Santiago; los costos de la energía (Chilectra, 2010) para el proceso de cristalización por evaporación serán del orden de los 55 millones de pesos, en comparación a los cerca de 22 millones de pesos como costo energético en el proceso propuesto; es decir, el coste energético se logra reducir a poco menos de la mitad utilizando el proceso de cristalización extractiva.

Ahora, si se consideran los costos de solventes (agua \$278,6/m<sup>3</sup>, Aguas Andinas, 2010) y (etanol \$663000/m<sup>3</sup>, Oxiquim, 2010), el valor asociado al agua involucrada en el proceso evaporativo será cercano a los 23 mil pesos, en tanto que por el uso de un segundo solvente, este costo aumentará hasta casi 88 mil pesos en el proceso de extracción por solvente.

Así, finalmente el método existente implicará un costo total de poco menos de 4 millones de pesos, en comparación al costo de casi 2 millones y medio por el método propuesto; lo que significa una reducción cercana al 38% de los costos de producción al utilizar el sistema de cristalización extractiva, según lo planteado.

Los cálculos se detallan en el Anexo 1.

#### IV. DISCUSIÓN GENERAL

En la Tabla 6 se puede apreciar una diferencia importante entre los valores molares de solubilidad del perrenato de sodio y de las concentraciones de renio y sodio iónicos a medida que la concentración de etanol en la disolución disminuye y por tanto, la proporción de agua aumenta, pero por otra parte, se sabe –gracias a la caracterización de los cristales- que éstos corresponden a perrenato de sodio altamente puro.

La explicación que se puede dar a este fenómeno; es que dicha diferencia puede atribuirse a la presencia de esferas de hidratación en los cristales, donde a mayor proporción de agua en la disolución; mayor será la esfera de hidratación de los cristales obtenidos. Esto se ve sustentado, además, por el hecho que el tamaño de los cristales aumenta al aumentar la proporción de agua lo que podría adjudicarse a la misma causa.

Basados en esto, se estimó por aproximación matemática las moléculas de agua adosadas a cada muestra. Esta aproximación matemática resultó de las diferencias molares entre la solubilidad y la concentración de los iones; adjudicándose dicha diferencia a los moles correspondientes de agua.

Así, a partir de todos los datos obtenidos, se puede inferir que a medida que aumenta la proporción de etanol en la mezcla, se obtienen cristales con menor grado de hidratación, lo que conllevaría a una disminución de su tamaño. Esto se refleja en la Tabla 7; la que se puede considerar como una tabla resumen de la caracterización de los cristales obtenidos.

En dicha tabla, se puede apreciar como la esfera de hidratación disminuye en cuanto disminuye la proporción de agua en la solución desde donde cristalizó el cristal.

Esta observación no se contradice con los análisis de espectroscopía, dado que las señales presentes de interacción O – H, bien pueden corresponder a aguas de hidratación o a etanol; y por tanto; sólo indican que, a pesar de una disminución de los tamaños de los cristales a mayor proporción de etanol (observada por SEM), éstos poseen semejante composición.

Por otra parte, anexo a la investigación, se puede mencionar que al ser el renio analizado por dos métodos de cuantificación –a saber, espectrofotometría y absorción atómica- es posible obtener una comparación superficial de ambos métodos (Tabla 8.)

Tabla 7. Caracterización de cristales obtenidos

<b>% Mezcla Etanol/Agua (%v/v)</b>	<b>Solubilidad Sólido (g/L)</b>	<b>Concentración Renio (M)</b>	<b>Concentración Sodio (M)</b>	<b>Fase</b>	<b>Masa Molar (g/mol)</b>	<b>Tamaño</b>
<b>0</b>	1380,4	4,21	4,31	NaReO <sub>4</sub> • 12 H <sub>2</sub> O	498,4	0,9 – 2 mm
<b>20</b>	886,1	2,92	2,89	NaReO <sub>4</sub> • 5 H <sub>2</sub> O	363,3	0,2 – 1 mm
<b>50</b>	445,5	1,67	1,61	NaReO <sub>4</sub>	273,2	0,1 – 0,3 mm
<b>75</b>	159,5	0,50	--	NaReO <sub>4</sub>	273,2	0,05 – 0,1 mm

Tabla 8. Comparación de métodos de cuantificación de Renio

<b>Muestra</b>	<b>Re (M) Espectrofotometría</b>	<b>Re (M) Absorción Atómica</b>	<b>Desviación Standard</b>
<b>0%</b>	4,21	4,28	±0,04
<b>20%</b>	2,92	2,75	±0,09
<b>35%</b>	2,20	2,01	±0,06
<b>50%</b>	1,67	1,55	±0,06
<b>100%</b>	0,04	0,11	±0,04

Así, se tiene que, numéricamente, los valores entregados por ambos métodos resultan relativamente equiparables. Esto resulta importante al considerar que el método espectrofotométrico, por ser de microcuantificación, podría haber arrastrado errores durante la manipulación de las muestras, a causa de las múltiples diluciones necesarias para llegar a los valores cuantificables por el método, dado que la linealidad seguida por la Ley de Lambert-Beer, es sólo entre 1 – 4  $\mu\text{g/g}$  para el renio según el método de Wahi y Kakkar; en cambio, esto no se reflejó en los resultados.

