

# **CAPÍTULO I: ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS**

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Antecedentes

La recuperación de metales valiosos de las cenizas volantes procedentes de la central térmica de ELCOGAS en Puertollano comenzó con un proyecto internacional llamado HIVALUE (2002-2005). En dicho proyecto se llegaron a una serie de conclusiones que se resumen a continuación:

- La ceniza volante de esta central contenía niveles anormalmente altos de algunos metales valiosos de gran interés comercial como son el germanio, galio, níquel, vanadio o silicio.
- De todos los metales, el germanio y el galio contenidos en la ceniza volante aparecen mayoritariamente formando parte de compuestos solubles en agua.
- Se obtuvieron extracciones altas de germanio y galio mediante la lixiviación de las cenizas con agua.

El fruto de estos resultados fue el diseño, construcción y puesta en marcha de una planta piloto en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla, que comprendía la lixiviación de las cenizas volantes con agua a temperatura ambiente, y la posterior recuperación del germanio en solución mediante un proceso de extracción con solventes.

Posterior al proyecto HIVALUE surgió el proyecto Ge WEP (War Eagle Project), cuya finalidad fue la de desarrollar un proceso de obtención de germanio a escala industrial. En dicho proyecto, se llevaron a cabo estudios de lixiviación y extracción tanto a escala de laboratorio como a escala de planta piloto, con el propósito de hallar el agente lixivante más efectivo y las condiciones más óptimas para la obtención del germanio.

Tras dichos proyectos, son muchos los estudios llevados a cabo por el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental acerca de la extracción de germanio. Entre ellos se encuentra el presente proyecto, que surge con la idea de hacer una comparativa entre las técnicas de extracción usadas en los estudios anteriores y la que se empleará en el presente trabajo.

## **1.2. Objetivos**

El objetivo general de este proyecto es el diseño y la puesta en marcha de una instalación con membranas de fibras huecas para la extracción del germanio presente en las cenizas volantes de la central térmica de ELCOGAS en Puertollano.

Otro objetivo, es realizar una comparativa entre los resultados conseguidos de la extracción de germanio mediante el uso de contactores de membranas y los obtenidos mediante la extracción por vía hidrometalúrgica. Este objetivo, además, permite analizar la viabilidad de este tipo de instalaciones para esta aplicación determinada.

## 2. RECUPERACIÓN DE GERMANIO A PARTIR DE CENIZAS VOLANTES DE UNA CENTRAL TÉRMICA GICC

Como ya se ha mencionado con anterioridad, son muchos los estudios realizados por parte del departamento de Ingeniería Química y Ambiental sobre la recuperación del germanio presente en las cenizas volantes de la central térmica de Puertollano. Luego, resulta un poco redundante incidir en aspectos como la tecnología de la central térmica, las características del germanio o de las cenizas volantes, entre otros, ya que todos estos se pueden encontrar en cualquiera de dichos estudios.

En este apartado, se ha optado por recoger, a modo de resumen, el procedimiento de recuperación de germanio enfocado desde el punto de vista de la hidrometalurgia, ya que en este proyecto se ha realizado dicho procedimiento, partiendo de las condiciones óptimas obtenidas en estudios anteriores.

### 2.1. Recuperación del germanio por vía hidrometalúrgica

El procedimiento de recuperación de germanio por vía hidrometalúrgica se caracteriza por una etapa de extracción, en la que se extrae el Ge de la ceniza mediante lixiviación, y una etapa de concentración y separación, en la que se separa y concentra el Ge del resto de elementos presentes en la disolución.

### 2.2. Caracterización de las cenizas volantes

A continuación, se muestra una caracterización de la ceniza volante de la central térmica de GICC (Arroyo, 2007).

| Elemento (*) | FA 12.5<br>(mg/Kg ceniza) |
|--------------|---------------------------|
| As           | 602                       |
| B            | 106                       |
| Cd           | 19                        |
| Co           | 32                        |
| Cr           | 120                       |

|    |      |
|----|------|
| Ge | 238  |
| Ga | 300  |
| Mn | 302  |
| Mo | 77   |
| Ni | 970  |
| Pb | 3117 |
| Sb | 451  |
| Sn | 64   |
| V  | 3196 |
| Zn | 6308 |

(\*) Se recogen únicamente aquellos elementos que puedan comportarse como interferencias en la lixiviación para la obtención de germanio.

