

Introducción

1. Características del Germanio.....	6
1.1 Propiedades del Germanio.....	7
1.1.1 Propiedades Químicas.....	8
1.2 Compuestos de Germanio.....	10
1.3 Toxicología del Germanio.....	13
1.4 Almacenamiento y Transporte.....	15
1.5 Abundancia y Fuentes del Germanio.....	16
1.6 Métodos de Obtención del Metal.....	18
1.7 Usos del Germanio.....	19
1.7.1 Evolución del Patrón de Usos del Germanio.....	22
1.8 Economía del Germanio.....	28
2. Cenizas Volantes.....	31
2.1 Usos de las Cenizas Volantes.....	35
2.2 Recuperación de Metales de las Cenizas Volantes.....	37
2.3 La Tecnología de Gasificación. La Central Térmica de GICC de ELCOGAS en Puertollano.....	38
2.4 Enriquecimiento de Germanio en la Ceniza Volante de la Central de Puerto Llano.....	40
3. Hidrometalurgia del Germanio.....	41
3.1 Lixiviación de las Cenizas Volantes.....	43
3.2 Recuperación del Germanio presente en el Lixiviado. Métodos de Separación y Concentración.....	44
3.2.1 Técnicas basadas en la Flotación.....	44
3.2.4 Técnicas Basadas en el Intercambio Iónico.....	44
3.2.5 Técnicas Basadas en la Precipitación.....	45
3.3 Hidrometalurgia Específica del Proyecto.....	48
4. Determinación del Germanio.....	52
4.1 Métodos Colorimétricos de determinación del Germanio.....	53
4.2 Métodos Espectroscópicos de Determinación de Germanio.....	55
4.2.1 Espectroscopía de Absorción Atómica.....	55
4.2.2 ICP.....	55
4.2.3 Espectrometría de Emisión Atómica con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-OES).....	56
4.2.4 Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-MS).....	56
5. Diseño de Experimentos.....	57
5.1 Conceptos del diseño de experimentos.....	61
5.2 Principios básicos del Diseño de Experimentos.....	62
5.3 Modelos de Diseño de Experimentos.....	63
5.4 Utilización de Variables Codificadas.....	69
6. Intercambio iónico: extracción con resinas.....	70
6.1 Reacción general de intercambio iónico.....	73
6.2 Clasificación de los intercambiadores iónicos.....	74
6.3 Resinas orgánicas sintéticas.....	75
6.4 Clasificación de las Resinas de Intercambio Iónico.....	77
6.4.1 Tipos de resinas de intercambio iónico según su estructura de red.....	77
6.4.2 Tipos de resinas de intercambio iónico según el grupo funcional.....	77
6.5 Parámetros característicos de las resinas de intercambio iónico.....	82
6.6 Técnicas generales de trabajo con las resinas de intercambio iónico.....	87

1. Características del Germanio

El germanio fue descubierto por Dimitri Ivanovich Mendeleiev en 1871, quien predijo que el germanio debe tener unas propiedades similares al silicio, por lo que lo denominó como ekasilicio. Sin embargo, no fue hasta 1886 cuando Clemens Alexander Winkler demostró la existencia de este elemento en un mineral llamado argirodita, quien le dio el nombre actual.

1.1 Propiedades del Germanio

El germanio es un semimetal sólido, duro, cristalino, quebradizo brillante a temperaturas ordinarias. Presenta la misma estructura cristalina que el diamante y resiste a los ácidos y álcalis.

El germanio se sitúa en la tabla periódica en la diagonal de elementos que separa los metales (a la izquierda) de los no metales (derecha). Está rodeado por el silicio, arsénico, estaño y galio, elementos con propiedades muy parecidas a las del germanio. A continuación, se muestran las distintas propiedades del germanio en las siguientes tablas.

Símbolo	Ge
Número Atómico	32
Clasificación	Elemento semimetálico del grupo IV A
Periodo	4
Bloque	P
Valencia	El germanio tiene 2 valencias,+2 y +4. La valencia 4 da compuestos de germanio más estables

Tabla 1. Características generales del germanio (<http://www.webelements.com>)

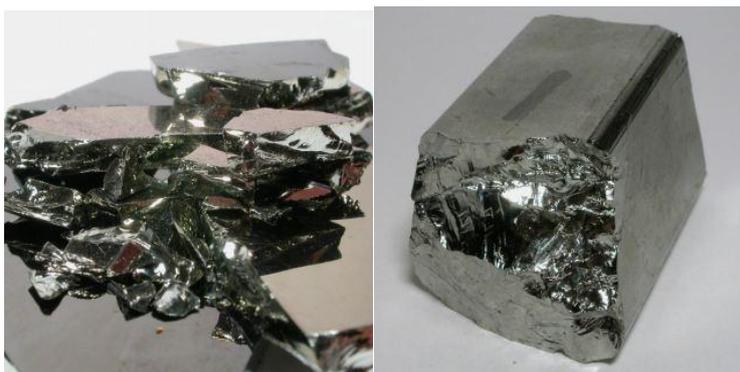


Foto 1. Imagen del Germanio (<http://www.webelements.com/germanium/pictures.html>)

Peso atómico	72,59
Estado Estándar	Sólido
Color	Gris plateado, con brillo metálico
Estructura Cristalina	Cúbica centrada en las caras
Índice de Refracción	4,068-4,143
Densidad (a 25 °C)	5.320 Kg/m ³
Volumen específico	188 cm ³ /Kg
Volumen molar	13,63 cm ³
Punto de Fusión	936 °C
Punto de Ebullición	2700 °C

Coefficiente de dilatación térmica lineal	$6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Conductividad Térmica	60 W/m·K
Dureza de Mohs	6,25
Ductilidad	Frágil
Resistividad Eléctrica	$50 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$

Tabla 2. Propiedades físicas del germanio (Cohen et al., 1965)

Estado	ΔH_f° (KJ/mol·K)	ΔG_f° (KJ/mol·K)	$^\circ S$ (J/mol·K)	C_p (J/mol·K)
Sólido	0	0	31,1±0,15	23,35
Gas	372±3	336	167,904±0,005	30,73

Tabla 3. Datos termoquímicos del germanio (<http://www.webelements.com>)

Entalpía de fusión: 31,8 KJ/mol

Entalpía de vaporización: 334 KJ/mol

Entalpía de atomización: 377 KJ/mol

Radio medio	125 μm
Radio atómico (radio de Bohr)	125 μm
Radio Covalente	122 μm
Configuración electrónica	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
Óxido	Anfótero

Tabla 4. Propiedades atómicas del germanio (<http://www.webelements.com>)

Potencial de ionización	Entalpía (KJ/mol)
Primero	762
Segundo	1537,5
Tercero	3302,1
Cuarto	4411
Quinto	9020

Tabla 5. Potenciales de ionización del germanio (<http://www.webelements.com>)

1.1.1 Propiedades Químicas

El germanio es estable en el aire hasta los 400 °C, temperatura a la cual se inicia su oxidación lenta, acelerándose notablemente a partir de los 600 °C (Thomas et al., 2001).

El germanio elemental resiste el ácido clorhídrico concentrado, el ácido fluorhídrico concentrado, y las soluciones concentradas de hidróxido de sodio, incluso cuando se encuentran a sus respectivos puntos de ebullición, a menos que esté presente un agente oxidante (Thomas et al., 2011). En soluciones alcalinas, la presencia de un agente oxidante, como por ejemplo el peróxido de hidrógeno, disuelve rápidamente al germanio, incluso a temperatura ambiente (Scoyer et al., 2000).

El ácido sulfúrico frío no ataca al germanio, pero si el ácido está caliente reacciona lentamente con el metal, el ácido nítrico y el agua regia lo atacan más rápidamente. El

ácido nítrico ataca al germanio mucho más rápido que el sulfúrico a cualquier temperatura.

El germanio reacciona rápidamente con mezclas de ácido nítrico y ácido fluorhídrico, y más lentamente con agua regia. En presencia de estos ácidos, el germanio primero se oxida, y a continuación el óxido se disuelve (Thomas et al., 2011).

El metal apenas se ve afectado por las soluciones básicas, pero sí se disuelve en una mezcla de hidróxidos sódico y potásico, en la cual forma germanatos, y en nitratos y carbonatos fundidos (Plunkert, 1985; Adams y Thomas, 1994).

El hidróxido sódico o potásico fundidos disuelven rápidamente el metal (Cohen et al., 1965). La reacción con los álcalis fundidos es una oxidación directa con la liberación de hidrógeno (Thomas et al., 2011).

El comportamiento químico del germanio en solución acuosa es bastante complejo. Aunque se acepta que en solución pueden existir el Ge (II) y el Ge (IV), la mayoría de las evidencias apuntan a la existencia únicamente de iones germanatos o compuestos coloidales de germanio (IV). El hecho de que una solución de dióxido de germanio sea ligeramente ácida tiende a confirmar la presencia de germanatos. Hay también fuertes evidencias de que los haluros y los sulfuros de germanio no existen realmente en solución, pero sí los germanatos o los complejos de germanio (Cohen et al., 1965).

Las principales reacciones del germanio se muestran en la figura 1,

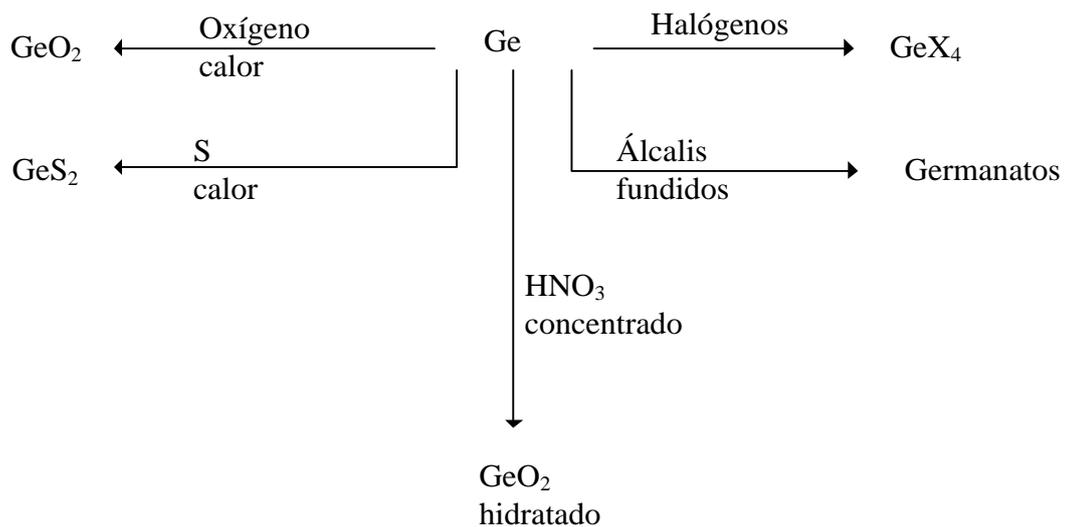


Figura 1. Principales reacciones del Germanio (The Radiochemistry of Germanium. University of Buffalo, Department of Chemistry, 1961)

1.2 Compuestos de Germanio

Como ya se ha dicho, el germanio puede tener una valencia de 2 o 4. Aunque los compuestos divalentes tienden a ser menos estables que los tetravalentes, la mayoría pueden permanecer a temperatura ambiente durante años sin ningún cambio en su composición. A temperaturas superiores a la temperatura ambiente, la mayoría de los compuestos divalentes se descomponen. Entre los compuestos más comunes, destacan:

Óxidos de germanio

Los óxidos de germanio (GeO y GeO_2) tienen mucha importancia desde un punto de vista comercial y se pueden obtener a partir del GeCl_4 mediante hidrólisis. También se puede obtener dióxido de germanio hidratado mediante precipitación del germanio a partir de una solución concentrada, mediante un ácido o una base (en ausencia de agentes reductores). Si el precipitado obtenido se tuesta a $380\text{ }^\circ\text{C}$, se obtiene una mezcla de GeO_2 soluble e insoluble, cuya proporción depende del tiempo de reacción. El calentamiento del dióxido soluble, o la conversión de otros compuestos a dióxido por tostación también pueden dar lugar a la formación de dióxido de germanio insoluble. En el caso de la tostación de compuestos de germanio para producir dióxido, deben mantenerse condiciones oxidantes para evitar la formación del monóxido, que puede provocar pérdidas al ser volátil. Del dióxido de germanio se conocen dos formas cristalinas, denominadas aquí “soluble” e “insoluble”. Las propiedades de ambas formas se presentan en la Tabla 6 (Cohen et al., 1965).

	Soluble	Insoluble
Estructura Cristalina	Hexagonal	Tetragonal
Densidad	4,7	6,2
Solubilidad en agua (25°C)	0,45%	0,00045%
Reacción con HCl	Reacciona para formar GeCl_4 soluble o H_2GeCl_6	-
Reacción con NaOH	Reacciona para formar Na_2GeO_3 soluble	-
Reacción con ácido oxálico	Reacciona para formar $\text{H}_2\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	-

Tabla 6. Datos de los óxidos de germanio

Halogenuros de germanio

El germanio reacciona con los halógenos para producir di y tetrahaluros. Entre ellos se encuentran el tetracloruro de germanio, el tetrabromuro de germanio, el tetrayoduro de germanio y el tetrafluoruro de germanio.

Un compuesto muy importante, de los anteriormente citados, es el tetracloruro de germanio (GeCl_4). Este compuesto puede obtenerse mediante reacción de la forma soluble del dióxido de germanio con ácido clorhídrico, que al ser volátil, sirve para separarlo de los demás elementos presentes en los minerales (arsénico fundamentalmente). Dicha reacción es reversible, por lo que la solución debe ser suficientemente ácida para permitir la reacción completa (la concentración óptima es 6N). Este compuesto sirve de materia prima en muchos procesos de obtención de germanio metal. En soluciones de ácido clorhídrico de concentración $> 8\text{ N}$ (suele

preferirse 9N), el tetracloruro de carbono forma un complejo clorado con el ácido, de fórmula H_2GeCl_6 , lo que permite la extracción con solventes orgánicos como el tetracloruro de carbono, el benceno, el éter y algunas cetonas. De todos ellos, el que presenta un mayor coeficiente de reparto es el tetracloruro de carbono, con un valor que puede llegar a 100 (Cohen et al., 1965).

El tetrafluoruro de germanio, GeF_4 , es gaseoso a temperatura ambiente. Cuando se disuelve en agua forma el complejo ácido fluogermánico H_2GeF_6 .

Se resumen algunas de las propiedades de los haluros de germanio en la siguiente tabla (Cohen et al., 1965; Scoyer et al., 2000),

	GeCl_4	GeF_4	GeBr_4	GeI_4
Peso Molecular	214,43	148,6	392,26	580,28
Forma a 25°C	Líquido	Gas	Cristales	Cristales
Color	Sin color	Sin color	Blanco grisáceo	Rojo
Densidad a 25°C	1,8755	-	-	-
Punto de Fusión (°C)	-49,5	Sublima a -36,6°C	26,1	144
Punto de Ebullición (°C)	83,1	-	186,5	348

Tabla 7. Propiedades de los haluros de germanio

Germanatos

Los germanatos se obtienen mediante fusión de GeO_2 con óxidos alcalinos o carbonatos en crisoles de platino. Entre éstos se encuentra el heptagermanato sódico ($\text{Na}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16}$), que precipita por la neutralización de una solución de hidróxido de sodio de GeO_2 con ácido clorhídrico a un pH superior a 7 (Thomas et al., 2001).

Hidruros de germanio

Como por ejemplo GeH_4 , Ge_2H_6 y Ge_3H_8 . Los hidruros de germanio pueden obtenerse a partir de la reacción de un germanuro, tales como Mg_2Ge , con ácido clorhídrico. El GeH_4 también puede ser producido por la reducción de la GeCl_4 con hidruro de litio y aluminio o por la reducción de GeO_2 con borohidruro de sodio en solución acuosa (Thomas et al., 2011).

Otros Compuestos inorgánicos de germanio

El nitruro de germanio (Ge_3N_4) es tan inerte como el dióxido de germanio tetragonal. Se prepara con facilidad a partir de polvo de germanio y el amoníaco a 700-850°C. El nitruro de germanio no reacciona con la mayoría de ácidos minerales, ni con agua regia, ni con soluciones cáusticas, incluso cuando está caliente. El disulfuro de germanio (GeS_2) es un compuesto inusual pero muy útil, ya que es insoluble en ácidos fuertes como el HCl 6 N y H_2SO_4 12 N. Esta insolubilidad permite la recuperación de germanio de las soluciones de ácido por gasificación con H_2S . El disulfuro también se puede obtener mediante reacción de GeO_2 con azufre (Thomas et al., 2011).

Los germanuros pueden formarse mediante la fusión de otros metales con germanio, en concentraciones estequiométricas, congelándose a continuación la masa fundida. Estos compuestos también se pueden preparar mediante síntesis al vacío de los dos metales. Uno de los germanuros que se prepara con más frecuencia es el germanuro de magnesio (Mg_2Ge) (Thomas et al., 2001). Otros germanuros son KGe , KGe_4 , $BaGe_2$, Mn_5Ge_3 . La composición de la mayoría de germanuros no siguen las reglas formales de valencia.

Compuestos Orgánicos de germanio

El campo de la química de los compuestos orgánicos de germanio ha tenido un gran interés generalizado durante muchos años. Los compuestos orgánicos de germanio se caracterizan por tener una baja reactividad química y una estabilidad térmica relativamente alta. Muchas síntesis de este tipo de compuestos comienzan con una reacción de Grignard. La literatura de los compuestos organogermánicos tiene publicaciones con excelentes críticas.

Hoy en día, se comercializan una gran cantidad de compuestos orgánicos de germanio. Entre ellos se encuentran el espirogermanio (2-aza-8-germaspiro-[4,5]-decano-2-propanoamina-8,8-dietil-N, N-dimetil dihidrocloruro), $C_{17}H_{36}GeN_2 \cdot 2HCl$ y el sesquióxido carboxietilo de germanio (3,30-ácido anhídrido germánico dipropánico), $C_6H_{10}Ge_2O_7$. Se han estudiado extensamente estos compuestos debido a sus posibles efectos contra el cáncer y la presión sanguínea.

Aleaciones

Se han preparado y estudiado muchas aleaciones de Ge. La mayoría se han realizado por la fusión de Ge con otro metal. Se ha patentado una nueva e importante aleación que contiene un 1,2 % de Ge empleada en libras esterlinas (Thomas et al., 2011). En joyería se usa una aleación de oro (88%) y germanio (12%) para realizar soldaduras de joyas de oro (Brady y Clauser, 1997).

Complejos

El germanio en solución acuosa, bajo las condiciones adecuadas, forma numerosos complejos. Los ácidos oxálico y tartárico reaccionan con el germanio en solución para formar complejos. La fórmula del oxalato complejo viene dada por $H_2Ge(C_2O_4)_3$. La precipitación de este complejo con oxalato de 5,6 benzoquinolina y la tostación del precipitado hasta GeO_2 se ha utilizado como método analítico para la determinación de germanio.

Las reacciones en solución acuosa entre el germanio y ciertos compuestos orgánicos, como fenilfluorona y hematoxilina oxidada, proporcionan complejos coloreados que pueden utilizarse efectivamente para la determinación colorimétrica del germanio.

La mayor parte del comportamiento del germanio en solución se puede entender teniendo en cuenta que el germanio probablemente esté presente en una de las siguientes formas: en ión germanato, como óxido de germanio soluble, o como un complejo de germanio (Cohen et al., 1965).

1.3 Toxicología del Germanio y Factores de Seguridad

El germanio y la mayoría de los compuestos de germanio tienen un bajo orden de toxicidad debido a su capacidad de difusión y la rápida excreción. Sin embargo, existen algunas excepciones, la más importante el hidruro de germanio. Sorprendentemente, los compuestos solubles de germanio son más tóxicos por vía oral que por absorción vía parenteral. La exposición industrial se debe principalmente a los humos y polvos de germanio generados durante su producción (Scoyer et al., 2000).

Si el germanio se calienta con clorato o nitrato potásico pueden producirse reacciones explosivas. Cuando se mezcla con ácido nítrico se produce una reacción violenta. El germanio se inflama al ponerlo en contacto con cloro y bromo más calor.

La toxicidad de un compuesto de germanio se debe más a la acción de la otra parte del compuesto que del contenido de germanio, por lo que se han de tener en cuenta las propiedades tóxicas de los radicales de éstos.

Los haluros de germanio son extremadamente irritantes cuando se inhalan debido probablemente a la hidrólisis de los haluros en dióxido de germanio y el ácido del haluro correspondiente. El ácido liberado es probablemente la causa de la irritación, de modo que cualquier efecto tóxico de la inhalación de grandes cantidades tendrá su origen en la toxicología del ácido (Cohen et al., 1965).



X= F, Cl, Br, I.

El tetracloruro de germanio está clasificado como líquido corrosivo y peligroso por lo que está sujeto a las normas internacionales (ADR / RID-IMDG IATA) en virtud de la ONU 1760 Clase II Grupo 8. El tetrafluoruro de germanio produce fluoruro de hidrógeno en solución ácida. Los vapores del tetrafluoruro y el tetracloruro de germanio irritan los ojos y las membranas mucosas de las vías respiratorias (Thomas et al., 2011).

El hidruro de germanio (GeH_4) es un gas incoloro, altamente inflamable (e incluso explosivo cuando se mezcla con aire), tóxico de baja estabilidad con un olor desagradable característico. Se ha demostrado que es el compuesto más tóxico por inhalación de los compuestos de germanio. La inhalación de GeH_4 (70 mg / m³, la concentración mínima efectiva) de 2 a 15 días, causa alteraciones en el sistema nervioso, los riñones, y la composición de la sangre. Al igual que otros hidruros metálicos tales como el hidruro de arsénico (III), que muestra la acción hemolítica en animales. La concentración letal en el aire es de 150 ppm.

El valor límite umbral de exposición de exposición del hidruro de germanio es de 0,2 ppm, lo que equivale a 0,64 mg/m³. Este límite fue fijado por el Comité TLV de la Conferencia Americana de Higienistas Industriales del Gobierno en 1973 como un límite promedio de exposición permisible durante una jornada de 8 horas de trabajo. No se han creado otros límites de exposición de germanio o de sus compuestos en países industrializados (Scoyer et al., 2000).