En lo que se refiere a la destilación del solvente para su consecuente recuperación y recirculación, la elección del método apunta a una mayor eficiencia del proceso. Por ello, se utilizó una destilación al vacío, la cual permite un menor tiempo invertido en el proceso y, a la vez, una buena recuperación del solvente.

Se sabe, que el grado del solvente recuperado, es decir, su concentración, puede aumentarse en cierta medida, con la utilización de mejores equipos, pudiendo llegarse a una recuperación cercana al 100% del solvente; y esto según la bomba de vacío que se utilice, principalmente.

En este caso específico, esto no resulta tan relevante, ya que por poseer trazas de sal aún recuperable, el solvente remanente es también recirculado al cristizador, de manera que no es una pérdida del sistema.

## V. CONCLUSIONES.

De los solventes orgánicos estudiados, el etanol fue el que presentó mejores resultados, pues disminuyó la solubilidad de 1380 g/L, en su ausencia, a 137 g/L si éste se halla en una razón de 80% v/v. Además, de entre dichos solventes, resultó ser el solvente más barato, teniendo una diferencia de precios del 20% con la acetona, otro de los solventes estudiados con resultados parcialmente positivos.

La cristalización extractiva de la sal de renio presentó una cinética rápida; capaz de llevarse a cabo en menos de diez minutos, con una velocidad mínima de 666,6 kg/m<sup>3</sup>/h a 20% v/v de etanol y una velocidad máxima de 1224,3 kg/m<sup>3</sup>/h determinada a 50%V/V de etanol, según los experimentos realizados a escala de laboratorio,

Por otra parte, la adición de este solvente, permite la formación de cristales equiparables a los producidos por el método actualmente utilizado, cuya única diferencia es el tamaño por el agua de solvatación del producto, y una mayor regularidad en su morfología.

La destilación al vacío del solvente, permitió obtener un insumo de alta pureza, el cual puede ser fácilmente recirculado en el proceso productivo, con lo que se facilita la disminución de costos en energía y tiempos de producción; además de una disminución en los recursos utilizados y la consecuente minimización de residuos.

La energía estimada en el proceso de evaporación del agua fue de 46981,2 kJ para la producción de un kg de perrenato de sodio, en tanto que para igual cantidad de producto, se estimó un consumo energético de 28135,8 kJ, con lo que este último proceso implica una disminución en un 40% de energía.

Con ello, al comparar el método actualmente utilizado –la cristalización evaporativa- con el método propuesto –la cristalización extractiva- se obtuvo una disminución de los costos operacionales totales desde los 3780787 pesos anuales invertidos para el primero, hasta los 2250866 pesos anuales necesarios para el segundo proceso, lo que significa un 38% de disminución de los costos referenciales.

Por otra parte, finalmente, se puede decir que la producción de sales de perrenato por un método más eficiente en tiempo, energía y recursos; además de generar una disminución en los costos productivos y formación de residuos, permitirá una mejor recepción por parte del comercio internacional del producto en cuestión, esto debido a que en la actualidad no sólo se quiere un producto de calidad y de bajo costo, sino que también se requiere que éste se enmarque en el desarrollo industrial sustentable.

## VI. BIBLIOGRAFIA

Aguas Andinas. 2010. **“Tarifas de Aguas Andinas. DS. N°60 de 2010, Min. Economía”**  
[https://www.aguasandinas.cl/RepositorioReallInfo/Archivos/aandinas/tarifas/Tarifas\\_AA\\_15082010.pdf](https://www.aguasandinas.cl/RepositorioReallInfo/Archivos/aandinas/tarifas/Tarifas_AA_15082010.pdf). Consultada el 14 de Septiembre de 2010.

Bailey S. M., Churney K. L., Nuttall R. L. 1982. **The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units**, J. of Phys. and Chem. Ref. Data, Vol. 11, Suppl. No. 2.

Baxter G. P. and Wallace C. C. 1916. **The Densities and Cubical Coefficients of Expansion of the Halogen Salts of Sodium, Potassium, Rubidium and Cesium**. J. Am. Chem. Soc., Vol. 38 n° 2, pp 259 – 266.

Chilectra. 2010. **“Tarifas de Suministro Eléctrico para Clientes Regulados y Provisorios, Rigen Retroactivamente desde el 01 de Septiembre de 2010”**.  
[http://www.chilectra.cl/wps/wcm/connect/7226aa8040ad430f82a6b27662638464/Tarifas\\_Suministro\\_ClientesRegulados\\_2010\\_12.pdf?MOD=AJPERES&Tipo=DOC](http://www.chilectra.cl/wps/wcm/connect/7226aa8040ad430f82a6b27662638464/Tarifas_Suministro_ClientesRegulados_2010_12.pdf?MOD=AJPERES&Tipo=DOC). Consultada el día 15 de Septiembre de 2010.

Cifuentes R. and Casas J. 2008-2010. **“Thermodynamics, Kinetics and Design of Metallurgical Processes for the Production and Separation of Rhenium and Its Compounds”**. Proyecto 1085175, Fondecyt National Research Funding Competition,

Dean J.A. 1985. Lange's **Handbook of Chemistry, Thermodynamic Properties**, McGraw-Hill, New York,

González A. 2000. **“Riquezas Minerales de Chile a Nivel Mundial”** Edición digital en SISIB de la Universidad de Chile. Inscripción N° 57.951

Lagos J. 2009. **“Desarrollo de un Proceso de Cristalización Sustentable de molibdato de Sodio”**. Memoria de Químico Ambiental. Universidad de Chile.