**Tabla I-1. Caracterización de las cenizas volantes procedentes de la planta de GICC de Puertollano. (Arroyo, 2007)**

### **2.3. Lixiviación**

Esta operación se caracteriza porque un componente (solute) de una sustancia sólida es transferido a un líquido (solvente). La lixiviación del germanio contenido en las cenizas volantes constituye la primera etapa del proceso.

A la hora de llevar a cabo la lixiviación, uno de los objetivos principales es extraer la máxima cantidad posible de germanio. Para conseguir esto, hay que elegir el solvente adecuado teniendo en cuenta que algunos compuestos del germanio son solubles en agua, en ácido, e incluso en soluciones básicas.

Por otro lado, existen una serie de aspectos 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 se destinen los productos.

- El líquido solvente extractor, que debe ser selectivo y de baja viscosidad para facilitar su flujo a través del sólido. También debe ser poco volátil para evitar pérdidas.
- Tamaño de partículas. Al disminuir el tamaño de partícula aumenta el área de contacto y disminuye el tiempo necesario para la extracción, sobre todo para sólidos con baja porosidad. Para aumentar la velocidad de extracción, se tiene que ofrecer al disolvente superficies de intercambio grandes y recorridos de difusión cortos. Esto se puede lograr triturando la sustancia sólida a extraer. Sin embargo, un tamaño demasiado pequeño de las partículas sólidas puede provocar el apelmazamiento de las mismas, dificultando el paso del solvente y aumentando la resistencia al paso del fluido. Las cenizas volante tratadas poseen una granulometría muy fina, del orden de micras, con lo que el tamaño no es una de las variables sobre la que se deba actuar.
- Porosidad. Al aumentar la porosidad aumenta el área activa para la extracción, facilitando la penetración del solvente 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, aumentando la difusión y, por tanto, la extracción.
- También afectan a la extracción el contenido de impurezas del sólido a tratar.

En el estudio sobre la recuperación de germanio (Arroyo, 2007), se determinó como agente lixivante una solución de ácido oxálico, puesto que los resultados obtenidos de los ensayos demostraron una mayor eficiencia en la separación del germanio sin afectar, en gran medida, a las propiedades físico-químicas de las cenizas. Igualmente se determinó que la concentración más eficiente es de 0,01-0,016 M.

Por otro lado, los valores más óptimos de operación que se determinaron en la etapa de lixiviación fueron los siguientes: una temperatura de 50°C, un tiempo de lixiviación de dos horas, una relación líquido/sólido de cinco y una agitación de 10 Hz.

## 2.4. Extracción líquido-líquido

Una vez que el germanio ha sido extraído de la ceniza volante y se encuentra en solución, surge el problema de la recuperación del mismo, es decir, cómo separar el germanio del resto de los elementos presentes en el lixiviado. Para ello se recurre a la extracción con solventes.

Este método permite transferir selectiva y eficazmente ciertas especies iónicas presentes en una disolución acuosa que contiene el metal de interés, a menudo en una baja concentración y acompañado de un número más o menos grande de impurezas, a una fase orgánica que contiene un reactivo de la misma naturaleza. El metal reacciona con este reactivo, para formar un compuesto químico que es más soluble en la fase orgánica y que se queda preferentemente en ésta. Posteriormente, la solución orgánica se mezcla con otra fase acuosa que destruye el compuesto químico formado por el metal y el reactivo, con lo que el metal se recupera en la nueva fase de forma bastante pura y con una concentración más elevada (Arroyo, 2007).

En el estudio sobre la recuperación de germanio (Arroyo, 2007), se empleó trioctilamina (TOA) y éter de petróleo como fase orgánica y catecol como agente complejante del Ge contenido en el lixiviado.