Los síntomas de toxicidad aguda de germanio son la apatía, la hipotermia marcada, diarrea, cianosis, edema, hemorragia de los pulmones, hemorragia petequeial en la pared

del intestino delgado, efusión peritoneal y cambios en el músculo cardíaco y en parénquima las células del hígado y los riñones. Los síntomas de intoxicación crónica son principalmente la degeneración grasa del hígado y la inhibición del crecimiento.

1.4 Almacenamiento y Transporte

Como ya se mencionó en el apartado anterior, el tetracloruro de germanio está sujeto a las normas internacionales (ADR / RID-IMDG IATA. La combinación de estas normas con los exigentes requisitos de pureza de los fabricantes de fibra óptica requiere la utilización de envases muy caros (por ejemplo, de vidrio / teflón; de tántalo con cubierta de acero) (Scoyer et al., 2000).

El embalaje debe preservar la pureza de la GeO_2 durante el transporte y almacenamiento. Para el almacenamiento relativamente corto, un recipiente hermético de poliestireno de alta densidad es adecuado. La degradación de la calidad durante tiempos de almacenamiento prolongados está vinculada a la difusión de las impurezas a través del poliestireno o al deterioro de éste. En este caso, se aconseja emplear hojas de plástico fluorado o el revestimiento del recipiente.

El embalaje del germanio metálico se realiza en recipientes que impiden el contacto de éste con aire, ya que se oxida lentamente en aire.

1.5 Abundancia y Fuentes del Germanio

Se estima que el germanio está presente en la litosfera en una cantidad que oscila entre 4 y 7 g por tonelada. En realidad, es aproximadamente tan abundante como el zinc y el plomo en la corteza terrestre. Sin embargo, a diferencia de estos dos elementos, el germanio raramente se encuentra concentrado, estando además presente en sólo unos pocos minerales. Sólo en aisladas ocasiones se ha encontrado cantidad suficiente como para recuperarlo directamente de forma comercial (Cohen et al., 1965).

En la siguiente tabla se presentan los principales minerales que contienen germanio (ninguno de estos minerales se ha encontrado aislado, normalmente se encuentran en menas).

Mineral	Fórmula	Metales	% Ge
Argirodita	$4Ag_2S \cdot GeS_2$	Ag, Ge, sulfuros	5 – 7
Briarita	$Cu_2(Fe, Zn)GeS_4$	Cu, Fe, Zn, Ge, sulfuros	13 - 17
Canfieldita	$4Ag_2S \cdot (Sn, Ge)S_2$	As, Sn, Ge, sulfuros	1,8
Enargita		Cu, As, sulfuros	1,03
Germanita	$Cu_3(Ge, Fe)S_4$	Cu, Fe, Zn, As, Ge, sulfuros	5 – 10
Renierita	$(Cu, Fe, Ge, Zn, As)_8S_8$	Cu, Fe, As, Ge, sulfuros	5 – 7,7
Schaurteita	$Ca_3Ge(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 3H_2O$	Ca, Ge, sulfuros, hidróxidos	14
Stottita	$FeGe(OH)_6$	Fe, Ge, hidróxidos	29

Tabla 8. Minerales que contienen germanio (Arroyo, 2007).

El germanio también se encuentra en pequeñas cantidades en menas de otros metales, como en menas de zinc (principalmente), de plata, de titanio, de cobre y de hierro. Además, como cabe esperar por la posición del germanio dentro de la tabla periódica, se pueden encontrar trazas del mismo en muchos silicatos minerales. En algunos casos, se haya íntimamente ligado con la propia mena. En otros casos, parece ser una impureza del mineral. En la tabla se muestran las principales menas de metales de transición que contienen germanio.

Tipo	% Ge	Notas
Esferalita	0,005 – 0,0015	Impureza en los cristales de esfarelita
Sulfuro de cinc	0,001 – 0,01	
Menas de cinc, cobre y plomo	0,015	Como germanita y renierita mezcladas con otras menas de sulfuros
Sulfuros de cobre y cinc	0,01	Renierita mezclada con otras menas de sulfuros

Tabla 9. Menas de metales que contienen germanio (Arroyo, 2007)

Debido al carácter calcófilico del germanio, es común encontrarlo en yacimientos de especies de sulfuros, principalmente sustituyendo al cinc en la esferralita, y en menor medida, en menas de sulfuros de cobre, plata, hierro, germanio. El germanio también se

encuentra en distintas concentraciones en el carbón, concentrándose y enriqueciéndose en las cenizas volantes durante la combustión y gasificación.

La mayor parte del germanio se obtiene en forma de óxido (GeO_2) como subproducto de los procesos de obtención de zinc o de la combustión del carbón. El concentrado de zinc obtenido a partir del mineral tiene un contenido en germanio en torno a 200 – 400 ppm. Aunque la industria de obtención de zinc supone actualmente la mayor fuente de germanio, también se extrae de operaciones de refinado electrolítico de cobre y plomo. Otra fuente a través de la cual se recupera germanio es extrayéndolo de las cenizas volantes. El germanio se considera un elemento estratégico, por lo que las reservas de germanio no son de dominio público y normalmente se basan en los yacimientos de zinc (de los que se tiene la certeza que contienen germanio), excluyéndose el germanio procedente de otros yacimientos, del carbón y de otras fuentes. Los principales países proveedores de germanio son Bélgica, Canadá, China, Francia, Alemania, Rusia, España, Ucrania, Reino Unido y Estados Unidos. El germanio metálico y el dióxido de germanio se obtienen como productos finales con distinto grado de pureza dependiendo del productor (Font, 2007).

En el carbón, el germanio se asocia principalmente a los componentes orgánicos, aunque también puede encontrarse en la materia mineral. Si el carbón se quema en las condiciones adecuadas, el germanio se concentra en los subproductos de la combustión llegando a valores del 0,03%. Por esta razón, se han desarrollado numerosas investigaciones para recuperar el germanio de estos subproductos (Arroyo, 2007).

También es posible obtener este metal a través de la recuperación de materiales reciclados. Actualmente entre el 25 – 35% del germanio total utilizado a nivel mundial proviene de materiales reciclados, sobre todo de material electrónico (Butterman y Jogerson, 2005). Durante la fabricación de la mayoría de los dispositivos ópticos, más del 60% del germanio metal usado es normalmente reciclado.

En España se recupera desde 1987 en forma de óxido con el 66% de ley y desde 1995 también como germanato sódico con el 40%, siendo la única empresa productora Asturiana de Zinc, SA (AZSA), en su planta metalúrgica de San Juan de Nieva (Asturias).

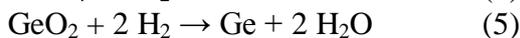
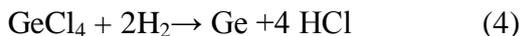
1.6 Métodos de Obtención del Metal

El proceso de producción de germanio consta de dos etapas principales, la producción de un concentrado de germanio seguida de la generación de productos finales de germanio. Este último se emplea en la producción de germanio con un alto grado de pureza (al menos del 99,999999%) para uso industrial.

La recuperación del germanio de los concentrados se basa en procesos hidrometalúrgicos, principalmente en la precipitación del germanio como hidróxido o sulfuro o con ácido tánico, y a continuación mezclándolo con HCl o con Cl₂ para obtener tetracloruro de germanio. Este compuesto, al ser volátil (punto de ebullición 84 °C) permite la separación del germanio de otros metales (arsénico principalmente) mediante destilación fraccionada, por lo que la cloración es un paso habitual del refinado (Font, 2007). Las reacciones involucradas en este paso son las siguientes,



El GeCl₄ se hidroliza con agua desionizada para producir dióxido de germanio (GeO₂) que se separa por filtración, se seca y se reduce al metal puro empleando carbono o hidrógeno. El hidrógeno se emplea principalmente para que reaccione con el GeCl₄ para producir germanio muy puro y ácido clorhídrico (Oriol Font 2007). El GeO₂ seco se reduce con hidrógeno a aproximadamente 650°C a germanio metálico en polvo, el cual se funde a continuación y se vacía en las barras llamadas de primera reducción. Dichas barras se someten a refinado por zonas para producir germanio metálico de grado electrónico o intrínseco (99,9999%). Las reacciones involucradas en este paso son las siguientes,



1.7 Usos del Germanio

El germanio debe su utilidad a cinco propiedades:

- Es un semiconductor intrínseco (conduce la electricidad aunque mal).
- Es transparente a parte del espectro infrarrojo.
- Como el silicio, permite fabricar redes tridimensionales con cierta ordenación estructural.
- Tiene un índice de refracción extremadamente alto.
- Muestra una baja dispersión cromática.

Estas cinco propiedades, por sí solas o combinadas entre sí, determinan la utilidad del germanio en la fabricación de componentes electrónicos, equipos de visión nocturna, lentes y fibras ópticas. Una sexta propiedad interesante es la capacidad de este metal para catalizar la polimerización del polietilén tereftalato (PET), sin colorear el producto. Esta propiedad, aunque específica, también supone una importante vía de comercialización del germanio (Butterman y Jogerson, 2005). A continuación se recoge un resumen sobre las principales aplicaciones del germanio:

Electrónica

La utilización del germanio en dispositivos electrónicos se basa en sus propiedades como semiconductor.

Dopados con elementos como P, As, Sb, B, Al y Ga, los cristales de germanio se comportan como rectificadores y por ello se han usado desde la segunda guerra mundial como detectores para ultra alta frecuencia (UHF) en señales de radar y radio. Los cristales de germanio también tienen otros usos electrónicos especializados como transistores y diodos (<http://herramientas.educa.madrid.org/tabla/6usos/ge6.html>).

El germanio es el semiconductor más importante en términos comerciales. Esta ha sido la principal aplicación del germanio durante el periodo de 1950 a 1970. Con posterioridad a esta fecha, los diodos y transistores de germanio se han sustituido por los de silicio, debido a que estos últimos son más estables frente a la temperatura, más fáciles de fabricar y además permiten trabajar a mayor temperatura (150 °C frente a 100 °C). A pesar de que son menos eficientes que los diodos de silicio, en algunos circuitos se prefieren los diodos de germanio, ya que empiezan a conducir a una tensión más baja [0,2 a 0,3 V frente a 0,6 V] (Butterman y Jogerson, 2005).

El germanio puede mejorar la estabilidad y la velocidad de los dispositivos microelectrónicos, en estos casos se añade el germanio junto al carburo de silicio y así se forma la base para un tipo de material especial con propiedades semiconductoras a alta temperatura. El germanio se encuentra en aleaciones de Si-Ge en circuitos integrados de alta velocidad para aumentar la movilidad de los electrones en el silicio.

El interés del germanio como componente electrónico ha resurgido en los últimos años debido a la posibilidad de fabricar capas extremadamente delgadas de germanio con silicio, lo que es especialmente útil en la fabricación de transistores para ordenadores o teléfonos móviles (Butterman y Jogerson, 2005). Estos transistores son cinco veces más rápidos que los transistores de silicio y el doble de rápido que los transistores de alta

velocidad de fosfato de indio. Además, utilizan mucha menos energía que los transistores estándar. Los cristales de germanio también se utilizan como base sobre la que se depositan arseniuro de galio o fosfuro de galio y arsénico, que se usan para fabricar láseres y celdas solares fotovoltaicas (Environmental News Network, 1999). El germanio actúa como un componente de las células solares que mejora la eficacia de conversión fotovoltaica.

A pesar de germanio ha dejado de emplearse en gran medida en aplicaciones electrónicas, todavía se utiliza en cantidades importantes en los rectificadores de potencia que se emplean en los controladores de motores eléctricos, en suministros de energía para sistemas de iluminación de emergencias, y en la alimentación de baja tensión para varios dispositivos eléctricos (Butterman y Jogerson, 2005).

Óptica de infrarrojos

El alto índice de refracción del óxido de germanio y la baja dispersión cromática lo hacen útil para la fabricación de lentes de ángulo ancho de cámaras fotográficas y objetivos de microscopio (Butterman y Jogerson, 2005).

Los germanatos (Na_2GeO_3 , Mg_2GeO_4 , etc.) obtenidos al fundir conjuntamente GeO_2 y óxidos metálicos se parecen a los silicatos. Se usan para fabricar vidrios de alto índice de refracción con los mismos usos que el GeO_2 . El dióxido de germanio (GeO_2) se utiliza para la fabricación de cristales ópticos y cátodos.

Por ser transparente a la radiación infrarroja se emplea en forma de monocristales en espectroscopios infrarrojos (lentes, prismas y ventanas) y otros aparatos ópticos entre los que se encuentran detectores infrarrojos extremadamente sensibles como sistemas de visión nocturna y en satélites.

El germanio es fácilmente mecanizable, fuerte, duro, resistente a la oxidación atmosférica, capaz de soportar la exposición a productos químicos y a la humedad, y tiene una buena conductividad térmica, valiosas propiedades de los dispositivos de imágenes, la mayoría de los cuales se emplean para fines militares o de vigilancia y seguridad. Estos dispositivos pueden trabajar en completa oscuridad y no se ven afectados por el humo o la niebla (Butterman y Jogerson, 2005).

Se utilizan en gafas de visión nocturna, cámaras de vigilancia, y en sistemas de detección de misiles. Algunos de los usos civiles son idénticos a los militares, otros son la detección de cojinetes por sobrecalentamiento, sistemas de detección de incendios, la localización de los excursionistas perdidos en áreas silvestres, la vigilancia de las temperaturas de superficie de roca en las minas, mapas, satélites, el diagnóstico médico, y la detección de fallas estructurales en materiales (Roskill Information Services Ltd., 1990).

El germanio también se usa para las lentes de rayos láser infrarrojo, utilizado en la industria utiliza para cortar, taladrar y soldar metales.

Fibra óptica

En el sector de la fibra óptica, el germanio se utiliza como aditivo (sustancia que se añade en pequeñas cantidades al núcleo del cristal de sílice puro para aumentar su índice de refracción y prevenir la pérdida de señal), que permite la transmisión de información a través de las fibras. La fibra óptica más importante desde el punto de vista comercial está fabricada con un cristal de silicio que contiene un 4% de GeO₂. Esta fibra es muy útil porque es transparente a la radiación infrarroja (Butterman y Jogerson, 2005).

Medicina

En 1967 el Dr. Asai logró sintetizar un compuesto de germanio y descubrió que la sustancia manufacturada también tenía capacidades curativas. A este producto ahora lo conocemos como germanio orgánico.

El germanio orgánico ha sido ampliamente investigado por la comunidad científica, encontrando efectos terapéuticos notables. La versatilidad de los efectos terapéuticos del germanio orgánico y su virtual no toxicidad lo hacen una sustancia altamente atractiva. Muchas de las propiedades terapéuticas del germanio orgánico pueden deberse a sus cualidades electrónicas intrínsecas.

El germanio orgánico se ha usado en muchas maneras como parte de un programa contra el estrés y hasta como un nutriente coadyuvante contra el cáncer. La seguridad del germanio orgánico ha sido bien documentada. Algunos ejemplos de enfermedades donde se ha utilizado son: en la artritis reumatoide, la epilepsia, el cáncer, la enfermedad de párkinson, la osteoporosis, la diabetes, el asma, la malaria, el dolor, la gastritis, las úlceras duodenales, las enfermedades mentales, la leucemia, la enfermedad de raynaud, algunos problemas de la piel, el glaucoma, la amiloidosis y muchas otras. Otro efecto muy importante con el que cuenta el germanio orgánico es que protege contra el daño producido por la radiación en seres humanos, incluyendo aquellos pacientes que están recibiendo radioterapia contra el cáncer. Existen varias publicaciones que hablan sobre los resultados del uso del germanio orgánico como un tratamiento alternativo contra el SIDA.

Por otro lado, podemos decir que el germanio es un desintoxicante debido a que por su estructura química tiende a unirse, quelar y luego eliminar a ciertos compuestos tóxicos y sustancias dañinas como los metales pesados.

Algunos años más tarde, el Dr. Asai descubrió que muchas plantas medicinales, tales como el ajo, la cebada, el shiitake, el aloe vera y la clorera tienen concentraciones elevadas de Germanio (Asai, 1980). El agua santa de Lourdes, conocida por su valor terapéutico también contiene mucho germanio (<http://hector.solorzano.com.mx/articulos/germanio.html>).

Catalizador

El GeO₂ se utiliza como catalizador en la polimerización del PET, que se usa para fabricar envases de bebida y alimentos. La adición del óxido de germanio aumenta la transparencia de este material (Butterman y Jogerson, 2005). Esta aplicación es especialmente importante en Japón.

Actualmente están siendo investigados una serie de compuestos de germanio como catalizadores para la fluoración de una variedad de hidrocarburos. De particular interés es la fabricación de los hidrofluorocarbonos (HFC), los refrigerantes ecológicos que son los sucesores de los refrigerante clorofluorocarbonos (CFC). La síntesis catalizada por el germanio se lleva a cabo a una temperatura y presión más bajas que las de los procesos actuales, por lo que esta síntesis promete energéticamente eficiente y altamente selectiva, lo que minimiza la formación de subproductos no deseados (EE.UU. Departamento de Energía, 2001).

Aleaciones

El germanio se utiliza también en el galvanizado y la producción de aleaciones, entre las que destaca el bronce al germanio, que se caracteriza por su gran resistencia a la corrosión.

El germanio se añade en aleaciones en las que se necesita dilatación en las bajadas de temperatura. Existen nuevas aplicaciones en aleaciones, una con un 26% de germanio y un 76% de As funde a 351°C; otra de Ge, Nb y Al es superconductor a 20,7 K y sirve para fabricar imanes de gran potencia. El germanio también se alea en varias combinaciones con oro, plata, cobre, paladio, en las aleaciones dentales y con el silicio en los dispositivos termoeléctricos (Butterman y Jogerson, 2005).

En joyería se usa una aleación de oro (88%) y germanio (12%) para realizar soldaduras de joyas de oro (Brady y Clauser, 1997).

Otros Usos

El germanio se utiliza como detector de las radiaciones gamma, en la producción de lámparas fluorescentes. En pequeñas cantidades como elemento endurecedor del aluminio, magnesio y estaño.

El germanio también se alea en varias combinaciones con oro, plata, cobre, paladio, en las aleaciones dentales y con el silicio en los dispositivos termoeléctricos.

Los termómetros de resistencia de germanio se utilizan para la medición de temperatura de precisión para el rango de 0,5 a 100 K (Scientific Instruments, Inc., sin fecha). En medicina, los cristales de centelleo de bismuto óxido de germanio se utilizan en los escáneres de tomografía por emisión de positrones (Adams y Thomas, 1994).

1.7.1 Evolución del Patrón de Usos del Germanio

El desarrollo de los transistores de germanio abrió la puerta a numerosas aplicaciones electrónicas que hoy son cotidianas. Entre 1950 y a principios de los 70, la electrónica constituyó el grueso de la creciente demanda de germanio hasta que empezó a sustituirse por el silicio por sus superiores propiedades eléctricas.

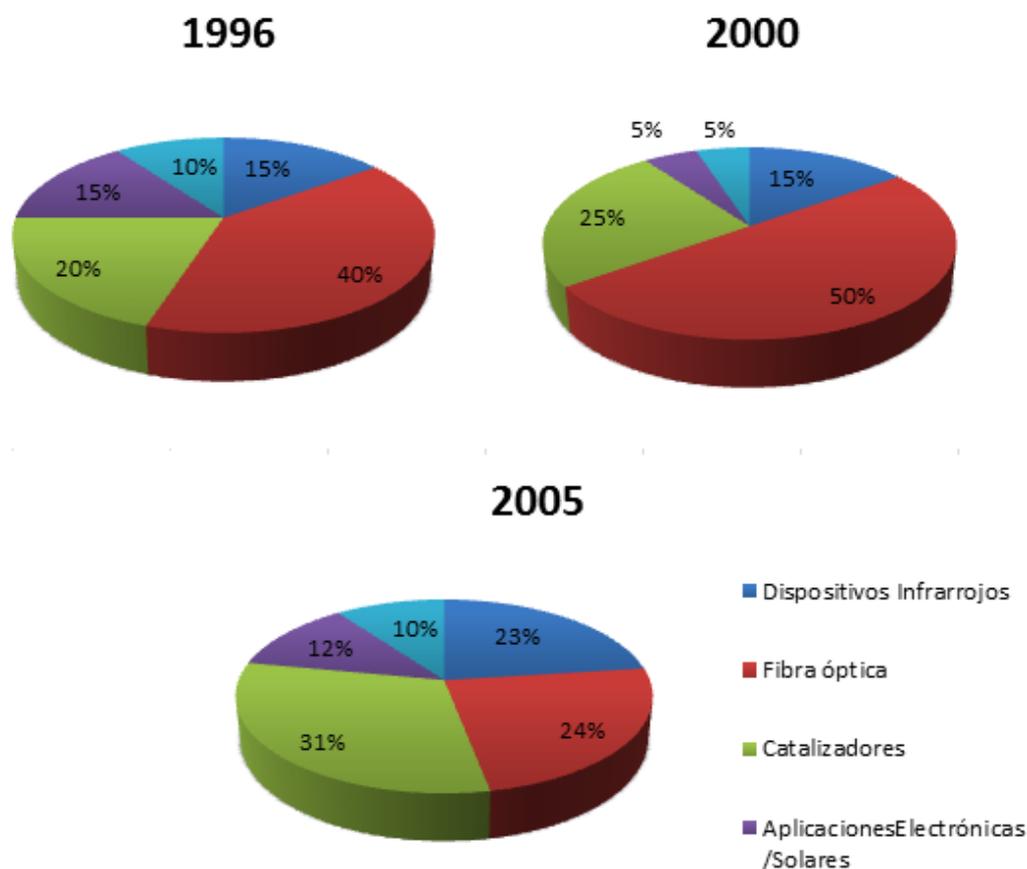


Figura 2. Evolución del patrón de consumo de germanio a lo largo de los años.

En 1997 disminuyó la cantidad de germanio empleado en dispositivos infrarrojos como consecuencia del descenso del consumo militar de estos equipos. Por otro lado, el consumo doméstico de esta clase de equipos aumentó, sin embargo no contrarrestó el descenso militar, disminuyendo así el % global (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/germanium/>).