Lener G. and Fuertes V. C. **Diseño de Materiales como Posibles Catalizadores de Reacciones en Flash Vacuum Pyrolysis**. Congreso de Ciencias y Tecnologías de Materiales. Octubre 2008. Posadas. Argentina

Lenntech. Water Treatment Solutions. **Renio, Propiedades Químicas y Efectos sobre la Salud y el Medioambiente**. [www.lenntech.es/periodica/elementos/re.htm](http://www.lenntech.es/periodica/elementos/re.htm) (consultada el día 30 de marzo de 2010)

Lide D. R. 2009 – 2010. Properties of the Elements and Inorganic Compounds. En **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Editorial Advisory Board. pp 702 – 787.

Meloche V. W. and Preuss A. F.. 1954. **Analytical Separation of Rhenium and Molybdenum by Ion Exchange**. Anal. Chem. Vol 26, n° 12, pp 1911-1914.

Merck Chile. 2010. **Información de Productos Merck Chemicals.** [http://www.merck-chemicals.com/is-bin/INTERSHOP.enfinity/WFS/Merck-CL-Site/es\\_ES/-/CLP/ViewPDF-](http://www.merck-chemicals.com/is-bin/INTERSHOP.enfinity/WFS/Merck-CL-Site/es_ES/-/CLP/ViewPDF-)

(Consultada el día 27 de julio de 2010)

Moldoveanu G. and Demopoulos G. 2002. **Producing High Grade Nickel Sulfate with Solvent Displacement Crystallization.** JOM. Vol 54, n° 1, pp 49 – 52.

Neira M. C., Jimenez F. and Ponce de León L. 1980. **Influencia de la Constante Dieléctrica en la Solubilidad de Diazepam.** Revista Colombiana de Ciencias Químico – Farmacéuticas Vol 3, n° 4, pp 37 – 61.

OXIQUIM. 2010. **“Cotización de productos químicos, servicio de ventas OXIQUIM”** [http://www.oxiquim.cl/detalle\\_producto\\_quimico.php?producto=Acetona](http://www.oxiquim.cl/detalle_producto_quimico.php?producto=Acetona) (Consultada el 14 de Septiembre de 2010)

Petrov K., Pervykh V., Varfolomeev M. and Plyushchev V. 1968. **Infrared Absortion Spectra and Raman Spectra of the Perrhenate tetahydrates of the Rare Earth Elements, Lanthanum and Yttrium.** Zhurnal Prikladnooi Spektroskopii. Vol 8, n° 4, pp. 660 – 666.

Plyasunov, A.V., Shock, E.L. 2001. **Correlation strategy for determining the parameters of the revised Helgeson-Kirkham-Flowers model for aqueous nonelectrolytes,** Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 65, No. 21, pp. 3879-3900.

Pretsh E., Clerc T., Seibl J. and Simon W. 1980. **Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos**. Editorial Alhambra, Primera Edición en español. pp 194.

Ramírez-Meneses E., Chavira E., Torres Huerta a. M., Baños L. and Guzmán J. 2009. **Comparative study of the synthesis of KReO<sub>4</sub> using acrylamide sol-gel and solid-state reaction methods**. J. Sol-Gel Sci Technol. Vol 51, pp 175 - 181

Rubinson K. A. and Rubinson J. F. 2000. **Análisis Instrumental**. Ed. Pearson Educación. pp 474 – 478.

Smith W. T. Jr. and Harmon Long S. 1948. **The Salts of Perrhenic Acid. I. The Alkali Metals and Ammonium**. J. Am. Chem. Soc., Vol. 70 n° 1, pp 354 – 356.

Smith W. T. and Maxwell G. E. 1949. **The Salts of Perrhenic Acid. II. The Iron Family and Manganese**. J. Am. Chem. Soc., Vol. 71 n° 2, pp 578 – 580.

Smith W. T. Jr. 1946. **The System Potassium Perrhenate-Potassium Chloride-Water**. J. Am. Chem. Soc., Vol. 68 n° 3, pp 394 – 395.

U.S. Geological Survey. Rhenium Statistics. En **Mineral Commodity Summaries 2010**. pp 130 – 131. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2010/mcs2010.pdf>  
(consultada el día 30 de marzo de 2010)

Wahi A. and Kakkar L.R., 1997. **Microdetermination of Rhenium with Rhodamine-Band Thiocyanate Using Ascorbic Acid as the Reductant.** Analytical Sciences. Vol. 13, pp 657 – 659.

Weingaertner D.A., S. Lynn and D.N. Hanson, 1991. **Extractive Crystallization of Salts from Concentrated Aqueous Solution.** Znd. Eng. Chem. Res., Vol. 30, pp 490 - 501.

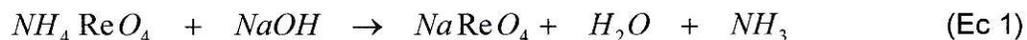
Willard H. H. and Smith G. 1939. **Tetraphenylarsonium Chloride as an Analytical Reactant: Determination of Rhenium.** Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., Vol 11, n° 6, pp 305 – 306.

## **VII. ANEXOS**

## Anexo 1. Cálculos y Ecuaciones.

1. Cálculo de rendimiento de la síntesis de  $\text{NaReO}_4$ .

La reacción que se da en el proceso productivo es:



Por lo que un mol de perrenato de amonio genera un mol de perrenato de sodio.

Así, en la reacción realizada en el laboratorio, al utilizar 60,0 g del reactante dada la masa molar de éste; están reaccionando

$$\frac{1 \text{ mol}}{268,244 \text{ g}} = \frac{x \text{ mol}}{60,0 \text{ g}} \Rightarrow x = 0,224 \text{ mol}$$

Y por tanto se debieran generar 0,22 mol del producto, lo que corresponde a

$$\frac{1 \text{ mol}}{273,195 \text{ g}} = \frac{0,224 \text{ mol}}{x \text{ g}} \Rightarrow x = 61,1 \text{ g}$$

Como en laboratorio se generó 59,37g de perrenato de sodio; el rendimiento sería:

$$\frac{61,1 \text{ g}}{100\%} = \frac{59,37 \text{ g}}{x\%} \Rightarrow x = 97,2\%$$

## 2. Tratamiento de Datos Bibliográficos de Solubilidad

En literatura, sólo se halló valores de solubilidad para perrenato de sodio a tres temperaturas; a partir de estos datos, se realizó una curva, cuya gráfica se presenta en la Figura 38, Anexo 3.

Donde la ecuación del gráfico correspondería a

$$\text{Solubilidad (g / L)} = 14,014 * T (^{\circ}\text{C}) + 1032,8 \quad (\text{Ec. 3})$$

con  $r^2 = 1,00$

Así, si se quiere conocer la solubilidad a 25°C, se debe reemplazar dicha temperatura en la ecuación, de forma:

$$\text{Solubilidad (g / L)} = 14,014 * 25 + 1032,8 = 1383,2$$

Obteniéndose finalmente una solubilidad de 1383,2 g L<sup>-1</sup> a 25°C.

## 3. Concentración de Renio

Los datos de concentración de renio, se obtuvieron tras la realización de una curva de calibración; la que se visualiza en la Figura 39, Anexo 3. Y de la cual se obtiene como ecuación del gráfico:

$$\text{Absorbancia} = 0,192 * \text{Concentración } (\mu\text{g / cm}^3) - 7,28 * 10^{-3} \quad (\text{Ec. 4})$$

Con  $r^2 = 0,997$

Así, si se interpola el valor de absorbancia obtenido para la pureza, a modo de ejemplo, correspondiente a 0,27235. Al introducirlo en la ecuación, se obtiene:

$$0,272 = 0,192 * \text{Concentración } (\mu\text{g} / \text{cm}^3) - 7,28 * 10^{-3}$$

$$\text{Concentración } (\mu\text{g} / \text{cm}^3) = \frac{0,272 + 7,28 * 10^{-3}}{0,192} = 1,46$$

Como en el experimento se tomó inicialmente  $50 * 10^{-6}$  L de la muestra y se llevó a  $25 * 10^{-3}$  L; luego se tendría que la concentración inicial se obtiene utilizando la ecuación:

$$c_1 * v_1 = c_2 * v_2 \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde al reemplazar los valores conocidos se obtiene:

$$50,0 * 10^{-6} L * c_1 = 25,0 * 10^{-3} L * 1,456 \mu\text{g} / \text{cm}^3$$

$$c_1 = 728,2 \mu\text{g} / \text{cm}^3 = 0,728 \text{ g} / \text{L}$$

Ahora, para obtener el grado de pureza de los cristales estudiados, es necesario comparar el valor obtenido de renio versus lo que teóricamente existiría, para ello es necesario calcular cuánto renio debiera existir en la muestra.

Se masó 0,218 g de la sal de perrenato y llevó a 0,200 L de agua destilada; esto equivaldría a:

$$C_{\text{teo}} = \frac{0,212\text{g}}{0,200\text{L}} = 1,06\text{g} / \text{L}$$

Ahora, como esa concentración corresponde a la de la sal, el renio presente en la muestra sería:

$$\frac{273,195\text{g} / \text{mol}}{187,207\text{g} / \text{mol}} = \frac{1,06\text{g} / \text{L}}{x} = 0,726\text{g} / \text{L}$$

#### 4. Concentración (%v/v) de Mezcla Etanol/Agua a partir de su densidad

Para obtener la concentración de etanol en el destilado se realizó una curva de calibración de Concentración %v/v de mezclas etanol/agua; cuya gráfica corresponde a la Figura 33, Anexo 3.

La ecuación del gráfico obtenida es:

$$Densidad (g / cm^3) = -0,00001 * Conc^2 - 0,0009 * Conc + 1,0072 \quad (Ec.6)$$

Con  $r^2 = 0,9996$

Así, al reemplazar la densidad obtenida para el destilado, correspondiente a 0,8403 g/cm<sup>3</sup> en la ecuación, se obtiene:

$$0,8403 (g / cm^3) = -0,00001 * Conc^2 - 0,0009 * Conc + 1,0072$$

La cual corresponde a una ecuación de segundo grado, y por tanto debe ser resuelta, a partir de la ecuación cuadrática:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (Ec. 7)$$

Considerando:

$$a = -0,00001$$

$$b = 0,0009$$

$$c = 0,1644$$

Se obtiene:

$$x = \frac{0,0009 \pm \sqrt{(-0,0009)^2 - 4 * -0,00001 * 0,1644}}{2 * -0,00001} = \frac{9,0 * 10^{-4} \pm 2,74 * 10^{-3}}{-2,0 * 10^{-5}}$$

Así:

$$x_1 = -182 \quad y \quad x_2 = 92$$

Luego, el destilado sería un azeótropo de 92% etanol.