El patrón de usos de germanio se mantuvo prácticamente constante durante los años 1999, 2000 y 2001. El consumo de germanio estuvo determinado por los sistemas de comunicación vía satélite. Los problemas de financiación del proyecto de telecomunicaciones Iridium y el retraso en el lanzamiento del satélite del proyecto Teledesic provocaron que se dedicara menor cantidad de germanio para la fabricación de celdas solares, aplicaciones electrónicas y otros usos del germanio en pro de los dispositivos infrarrojos. El proyecto de Teledesic, cuando se reinició, necesitaba alrededor de unas 12 toneladas de germanio.

La fabricación de fibra óptica ha sido uno de los capítulos de mayor peso en la comercialización del germanio en los últimos 20 años. Las líneas troncales de los sistemas de teléfono (de larga distancia por tierra y líneas submarinas) eran, hasta la década de 1980, líneas de cobre. A finales de siglo, estas líneas fueron sustituidas por líneas de fibra óptica ya que tienen mucha mayor capacidad de transportar información. Lo que provocó que el consumo de germanio en este sector llegase a ser del 40-50% a finales del siglo pasado. Periodo tras el cual, se redujo bruscamente el consumo de germanio en este sector.

En 2002 aumentaron el uso de dispositivos infrarrojos con fines militares y de seguridad ciudadana como consecuencia de los atentados del 11 de septiembre, de las operaciones de Estados Unidos en Afganistán y en previsión de un conflicto en Iraq. Por otro lado, General Motors empezó a incorporar sistemas de visión nocturna, basados en el germanio, en los coches de alta gama. Estos sistemas de visión nocturna también están siendo utilizados por los departamentos de bomberos para mejorar los sistemas de imagen térmica para detectar personas en peligro, puntos calientes y miembros del equipo en entornos con humo. En este año, se recuperaron también los sectores electrónicos y los de otros usos del germanio. Ya que aparecieron nuevos tipos de aleaciones de germanio y se empezaron a producir chips de SiGe. Éstos son más pequeños, tienen menos interferencias por ruido, requieren menos energía que los tradicionales de Si de modo que son más eficientes energéticamente, por tanto prolongan la vida útil de la batería. Otros beneficios incluyen, una mayor estabilidad en un amplio rango de temperaturas y capacidad de operar a ultra frecuencias (Semiconductores compuestos, 2004). De acuerdo con la Semiconductor Industry Association (SIA), la producción mundial aumentó en un 10% en 2003 comparado con el de 2002 (Metal-Pages, 2003).

El patrón de consumo de germanio se mantuvo prácticamente constante, sin grandes cambios desde el 2002 hasta el 2005. Las ventas de germanio para las células solares espaciales se redujeron en 2003 un 30% en comparación con las de 2002, a consecuencia de una menor actividad en los programas de satélites del mundo (Metal-Pages, 2004).

En 2006 tanto el mercado de la fibra óptica y como el sector de SiGe mostraron un aumento de la actividad debido principalmente a la demanda de banda ancha y servicios de alta velocidad, conexiones caseras. El número de hogares con de recepción de Internet, video, y servicios de voz a través de conexiones directas de fibra óptica ha aumentado dramáticamente durante los últimos años. Según los datos facilitados por la Telecommunications Industry Association, en 2006 hubo un aumento del 107% de hogares con fibra óptica de desde octubre de 2005 (Telecommunications Industry Association, 2006). El descenso de la cantidad de germanio dedicado a otras aplicaciones fue consecuencia del aumento de este tipo de mercados.

La demanda de dispositivos infrarrojos aumento en 2008. Se incorporaron sistemas de visión (fundamentados en las propiedades ópticas del germanio) en armamento militar, helicópteros, aviones, buques, vehículos terrestres y torres de observación así como en las armas empleadas por los soldados. Esto supuso un impacto significativo en el consumo global del germanio. Los avances en tecnología de visión nocturna han llevado al ejército a incorporar el uso continuo de estos dispositivos de infrarrojos. Además de los fines militares, los sistemas de visión nocturna también se utilizaron como equipamiento opcional en algunos vehículos de lujo para la detección de personas y animales en la carretera por la noche.

La utilización de germanio en la producción de células solares se divide en dos mercados, las aplicaciones espaciales y las instalaciones terrestres. La demanda de germanio para satélites ha aumentado constantemente desde el 2007 hasta el 2009 debido a la demanda de comercial, militar, y científica. Las capas de germanio empleadas son de menor tamaño, más eficientes energéticamente a la hora de convertir la luz en energía y de mayor potencia que las empleadas de silicio. Las aplicaciones

solares terrestres se emplearon conjuntamente con tecnología de concentración (lentes y espejos que concentran los rayos solares). La utilización de este tipo de tecnología ha aumentado gradualmente durante los últimos años y se espera que siga creciendo hasta el 2020. Estados Unidos fue el tercer país líder en la instalación de las nuevas tecnologías solares en 2008, por detrás de España y Alemania (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/germanium/>).

En 2009 el consumo de germanio para la producción de LEDs (que se emplean en dispositivos como las luces traseras de automóviles, flash de las cámaras, pantallas del teléfono móvil, pantallas de televisores y señales de tráfico) aumentó en 2009 en comparación con el año anterior. El SiGe ha reemplazado a los componentes de arseniuro de galio en algunos productos de alta tecnología, tales como los componentes para teléfonos móviles. Los chips de SiGe también se emplearon en los sistemas de radar para automóviles para aumentar la seguridad en la conducción. En los dispositivos de alta velocidad de las telecomunicaciones inalámbricas, los transistores SiGe pueden alcanzar una mayor velocidad de conmutación lo que aumenta el rendimiento general.

La demanda de cables de fibra óptica en América del Norte descendió ligeramente en 2009 en comparación con la de 2008, reflejo de una reducción general de la actividad empresarial debido a la crisis económica global. Este no fue el caso en China y otras economías emergentes de Asia, que siguió creciendo sus infraestructuras de telecomunicaciones en 2009. La recuperación y reinversión americana de 2009 incluía como iniciativa un plan nacional de banda ancha que provocó la demanda de cables de fibra óptica en el 2010.

En 2009 el consumo de dispositivos infrarrojos permanece constante, mientras que el mercado de las fibras ópticas desciende y el de los catalizadores PET aumenta ligeramente. El ejército ha seguido invirtiendo en armas dotadas de visores térmicos de imagen durante el 2009. El volumen de ventas de capas de germanio, destinado a aplicaciones solares, en 2009 fueron ligeramente inferiores a los de 2008 debido a la desaceleración económica mundial.

En el año 2010, el Departamento de Defensa de EE.UU. invirtió menor capital en nuevas adquisiciones. Se dedicó a realizar investigaciones en las comunicaciones militares. Lo que contribuyó a un ligero descenso del porcentaje de germanio destinado al sector de los infrarrojos este año.

El precio de la tecnología de imágenes por infrarrojos se ha reducido, por lo que la demanda de ésta ha aumentado. Hoy en día hay gran cantidad de fabricantes que están realizando grandes esfuerzos por entrar en este mercado debido a las oportunidades de crecimiento que se esperan en el futuro.

Actualmente la gran parte del consumo se destina a fibra óptica, equipos de visión nocturna y catálisis en la polimerización de plásticos, aunque se investiga su sustitución por catalizadores más económicos. El patrón de uso del germanio es aproximadamente el mismo en todo el mundo, repartiéndose principalmente tal como se muestra en la siguiente figura.

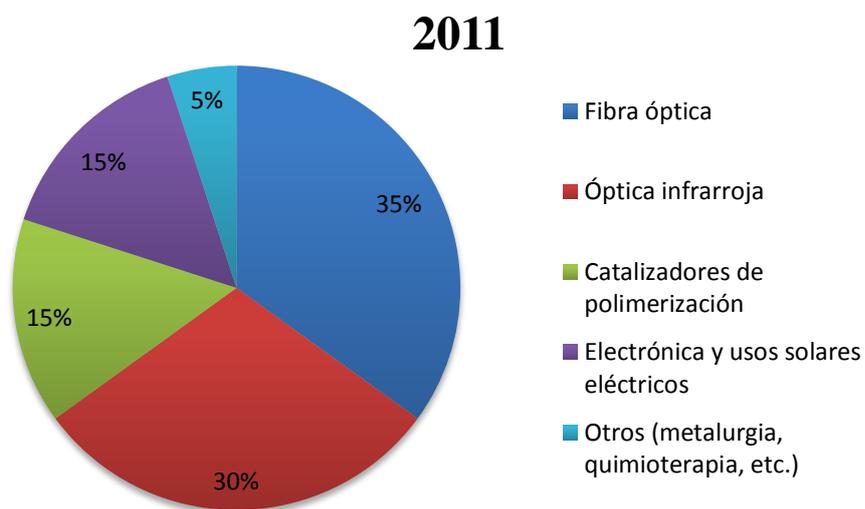


Figura 3. Patrón de Usos del Germanio 2011

	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Dispositivos Infrarrojos (%)	20 *1	15	15	10	11	15	15	15	25	25	23	23	30	23	30	30	25
Fibra Óptica (%)	35	40	40	40	44	50	50	50	20	20	24	24	20	24	20	20	30
Catalizadores PET (%)	-	-	20	20	22	20	25	25	35	35	31	31	30	31	35	20	25
Aplicaciones Electrónicas / solares (%)	10	10	15	15-20	17	10	5	5	12	12	12	12	15	12	15	15	15
Otros (%)	25*2	30*2	10	10-15	6	5	5	5	8	8	10	10	5	10		15	5

*1: (incluyendo rayos gamma)

*2: Catalizadores

Tabla 10. Evolución del patrón de usos del Germanio desde 1994 hasta 2010 (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/germanium/>)

1.8 Economía del Germanio

El precio de venta que alcance el germanio dependerá de su pureza, y por extensión, del uso al que esté destinado. Aquel que procede del refinado mineral tendrá un precio superior, ya que contiene menor número de impurezas. Por el contrario, el germanio en forma de dióxido es más barato.

En 1984, el germanio fue incluido en la reserva estratégica de Estados Unidos (National Defense Stockpile) y a partir de entonces, el precio del metal está muy influido por la cantidad de germanio que la DLA (USA Defense Logistics Agency) decide vender anualmente. Los precios del germanio metal y del óxido de germanio en 2001 alcanzaron 965 \$ y 575 \$ por kg respectivamente. Estos precios bajaron debido a la gran disponibilidad de óxido de germanio proveniente de China. De esta forma, en agosto de 2003, los precios del germanio metal y del óxido publicados por la DLA alcanzaron 500 \$ y 450 \$ por kg respectivamente. Los precios del germanio metal se refieren a una pureza del 99,9999%. En el año 2006 los precios publicados fueron 880 \$ y 760 \$ por kg respectivamente (Arroyo, 2007).

La desaceleración de la economía mundial que se inició durante el segundo semestre de 2008 continuó en 2009, y el precio de mercado de germanio disminuyó a lo largo del año debido a la debilidad de la demanda global. Los precios del mercado libre del dióxido de germanio en 2009 tuvieron un valor al principio del año de alrededor de 920 \$ por kilogramo y se redujo en un 37%, a 580 dólares por kilogramo a finales de año. Los precios del mercado libre para el germanio metal tuvieron un valor de 1.425 \$ por kilogramo a principios de año y se redujeron en un 34%, a 940 \$ por kilogramo para fin de año 2009. Basándose en los informes DNSC, el precio unitario de la zona de refinado de metales de germanio en el inventario que fue autorizado para su eliminación en diciembre de 2009 fue de 998 dólares por kilogramo. (U.S. Geological Survey Minerals yearbook, 2009)

La recuperación económica mundial, se centró en la segunda mitad del año 2009 como resultado de los precios de las materias primas. Esto ayudó a fortalecer la demanda de germanio y las ventas a finales del 2010. A lo largo del 2009 y el primer trimestre de 2010, los precios de germanio mostraron pocas posibilidades de aumentar, la continua incertidumbre sobre la marcha de la recuperación global hizo que los compradores no tuvieran incentivos para invertir capital en contratos de compra de gran tamaño. Sin embargo, el fortalecimiento de la demanda mundial, en combinación con la disminución de los inventarios, proporcionaron grandes órdenes de compra en la segunda mitad del 2010 (<http://strategic-metal.typepad.com>).

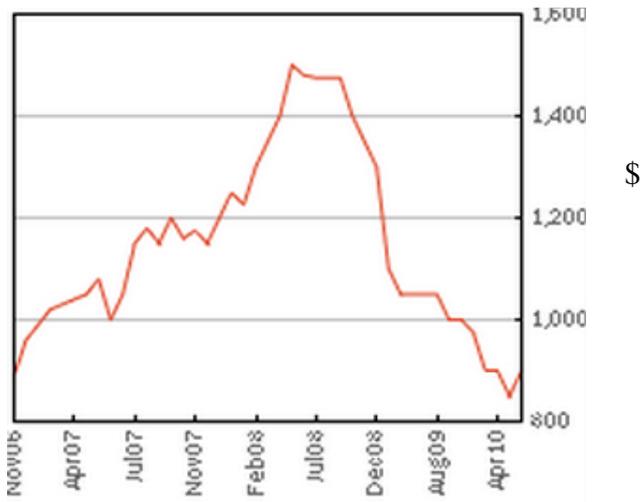


Figura 4. Evolución del precio del germanio metálico 2006-2010 (<http://minormetals.com/?tab=2&site=4&lang=EN>)

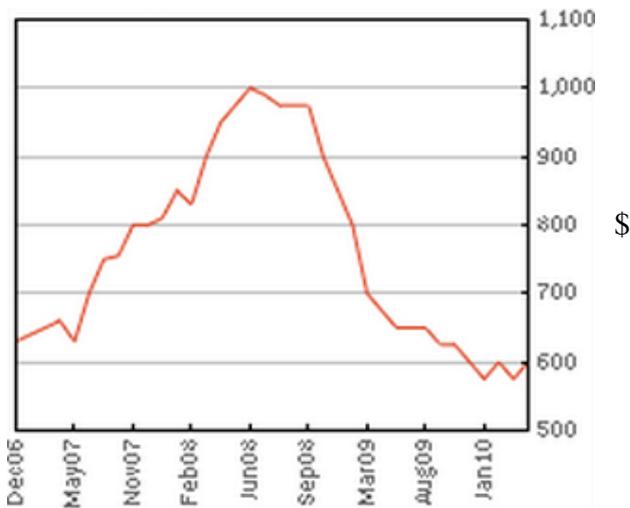


Figura 5. Evolución del precio del dióxido de germanio 2006-2010 (<http://minormetals.com/?tab=2&site=4&lang=EN>)

El comienzo del 2011 trajo consigo aumento de los precios de los metales la tecnología de galio , germanio, indio y telurio . La tendencia comenzó en noviembre del 2010 debido al cierre de la fábrica de fundición Shaoguan, lo que dio lugar a que los precios de germanio metálico y dióxido de germanio se elevaran al alza, después de que los precios se habían mantenido durante casi dos años (<http://strategic-metal.typepad.com>).

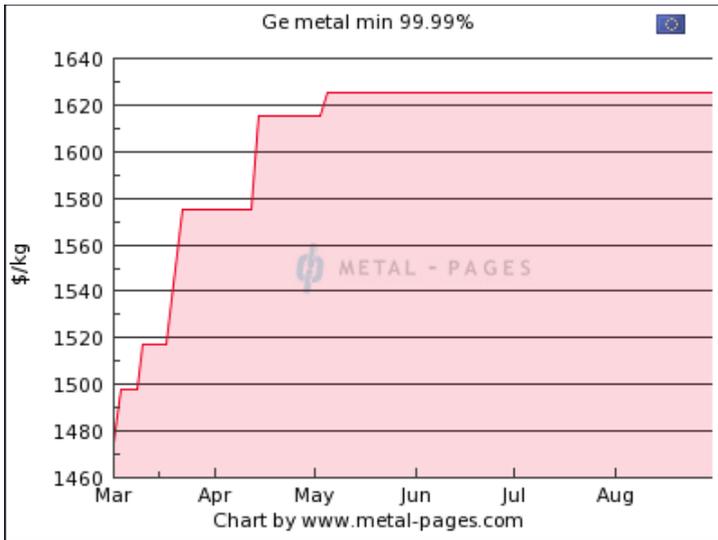


Figura 6. Evolución del precio del Germanio en 2011(<https://www.metal-pages.com/metalprices/free-charts/>)

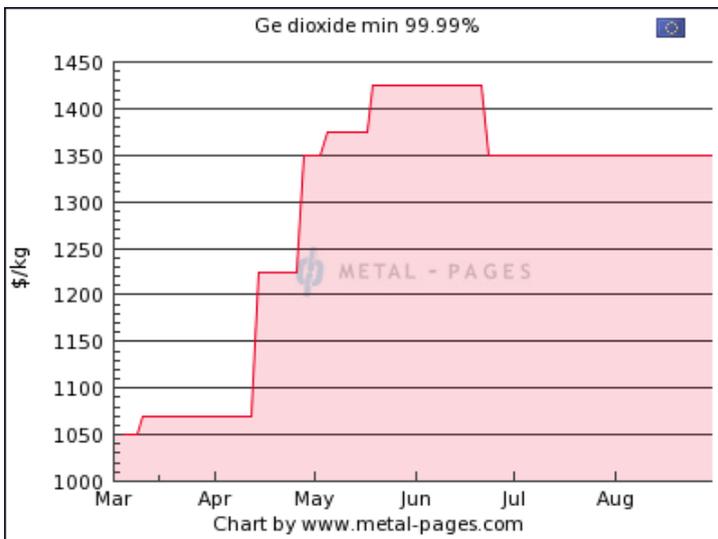


Figura 7. Evolución del precio del dióxido de germanio en 2011 (<https://www.metal-pages.com/metalprices/free-charts/>)

2. Cenizas Volantes

La norma EN-450 define a la ceniza volante de la combustión del carbón como un polvo fino compuesto principalmente de partículas vítreas esféricas, producidas durante la combustión de carbón pulverizado.

La composición y las características físicas de las cenizas volantes varían dependiendo de la naturaleza del carbón utilizado, del tratamiento recibido, del diseño del sistema de combustión y del método de control de partículas utilizado (por ejemplo precipitadores electrostáticos, filtros de mangas, ciclones o depuradores húmedos).

Las cenizas volantes miden normalmente entre 1 y 100 micras de diámetro (Clarke, 1991) y su color varía del gris pálido al gris oscuro, dependiendo de su contenido en carbono.

Los componentes mayoritarios de las cenizas son sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), óxidos de hierro (Fe_2O_3) y calcio (CaO), y en menor medida, óxidos de magnesio (MgO), sulfatos (SO_4^{2-}), carbono (C) y álcalis (Na_2O y K_2O). Además, presentan contenidos de elementos traza que dependen sobre todo de la composición del carbón utilizado (Thompson y Argent, 1999; Teixeira et al., 1999).

Las cenizas volantes se clasifican según la asociación ASTM (ASTM C618) en dos amplias categorías relacionadas en gran medida con el tipo de carbón quemado:

- Ceniza tipo F, se produce cuando se queman antracitas y carbones bituminosos. Está compuesta básicamente por sílice, alúmina y hierro ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$) y presenta un bajo contenido de CaO , menor del 10%. Este tipo de cenizas tienen propiedades puzolánicas.

- Ceniza tipo C, se produce cuando se queman lignitos o carbones sub-bituminosos, por lo que contiene más cal que la ceniza tipo F (normalmente entre 15 - 30%). Las cenizas volantes que se consideran en este grupo presentan propiedades cementíticas y puzolánicas, y en caso de utilizarse como cemento, el contenido en cal no puede sobrepasar el 20%.

Las especificaciones para las cenizas según la norma ASTM C618 se recogen en la siguiente tabla,

	Clase C	Clase F
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	> 50%	> 70%
CaO	> 10%	< 10%
SO_3	< 5,0%	< 5,0%
Álcalis disponibles como Na_2O	< 1,5%	< 1,5%
Pérdida a la incineración (LOI)	< 6,0%	< 6,0% generalmente es > 3%
Humedad	< 3,0%	< 3,0%

Tabla 11. Especificaciones para las cenizas según la norma ASTM C618.

Gran parte de estos óxidos componen fases cristalinas tales como, mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) que se encuentra principalmente incorporada en las esferas de vidrio, cuarzo (SiO_2) que presenta una forma irregular, magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3).

Las cenizas volantes también pueden presentar contenidos elevados en un gran número de elementos trazas en función de la composición del carbón y de la tecnología de combustión. Entre estos elementos figuran arsénico, bario, cadmio, cromo, mercurio, plomo y selenio.

Elemento	mg/Kg
Ba, Mn, Sr	1000 – 2500
B, Zn, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Li	50 – 500
Co, Rb, As	20 – 200
Cd, U, Th, Be, Ge, Sn, Se	1 – 50
Hg	< 1

Tabla 12. Rango de concentraciones medias de elementos traza en las cenizas volantes (http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/20028/fichero/4_INTRODUCCION%252F4_INTRODUCCION.pdf).

Las cenizas volantes de la central de ELCOGAS en Puertollano son residuos que se generan a partir de la materia orgánica presente en el carbón y el coque durante la combustión de los mismos. Son obtenidas mediante la filtración del gas crudo procedente de la caldera por medio de filtros cerámicos. En la tabla 13 se presenta la composición de las cenizas utilizadas en los ensayos.

	% peso
Al ₂ O ₃	19
CaO	3,3
Fe ₂ O ₃	4,8
K ₂ O	7
MgO	0,7
Na ₂ O	0,6
P ₂ O ₅	0,5
SiO ₂	57
S	1,1
TiO ₂	0,6

Tabla 13. Composición de la ceniza volante utilizada en los ensayos proporcionada por IJA-CSIC

Si realizamos un cálculo de los parámetros que se definen en la tabla 13, se obtienen los valores de la tabla 14.

	% peso
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	80,8
SO ₃	3
Álcalis (como Na ₂ O)	3
Pérdida a la incineración (LOI)	4,1
Humedad	0,2
Densidad (t/m ³)	1,1

Tabla 14. Características de las cenizas utilizadas según la norma ASTM C618 (Font, 2007)

El contenido en germanio de la ceniza volante empleada es de 280 mg/Kg de ceniza volante. Este es un valor muy superior al indicado en la tabla 12, por lo que es interesante la recuperación del germanio a partir de estas cenizas.

El germanio presente en las cenizas volantes producidas por la central térmica de ELCOGAS en Puertollano aparece en un 70% como óxido de germanio hexagonal y sulfuros solubles (GeS_2 y GeS).