#### 5. Cálculo del Rendimiento de la destilación de etanol

Como se recuperó  $147 \text{ cm}^3$  del destilado, se considera que el etanol presente en el azeótropo es:

$$\frac{147 \text{ cm}^3}{x \text{ cm}^3} = \frac{100\%}{92\%} \quad \Rightarrow \quad x = 135 \text{ cm}^3 \text{ de etanol}$$

Así, como el volumen de etanol añadido fue  $150 \text{ cm}^3$  y en cambio se obtuvo  $135 \text{ cm}^3$  en el azeótropo, el rendimiento sería:

$$\frac{150 \text{ cm}^3}{135 \text{ cm}^3} = \frac{100\%}{x\%} \quad \Rightarrow \quad x = 90,2\% \text{ de rendimiento}$$

#### 6. Cálculo de Energía Consumida en el Proceso de Destilación

Se considerará como requerimiento energético total del proceso:

$$Q_{total} = Q_{crist \text{ NaReO}_4} + Q_{Evap} + Q_{Cal} \quad (\text{Ec.8})$$

Lo que se puede expresar como:

$$Q_{total} = \sum_{i=1}^n m_i * \bar{C}_{P_i} * \Delta T + \sum_{i=1}^n m_i * \bar{\Delta H}_i \quad (\text{Ec.9})$$

Como el proceso ocurre entre dos temperaturas: los 25°C que es la temperatura a la que se hace la mezcla y los 72,5°C finales de la destilación, es necesario considerar un calor latente de vaporización medio para la mezcla, igual que un calor específico medio a presión constante.

Los valores utilizados, se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Valores tabulados para especies involucradas en proceso de destilación.

	$\bar{C}_p$ (J/mol K)	$\bar{\Delta H}$ (kJ)	Masa (g)	Moles	$\Delta T$ (°C)
H <sub>2</sub> O	261,2	42,96	49,82	2,77	47,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	75,3	39,11	117,78	2,56	
NaReO <sub>4</sub>	161,65	-30,65	30,00	0,11	

Así, reemplazando dichos valores en la ec. 9, se obtiene:

$$Q = 145,4 \text{ kJ}$$

Y si se considera que los equipos utilizados trabajan con una eficiencia del 90%, luego, se tiene que el consumo total del proceso realizado corresponde a 161,5 kJ.

#### 7. Cálculo de Energía Consumida en el proceso de cristalización por evaporación

Considerando el rendimiento de la reacción, para generar 1,00 kg del producto se tendría que pensar –dado el rendimiento del proceso- en la producción de:

$$\frac{1000 \text{ g}}{x \text{ g}} = \frac{97,15\%}{100\%} \Rightarrow x = 1029,34 \text{ g}$$

Lo que corresponde a:

$$\frac{1 \text{ mol}}{x \text{ mol}} = \frac{273,195 \text{ g}}{1029,34 \text{ g}} \Rightarrow x = 3,77 \text{ mol}$$

Por tanto, se necesitan 3,77 moles de  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ , correspondientes a:

$$\frac{1 \text{ mol}}{3,77 \text{ mol}} = \frac{268,244 \text{ g}}{x \text{ g}} \Rightarrow x = 1010,68 \text{ g}$$

Como la solubilidad del perrenato de amonio es de 6,23 g/100 g de  $\text{H}_2\text{O}$ ; luego se requieren:

$$\frac{6,23 \text{ g}}{1010,68 \text{ g}} = \frac{100 \text{ g } \text{H}_2\text{O}}{x \text{ g}} \Rightarrow x = 16223 \text{ g } \text{H}_2\text{O}$$

Lo que corresponde a 901 moles de agua considerando su masa molar de 18 g.

Como el proceso ocurre entre dos temperaturas: los  $25^\circ\text{C}$  que es la temperatura a la que se hace la mezcla y los  $80^\circ\text{C}$  a los que ocurre el proceso, es necesario considerar un calor latente de vaporización medio para la mezcla, igual que un calor específico medio a presión constante.

Los valores utilizados, se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Valores tabulados para especies involucradas en proceso de cristalización evaporativa.

	$\bar{C}_p$ (J/mol K)	$\bar{\Delta H}$ (kJ)	Masa (g)	Moles	$\Delta T$ ( $^\circ\text{C}$ )
$\text{H}_2\text{O}$	75,4	42,9	16223	901	55,0
$\text{NaReO}_4$	164	-30,2	1000	3,66	

Así, reemplazando dichos valores en la ec. 9, se obtiene:

$$Q = 422813,1 \text{ kJ}$$

Si se considera un 90% de eficiencia por parte del equipo, se tendrá que la energía total necesaria del proceso para producir un kg de producto es 46981 kJ.