El resto del germanio presente en la ceniza volante de referencia se encuentra como óxido insoluble (tetragonal) y sulfuros insolubles (asociados con Sn como GeSnS_3 o con Zn como esfarelita).

2.1 Usos de las Cenizas Volantes

Las cenizas volantes pueden utilizarse en la fabricación de cemento como aditivo, o como materia prima (Kokubu, 1969; Kalwa y Ropska 1979) para elaborar el clínker constituido de caliza, sílice y alúmina (Idorn, 1982 y Anderson y Jackson, 1983). Una de las propiedades más importantes de las cenizas volantes es su carácter puzolánico, es decir, su capacidad para combinarse con la cal para formar un aglomerante hidráulico. Además, este modo de reutilización de las cenizas volantes agrega una etiqueta verde a la construcción, porque esta técnica permite reducir la emisión de CO₂ que se generaría al producir la fracción de cemento sustituido por las cenizas volantes, al mismo tiempo que se reduce el consumo de materias primas naturales.

La utilización de cenizas volantes en la fabricación de hormigón tiene como finalidad la reducción de la cantidad de cemento. La sustitución de una fracción del cemento del hormigón por cenizas volantes resuelve satisfactoriamente este problema (Gebler y Klieger, 1986; Goñi et al., 1997; Manz, 1997). Así pues, las cenizas volantes pueden utilizarse en el hormigón de dos maneras: como elementos activos, aprovechando su puzolanidad, o como elemento inerte es decir, como árido. Las cenizas se incorporan al hormigón para mejorar la granulometría de la arena, para formar parte del conglomerante como producto cementicio o para ambas finalidades.

Leiva et al (2003, 2004, 2007, 2009 y 2010) han desarrollado materiales con alta capacidad de aislamiento térmico y resistencia al fuego a partir de residuos procedentes de la combustión del carbón tales como la combustión, la pirólisis, la gasificación u otros procesos de tratamiento térmico que utilizan biomasa, o mezclas de combustibles fósiles y biomasa.

También pueden utilizarse cenizas volantes como materiales de relleno y firmes de carreteras solas, o bien mezcladas con cal (Mateos, 1965 y 1994) y cemento, que estabilizan el subsuelo en obras de ingeniería civil. Para este uso se necesitan pequeñas cantidades de cenizas. Leiva (2007), ha desarrollado una serie de dispositivos reductores de ruido de tráfico en carreteras a partir de residuos industriales procedentes de la combustión del carbón /cenizas y escorias.

Anderson y Jackson (1983), Stoch et al. (1986), Queralt et al. (1997) y Anderson et al. (2001) entre otros, demostraron la capacidad de las cenizas volantes para mezclarse con productos plásticos, como la arcilla, para que tras su extensión y secado se obtuviesen piezas cerámicas que pudieran competir en el mercado en calidad y precio. La adición de cenizas volantes a la arcilla no altera de forma especial su composición química, pero sí su composición mineral y granulometría.

Así mismo, se ha estudiado la utilización de las cenizas volantes como fuente de metales. Se ha estudiado la recuperación de aluminio (Bolt, 1985), de hierro y de silicio (Pickles et al., 1990). La recuperación de germanio y galio con métodos de ataque con ácido clorhídrico a 700°C, que encarecen mucho el proceso, sin embargo existen actualmente estudios dirigidos a la extracción de estos metales utilizando otros métodos más competitivos (Font, 2001).

Los primeros estudios realizados en el campo de la agricultura ponían de manifiesto que las cenizas volantes difícilmente podrían ser utilizadas como sustrato de cultivo debido

a que las características físico-químicas no eran las apropiadas (pH, salinidad principalmente). Además el poder fertilizante de las cenizas es bajo, debido a la ausencia de nitrógeno y a la falta de materia orgánica. Consecuentemente, no podrían garantizar un desarrollo vegetal adecuado, a pesar de poseer los micronutrientes necesarios tales como, Ca, Mg, K y P. Sin embargo, algunos estudios demuestran (Vadillo et al., 1995) que antiguos vertederos de cenizas volantes pueden repoblarse, en un plazo de 15-20 años, con diferentes especies arbóreas. Recientemente, Reynolds et al. (1999) han producido un nuevo substrato para suelos, llamado “Slash”, constituido por una mezcla de cenizas volantes y lodos residuales de depuradora y especialmente diseñado para uso agrícola.

Finalmente, como otro uso prometedor cabe citar a Höller y Wrishing (1985), que fueron los primeros en experimentar la síntesis de zeolitas a partir de las cenizas volantes, y a partir de aquí, se han publicado numerosos artículos y patentes proponiendo diferentes métodos, así como la aplicación de dichos productos. Leiva et al. (2011) está estudiando el desarrollo de nuevas aplicaciones de geopolímeros basadas en cenizas volantes y escorias.

2.2 Recuperación de Metales de las Cenizas Volantes

Actualmente la principal vía de valorización de las cenizas volantes es su utilización en la fabricación de cemento y hormigones, pero legislaciones más restrictivas relativas a lixiviados y a operaciones de vertido, pueden suponer en el futuro un aumento en los costes de gestión de la ceniza volante. Por ello existe actualmente un gran interés en el desarrollo de nuevas aplicaciones con un mayor beneficio económico, una de las cuales es la recuperación de metales.

Debido a la composición típica de las cenizas volantes de combustión de carbón (Al_2O_3 , Fe_2O_3 y SiO_2 , mayoritariamente), el Al, Fe y Si son los metales con mayor posibilidad de recuperación. Pero estos no son los únicos metales que se pueden recuperar de las cenizas. El elevado precio de algunos metales que se concentran en las cenizas volantes, junto con la dificultad en algunos casos para extraerlos de los minerales que los contienen, pueden hacer interesante su recuperación. Algunos de estos metales son el germanio, el galio, el níquel, el vanadio o el zinc. Existen muchos estudios relativos a la recuperación de dichos metales a partir de cenizas volantes; la mayoría de los métodos desarrollados en ellos se basan en una lixiviación ácida de las cenizas, seguida de una extracción con resinas de intercambio iónico y/o con solventes selectivos (Arroyo, 2007).

La recuperación de germanio a partir de la ceniza volante ha sido ampliamente estudiada. El germanio se recupera tras una primera etapa de lixiviación de la ceniza. Aleksandrova ha descrito diferentes procedimientos para la lixiviación del germanio presente en cenizas de carbón con H_2SO_4 (Aleksandrova et al., 1968) y con NaOH (Aleksandrova et al., 1970). En un trabajo de Zagorodnyuk (Zagorodnyuk et al., 1973) se describen las principales fases sólidas con germanio normalmente presentes en las cenizas de carbón (en forma de GeO_2 y germanatos), y se estudia la solubilidad de los compuestos de germanio en diferentes disolventes (agua, amoníaco, NaOH, ácidos orgánicos y otros complejantes orgánicos). Un trabajo interesante en este sentido es el de Jandová, en el que se describen varios procedimientos utilizados para la recuperación del germanio presente en distintos carbones checos (Jandová et al., 2002). En la patente ZA 9800583 (Katabua et al., 1998), se describe un procedimiento para recuperar distintas especies, entre ellas germanio, a partir de una ceniza obtenida tras la combustión de carbón, tratándola con ácido nítrico caliente. En la patente EP 1408127 (Querol et al., 2002) se describe la extracción de germanio y otros metales de la ceniza volante procedente de una central GICC. Esta patente presenta una gran novedad, ya que la recuperación del germanio se consigue exclusivamente con agua.

Tras la lixiviación de las cenizas, la separación del germanio de los elementos interferentes en solución se puede realizar mediante precipitación (Jandová et al., 2001; Font, 2007), destilación del GeCl_4 (Jandová et al., 2002), extracción con solventes (Katabua et al., 1998), intercambio iónico (Sahoo, 1991); o incluso mediante flotación (Hernández et al., 2006).

2.3 La Tecnología de Gasificación. La Central Térmica de GICC de ELCOGAS en Puertollano

La gasificación es un proceso termoquímico por el que se transforma un combustible que contiene carbono en un gas de síntesis mediante oxidación parcial con aire, oxígeno o vapor de agua.

Las tecnologías de gasificación difieren entre sí en varios aspectos, pero comparten ciertas características: el combustible se prepara para gasificarse, y puede molerse y secarse, o ser mezclado con agua. A continuación, se adiciona a un gasificador y reacciona con un agente gasificante, aire, vapor u oxígeno, a alta temperatura y presión en una atmósfera reductora, produciendo un gas de síntesis, compuesto principalmente por monóxido de carbono e hidrógeno. Seguidamente, el gas se purifica en diferentes sistemas de tratamiento del gas, que son parte integrada de la planta de gasificación. La materia mineral del combustible abandona el gasificador en forma de ceniza volante y de escoria fundida, por lo que el gas de síntesis tiene unos niveles muy bajos de contaminantes (Arroyo, 2007).

Los sólidos producidos están constituidos, sobre todo, por la escoria vitrificada insoluble en agua y, en menor proporción, por la ceniza volante. La ceniza volante está compuesta por partículas sólidas, partículas líquidas muy viscosas, o por gotas líquidas.

La proporción escoria/ceniza volante depende de varios factores como la relación O_2 /combustible o el contenido de cenizas de la alimentación. Debido a las altas temperaturas alcanzadas en el gasificador, los sólidos se obtienen fundamentalmente en forma de una escoria vitrificada, produciéndose una menor cantidad de cenizas volantes, que son arrastradas por la corriente de gases. Se puede considerar que del total de sólidos producidos, un 90% son escorias y un 10% cenizas volantes.

Los residuos de la gasificación del carbón proporcionan una fuente potencial para la recuperación de algunos elementos, normalmente metales, pero dichos metales se suelen encontrar tanto en las escorias como en las cenizas en unos niveles de concentración tan bajos que, en la mayoría de los casos, hacen que no resulte económica su recuperación, salvo que se puedan concentrar o que se trate de metales de alto valor.

La composición de los residuos sólidos de las plantas de gasificación depende fundamentalmente de la composición mineral de los combustibles gasificados, y también, aunque en menor medida, influyen el sistema y las condiciones de gasificación empleadas.

En concreto, las cenizas volantes de la planta de gasificación de ELCOGAS en Puertollano presentan concentraciones elevadas de algunos metales de interés económico, como Ga, Ge, Ni y V, entre otros. Ésto se debe en parte al combustible empleado, una mezcla 50/50 de carbón y coque de petróleo (Arroyo, 2007):

- El carbón (procedente de las minas de ENCASUR en Puertollano) tiene un alto contenido de algunos elementos traza, especialmente metales pesados (Alastuey et al., 2000).

- y el coque de petróleo (de la refinería REPSOL), contiene cantidades significativas de metales como vanadio y níquel.

2.4 Enriquecimiento de Germanio en la Ceniza Volante de la Central de Puerto Llano

El germanio es un elemento que se enriquece en la ceniza volante y prácticamente no aparece en la escoria debido a varios factores:

- El carbón empleado en la central, procedente de las minas de ENCASUR en Puertollano, tiene una elevada concentración de germanio en comparación con los carbones de otras cuencas, debido probablemente a la importante presencia de menas sulfuradas en Puertollano (Alastuey et al., 2001).

- Existe una relación directa entre la concentración de elementos traza en la ceniza volante y el tamaño de partícula de la ceniza. Los elementos, como el germanio, que se concentran en la ceniza, están más concentrados en la fracción más fina de esta, es decir, se encuentran en el rango de tamaños 0,3-10 micras.

Las altas temperaturas alcanzadas en el gasificador, la escorificación del gasificador y el enfriamiento brusco del gas a la salida del gasificador hacen que las partículas de ceniza volante producidas en la instalación de GICC de referencia sean muy pequeñas (el 80% es menor de 5 micras) (Arroyo, 2007).

- Casi todo el germanio que se introduce con el combustible sale de la instalación con la ceniza volante, ya que la escoria casi no contiene germanio.

Debido a la propia naturaleza del gasificador con escorificación, se genera poca cantidad de cenizas, la relación ceniza volante/escoria es muy pequeña (10/90), frente a valores típicos del orden de 80/20 en instalaciones de combustión. Existen estudios que ponen de manifiesto que un mayor contenido de ceniza del combustible alimentado favorece la formación de escoria frente a la ceniza volante (Burgos, 2003), y en el caso del carbón de la cuenca de Puertollano, el contenido de ceniza (40%) es mayor que el encontrado en otros carbones españoles (Arroyo, 2007).

El efecto conjunto de estos tres factores: utilización de un carbón con un alto contenido de Ge, formación de partículas de ceniza volante de muy pequeño diámetro (junto con el enriquecimiento del Ge en las partículas de menor tamaño) y la poca cantidad de ceniza volante generada en la central, hacen que la ceniza volante de esta instalación tenga un contenido de Ge excepcionalmente alto (200 - 400 ppm), en comparación con las cenizas procedentes de otras centrales (Arroyo, 2007).

Para recuperar los metales, es importante que, además de estar presentes en una alta concentración, sean fáciles de extraer. En este punto, las cenizas volantes de la planta de referencia se diferencian de la mayoría de las generadas en otras plantas de conversión de carbón vía combustión, en que debido a las condiciones reductoras de la gasificación, algunos metales como el germanio, se encuentran en formas fácilmente extraíbles de las mismas (Arroyo, 2007).

3. Hidrometalurgia del Germanio

La lixiviación se caracteriza porque un componente (soluto) de una sustancia sólida es transferido a un líquido (solvente) Los objetivos de la extracción sólido líquido pueden ser recuperar un soluto o purificar una sustancia sólida.

La extracción sólido líquido recibe el nombre de lixiviación cuando el componente extraído es valioso, percolación cuando el disolvente se vierte sobre el sólido, lavado si se pretende eliminar un compuesto no deseado de un sólido o decocción si el disolvente está en su punto de ebullición (http://www.fisicanet.com.ar/quimica/industrial/ap07_operaciones_unitarias.php).

La lixiviación ha sido utilizada con mayor frecuencia en hidrometalurgia para la extracción de metales valiosos, a partir de la menas de mineral, en lugar de a partir de cenizas volantes procedentes de central térmica.

Por hidrometalurgia se entiende los procesos de lixiviación selectiva de los componentes valiosos de las menas y su posterior recuperación de la solución por diferentes métodos. El nombre de hidrometalurgia se refiere al empleo generalizado de soluciones acuosas como agente de disolución. Las principales etapas de los procesos hidrometalúrgicos son (<http://www.metalurgia.uda.cl>):

- Lixiviación del metal deseado desde la fase sólida (mineral o concentrado). Existen muchos tipos de lixiviación, puede ser oxidante o reductora, ácida o básica, química o bacteriana. Para la elección del reactivo lixivante a utilizar hay que tener en cuenta que sea económico, fácilmente recuperable y selectivo.
- Separación del sólido y el líquido. Puede realizarse mediante filtración, centrifugación o decantación.
- Concentración y/o purificación de la solución obtenida. Mediante flotación, extracción líquido-líquido, precipitación, intercambio iónico, adsorción con carbón activo.
- Extracción del componente deseado.

Debido a que el germanio (junto con otros elementos como el galio, indio, níquel, selenio o telurio) está clasificado como sustancia estratégica, existe poca información disponible relativa a su obtención (Roskill's Letter from Japan, 1997) y la mayoría de la que hay está protegida por patentes en las que no se ofrecen muchos detalles.

3.1 Lixiviación de las Cenizas Volantes

En el caso de las cenizas volantes de la central térmica de GICC de ELCOGAS en Puertollano es interesante pensar en la recuperación de metales valiosos mediante lixiviación.

Como ya se ha dicho, algunos metales valiosos entre ellos el germanio y el galio se enriquecen en la ceniza volante de la central GICC de ELCOGAS en Puertollano.

La lixiviación es una buena alternativa como método de recuperación de germanio, ya que la mayor parte del germanio contenido en la ceniza se encuentra formando compuestos solubles en agua.

La forma de llevar a cabo la extracción sólido-líquido dependerá de la proporción del componente extraíble, de la distribución de éste en el sólido, de la naturaleza del sólido y del tamaño de las partículas (<http://www.metalurgia.uda.cl>).

Cuando el compuesto extraíble está distribuido uniformemente en el sólido, se disolverá, en primer lugar el soluto que está en la superficie y el sólido adquirirá una estructura porosa. A continuación el disolvente tendrá que penetrar, a través de estos poros, a la estructura interna del sólido para volver a disolver nuevo soluto, por lo que el proceso se verá ralentizado.

Factores que afectan a la velocidad de extracción:

- Temperatura. La solubilidad es mayor al aumentar la temperatura. Esta temperatura estará limitada por el punto de ebullición del solvente, el punto de degradación del producto o del solvente, la solubilidad de las impurezas, la economía o el uso posterior para el que estén destinados estos productos.
- El líquido disolvente debe ser extractivo y de baja viscosidad para facilitar su flujo a través del sólido. También debe de ser poco volátil para evitar pérdidas.
- Tamaño de las partículas. Al disminuir el tamaño de las partículas aumenta el área de contacto y disminuye el tiempo necesario para la extracción, sobre todo para sólidos de baja porosidad. Para aumentar la velocidad de extracción, se tiene que ofrecer al disolvente superficies de intercambio grandes y recorridos de difusión cortos. Se puede lograr triturando la sustancia sólida a extraer. Un tamaño demasiado pequeño puede causar, por el contrario, apelmazamiento que dificulta el paso del disolvente, aumentando la resistencia de paso al fluido.
- Porosidad. Al aumentar la porosidad aumenta el área activa para la extracción, el solvente penetra a través de los canales formados por los poros del sólido.
- Agitación. Si la extracción ocurre con agitación disminuye la película de fluido que cubre la superficie del sólido en reposo, aumentándola difusión y, por lo tanto, la extracción. Los sólidos con tamaños inferiores a 0,075 μm , pueden mantenerse en suspensión con una ligera agitación, ofreciendo una elevada superficie de contacto con el disolvente, que acelera el proceso de extracción.

3.2 Recuperación del Germanio Presente en el Lixiviado. Métodos de Separación y Concentración del Germanio

Para la separación y recuperación del germanio presente en el lixiviado existen diferentes métodos, entre los que destacan el intercambio iónico, la flotación, la precipitación o la extracción líquido-líquido.

Debido a que el germanio (junto con otros elementos como el galio, indio, níquel, selenio o telurio) está clasificado como sustancia estratégica, existe poca información disponible relativa a su obtención (Roskill's Letter from Japan, 1997) y la mayoría de la que hay está protegida por patentes en las que no se ofrecen muchos detalles.

A continuación se desarrollan algunos de estos procesos de extracción.

3.2.1 Técnicas basadas en la Flotación

La flotación es una operación de separación muy empleada en metalurgia que se basa en la diferencia entre las propiedades superficiales (humectabilidad) de las partículas sólidas para efectuar la selección. Las propiedades superficiales pueden ser modificadas con ayuda de reactivos. La flotación más utilizada industrialmente es la flotación de espuma. En ella se inyectan burbujas de aire que se adhieren selectivamente a algunas partículas, y la fuerza ascensional que experimenta el conjunto partícula-burbuja de aire hace que suban hasta la superficie del líquido. De esta forma, es posible hacer ascender a la superficie partículas cuya densidad es mayor que la del líquido. Una vez que las partículas se encuentran en la superficie, pueden recogerse mediante un raspado superficial ("desnatado"). La fracción que no se adhiere a las burbujas permanece en la pulpa y constituyen las colas o relaves. Los reactivos de flotación suelen ser sustancias orgánicas que modifican las condiciones óptimas del mecanismo físico-químico del proceso y son de tres tipos: colectores, espumantes y modificadores (http://www.tesoem.edu.mx/alumnos/cuadernillos/Cuadernillo_059.pdf).

3.2.2 Técnicas Basadas en el Intercambio iónico

El intercambio iónico consiste en añadir una resina iónica que sea selectiva para el germanio, tras lo cual se separa del lixiviado y posteriormente se extrae el germanio de la resina.

Una posibilidad para recuperar el germanio disuelto en solución acuosa consiste en utilizar resinas de intercambio iónico. Se han realizado varios estudios relativos a la capacidad de adsorción del Ge por resinas de intercambio aniónico (van Lier et al., 1994). Las resinas más utilizadas han sido resinas de tipo Amberlita, fabricadas por Rohm y Haas Co. Everest (Everest et al., 1954) ha utilizado la resina IRA-400 para separar especies de Ge como GeO_3^{2-} , HGeO_3^- , $\text{Ge}_5\text{O}_{11}^{2-}$ a pH 4-13. Cominco LTD ha patentado la utilización de la resina Amberlita IRA-743 para recuperar Ge de soluciones electrolíticas de sulfato de zinc (Boateng et al., 1985). También se ha utilizado la resina IRA-46 en forma hidróxido (van Lier et al., 1994).

El germanio en solución acuosa diluida se encuentra probablemente en forma de ión complejo, de coloide o de germanatos. El ión germanato es un ion débil, aunque puede

ser absorbido por un intercambiador de iones básico fuerte. La separación del germanio por intercambio iónico se basa en la adsorción sobre las resinas de los demás elementos en solución, permaneciendo el germanio en solución. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, el germanio puede ser absorbido con éxito, particularmente en condiciones donde se favorezca la formación de complejos de germanio. Por ejemplo, el germanio puede adsorberse de soluciones de HCl de 10 a 12 N y de HF 1 N empleando una resina básica fuerte. En este tipo de soluciones, se adsorben muchos otros elementos junto al germanio. El uso de un eluyente adecuado permitirá la separación del germanio del resto de elementos.

Otro modo de operación similar se basa en la adsorción de los complejos que el germanio forma con alcoholes polivalentes en un rango de pH de 6 a 12.

Debido a la particular química del Ge en solución acuosa, el empleo de resinas de intercambio catiónico no ofrece buenos resultados (van Lier et al., 1994), a menos que se forme algún complejo catiónico que pueda ser adsorbido por este tipo de resinas. Van Lier ha descrito la recuperación de Ge a partir de sulfato de zinc, utilizando resinas de este tipo.

En resinas de intercambio catiónico el Ge (IV) no es retenido, a menos que se forme algún complejo catiónico que pueda ser absorbido por este tipo de resinas. Pues el Ge en solución acuosa no está en forma catiónica, dependiendo del pH de la solución, puede estar como $\text{Ge}(\text{OH})_4$ o $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$ y $\text{GeO}_2(\text{OH})_2^{-2}$.