#### 8. Cálculo de costos asociados a ambos Procesos

En ambos procesos, se considera una producción anual de 5 ton de la sal

Para Cristalización Evaporativa:

Los costos asociados a este proceso serían del agua dado que no se recupera, y de la energía utilizada.

Así, como para producir 1 kg de producto, se pierden 16,2 kg de agua; esto a 25°C; dada su densidad, se tiene:

$$\frac{996 \text{ kg}}{16,2 \text{ kg}} = \frac{1 \text{ m}^3}{x \text{ m}^3} \Rightarrow \text{volume} = 1,60 * 10^{-2} \text{ m}^3$$

Luego, por regla de tres simple, se puede obtener el gasto de agua para la producción anual de perrenato de sodio:

$$\frac{1 \text{ kg producto}}{5000 \text{ kg}} = \frac{1,6 * 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ agua}}{x \text{ m}^3} \Rightarrow \text{volume} = 80 \text{ m}^3$$

Si se considera el precio del agua asociada a la comuna de Santiago (Aguas Andinas, 2010); se tendrá que el costo de ésta, en la producción anual de la sal será:

$$\frac{\$278,63}{x \$} = \frac{1 m^3 \text{ agua}}{80 m^3} \Rightarrow \text{Costo} = \$22290$$

De igual forma, la energía necesaria para la producción anual de 5 ton, por regla de tres simple, será:

$$\frac{1 kg}{5000 kg} = \frac{46981,2 kJ}{x kJ} \Rightarrow Q_{total} = 234,9 * 10^6 kJ$$

Como la energía eléctrica se comercializa -a nivel industrial- en MWh; es necesario realizar las conversiones respectivas.

$$\frac{1 kWh}{x kWh} = \frac{3,6 * 10^3 kJ}{234,9 * 10^6 kJ} \Rightarrow x = 65,3 MWh$$

Según los precios establecidos (Chilectra, 2010), el costo de la energía sería:

$$\frac{1 MWh}{65,3 MWh} = \frac{\$ 57600}{x pesos} \Rightarrow \text{Costo} = \$ 3758497$$

Luego, el costo final de la producción anual de perrenato de sodio por cristalización evaporativa sería de:

$$\text{Costo total} = \text{Costo Energético} + \text{Costo Solvente} = \$ 3758497 + \$ 22290 = \$ 3780787$$

Para Cristalización Extractiva:

Los costos asociados a este proceso serían de la energía utilizada y los solventes utilizados: agua y etanol.

Respecto a la energía, ésta se obtiene realizando una regla de tres simple:

$$\frac{1,00 \text{ kg}}{5000 \text{ kg}} = \frac{28135,82 \text{ kJ}}{x \text{ kJ}} \Rightarrow Q_{Total} = 141 * 10^6 \text{ kJ}$$

Como la energía eléctrica se comercializa en MW hora; es necesario realizar las conversiones respectivas.

$$\frac{1,00 \text{ kWh}}{x \text{ kWh}} = \frac{3,60 * 10^3 \text{ kJ}}{140,7 * 10^6 \text{ kJ}} \Rightarrow x = 39,1 \text{ MWh}$$

Según los precios establecidos (Chilectra, 2010), el costo de la energía sería:

$$\frac{1 \text{ MWh}}{261583 \text{ kWh}} = \frac{\$ 57600}{x \text{ pesos}} \Rightarrow \text{Costo} = \$ 2250866$$

Respecto a los solventes, si se supone una producción de 10 kg de sal por cada cristalización, y que cada 3 cristalizaciones, es necesario incorporar un 10% de una nueva solución, se tiene que, recordando que para un kg de producto, es necesario 0,01 m<sup>3</sup> de la mezcla; entonces, por regla de tres simple, se tiene que para 10 kg, se necesitarán 0,10 m<sup>3</sup> de igual mezcla.

Luego, para la producción de 5000 kg, serán necesarias 500 cristalizaciones; y por tanto en 166 ocasiones se tendrá que añadir un 10% de los 0,01 m<sup>3</sup> de la solución nueva.

Por las razones de mezcla, se tendrá que en cada cristalización se añadirá  $2,50 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  de agua y  $7,50 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  de etanol.

Y por lo tanto, en el total de las cristalizaciones se utilizará:

$$Volume_{total} : Volume \text{ 1}^\circ \text{ Cristalización} + (10\% \text{ Solución} * 166)$$

Lo que permite obtener, que el volumen necesario de cada solvente es:

$$Agua_{total} : 2,50 * 10^{-3} \text{ m}^3 + (2,50 * 10^{-4} \text{ m}^3 * 166) = 0,0400 \text{ m}^3$$

$$Etanol_{total} : 7,50 * 10^{-3} \text{ m}^3 + (7,50 * 10^{-4} \text{ m}^3 * 166) = 0,130 \text{ m}^3$$

Nuevamente, utilizando el valor de referencia asociado al agua en Santiago (Aguas Andinas, 2010), y del etanol (OXIQUIM, 2010) se tiene que el costo de la mezcla será:

$$\frac{\$278,63}{x \$} = \frac{1,00 \text{ m}^3 \text{ agua}}{0,04 \text{ m}^3} \Rightarrow \text{Costo agua} = \$11,7$$

$$\frac{\$663000}{x \$} = \frac{1,00 \text{ m}^3 \text{ etanol}}{0,13 \text{ m}^3} \Rightarrow \text{Costo etanol} = \$87516$$