La compañía Societe Miniere et Metallurgique de Peñarroya (SMMP) ha patentado la utilización de resinas con grupos aminofosfónicos, como Duolita ES 467 para la recuperación de Ge y/o In (Decerle et al., 1987).

Asimismo, la compañía SMMP ha patentado la utilización de resinas de poliestireno o poliéster impregnadas con Kelex 100 o Kelex 108 (Rouillard et al., 1983), unos conocidos agentes complejantes del Ge. También Union Miniere ha descrito el uso de resinas impregnadas en Kelex 100 o LIX 26 (otro complejante del Ge) (Vliegen et al., 1994).

3.2.3 Técnicas Basadas en la Precipitación

El método más utilizado para la recuperación del germanio presente en soluciones acuosas es la precipitación. Por este método el germanio se recupera principalmente como hidróxido o como sulfuro o con ácido tánico.

El germanio puede ser precipitado como disulfuro a partir de una solución acuosa de ácido sulfúrico 6N, utilizando ácido sulfhídrico como agente precipitante; también es posible utilizar una solución clorhídrica, pero este ácido no es el más indicado. La solución debe estar saturada de ácido sulfhídrico, y se debe dejar al menos durante 12 h para que la precipitación ocurra completamente. Posteriormente, el sulfuro de germanio obtenido se suele oxidar a dióxido de germanio (Cohen et al., 1965). Esta oxidación puede realizarse:

- Directamente, técnica que puede ser adecuada si se controla cuidadosamente. Se debe tener cuidado con las posibles pérdidas durante la oxidación (tostación), ya que se puede formar GeO, muy volátil.

- Mediante oxidación húmeda empelando ácido nítrico. Esta técnica no es tan eficaz como la anterior. La reacción puede ser violenta y provocar también pérdidas de GeO. También es posible obtener GeO₂ mediante hidrólisis del GeS₂, según la reacción en medio ácido (van Lier et al., 1994):



McCroy-Joy (McCroy-Joy, 1985) han descrito la precipitación de germanio mediante la adición de ácido oxálico y una posterior electrolisis del sólido que descompone el oxalato de germanio, produciendo GeO₂.

El germanato de magnesio se puede precipitar a partir de una solución amoniacal, en presencia de sulfato amónico. Además del germanio, suele precipitar el MgO y, si la solución no está libre de otras impurezas, puede haber otras contaminaciones. Este método puede utilizarse para concentrar germanio (Cohen et al., 1965).

Otra forma de separación del germanio se basa en el complejo que éste forma con molibdatos y tungstos, haciéndolo reaccionar con bases orgánicas. Este método no es recomendable para una precipitación cuantitativa.

Otra forma utilizada industrialmente consiste en la precipitación de un compuesto de germanato sódico, partiendo de una solución básica, ajustando el pH (hasta llegar al de máxima insolubilidad del compuesto), mediante adición de ácido sulfúrico (Menéndez et al., 1989).

Precipitación del Germanio con ácido Tánico

La precipitación del germanio con ácido tánico (C₇₆H₅₂O₄₆) a partir de una solución ácida fue descubierta por Schoeller (1932) y se ha utilizado ampliamente como método analítico (Davis y Morgan, 1938; Holness, 1948). Aunque se produce la coprecipitación del estaño, del zirconio, del titanio, del vanadio, del arsénico y del hierro, estas interferencias pueden minimizarse controlando las condiciones de la precipitación. La precipitación a partir de una solución de ácido oxálico parece ser la más satisfactoria, aunque el precipitado germanio-tanino, al ser muy voluminoso, puede atrapar a sustancias interferentes. Además, el precipitado resultante debe ser cuidadosamente calcinado, si no, puede perderse una gran cantidad de germanio en forma de GeO (Cohen et al., 1965).

Hilbert (1982) ha descrito la recuperación del germanio a partir de soluciones de zinc, mediante la precipitación con tanino en una planta de Bleiberger Bergwerk-Union.

El germanio precipita en soluciones de oxalatos al añadir ácido tánico, formando floculos grueso fáciles de filtrar. Para determinar el rango de acidez necesario para la precipitación del germanio y el orden de precipitación secuencial de los elementos en solución Holness realizo una será serie de experimentos tomando 25 mL de solución patrón, distintas cantidades de ácido sulfúrico 8,8 N, 3 g de oxalato amónico y agua

destilada hasta obtener un volumen total de 185 mL de solución. Esta solución se calienta casi hasta ebullición. A continuación se añaden la solución de ácido tánico previamente preparada (1 g de tanino en 15 mL de agua) y se deja la mezcla en reposo durante una noche. El precipitado se filtra, se lava y se calcina. Los resultados muestran que el germanio puede precipitar completamente en soluciones de oxalatos cuando la acidez 0,07 N, un valor inferior que el necesario para el tántalo (0,08) y el estaño (0,09) pero algo mayor que el requerido por el titanio (0,05). Estos valores fijan la posición del germanio en la serie de precipitación de elementos en soluciones de oxalatos como sigue (Holness, 1948),

Sn-Ta-Ge-Ti-Nb-V-Fe-Zr-Th-Al

Así el germanio puede separarse del Nb, V, Fe, Zr, Th y Al. Los rendimientos de precipitación obtenidos son superiores al 99%.

Para la precipitación del germanio en soluciones de ácido sulfúrico es necesario que haya sulfato amónico en cantidad suficiente en solución. La concentración del ácido fija el carácter del complejo de germanio formando, pudiendo variar desde un cuantitativo precipitado de germanio (para una acidez 0,25 N) a pequeños depósitos de polvo que se forman durante el enfriamiento. Los experimentos y condiciones de operación llevados a cabo por Holness con este tipo de soluciones son idénticos a los realizados con las soluciones de oxalatos, salvo que en lugar de añadir 3g de oxalato amónico, añadió 3 g de sulfato amónico. Los resultados muestran que la precipitación es completa para una acidez 0,5 N. Los rendimientos de precipitación obtenidos fueron del orden del 95-99%. La serie de precipitación de los elementos en solución es (Holness, 1948),

Sn-Ge-Ti-Fe

Weissler asegura que la precipitación del germanio en soluciones de ácido clorhídrico es bastante satisfactoria, sin embargo, no da detalles del proceso. El orden de precipitación de elementos cuando se trabaja con una solución de acidez 0,05 N es Ge, Sn, Zr, Ti, Th, V y Fe. Los rendimientos de precipitación son del 90% (Holness, 1948).

3.3 Hidrometalurgia Específica del Proyecto

Aunque muchos estudios se han dedicado a la cuantificación de los complejos formado por los metales con ligandos orgánicos, poco se sabe acerca de la formación de complejos orgánicos de metaloides, como el Si, Ge, As, B, y Sb.

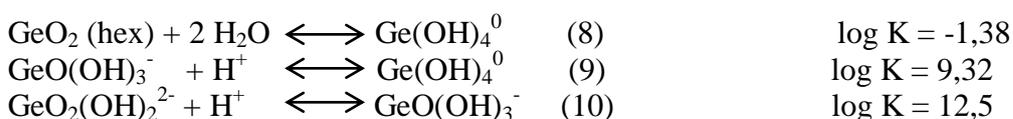
La estabilidad de los complejos acuosos formados por germanio con ácidos carboxílicos (acético, salicílico, oxálico, cítrico, tartárico) y fenoles (fenol y catecol) ha sido investigada por Pokrovski y Schott (1998). Los resultados muestran que el Ge forma complejos estables con los ácidos di y tricarboxílicos y con el catecol. El análisis de los resultados de este trabajo y de los datos disponibles en la bibliografía demuestran que el Ge forma complejos de tipo quelato con los siguientes grupos funcionales (1) carboxílico en medio ácido ($1 \leq \text{pH} \leq 6$), (2) hidroxilos di-fenólicos en medio neutro o básico ($\text{pH} \geq 6$), e (3) hidroxilos alcohólicos en medio fuertemente básico ($\text{pH} \geq 10$).

La clave para la formación de estos complejos es el establecimiento de enlaces covalentes bidentados (de tipo quelato), que conducen a la formación de anillos pentagonales o hexagonales que incorporan dos enlaces Ge-O-C. Esto implica que el germanio aumente su número de coordinación de 4 a 6 y que el ligando orgánico tenga al menos dos grupos funcionales unidos a dos átomos de carbono diferentes. La tendencia del Ge a aumentar su número de coordinación de 4 a 6 explica la alta estabilidad de sus complejos orgánicos (Pokrovski y Schott, 1998b). Los valores negativos de entalpía y entropía de formación de estos complejos concuerdan con una estructura de quelato, lo que refleja su compacidad y el hecho de que la fuerza del enlace covalente donador-aceptor disminuye con el aumento de la temperatura (Tandura et al., 1986).

En el caso del presente proyecto, se han realizado ensayos de lixiviación con un único tipo de cenizas volantes, procedentes de la central térmica de tipo GICC de ELCOGAS en Puertollano, y una solución de ácido tartárico a pH ácido (1-3).

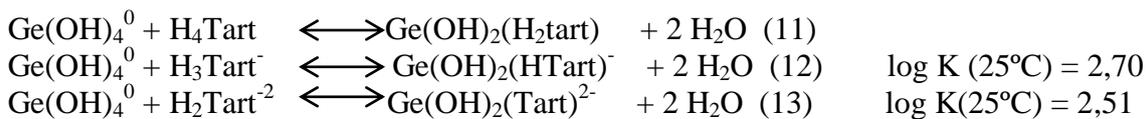
Como ya se ha mencionado anteriormente, la mayoría del germanio presente en las cenizas volantes de referencia se encuentra en formas solubles (GeO_2 (hex), GeS_2 y GeS). Los estudios de Pokrovski y Schott demostraron que la solubilidad del GeO_2 (hex) aumenta significativamente en presencia de los ácidos cítrico, oxálico y tartárico. Además, este aumento se asocia con fuertes cambios en el pH de las soluciones iniciales y finales. Estos resultados demuestran claramente la formación de complejos de Ge con los ácidos carboxílicos citados anteriormente (Pokrovski y Schott, 1998).

En las soluciones acuosas se asume que el germanio está presente mayoritariamente en la forma $\text{Ge}(\text{OH})_4^0$ (aq). Los valores de las constantes de equilibrio a 25°C son:



Los valores de las constantes de acidez del ácido tartárico son: pK_1 (H_4Tart) = 3,04; pK_2 (H_3Tart^-) = 4,37; pK_3 (HTart^{2-}) ~14; pK_4 (Tart^{4-}) ~15,5 (Pokrovski y Schott, 1998).

En el caso de tartárico (H_4Tart), las reacciones propuestas por Pokrovski y Schott para explicar el incremento de la solubilidad y el cambio de pH observado en los experimentos de solubilidad del GeO_2 son las siguientes (Pokrovski y Schott, 1998b):



La reacción 12 es la misma que la propuesta por Vartapetian (1957), quien encontró $log Q_{12} = 5.2$ en una solución de $NaCl$ 1 M a $18^\circ C$. Por otro lado, Vartapetian confirmó que a $pH > 7$, el $Ge(OH)_4^0$ no forma complejos con el ácido cítrico, el tartárico, el láctico y el málico.

La reacción 11 tiene lugar a $pH < 3$, mientras que la reacción 12 se da a pH 3-4,37, y la reacción 13 se da a $pH < 7$ (Pokrovski y Schott, 1998). Las condiciones de operación de la reacción 12 se asemejan a las condiciones de operación del presente proyecto (pH ácido y temperatura ambiente), por lo que se considera que esta reacción describe la formación del complejo germanio-tartárico involucrado en el proceso de recuperación de germanio.

Los resultados obtenidos en el estudio de Pokrovski y Schott (1998 b) muestran que el germanio forma un complejo estable hexacoordinado de tipo quelato con el ácido tartárico. La estructura de este complejo (1:1) se muestra en la figura 8.

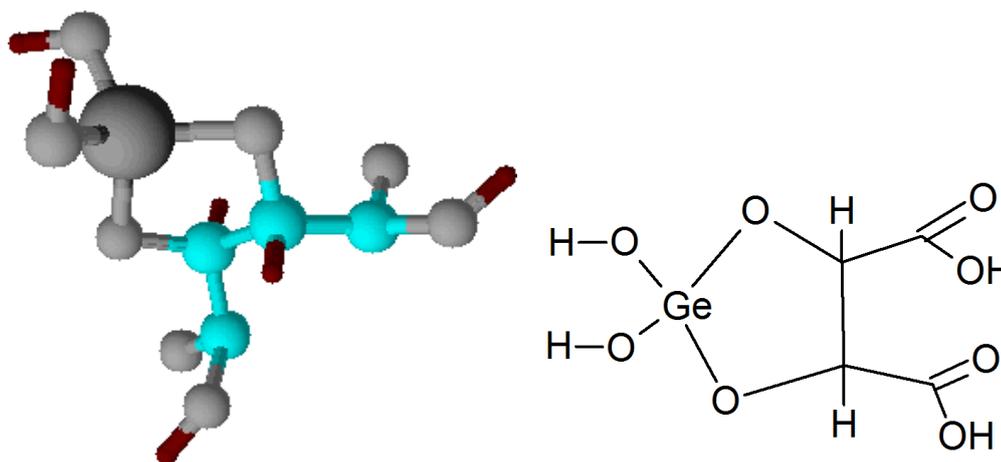


Figura 8. Estructura del complejo germanio-tartárico

El complejo germanio tartárico se ha separado del lixiviado empleándose resinas de intercambio iónico, concretamente la resina IRA 900, que es una resina fuertemente básica en forma de cloruro. Se propone como reacción de intercambio entre la resina IRA 900 y el complejo de germanio-tartárico la siguiente:



La reextracción del germanio, retenido en la resina, se puede realizar poniendo en contacto la resina con un agente reextractante, principalmente HCl , H_2SO_4 o $NaCl$ (Sigma-Aldrich Co., 1997). La desorción del complejo germanio tartárico retenido en

las resinas en el presente proyecto se ha realizado con HCl, siendo la reacción de desorción propuesta la siguiente:



La precipitación del germanio presente en el reextracto se ha realizado con ácido tánico. Se sabe que, en soluciones con un único ión metálico la capacidad de complejación del metal con el ácido tánico (a pH 1) depende de la valencia y del radio iónico de éste. De tal modo que cuanto mayor sea la valencia y/o menor sea el radio iónico, mayor será la capacidad de unión con el ácido tánico. La complejación está determinada por la atracción electrostática, la cual prefiere iones de alta valencia, pequeños y con una polarización fuerte.

A diferencia de las soluciones con un único ión en solución, en las soluciones poliiónicas (a pH 1) la capacidad de complejación con el ácido tánico es mayor para iones con valencia alta y/o radio iónico alto que para iones con valencia baja y/o radio iónico bajo. Esto es debido a la competitividad de los iones y a la fuerza iónica de la solución (Liang et al., 2008). Además del complejo germanio-tartárico, en el reextracto hay presentes más elementos como Sn, As, Mo, Sb, Zn, etc., y dado que este complejo tiene un elevado radio iónico, se espera que la precipitación del germanio con ácido tánico sea cuantitativa.

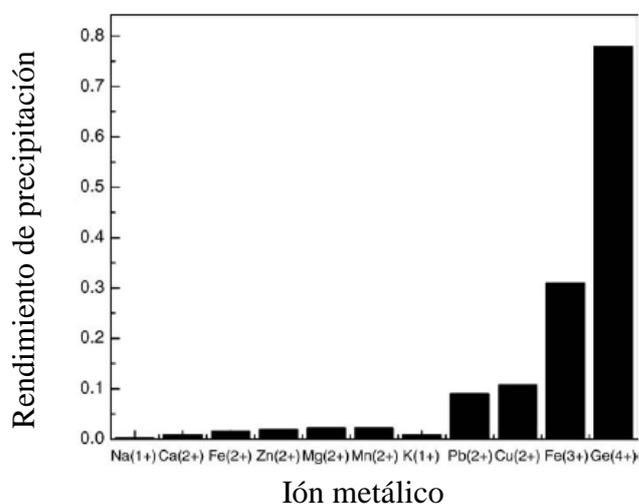


Figura 9. Capacidad de unión de los metales con el ácido tánico en una solución poliiónica.

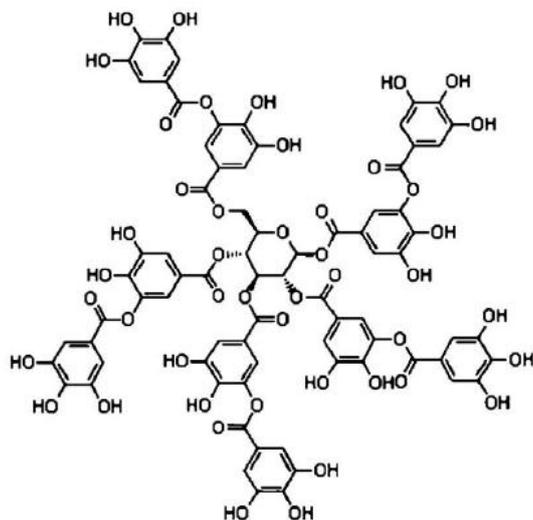


Figura 10. Estructura una molécula hidrolizable de ácido tánico

4. Determinación del Germanio

4.1 Métodos Colorimétricos de Determinación del Germanio

Para determinar el contenido en germanio, tanto en los lixiviados como en los extractos acuosos y refinados de los ensayos de adsorción con partículas de intercambio iónico se ha utilizado un método colorimétrico.

Algunos de los análisis más satisfactorios para la determinación del germanio están basados en métodos colorimétricos.

El método colorimétrico más usado se basa en la formación de un complejo entre el germanio y la fenilfluorona (2,3,7-tihidroxi-9-fenil-6-fluorona), que es de color rojo, en una solución ácida (Cohen et al., 1965). La fenilfluorona reacciona con el germanio formando una solución coloidal del complejo germanio-fenilfluorona, que es ligeramente soluble en agua. Este hecho hace necesaria la utilización de un agente dispersante, como gelatina, goma arábica, o alcohol polivinílico, con el objetivo de obtener una solución uniforme, estabilizándose así el color (Schleich y Henze, 1990).

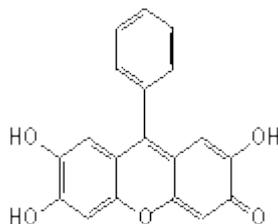


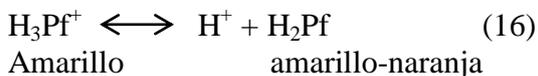
Figura 11. Estructura de la fenilfluorona

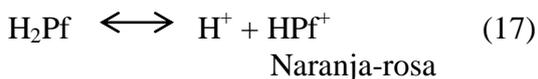
La reacción entre el germanio y la fenilfluorona se produce con facilidad en medio ácido diluido, siendo la proporción estequiométrica Ge: fenilfluorona 1:2 (Schneider, 1953).

Este método es muy efectivo para la detección y el análisis cuantitativo de soluciones con pequeñas cantidades de germanio. Además, si se realiza el ajuste correcto, las diluciones de las soluciones con gran cantidad de germanio pueden medirse con la misma precisión (Cohen et al., 1965).

El extracto se mezcla con la solución de fenilfluorona y con una solución de goma arábica. Se ha de esperar un tiempo de 30 minutos a una hora para que se desarrolle el color del complejo germanio-fenilfluorona. Una vez transcurrido éste tiempo se mide la absorbancia de la muestra en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 510 nm. Previamente, es necesario realizar la medida de la absorbancia de un blanco. Este método tiene una precisión del 5% (Cohen et al., 1965). El límite de detección de germanio es de 0,021 µg Ge/mL (Schleich y Henze, 1990).

Este método fue desarrollado por Cluley (1951) para determinar el germanio contenido en soluciones ácidas en medio clorhídrico 6N. Si se representa la fenilfluorona como H₂Pf, los equilibrios de reacción que tienen lugar en solución acuosa son (Arroyo, 2007),





Las muestras deben mantenerse por debajo de 20 °C cuando el método se realiza con la solución de fenilfluorona con clorhídrico para evitar la pérdida de germanio mediante volatilización (el cloruro de germanio es volátil por encima de esa temperatura).

En la tabla 15 se muestran los elementos interferentes en el método original y la cantidad máxima admisible de cada uno de ellos expresadas como múltiplo de la cantidad de germanio (Arroyo, 2007),

Interferencia	Ga	Ti	Sn ⁺²	Sn ⁺⁴	As ⁺³	As ⁺⁵	Sb ⁺³	Bi	Mo	Fe ⁺³
Cantidad	<1	2	<1	<1	50	100	<1	10	<1	10

Tabla 15. Elementos interferentes en el método de determinación de Ge con fenilfluorona desarrollado por Cluley

Se ha comprobado que las cantidades máximas admisibles de estos elementos en las soluciones no se han sobrepasado para ningún elemento, excepto en el caso del Sb, cuya concentración en los lixiviados es del mismo orden que la del germanio. A pesar de esto, la cantidad de Sb presente en los lixiviados no supone una interferencia para el método colorimétrico.

Otro método colorimétrico emplea hematoxilina oxidada, obteniéndose un complejo de color púrpura. La solución de germanio se mezcla con la de hematoxilina oxidada y se ajusta el pH a un valor de 3,2. Se deja en reposo la solución durante 45 minutos para permitir que se desarrolle completamente el color y se mide la absorbancia de la solución a una longitud de onda de 575 nm o bien de 630 nm en un colorímetro. Es necesario realizar también la medida de un blanco. Este método puede emplearse para determinar soluciones con un contenido en germanio de 5 ppm.

La medida de la absorbancia de la fenilfluorona es más crítica y requiere el uso de un buen espectrofotómetro, mientras que la hematoxilina oxidada tiene una absorbancia mayor y requiere un colorímetro menos sensible (Cohen et al., 1965).

El acetato de quinalizarina da un color rojo vino con el germanio que puede ser empleado en la determinación colorimétrica del mismo. El color se desarrolla en 30 minutos, tiempo tras el cual se mide la transmitancia a 500nm. La comparación de los resultados obtenidos con el acetato de quinalizarina, la fenilfluorona y la hematoxilina indica que todos los métodos tienen la misma precisión.

Un método más antiguo se basa en la reducción del complejo de molibdato de germanio a molibdeno azul y en la comparación de la muestra con soluciones estándar. La cantidad máxima de germanio que se puede determinar es de 1,5 g/L. La principal desventaja de este método es que tiene problemas de interferencia con el silicio y el fósforo, por lo tanto éstos han de ser eliminados de la solución antes de realizar la medida colorimétrica (Cohen et al., 1965).

4.2 Métodos Espectrométricos de Determinación de Germanio

4.2.1 Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS)

La absorción atómica es el proceso que ocurre cuando átomos de un elemento en estado fundamental absorben energía radiante a una cierta longitud de onda. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas. Para que esto ocurra es necesario suministrar energía de onda específica del elemento al cual se quiere excitar. La longitud de onda característica del germanio en esta técnica es de 261,1 nm (Scoyer et al., 2000). La cantidad de radiación absorbida aumenta al hacerlo el número de átomos del elemento presentes en el camino óptico. La técnica permite la determinación de, al menos, unos 70 elementos en cantidades tan bajas como 10^{-14} g con razonable selectividad, pequeña manipulación y mínimo tamaño de muestra. La fuente de radiación consiste en una lámpara que contiene un cátodo del elemento que se pretende analizar. Este cátodo emite las radiaciones típicas de ese elemento. Al hacer incidir esta radiación a través de la muestra, los átomos absorberán parte de la energía emitida. La diferencia entre energía incidente y la transmitida se recoge en un detector, permitiendo realizar una determinación cuantitativa del elemento (Arroyo, 2007).

4.2.2 ICP

El ICP es un plasma que se induce en una corriente de flujo de argón. Un plasma es un gas con parte de sus moléculas o átomos ionizados y coexistiendo a alta temperatura (10.000 K) en una mezcla de iones, electrones, átomos neutros o átomos excitados. La generación del plasma se consigue sometiendo un flujo de gas, que se conoce como gas plasmógeno (Ar usualmente), a la acción de un campo magnético oscilante, inducido por una corriente que oscila a alta frecuencia (http://www.uam.es/personal_pas/txrf/icpms.html).

El plasma de Ar excita los átomos presentes en la muestra a un estado M^+ o M^{++} . Conociendo la temperatura en el canal central y los valores de las primeras energías de ionización, se sabe que la mayoría de los elementos se ionizarán y aquellos átomos con valores inferiores a 10 eV lo harán en más de un 50%. Es decir, el Ar es una fuente de ionización eficiente. La siguiente tabla muestra el comportamiento de los elementos en un plasma de argón (http://www.uam.es/personal_pas/txrf/icpms.html).

Elementos excitados como M^+	Ar, Ag, Al, As, Au, B, Be, Bi, Br, C, Cd, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Fe, Ga, Ge, H, Hg, I, In, Ir, K, Kr, Li, Mn, Mo, N, Na, Nd, Ni, O, Os, P, Pd, Pr, Pt, Pu, Rb, Re, Rh, Rn, Ru, S, S, Se, Si, Ta, Tb, Te, Th, Tl, Tm, U, W, Xe, Zn
Elementos excitados como M^+ , M^{++}	Ba, Ca, Ce, Eu, Gd, Hf, La, Lu, Mg, Nb, Pb, Ra, Sc, Sm, Sn, Sr, Tc, Ti, V, Y, Yb, Zr
Elementos Indetectables por ICP-MS	F, He, Ne

Tabla 16. Comportamiento de los elementos en un plasma de argón

4.2.3 Espectrometría de Emisión Atómica con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-OES)

Debido a las interferencias espectrales, las fuentes de emisión en los equipos de espectroscopía de emisión atómica tienen que tener una temperatura muy estable para mejorar la precisión y reproducibilidad. Como consecuencia de ello, los espectrómetros de emisión atómica son similares a los de absorción, aunque se prefiere incorporar plasmas (generalmente ICP) en lugar de llamas como sistema de atomización. Se denomina ICP óptico a los equipos de medida de emisión o absorción atómica (aunque generalmente funcionan en modo de emisión) que incorporan una antorcha de ICP. En los ICP ópticos se distingue entre los de lectura simultánea y los de lectura secuencial.

Mediante la espectroscopia de emisión con plasma de acoplamiento inductivo es posible determinar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de traza y ultratrazas, partiendo de muestras en disolución acuosa (http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/analisis/icp_oes.html). Los límites de detección oscilan entre 0,5 y 5 mg/L, según el elemento. Además, permite analizar los elementos simultáneamente, utilizando únicamente 2 mL de muestra.

4.2.4 Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-MS)

A diferencia de la técnica ICP-OES, en este caso, en lugar de analizar la radiación emitida por los átomos al regresar al estado elemental, el espectrómetro de masas está diseñado para separar los iones según su relación masa/carga (m/z), y medir electrónicamente la intensidad de los iones por separado.

La técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, del nombre en inglés Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas. Las ventajas principales de esta técnica radican en la alta precisión, bajos límites de detección y el bajo coste económico, analizando la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en no más de un par de minutos. Esta técnica tiene unos límites de detección excepcionalmente bajos ($< 0,01$ mg/L). Además, desde los últimos años la utilización del LASER acoplado al ICP-MS, permite el análisis de elementos trazas y tierras raras en minerales, fósiles, metales, semiconductores, etc., en un área de muestra de hasta 50 μm . La técnica de ICP-MS combina dos propiedades analíticas que la convierten en un potente instrumento en el campo del análisis de trazas multielemental. Por una parte obtiene una matriz libre de interferencias debido a la eficiencia de ionización del plasma de Ar y por otra parte presenta una alta relación señal/ruido característica en las técnicas de espectrometría de masas. El plasma de acoplamiento inductivo de argón es usado como una fuente muy eficaz de iones monocargados en su estado M^+ (http://www.uam.es/personal_pas/txrf/icpms.html).

5. Diseño de Experimentos

El objetivo de la experimentación es obtener información de calidad, a partir de la cual se puedan desarrollar nuevos productos y procesos, comprender mejor un sistema (un proceso industrial, un procedimiento analítico,...) y tomar decisiones sobre cómo optimizarlo y mejorar su calidad, comprobar hipótesis científicas, etc. (Ferré y Rius, 2002).

La experimentación se debe planificar cuidadosamente para que proporcione la información buscada. Dicha planificación debe considerar dos aspectos importantes relacionados con toda experimentación:

- La experimentación es normalmente cara. La capacidad de experimentar está limitada por el coste en tiempo y en recursos (personal, productos de partida, etc...). Por tanto, una organización óptima de la experimentación deberá contemplar el menor número de experimentos que permita obtener la información buscada (Ferré y Rius, 2002).
- El resultado observado de un experimento (y) tiene incertidumbre:

$$y = h + e$$

Donde h es el resultado “verdadero” (desconocido) del experimento y es una contribución aleatoria, que varía cada vez que se repite el experimento. Por ello, la estadística, al ser una disciplina que proporciona las herramientas para trabajar en ambientes de incertidumbre, juega un papel fundamental en el diseño de los experimentos y en la evaluación de los resultados experimentales (Ferré y Rius, 2002).

El análisis de los resultados experimentales permitirá obtener conclusiones sobre el sistema en estudio y decidir actuaciones futuras. Tanto por la importancia de las decisiones que se pueden tomar, como por el coste elevado de la experimentación no parece adecuado dejar la elección de los experimentos y la evaluación de los resultados a la mera intuición del experimentador. Parece más razonable utilizar una metodología matemática y estadística que indique como planificar la secuencia de experimentos de una forma óptima, de modo que se minimice tanto el coste de la experimentación como la influencia del error experimental sobre la información buscada. Dicha planificación y análisis es el principal objetivo del Diseño Estadístico de Experimentos (Ferré y Rius, 2002).

Se define así el Diseño de Experimentos como una metodología basada en herramientas matemáticas y estadísticas cuyo objetivo es ayudar al experimentador a (Ferré y Rius, 2002):

- Seleccionar la estrategia experimental óptima que permita obtener la información buscada con el mínimo coste.
- Evaluar los resultados experimentales obtenidos, garantizando la máxima fiabilidad en las conclusiones que se obtengan.

Las situaciones en las que se puede aplicar el diseño de experimentos son muy numerosas. De forma general, se aplica a sistemas, en los cuales se observan una o más

variables experimentales dependientes o respuestas (y) cuyo valor depende de los valores de una o más variables independientes (x) controlables llamadas factores. Las respuestas además pueden estar influidas por otras variables que no son controladas por el experimentador. La relación entre x e y no tiene porqué ser conocida. El diseño de experimentos proporciona el marco matemático para cambiar todos los factores simultáneamente, y obtener la información buscada con un número reducido de experimentos, es decir, con la máxima eficiencia (Ferré y Rius, 2002).

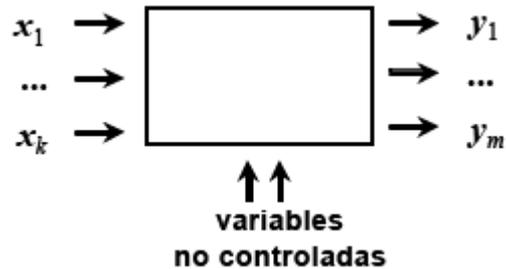


Figura 12. Representación de un sistema en estudio en DE: factores (x), respuestas (y)

El diseño de experimentos facilita el desarrollo más rápido de productos, y a más bajo coste, por tanto, el diseño de experimentos juega un papel fundamental desde el punto de vista industrial y proporciona una ventaja competitiva importante para la empresa que lo usa (Ferré y Rius, 2002).

Aunque el diseño de experimentos se puede aplicar cuando se estudia un solo factor, sin duda sus ventajas se aprecian mejor cuando se debe estudiar más de un factor.

La experimentación en sistemas como el descrito en la figura suele perseguir uno de los siguientes objetivos:

- Obtener un conocimiento inicial sobre un nuevo sistema en estudio, es decir, los valores de los factores en los que se puede centrar la investigación
- Determinar la influencia de los factores sobre las respuestas observadas. Especificar qué de entre todos los factores que influyen al proceso cuáles afectan más y cómo interaccionan entre ellos.
- Optimizar las respuestas. Indicar qué valores de los factores proporcionan las respuestas de mayor calidad.
- Determinar la robustez del sistema, cómo afectan a la respuesta variaciones no controladas en el valor de los factores.

La aplicación del diseño de experimentos requiere considerar las siguientes etapas que se comentarán a continuación (Ferré y Rius, 2002):

1. Comprender el problema y definir claramente el objetivo.

El diseño de experimentos es una herramienta para encontrar respuestas a problemas perfectamente identificados y especificados. Para obtener una comprensión profunda del sistema y del problema es necesario recopilar toda la información disponible sobre el

sistema en estudio y que pueda ser relevante para la experimentación que se realizará (Ferré y Rius, 2002).

2. Identificar los factores y el dominio experimental de interés.

Es muy importante identificar y listar todos los factores (variables independientes) que se cree que pueden tener influencia en el proceso y en la respuesta, aunque se crea que pueden tener poca importancia (Ferré y Rius, 2002).

Para cada factor se define el intervalo de valores que puede tomar (dominio experimental). La combinación del dominio de todos los factores configura el dominio experimental posible (o dominio de los factores). Éste contiene los experimentos que, en principio, se podrían realizar.

Hay que notar que la elección de los factores y de su dominio experimental no suele ser fácil. Es el experimentador quien decide donde es interesante estudiar dichos factores. Esta decisión requiere un conocimiento previo del sistema, obtenido de referencias bibliográficas, experiencia previa en el laboratorio, etc. (Ferré y Rius, 2002).

3. Planificar la experimentación. Elección del diseño experimental

Un objetivo último de la investigación suele ser la optimización de una o varias respuestas en un producto o proceso. Es decir, conocer qué valores de los factores proporcionan respuestas con la calidad deseada. Estos se pueden conocer calculando un modelo matemático (denominado superficie de respuesta) que relaciona los factores más relevantes con las respuestas. Los experimentos más adecuados para calcular dichos modelos están descritos en los diseños de superficies de respuesta tales como el diseño central compuesto (Ferré y Rius, 2002).

4. Realización de la experimentación.

El diseño experimental escogido suele estar descrito mediante variables codificadas. Éstas se particularizan para los factores en estudio, se comprueba si los experimentos son posibles y, si es así, se realiza la experimentación en orden aleatorio respecto al orden en el cual están listados. La ejecución en orden aleatorio es necesaria para asegurar que los factores no contemplados introduzcan confusión y sesgo en los resultados (Ferré y Rius, 2002).

5. Interpretar los resultados.

Una vez se dispone de los resultados experimentales se pueden calcular los efectos de los factores, así como sus interacciones. Los tests estadísticos permiten comprobar si los efectos calculados son significativos comparándolos con el error experimental. Si se construye un modelo de superficies de respuesta, se pueden calcular los coeficientes por el método de los mínimos cuadrados y se puede evaluar el modelo realizando réplicas de ciertos experimentos y aplicando el test ANOVA. El modelo se puede utilizar para buscar la zona óptima matemáticamente (Ferré y Rius, 2002).

5.1 Conceptos del Diseño de Experimentos

A continuación se describen los conceptos más importantes empleados en el diseño de experimentos (http://dm.udc.es/asignaturas/estadistica2/indice_gral.html),

- Variable de interés o respuesta: es la variable que se desea estudiar y controlar su variabilidad.
- Factor: son las variables independientes que pueden influir en la variabilidad de la variable de interés.
- Factor tratamiento: es un factor del que interesa conocer su influencia en la respuesta.
- Niveles: cada uno de los resultados de un factor. Según sean elegidos por el experimentador o elegidos al azar de una amplia población se denominan factores de efectos fijos o factores de efectos aleatorios.
- Tratamiento: es una combinación específica de los niveles de los factores en estudio. Son, por tanto, las condiciones experimentales que se desean comparar en el experimento. En un diseño con un único factor son los distintos niveles del factor y en un diseño con varios factores son las distintas combinaciones de niveles de los factores.
- Observación experimental: es cada medición de la variable respuesta.
- Tamaño del Experimento: es el número total de observaciones recogidas en el diseño.
- Interacción de factores: existe interacción entre dos factores FI y FJ si el efecto de algún nivel de FI cambia al cambiar de nivel en FJ. Esta definición puede hacerse de forma simétrica y se puede generalizar a interacciones de orden tres o superior.

5.2 Principios Básicos del Diseño de Experimentos

Al planificar un experimento hay tres principios básicos que se deben tener siempre en cuenta:

- El principio de aleatorización.
- El bloqueo.
- La factorización del diseño.

Aleatorizar y bloquear son estrategias eficientes para asignar los tratamientos a las unidades experimentales sin preocuparse de qué tratamientos considerar. Por el contrario, la factorización del diseño define una estrategia eficiente para elegir los tratamientos sin considerar en absoluto como asignarlos después a las unidades experimentales (http://www.udc.es/dep/mate/estadistica2/sec2_5.html).

Aleatorizar

Todos los factores no controlados por el experimentador en el diseño experimental que pueden influir en los resultados serán asignados al azar a las unidades experimentales.

Bloquear

Se deben dividir las unidades experimentales en grupos llamados bloques de modo que las observaciones realizadas en cada bloque se realicen bajo condiciones experimentales lo más parecidas posibles.

Bloquear es una buena estrategia siempre y cuando sea posible dividir las unidades experimentales en grupos de unidades similares.

La factorización del diseño.

Un diseño factorial es una estrategia experimental que consiste en cruzar los niveles de todos los factores tratamiento en todas las combinaciones posibles. Las ventajas de utilizar los diseños factoriales son las siguientes (http://www.udc.es/dep/mate/estadistica2/sec2_5.html):

- Permiten detectar la existencia de efectos interacción entre los diferentes factores tratamiento.
- Es una estrategia más eficiente que la estrategia clásica de examinar la influencia de un factor manteniendo constantes el resto de los factores.

5.3 Modelos de Diseño de Experimentos

En relación al modelo de diseño experimental a utilizar, existe una gran variedad desarrollados en base al uso de las técnicas estadísticas y su aplicación de cálculos en forma manual, o histórica, como pueden verse en la siguiente lista (http://www.udc.es/dep/mate/estadistica2/sec2_6.html#x1-180002.5.1):

Diseño en bloques al azar

En este diseño el experimentador agrupa las unidades experimentales en bloques, a continuación determina la distribución de los tratamientos en cada bloque y, por último, asigna al azar las unidades experimentales a los tratamientos dentro de cada bloque. El diseño en bloques más simple es el denominado diseño en bloques completos, en el que cada tratamiento se observa el mismo número de veces en cada bloque.

Diseño en bloques incompletos

Cuando el tamaño del bloque es inferior al número de tratamientos no es posible observar la totalidad de tratamientos en cada bloque y se habla entonces de diseño en bloques incompletos.

Diseños con dos o más factores

En algunas ocasiones es interesante estudiar la influencia de dos (o más) factores tratamiento, para ello se hace un diseño de filas por columnas. En este modelo es importante estudiar la posible interacción entre los dos factores. Si en cada casilla se tiene una única observación no es posible estudiar la interacción entre los dos factores, para hacerlo hay que replicar el modelo, esto es, obtener k observaciones en cada casilla, donde k es el número de réplicas (http://www.udc.es/dep/mate/estadistica2/sec2_6.html#x1-180002.5.1).

Generalizar los diseños completos a más de dos factores es relativamente sencillo, pero tiene el inconveniente de que al aumentar el número de factores aumenta muy rápidamente el número de observaciones necesario para estimar el modelo.

Un camino alternativo es utilizar fracciones factoriales que son diseños en los que se supone que muchas de las interacciones son nulas, esto permite estudiar el efecto de un número elevado de factores con un número relativamente pequeño de pruebas. Por ejemplo, el diseño en cuadrado latino, en el que se supone que todas las interacciones son nulas, permite estudiar tres factores de k niveles con solo k^2 observaciones. Si se utilizase el diseño equilibrado completo se necesitan k^3 observaciones.

- ***Diseños factoriales a dos niveles***

En el estudio es usual trabajar en problemas en los que hay muchos factores que pueden influir en la variable de interés. La utilización de experimentos completos en estos problemas tiene el gran inconveniente de necesitar un número elevado de observaciones, además puede ser una estrategia ineficaz porque, por lo general, muchos de los factores en estudio no son influyentes y mucha información recogida no es relevante. En este caso una estrategia mejor

es utilizar una técnica secuencial donde se comienza por trabajar con unos pocos factores y según los resultados que se obtienen se eligen los factores a estudiar en la segunda etapa (http://www.udc.es/dep/mate/estadistica2/sec2_6.html#x1-180002.5.1).

- ***Diseño factorial completo***

Los diseños factoriales 2^k son diseños en los que se trabaja con k factores, todos ellos con dos niveles (se suelen denotar + y -). Estos diseños son adecuados para tratar el tipo de problemas descritos porque permiten trabajar con un número elevado de factores y son válidos para estrategias secuenciales.

- ***Diseño factorial fraccionado***

Si k es grande, el número de observaciones que necesita un diseño factorial 2^k es muy grande ($n = 2^k$). Por este motivo, las fracciones factoriales 2^{k-p} son muy utilizadas, éstas son diseños con k factores a dos niveles, que mantienen la propiedad de ortogonalidad de los factores, y donde se suponen nulas las interacciones de orden alto (se confunden con los efectos simples) por lo que para su estudio solo se necesitan 2^{k-p} observaciones (cuanto mayor sea p menor número de observaciones se necesita pero mayor confusión de efectos se supone).

Análisis de regresión lineal

Los modelos de regresión estudian la relación entre una variable de interés (variable respuesta Y) y un conjunto de variables independientes (Xi).

El método de regresión más sencillo es el modelo de regresión lineal simple. Este método matemático modeliza la relación lineal entre la variable dependiente Y (variable respuesta), las variables independientes Xi y un término aleatorio ϵ . Este modelo puede expresarse como sigue (Fernández y Piñeiro, 2004):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k X_i$$

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \epsilon$$

Donde β_0 es un término constante, β_i son los parámetros respectivos a cada variable independiente, y k es el número de parámetros independientes a tener en cuenta en la regresión.

Metodología de superficie de respuesta

La metodología de superficies de respuesta (RSM) es un conjunto de técnicas matemáticas utilizadas en el tratamiento de problemas en los que una respuesta de interés está influida por varios factores de carácter cuantitativo. El propósito inicial de estas técnicas es diseñar un experimento que proporcione valores razonables de la variable respuesta y, a continuación, determinar el modelo matemático que mejor se

ajusta a los datos obtenidos. El objetivo final es establecer los valores de los factores que optimizan el valor de la variable respuesta (Fernández y Piñeiro, 2004).

La forma de la función f que determina la relación entre los factores y la variable respuesta es, en general, desconocida, por lo que el primer objetivo de la RSM consiste en establecer experimentalmente una aproximación apropiada de la función f . Para ello, se propone un modelo de ecuación, generalmente polinómico, en los k factores X_1, X_2, \dots, X_k y se selecciona un conjunto de tratamientos sobre los que realizar las observaciones experimentales, que se utilizarán tanto para obtener estimaciones de los coeficientes en el modelo propuesto (por ejemplo, a través del método de mínimos cuadrados) como para obtener una estimación de la variación del error experimental. Se realizan, entonces, contrastes sobre las estimaciones de los parámetros y sobre el ajuste del modelo y si el modelo se considera adecuado, puede utilizarse como función de aproximación. En tal caso, el estudio de la superficie de respuesta se hace en términos de la superficie ajustada, pues su análisis será aproximadamente equivalente al del sistema real (Fernández y Piñeiro, 2004).

Los polinomios usados más frecuentemente como funciones de aproximación son los de orden dos, lo que implica una mayor complejidad en la resolución de los temas relacionados al análisis estadístico. Los modelos polinómicos de segundo orden se representan por la siguiente ecuación (Fernández y Piñeiro, 2004):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$

Donde,

ε = error aleatorio

$\beta_{ij}, \beta_i, \beta_{ii}$ =parámetros desconocidos. Coeficientes de la ecuación que definen el proceso.

Hay dos tipos fundamentales de diseño de superficie de respuesta:

- Diseño Box-Behnken

Este diseño fue propuesto por Box y Behnken para ajustar superficies de respuesta y considera que todos los factores tienen exactamente tres niveles (alto, bajo y central). Se interpreta geoméricamente marcando los puntos medios de las aristas de un cubo más un punto central o como el intercalado de tres diseños factoriales de dos niveles más un punto central (<http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8180/tesis/bitstream/1/20/3/cap1.pdf>).