Así, sumando ambos costos, el solvente total significará un costo de \$87528

Luego, el costo final de la producción anual de perrenato de sodio por cristalización evaporativa sería de:

$$Costo \text{ total} = Costo \text{ Energético} + Costo \text{ Solvente} = \$ 2250865,9 + \$87527,7 = \$2338394$$

## Anexo 2. Tablas.

Tabla 11. Cantidad de reactivos ocupados en los experimentos de Solubilidad en Equilibrio

<b>Tubo</b>	<b>Concentración EtOH [% v/v]</b>	<b>NaReO<sub>4</sub> [g]</b>	<b>H<sub>2</sub>O [cm<sup>3</sup>]</b>	<b>Etanol [cm<sup>3</sup>]</b>
1	0	21,02	15,00	0,00
2	0	21,06	15,00	0,00
3	5	20,03	14,25	0,75
4	10	18,03	13,50	1,50
5	20	15,06	12,00	3,00
6	20	15,04	12,00	3,00
7	35	12,07	9,75	5,25
8	50	8,06	7,50	7,50
9	50	8,06	7,50	7,50
10	65	6,05	5,25	9,75
11	80	2,05	3,00	12,00
12	100	1,07	0,00	15,00

Tabla 12. Cantidad de perrenato de sodio precipitado tras reacción en equilibrio

<b>Tubo</b>	<b>Concentración EtOH [% v/v]</b>	<b>Precipitado de NaReO<sub>4</sub> [g]</b>	<b>Solubilidad de NaReO<sub>4</sub> [g/L]</b>
1	0	0,35	1380,35
2	0	0,32	
3	5	1,82	1214,48
4	10	1,86	1078,24
5	20	1,85	886,14
6	20	1,67	
7	35	2,73	622,95
8	50	1,47	445,51
9	50	1,28	
10	65	1,62	295,64
11	80	0,01	136,64
12	100	0,77	20,24

Tabla 13. Propiedades fisicoquímicas de las soluciones obtenidas en Solubilidad en equilibrio.

<b>Tubo</b>	<b>Muestra</b>	<b>Solubilidad [g/L]</b>	<b>Densidad [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>Re [g/L]<sup>1</sup></b>	<b>Re [g/L]<sup>2</sup></b>	<b>Na [g/L]</b>
1	0%	1356,61	1,80	771,03	797,00	99
2	0%	1404,09	1,88	795,97	*	*
3	5%	1214,48	1,75	750,91	*	92
4	10%	1078,24	1,67	666,67	*	83,5
5	20%	869,13	1,52	569,92	511,30	66,43
6	20%	903,15	1,54	542,22	*	*
7	35%	622,95	1,35	410,00	375,00	49,06
8	50%	439,41	1,22	322,41	289,26	36,96
9	50%	451,60	1,22	299,44	*	*
10	65%	295,64	1,11	213,89	*	25,33
11	80%	136,64	0,97	96,90	*	11,78
12	100%	20,24	0,83	7,84	19,90	13,32

<sup>1</sup> Concentración de renio cuantificada por espectrofotometría

<sup>2</sup> Concentración de renio cuantificada por absorción atómica

### Anexo 3. Figuras.

#### 1. Gráficos y Curvas de Calibración

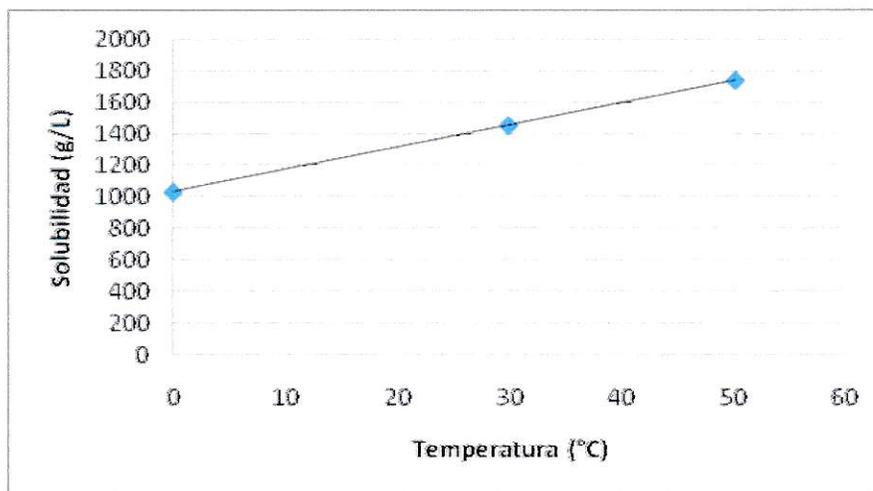


Figura 31. Gráfico de Solubilidad en función de la temperatura con datos de literatura (Smith and Harmon, 1948)