Este diseño suele ser más eficiente en términos del número de corridas (requiere pocas combinaciones de factores), es rotatable (o casi rotatable), hace la estimación de los coeficientes de primer y de segundo orden más eficiente, y se forma combinando factoriales $2k$ con diseños de bloques incompletos.

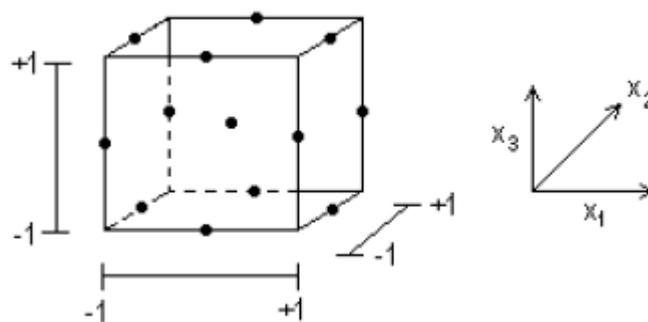


Figura 13. Diseño de Box-Behnken para tres factores (<http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8180/tesis/bitstream/1/20/3/cap1.pdf>)

Como se puede observar en la figura 19, el Diseño de Box-Behnken es esférico y no contiene puntos en los vértices de la región cúbica (no comprende las esquinas del cubo), sino que se trabaja en la parte central de las aristas del cubo (<http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8180/tesis/bitstream/1/20/3/cap1.pdf>).

- Diseños compuestos centrales

Los diseños compuestos centrales se presentan como una alternativa a los diseños factoriales 3^k .

Un diseño compuesto central consiste en (Fernández y Piñeiro, 2004):

1. parte factorial: un diseño factorial (completo o fraccional) que constituye la parte cúbica del diseño, en el que el número de puntos o experimentos está dado por 2^k , siendo k es el número de variables a analizar. Los niveles están codificados en la forma habitual como ± 1 , es decir, los puntos factoriales se denotan como $(\pm 1, \pm 1, \dots, \pm 1)$.
2. $n_c (\geq 1)$ puntos centrales. Todos los niveles son iguales a cero, así, los puntos centrales son de la forma $(0, 0, \dots, 0)$. Estos puntos centrales son usados para determinar el error experimental y la reproducibilidad de los datos.
3. parte axial: $2k$ puntos axiales, denominados también puntos estrella, en los ejes correspondientes a cada uno de los factores situados a una distancia Ψ del centro del diseño. Los niveles son $+\Psi$ y $-\Psi$. Las coordenadas de los puntos axiales sobre los ejes de las variables independientes, en notación codificada, son $(\pm\Psi, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm\Psi, \dots, 0)$, \dots , $(0, 0, \dots, \pm\Psi)$.

De acuerdo a lo previamente dicho, se puede ver que cada factor se encuentra en cinco niveles posibles: $-\Psi, -1, 0, +1, +\Psi$ y que el número total de experimentos a realizar es: $N = n_F + 2k + n_c = 2^k + 2k + n_c$ (Fernández y Piñeiro, 2004).

En principio, los diseños compuestos centrales así definidos no tienen por qué ser ni ortogonales ni invariantes por rotación. Se convierten en invariantes por rotación, es decir, en un diseño central compuesto rotable, mediante una elección adecuada del valor de Ψ , que depende del número de puntos de la parte factorial del diseño para conseguirlo, $\Psi = (n_F)^{1/4}$. Por otro lado, a través de una elección apropiada del número de puntos centrales n_c el diseño puede hacerse ortogonal o incluso de precisión

uniforme. El modelo de precisión uniforme proporciona una precisión de estimación igual en todas las direcciones para la búsqueda del óptimo (Fernández y Piñeiro, 2004). Se muestra a continuación una tabla con los valores que deben tomar Ψ y n_C para que el diseño correspondiente sea de precisión uniforme:

	Nº de Variables k	Nº de Ensayos Factoriales, 2^k	Nº Ensayos Axiales, 2k	Nº Ensayos Centrales	Número Total Experiencias, $N=2^k+2k+n_C$	$\Psi(=2^{k/4})$
Diseño de Precisión Uniforme	2	4	4	5	13	1,4142
	3	8	6	6	20	1,6820
Uniforme	4	16	8	7	31	2

Tabla 17. Valores de Ψ y n_C para tener un diseño de precisión uniforme (Fernández y Piñeiro, 2004)

Una propiedad muy interesante de los diseños centrales compuestos es que se pueden construir a partir de un diseño de primer orden (el 2k) sin más que agregar los puntos axiales y quizá algunos puntos centrales (Montgomery, 1991).

Por todas las propiedades que verifican, los diseños compuestos centrales son posiblemente los más utilizados para ajustar superficies de respuesta de segundo orden (Fernández y Piñeiro, 2004).

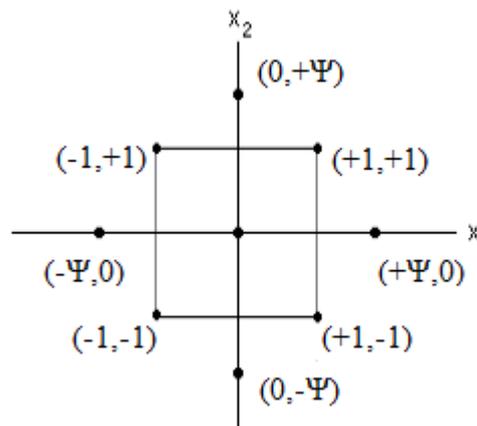


Figura 14. Diseño Central Compuesto para dos factores, donde los puntos situados a una distancia Ψ del centro conforman una estrella (<http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8180/tesis/bitstream/1/20/3/cap1.pdf>)

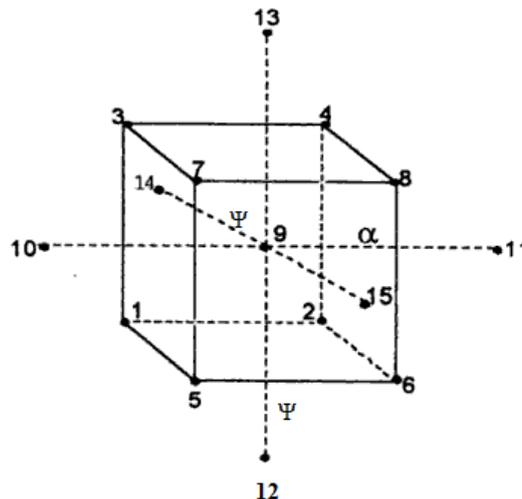


Figura 15. Puntos experimentales de un diseño compuesto de 3 factores es 3 niveles

Una variante del diseño central compuesto es el diseño central compuesto centrado en las caras, en el cual Ψ toma el valor 1. Como puede verse en la Figura 22, en este diseño los puntos estrella se localizan en los centros de las caras del cubo. Esta variante del diseño central compuesto, se emplea ocasionalmente, debido a que sólo propone tres niveles de cada factor. Este diseño tiene la desventaja de que no es rotable.

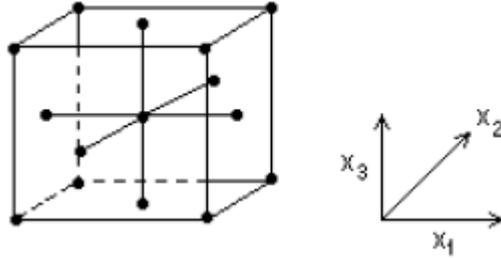


Figura 16. Diseño Central Compuesto centrado en las caras para $k=3$
(<http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8180/tesis/bitstream/1/20/3/cap1.pdf>)

5.4 Utilización de Variables Codificadas

En la construcción de modelos de superficies de respuesta, es muy común la codificación de los valores reales de los niveles de los factores, pues las distancias medidas sobre los ejes de las variables codificadas en el espacio k-dimensional se convierten en estándar, lo que facilita considerablemente los cálculos que deben llevarse a cabo para obtener el modelo de aproximación e incrementa el ajuste en la estimación de los coeficientes (Fernández y Piñeiro, 2004).

Una fórmula que suele resultar útil para codificar los valores de los factores es la siguiente (De Capua et al., 199):

$$X_{factor\ escalado} = \frac{Rango\ X\ no\ codificado}{2\psi} = \frac{X_{i\ Sup} - X_{i\ Inf}}{2\psi}$$

$$X_{codificada} = \frac{X\ no\ codificada - valor\ central\ del\ rango}{X\ factor\ escalado}$$

$$Valor\ central\ rango = \frac{X_{i\ Inf} + X_{i\ Sup}}{2}$$

donde,

$X_{i\ Inf}$ = valor más bajo de la variable i.

$X_{i\ Sup}$ = valor más alto de la variable i.

La fórmula anterior verifica que $\sum_{i=1}^k X_{i\ codificada} = 0$ y transformas las medias $X_{1\ central}, X_{2\ central}, \dots, X_{k\ central}$, en el punto $(X_{1\ codificada}, \dots, X_{k\ codificada}) = (0, \dots, 0)$ al que se le denomina centro del diseño (Fernández y Piñeiro, 2004).

Las fórmulas empleadas para la codificación dan lugar a transformaciones biyectivas entre variables reales y codificadas, de manera que cualquier ecuación polinómica en los valores de xi se puede expresar equivalentemente como una ecuación polinómica del mismo grado en los valores de Xi. Por tanto, a partir de ahora se trabajará con las variables codificadas, pues las conclusiones que se obtengan sobre éstas pueden extrapolarse a las variables reales (Fernández y Piñeiro, 2004).

Todas estas técnicas han dado un significativo aporte a la historia de la investigación. Sin embargo casi todas ellas, salvo el estudio de superficie de respuesta adolecen del error de simplificación que implica suponer que las variaciones de respuesta son lineales con las de las variables. Esto significa que se supone que las respuestas no tienen curvatura y pueden ser representadas por ecuaciones de primer grado.

6. Intercambio Iónico: Extracción con Resinas

Se denomina intercambio iónico a la reacción química reversible de intercambio de iones que tiene lugar entre dos fases no miscibles. Una de ellas es el intercambiador, generalmente un sólido. La otra fase es una disolución (generalmente acuosa) que contiene los iones que van a ser intercambiados, por otros iones de igual signo que se encuentran unidos a las partículas sólidas del intercambiador iónico.

Los intercambiadores iónicos son matrices sólidas que contienen sitios activos (también llamados grupos ionogénicos) con carga electrostática, positiva o negativa, neutralizada por un ión de carga opuesta (contraión). En estos sitios activos tiene lugar la reacción de intercambio iónico. Dichos contraiones son los que se intercambian con los iones de la disolución, cediéndolos a ésta mientras que retiene los iones disueltos en la misma.

Esta reacción se puede ilustrar con la siguiente ecuación tomando como ejemplo el intercambio entre el ión sodio, Na^+ , que se encuentra en los sitios activos de la matriz R, y el ión calcio, Ca^{2+} , presente en la disolución que se pone en contacto con dicha matriz (http://www.fecyt.es/especiales/intercambio_ionico/funcionamiento.htm).



Una representación simplificada de lo que está sucediendo en los sitios activos del intercambiador se puede ver en esta figura:

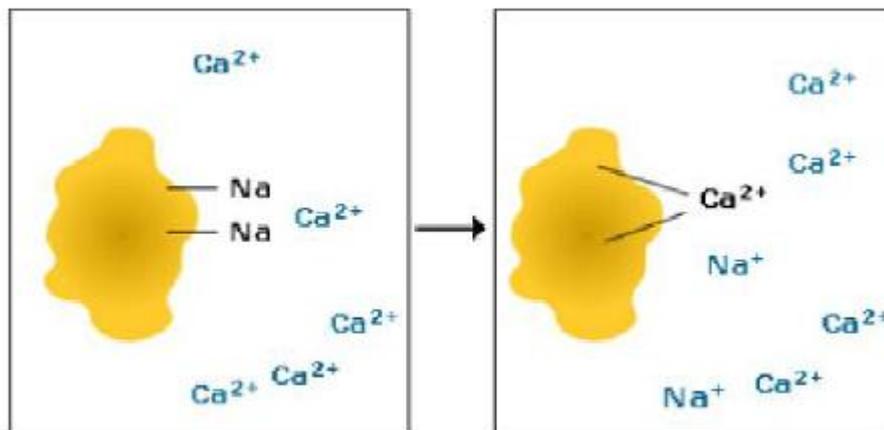


Figura 17. Representación de una reacción de intercambio iónico

A medida que la disolución pasa a través de la resina, los iones presentes en dicha disolución desplazan a los que estaban originariamente en los sitios activos. La eficiencia de este proceso depende de factores como la afinidad de la resina por un ion en particular, el pH de la disolución si el grupo activo tiene carácter ácido y básico, la concentración de iones o la temperatura.

Es obvio que para que tenga lugar el intercambio iónico, los iones deben moverse de la disolución a la resina y viceversa. Este movimiento se conoce como proceso de difusión. La difusión de un ion está en función de su dimensión, carga electrostática, la temperatura y también está influenciada por la estructura y tamaño de poro de la matriz. El proceso de difusión tiene lugar entre zonas de distinta concentración de iones, de más concentrado a menos, hasta que tengan la misma concentración.

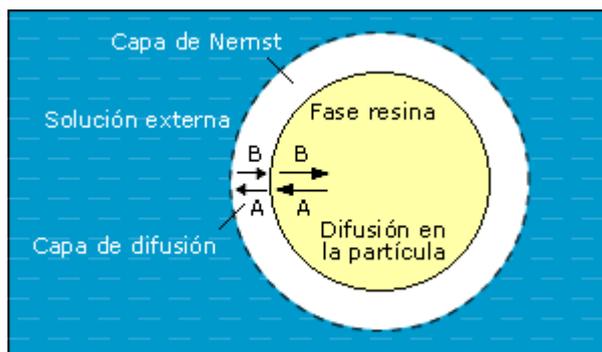


Figura 18. Representación de la difusión de reactivos/productos hacia/desde la resina de intercambio iónico

6.1 Reacción General de Intercambio Iónico

Cuando el intercambiador iónico posee en su estructura cargas negativas, será capaz de retener e intercambiar iones cargados positivamente. Hablamos en este caso de intercambiadores catiónicos, siendo la reacción que tiene lugar con la disolución una reacción de intercambio catiónico (http://cabierta.uchile.cl/revista/29/mantenedor/sub/educacion_4.pdf).



Donde R^{-} representa al intercambiador catiónico, A^{+} al contraión del cambiador, B^{+}_{aq} al catión de la disolución que pasa al cambiador (por simplicidad se ha representado el catión como monovalente, pero puede tener cualquier carga) y el subíndice $_{aq}$ indica que el catión se encuentra en la fase acuosa.

Cuando el intercambiador iónico posee en su estructura cargas positivas, será capaz de retener e intercambiar iones cargados negativamente. Hablamos en este caso de intercambiadores aniónicos, siendo la reacción que tiene lugar con la disolución una reacción de intercambio aniónico.



Donde R^{+} representa al intercambiador aniónico, A^{-} al contraión del cambiador y B^{-}_{aq} al anión de la disolución que pasa al cambiador.

Como resultado de estas reacciones un ión de la disolución (B^{-} o B^{+}) sustituye al contraión (A^{-} o A^{+}) fijado sobre el cambiador. En estas condiciones la estructura física del cambiador se mantiene, aunque se puede producir dilatación.

6.2 Clasificación de los Intercambiadores Iónicos

Los intercambiadores iónicos forman un grupo de materiales muy heterogéneo, cuya única característica común es que contienen una carga eléctrica fija capaz de enlazar a iones de carga opuesta. Se clasifican en dos grandes grupos: intercambiadores orgánicos e intercambiadores inorgánicos. Ambos grupos incluyen materiales sintéticos y naturales (http://www.fecyt.es/especiales/intercambio_ionico/clasificacion.htm).

Intercambiadores Iónicos Inorgánicos

Naturales: Son aluminosilicatos como zeolitas, arcillas minerales y feldespatos.

Sintéticos: Generalmente se pueden subdividir en las siguientes categorías:

- Óxidos metálicos hidratados, ej. óxido de titanio hidratado, ácido poliantimónico
- Sales insolubles de metales polivalentes, ej. fosfato de titanio
- Sales insolubles de heteropoliácidos, ej. molibdofosfato amónico
- Sales complejas basadas en hexacianoferratos insolubles
- Zeolitas sintéticas.

Intercambiadores Iónicos Orgánicos

Resinas orgánicas naturales: Existen varios polímeros naturales que actúan como intercambiadores iónicos, como celulosa, ácido algínico, chitina, chitosan, dextrano y agarosa, y también derivados de estos.

Resinas orgánicas sintéticas: Son pequeñas sustancias granuladas insolubles las cuales tienen en su estructura molecular radicales ácidos o básicos que pueden ser intercambiados. Los iones positivos o negativos fijados en estos radicales serán reemplazados por iones de la misma carga eléctrica en solución en el líquido en contacto con ellos. El intercambio iónico es completado sin deterioración o solubilización cambiando el número total de iones en el líquido antes del intercambio (http://cabierta.uchile.cl/revista/29/mantenedor/sub/educacion_4.pdf).

Resinas impregnadas: Constan de un soporte polimérico que se impregna con una disolución orgánica que contiene un extractante selectivo de un metal en concreto. Estas resinas tienen un grave inconveniente que es la pérdida de disolvente durante su uso, lo cual reduce su aplicabilidad.

6.3 Resinas Orgánicas Sintéticas

Las resinas sintéticas de intercambio iónico consisten en una matriz polimérica reticulada por la acción de un agente entrecruzante y derivatizada con grupos inorgánicos que actúan como grupos funcionales. Son los materiales más habituales en las aplicaciones de intercambio iónico en la industria (http://www.fecyt.es/especiales/intercambio_ionico/clasificacion.htm).

El desarrollo de las resinas sintéticas comenzó con la síntesis de las mismas mediante polimerización por condensación (fenol-formaldehído, epiclorhidrina-amina) y, posteriormente, se sintetizaron mediante polimerización por adición.

Las resinas comúnmente utilizadas en hidrometalurgia se basan en una matriz copolimérica de estireno, ácido acrílico o, más raramente, piridina. El agente reticulante es, en la mayoría de los casos, divinilbenceno (DVB), responsable de la estructura tridimensional y de las propiedades mecánicas de las resinas.

La mayoría de las resinas comerciales están basadas en la estructura estireno-divinilbenceno, debido a su buena resistencia química y física y a su estabilidad en todo el rango de pH y a la temperatura. También se emplean matrices poliméricas basadas en el ácido acrílico o metacrílico.

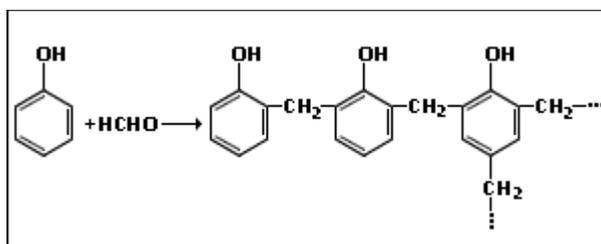


Figura 19. Policondensación entre fenol y formaldehído

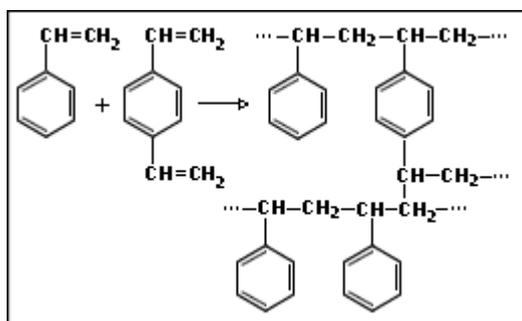


Figura 20. Síntesis del copolímero estireno-divinilbenceno

En la fabricación de la resina lo primero que se hace es el soporte copolimérico, realizado por la técnica de reacción en suspensión acuosa, obteniéndose pequeñas perlas esféricas en las que se pueden introducir los grupos activos.

En el proceso de fabricación de la matriz polimérica, estireno y divinilbenceno, que son insolubles en agua, se mezclan mediante un agitador a una velocidad que rompe la mezcla en pequeñas esferas. Estas esferas a medida que transcurre la reacción se endurecen formando perlas esféricas, que es la forma en la que se suelen presentar estas resinas. En este punto, el copolímero no está funcionalizado.

El entrecruzamiento confiere a la resina estabilidad y resistencia mecánica, así como insolubilidad. El grado de entrecruzamiento es un factor importante de controlar ya que no sólo determina las propiedades mecánicas de la resina, sino también su capacidad de hincharse (swelling) y de absorber agua.

El hinchado del polímero se produce cuando el disolvente penetra en los poros de la estructura polimérica, ensanchándolos y abriendo, por tanto, la estructura. A simple vista, se observa un aumento en el volumen que ocupa la resina. El proceso de swelling favorece la permeabilidad de iones en la matriz de la resina y mejora la accesibilidad a los grupos funcionales. Como inconveniente, el aumento de tamaño de la resina puede dar problemas de exceso de presión si la resina está empaquetada en una columna y también, que la resina sufra procesos de hinchado y deshinchado puede, con el tiempo, afectar a la estabilidad mecánica del polímero.

Hay dos formas de obtener una resina de intercambio iónico funcionalizada (http://www.fecyt.es/especiales/intercambio_ionico/clasificacion.htm):

1. Incorporar el grupo funcional durante la polimerización, por ejemplo empleando monómeros ya funcionalizados.
2. Primero se lleva a cabo el proceso de polimerización y después se introducen los grupos funcionales sobre la matriz polimérica mediante las reacciones químicas oportunas, como sulfonación o cloración-aminación.

A pesar de que con el primer proceso se obtiene resinas más homogéneas, las limitaciones que provoca el entrecruzamiento hacen que el proceso más utilizado sea el segundo.

Sobre los polímeros ya funcionalizados pueden realizarse otras reacciones químicas para llevar a cabo su derivatización y obtener resinas con grupos funcionales más específicos que permitan aplicaciones más concretas.

6.4 Clasificación de las Resinas de Intercambio Iónico

Las resinas pueden clasificarse en función de la estructura de la red polimérica y del tipo de grupo funcional (http://www.fecyt.es/especiales/intercambio_ionico/clasificacion.htm).

6.4.1 Tipos de Resinas de Intercambio Iónico según su Estructura de Red

Tipo gel: También conocidas como resinas microporosas ya que presentan tamaños de poro relativamente pequeños. En estas resinas el fenómeno swelling es muy importante, ya que se hinchan en mayor o menor medida en función del porcentaje de agente entrecruzante empleado durante la polimerización y del disolvente en el que se encuentre la resina.