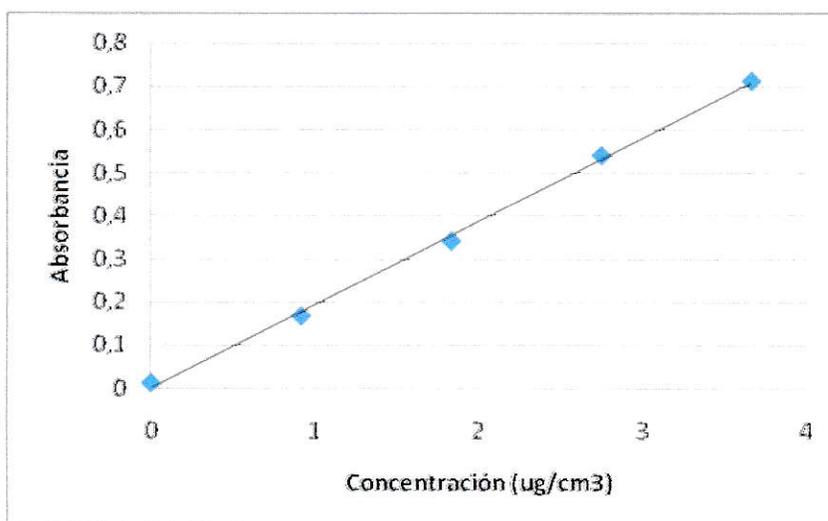


Figura 32. Curva de Calibración espectrofotométrica para la determinación de concentración de renio.

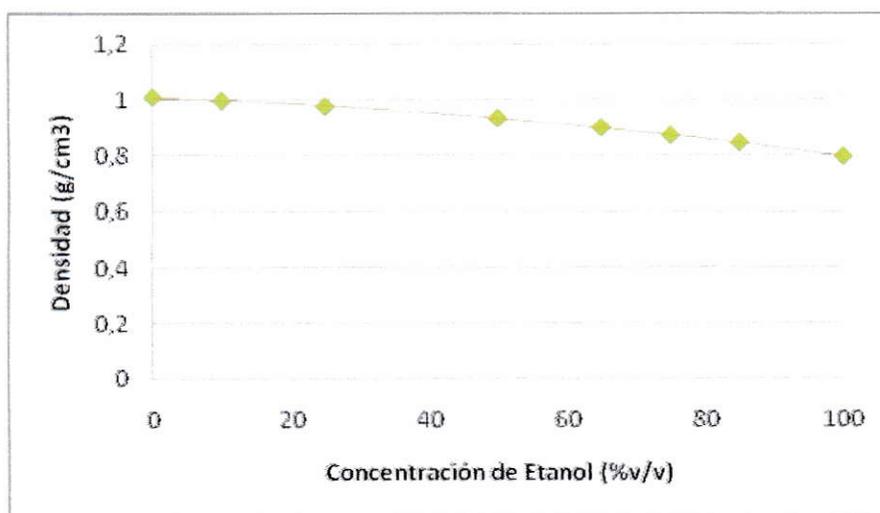


Figura 33. Curva de Calibración de densidades en mezclas etanol/agua en función de concentración de Etanol (%v/v).

## 2. Equipos utilizados.

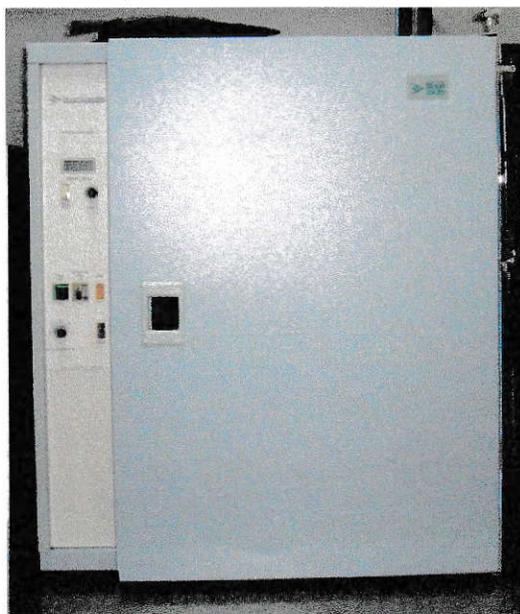


Figura 34. Horno Hibridador Stuart Scientific.



Figura 35. Baño Refrigerado de Temperatura Constante. Blue M



Figura 36. Medición de densidad de las soluciones. Pícnometro, termómetro y balanza analítica.

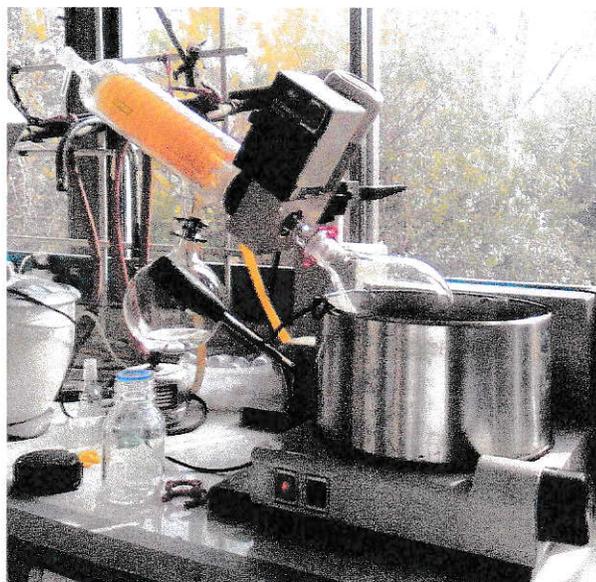


Figura 37. Destilación al vacío con Rotavapor Büchi Re120