Resinas macroporosas: También llamadas macroreticulares. Durante la síntesis de estas resinas a partir de sus monómeros, se utiliza un co-solvente que actúa interponiéndose entre las cadenas poliméricas creando grandes superficies internas. Este disolvente se elimina una vez formada la estructura rígida del polímero. Las perlas tienen una relación área/volumen mayor que las resinas tipo gel, y por tanto, mayor capacidad de intercambio. La estructura macroreticular favorece la difusión de los iones, mejorando por tanto la cinética de intercambio.

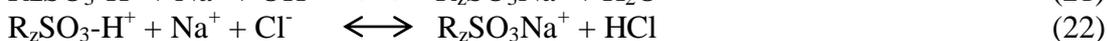
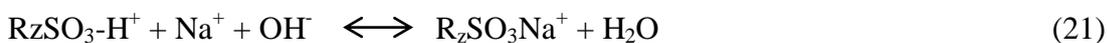
Resinas isoporosas: Se caracterizan por tener un tamaño de poro uniforme, con lo que aumenta la permeabilidad de los iones en el interior de la red. Son resinas de alta capacidad, regeneración eficiente y de coste más bajo que las resinas macroporosas.

6.4.2 Tipos de Resinas de Intercambio Iónico según el Grupo Funcional

Según el carácter del grupo funcional introducido en la matriz, las resinas se pueden clasificar en básicas (aniónicas) y en ácidas (catiónicas) que, a su vez, se pueden subclasificar, según el carácter ácido-básico, en débiles o fuertes (http://www.fecyt.es/especiales/intercambio_ionico/clasificacion.htm).

Resinas catiónicas de ácido fuerte: Se producen por sulfonación del polímero con ácido sulfúrico. El grupo funcional es el ácido sulfónico, $-\text{SO}_3\text{H}$. Estos intercambiadores catiónicos funcionan a cualquier nivel de pH, dividen todas las sales, y requieren una cantidad sustancial de regenerante.

Cuando el grupo funcional está en forma H^+ y la resina está en contacto con un líquido que contiene otros cationes, los iones hidrógeno dejan la fase sólida y pasan al líquido, siendo reemplazados por cationes de la fase líquida. Esto se muestra mediante las siguientes reacciones (según datos del fabricante),



No siempre es necesario que la resina esté en la forma H^+ para la adsorción de cationes.



Donde R_z es la matriz polimérica de la resina.

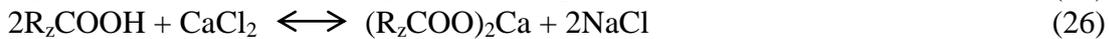
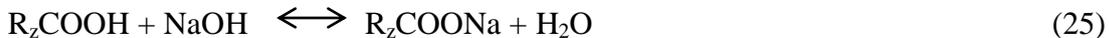
Resinas catiónicas de ácido débil: El grupo funcional es un ácido carboxílico -COOH, presente en uno de los componentes del copolímero, principalmente el ácido acrílico o metacrílico.

En contraste con lo que ocurre con los grupos ácidos sulfónicos, que se ionizan totalmente, la disociación de un grupo ácido débil carboxílico depende del pH.



Por debajo de pH 5, la ionización es pequeña y la capacidad de intercambio es despreciable.

Algunos ejemplos de reacciones de intercambio iónico con resinas catiónicas de ácido débil son (según datos del fabricante),



Resinas aniónicas de base fuerte: Se obtienen a partir de la reacción de copolímeros de estireno-divinilbenceno clorometilados con aminas terciarias. El grupo funcional es una sal de amonio cuaternario, R_4N^+ .

Las resinas aniónicas fuertemente básicas de Tipo 1 tienen como grupo funcional el grupo amonio cuaternario, resina- NR_3^+ , donde R es CH_3 .

Algunos ejemplos de reacciones de intercambio en los que se emplea la resina en la forma hidróxido son (según datos del fabricante).



Y con la resina en forma de sal:



Resinas aniónicas de base débil: Resinas funcionalizadas con grupos de amina primaria, - NH_2 , secundaria, -NHR, y terciaria, - NR_2 . Suelen aplicarse a la adsorción de ácidos fuertes con buena capacidad, pero su cinética es lenta.

Algunos ejemplos de reacciones de intercambio iónico con resinas aniónicas de base débil son (según datos del fabricante).





Grupos Funcionales	Resinas Catiónicas	Resinas Aniónicas
Débil	$\sim\sim\sim \text{COO}^- \text{Na}^+$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \sim\sim\sim \text{N}^+ - \text{R} \text{Cl}^- \\ \\ \text{H} \end{array}$
Fuerte	$\sim\sim\sim \text{SO}_3^- \text{Na}^+$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \sim\sim\sim \text{N}^+ - \text{R} \text{Cl}^- \\ \\ \text{R} \end{array}$

Tabla 18. Tipos de resinas de intercambio iónico según el grupo funcional (http://webdelprofesor.ula.ve/ingenieria/csalas/OPIV/intercambio_ionico.pdf)

Tipo de Resinas	Sustancia Activante	Grupo Activo	Retira	Tipo	Regenerante	Aplicación	Observaciones
Catiónicas	Ácido Fuerte	Sulfónico	Cationes	Forma Sodio	Solución de NaCl	Casi todas las aplicaciones de suavizado y desmineralización, gran cantidad de regenerante	Cualquier pH
				Forma Hidrogeno	Solución de ácido fuerte como el HCl o el H ₂ SO ₄		
	Ácido Débil	Carboxílico	Cationes	Forma Sodio	Solución de NaOH	Manejo cationes asociados a alcalinidad y dureza. Menor capacidad de intercambio, menos acido para regenerar	Regeneración eficiente, no pH bajos
				Forma Hidrogeno	Solución de ácido fuerte como el HCl o el H ₂ SO ₄		
Aniónicas	Base Fuerte	Amonio cuaternario	Aniones	Tipo 1, tres grupos metilo	Forma Cl: solución de NaCl o HCl. Forma H: solución de NaOH	Eliminación total de aniones, ablandamiento y desmineralización.	No para pH altos ni altas temperaturas
				Tipo 2, dos grupos metilo y uno etanol		Aguas alcalinas y con alto contenido de silicio, ablandamiento y desmineralización.	
	Base Débil	Poliaminas	Aniones	Forma de cloro	Solución de HCl	Ácidos fuertes, altas concentraciones de sulfatos y cloruro	No para pH altos, se oxidan y se ensucian
				Forma de hidrógeno	Solución de NaOH, NH ₄ OH o Na ₂ CO ₃		

Tabla 19. Resumen de las propiedades de las resinas de intercambio iónico según su grupo funcional

En la clasificación de resinas de intercambio iónico según el grupo funcional también nos encontramos:

Resinas quelatantes: En estas resinas el grupo funcional tiene las propiedades de un reactivo específico, ya que forman quelatos selectivamente con algunos iones metálicos. Los átomos más frecuentes son azufre, nitrógeno, oxígeno y fósforo, que forman enlaces de coordinación con los metales. Sus ventajas sobre las demás es la selectividad que muestran hacia metales de transición y que el carácter de ácido débil del grupo funcional facilita la regeneración de la resina con un ácido mineral. No obstante son poco utilizadas en la industria por ser más caras que las anteriores y por tener una cinética de absorción más lenta. La resina quelatante más conocida tiene como grupo funcional el ácido iminodiacético, cuya fórmula puede verse en la siguiente figura.

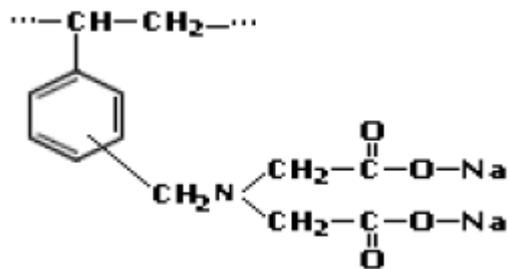


Figura 21. Resina Quelante

6.5 Parámetros Característicos de las Resinas de Intercambio Iónico

Capacidad de la resina (capacidad total de intercambio):

La capacidad es una de las características más importantes de un cambiador de iones. Se define como el número máximo de grupos funcionales (sitios activos) por unidad de masa o volumen del intercambiador. Indica la cantidad de iones que puede retener el cambiador. Este valor suele ser mayor que la capacidad de intercambio, ya que no todos los sitios activos son accesibles a los iones en disolución. Normalmente se expresa en miliequivalentes de iones por gramo de resina seca (meq/g) o por cm³ de un lecho cambiador (meq/cm³) (http://cabierta.uchile.cl/revista/29/mantenedor/sub/educacion_4.pdf).

$$C_s = \frac{\text{miliequivalente ión cambiante}}{\text{g resina seca}}$$

Para cambiadores catiónicos la forma de referencia es H⁺ y para aniónicos Cl⁻. En la capacidad total de carga de la resina tiene incidencia el tipo de matriz de la resina, así, las resinas de tipo gel, al no tener una porosidad real, presentan en general una mayor capacidad de carga. Aunque esto puede no ser cierto en todos los casos, ya que un exceso de reticulación puede conducir a un número menor de iones intercambiados por inaccesibilidad de los iones de la disolución hacia algunos centros activos de la resina.

Capacidad de intercambio:

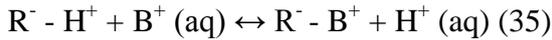
Se define como la cantidad de iones que una resina puede intercambiar en determinadas condiciones experimentales. Depende del tipo de grupo activo y del grado de entrecruzamiento de la matriz y se expresa en equivalentes por litro de resina, o por gramo (http://www.fecyt.es/especiales/intercambio_ionico/funcionamiento.htm).

Al producirse el intercambio iónico, la capacidad de la resina comienza a decrecer, debido a que posee una capacidad limitada para la extracción de iones de las soluciones y debido a esto, en un momento dado habrá cedido la mayoría de sus iones de sustitución y se producirá un cierto pase de iones no deseados y se dice que esta resina está "agotada" o saturada de los iones que ha atrapado. Por este motivo, cuando se diseña una columna de intercambio iónico, se establece a priori la concentración máxima admisible de iones indeseables en la salida del proceso. Cuando se llega a la concentración preestablecida, se debe proceder a regenerar la resina, para poderla utilizar en un nuevo ciclo.

Equilibrio de intercambio:

Los grupos funcionales introducidos en la red polimérica sufren ionización para producir cationes (o aniones) que son capaces de intercambiarse con otros iones presentes en la disolución en la cual la resina está inmersa. Esta resina se comporta como un electrolito del cual sólo los cationes (o aniones) están disponibles para reaccionar químicamente. Si la cantidad de resina de intercambio catiónico fuertemente ácida (R-H) se sitúa en contacto con un volumen limitado de disolución diluida que

contiene iones B^+ , entonces se puede producir el intercambio de iones H^+ por iones B^+ alcanzándose un equilibrio del tipo:



Cuya constante termodinámica de equilibrio, expresada en función de las concentraciones, es:

$$K_c = \frac{[B^+] \cdot [H_{aq}^+]}{[H^+] \cdot [B_{aq}^+]}$$

Donde $[B^+]$ y $[H^+]$ representan la concentración de iones en la resina y $[B_{aq}^+]$ y $[H_{aq}^+]$ la concentración de los iones en la fase acuosa. K_c se conoce por el coeficiente de selectividad relativo y expresa la capacidad de la resina para retener los cationes B^+ preferentemente a los H^+ a partir de una disolución conteniendo la misma concentración de ambos cationes.

Se define el coeficiente de distribución D de un ion B sobre un intercambiador como el cociente entre la concentración de B en la resina y la concentración de B en la disolución (http://cabierta.uchile.cl/revista/29/mantenedor/sub/educacion_4.pdf):

$$D = \frac{[B]_{resina}}{[B]_{solución}}$$

Que está relacionado con el valor del coeficiente de selectividad:

$$D = K_c \cdot \frac{[H]_{resina}}{[H]_{solución}} = K_c \cdot A$$

Donde A es el valor del cociente de las concentraciones de H en la resina y en la disolución respectivamente. El valor de $[H]_{resina}$ se puede considerar constante e igual a la capacidad de la resina. También $[H]_{solución}$ será una constante ya que siempre existirá gran exceso de iones en disolución; por tanto A se considera una constante.

El coeficiente de distribución no proporciona por sí mismo ninguna información acerca de la proporción de un ion absorbido o no por una resina. Para determinar esta proporción debe tenerse también en cuenta la cantidad de resina (g, en gramos) y el volumen de la disolución (V, en mL) puestos en contacto. Así, el valor del coeficiente de distribución de un ion B sobre un intercambiador, en unas condiciones determinadas se calculará determinando la cantidad de B que es retenido por gramo de resina puesto en contacto con un volumen medido de disolución que contiene una concentración conocida de B (Grágeda, 2006):

$$D = \frac{\text{mmoles de } B / \text{g. de resina}}{\text{mmoles de } B / \text{ml de solución}}$$

Selectividad:

Es una propiedad de los intercambiadores iónicos por la que un intercambiador muestra mayor afinidad por un ión que por otro. La selectividad de una resina por un ión determinado se mide con el coeficiente de selectividad, K (http://www.fecyt.es/especiales/intercambio_ionico/funcionamiento.htm).

La selectividad depende de las interacciones electroestáticas que se establezcan entre el ión y el intercambiador y de la formación de enlaces con el grupo ionogénico. La regla principal es que un intercambiador preferirá aquellos iones con los que forme los enlaces más fuertes.

La estructura de poro y la elasticidad del intercambiador también influyen en su selectividad, como ocurre con las zeolitas. Su estructura de poro rígida les permite actuar como tamices moleculares, impidiendo la entrada de ciertos iones sencillamente por su tamaño.

El tipo de grupo funcional determina la selectividad y la posición del equilibrio de intercambio.

La selectividad depende de la naturaleza de los iones a ser intercambiados, de la naturaleza del cambiador y de la composición de la disolución. En líneas generales, en concentraciones moderadas de soluciones acuosas, un ión estará más fuertemente retenido (Grágeda, 2006):

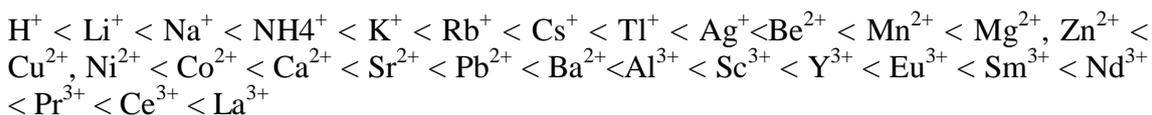
1. Cuanto mayor sea su carga



2. En igualdad de carga, para cambiadores fuertes, la afinidad será mayor cuanto mayor sea el radio del ión hidratado.



En términos generales, para disoluciones de baja concentración, los coeficientes de selectividad aumentan con el número atómico y la valencia del ión metálico.



Y para los aniones:



Tamaño de la resina:

Es uno de los factores decisivos respecto a su comportamiento cinético y el aumento de la superficie de resina en contacto con la disolución (es decir, menores tamaños de

grano) mejora el proceso
(http://cabierta.uchile.cl/revista/29/mantenedor/sub/educacion_4.pdf).

Resistencia de la resina:

Deriva de dos aspectos distintos la atrición y el choque osmótico. En el primer caso, las partículas pueden romperse por motivos puramente físicos tales como una excesiva presión o fricción, en el caso de lechos no fijos. En el segundo caso, el choque osmótico provocado por un cambio en la forma iónica de la resina origina expansiones y contracciones sucesivas que pueden dar lugar a su rotura. Los dos problemas multiplican su efecto si ocurren simultáneamente. Por su estructura, las resinas macroporosas tienen mayor resistencia a la atrición y a los choques osmóticos (http://cabierta.uchile.cl/revista/29/mantenedor/sub/educacion_4.pdf).

Las resinas también pueden sufrir estrés térmico en los casos de temperatura elevada o de variaciones fuertes de temperatura.

Humedad

La humedad de una resina (retención de humedad) está relacionada con su porosidad así como con su forma iónica. Esta retención de humedad se expresa generalmente como porcentaje de la masa de una resina en una forma iónica determinada. La influencia de la porosidad en las prestaciones de una resina es (http://cabierta.uchile.cl/revista/29/mantenedor/sub/educacion_4.pdf):

Para Humedad alta

- intercambio rápido
- buena capacidad de adsorción
- capacidad total baja

Humedad baja

- capacidad total elevada
- difícil de regenerar
- no se pueden eliminar iones voluminosos
- tendencia al envenenamiento (fouling)

Aproximadamente la mitad de la masa de una resina es agua excepto cuando la resina está secada o cuando el agua de hidratación normal ha sido reemplazada por un solvente orgánico. Las moléculas de agua rodean los grupos funcionales (hidratación) y llenan las partes vacías del esqueleto de la resina. Está claro que una resina de humedad alta tiene menos materia seca y por lo tanto lleva menos grupos activos y tiene una capacidad más baja. Por el otro lado, una resina muy porosa proporciona un acceso más fácil a los iones de gran tamaño.

En las resinas de tipo gel, la humedad tiene una relación inversa con la tasa de reticulación del esqueleto. Esto no es válido para resinas macroporosas porque se puede ajustar su porosidad artificialmente sin depender de la tasa de reticulación.

En general, las resinas de baja humedad tienen una cinética más lenta y padecen de un riesgo de envenenamiento.

Vida útil de las resinas de intercambio iónico

Después de una serie de ciclos de intercambio iónico las resinas de intercambio iónico sufren la pérdida de sitios de intercambio activo o sufren la rotura de los enlaces transversales de la resina, disminuyendo su capacidad de intercambio (http://cabierta.uchile.cl/revista/29/mantenedor/sub/educacion_4.pdf).

Las resinas catiónicas fuertes primero pierden su capacidad de intercambio para captar cationes asociados a los ácidos fuertes y las resinas aniónicas fuertes disminuyen su capacidad de captar aniones débiles a baja concentración, tales como los carbonatos y silicatos.

La mayoría de autores de la especialidad asignan una vida útil esperada de las resinas de intercambio iónico entre los 5 y los 10 años.

6.6 Técnicas Generales de Trabajo con las Resinas de Intercambio Iónico

El tratamiento de una disolución con un intercambiador iónico se puede llevar a cabo mediante dos configuraciones distintas, en discontinuo o en columna (http://www.fecyt.es/especiales/intercambio_ionico/funcionamiento.htm).

Intercambio iónico en discontinuo

En las operaciones en discontinuo, se mezcla el intercambiador y la disolución en un recipiente hasta que el intercambio de iones alcanza el equilibrio. Esta configuración no puede aplicarse para devolver el intercambiador a su forma iónica original, ya que el proceso de regeneración en discontinuo no es químicamente eficiente. Es necesario recuperar el intercambiador por decantación y transferirlo a una columna para proceder a su regeneración.

Este método, a pesar de ser muy eficiente, tiene pocas aplicaciones industriales. Las técnicas discontinuas, normalmente, son impracticables a escala industrial, por lo que el trabajo en columna es una alternativa muy válida.

Intercambio iónico en columna

Esta configuración es la que se emplea más a menudo en los procesos de intercambio iónico. El intercambiador se coloca en el interior de una columna vertical, a través de la cual fluye la disolución a tratar.

El proceso global consta de varias etapas que a continuación describiremos brevemente:

- Empaquetamiento de la columna: Consiste en introducir el intercambiador en el interior de la columna evitando la formación de bolsas de aire entre sus partículas para así obtener un lecho uniforme. Esta operación se realiza habitualmente lavando el intercambiador con agua destilada, que además resulta útil para eliminar posibles impurezas y para provocar el fenómeno de hinchamiento, que puede causar graves problemas si tiene lugar una vez el intercambiador se encuentra confinado en la columna y no se ha dejado espacio suficiente para alojarlo una vez ha incrementado su volumen.
- Acondicionamiento del intercambiador: Muchas resinas comerciales se venden en una forma iónica que puede no ser la adecuada para el tratamiento que se desea realizar. Por ejemplo, una resina básica fuerte que tenga como contraión un grupo OH⁻ y que, por necesidades del proceso, sea deseable tener un ión Cl⁻. En la etapa de condicionamiento se procede a cambiar el contraión de la resina poniéndola en contacto con una disolución concentrada del ión que se desea tener. Una vez se ha conseguido este objetivo y la resina está en la forma iónica deseada, debe eliminarse el exceso de esta disolución lavando la resina con agua destilada.
- Etapa de carga: En esta etapa tiene lugar el intercambio de iones entre la disolución a tratar y el intercambiador. La disolución a tratar se introduce en la columna y fluye gradualmente a través del intercambiador. Las condiciones de operación (velocidad de

flujo, pH de la disolución etc.) dependerán del tipo de intercambiador utilizado, y es importante optimizarlas para obtener un buen rendimiento en cuanto a capacidad y selectividad. Cuando el intercambiador comienza a estar saturado con los iones de la disolución que entra, se observa un aumento de la concentración de dichos iones en la disolución que sale de la columna. Esta descarga de iones se conoce como breakthrough, e indica que el tratamiento de la disolución por el intercambiador ya no está siendo efectivo. Una vez la concentración de estos iones en la disolución de salida iguala a la de la concentración de entrada, el intercambiador ha agotado toda su capacidad de intercambio en las condiciones de operación.

- Etapa de regeneración: La etapa de regeneración consiste en devolver el intercambiador saturado a su forma iónica inicial, empleando una disolución concentrada en el ión originariamente asociado al intercambiador (por ejemplo, un ácido mineral para una resina ácida fuerte). Esta etapa es importante en el proceso de intercambio iónico ya que el buen funcionamiento del intercambiador en sucesivos procesos de carga depende de una regeneración eficiente. Para obtener el máximo rendimiento de esta etapa es importante optimizar parámetros como la concentración y volumen de disolución regenerante así como la velocidad de flujo.

La regeneración tiene dos inconvenientes importantes:

- El gasto económico en regenerante, que puede reducirse reutilizándolo hasta que pierda su eficiencia aunque esta opción implica establecer unas condiciones para su almacenaje.
- La generación de residuos, ya que después de regenerar el intercambiador se obtienen disoluciones altamente ácidas o básicas generalmente muy concentradas en metales que deben ser tratadas o eliminadas.