Por último, una vez que el germanio pase como complejo a la fase orgánica se realiza un stripping con un agente re-extractante para obtener finalmente una solución acuosa concentrada en germanio. El proceso es similar a otros procesos de extracción con solventes utilizados en hidrometalurgia. En la siguiente ilustración se puede ver un esquema de éste.

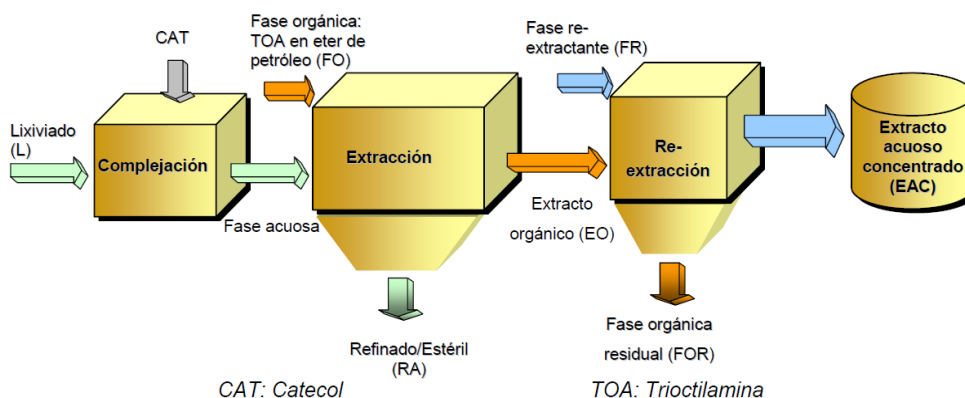


Ilustración I-1. Proceso de extracción líquido-líquido con trioctilamina y catecol. (Arroyo, 2007)

### Complejación

La pirocatequina (CAT) forma con el germanio un complejo para una proporción Ge/CAT: 1/3. En esta etapa se estudió la relación CAT/germanio.

### Extracción

En esta etapa, el complejo germanio-pirocatequina contenido en la solución acuosa (FA) es extraído por la TOA, disuelta en un diluyente (éter de petróleo). Las variables que se estudiaron en esta etapa fueron:

- Relación trioctilamina/germanio.
- Relación FA/FO (relación fase acuosa/fase orgánica). Este parámetro es muy importante porque es una forma de concentrar el germanio en la solución. Es decir, cuanto mayor es la relación FA/FO, mayor será la concentración de germanio en la FO. Otra razón de importancia es la reducción en el consumo de éter de petróleo.

### Reextracción

En esta última fase, la FO cargada de Ge se mezcla con la fase reextractante (FR). Como consecuencia, el complejo germanio-pirocatequina-trioctilamina se rompe y el germanio pasa a la FR, obteniéndose una solución prácticamente libre de elementos interferentes y con una alta concentración de Ge. Las variables que se estudiaron en la fase de reextracción fueron:

- Relación FO/FR. Este parámetro es muy importante porque es una forma de concentrar el germanio en la solución final.
- Acidez/Alcalinidad de la solución reextractante.

A continuación, se muestran los valores más óptimos de operación tanto de la etapa de extracción como la de reextracción.



| Parámetro                                 | Valor óptimo |
|---|--------------|
| Relación volumétrica FA/FO                | 10           |
| Relación molar CAT/Ge                     | 8            |
| Relación molar TOA/Ge                     | 8            |
| Tiempo de contacto en la extracción (min) | 5            |
| pH de la FA                               | 2            |

Tabla I-2. Valores óptimos de operación en la etapa de extracción. (Bermejo, 2009)

| Parámetro                                    | Valor óptimo |
|--|--------------|
| Reactivo escogido                            | NaOH 3 M     |
| Relación volumétrica FO/FS                   | 5            |
| Tiempo de contacto en la re-extracción (min) | 5            |

Tabla I-3. Valores de operación en la etapa de re-extracción. (Bermejo, 2009)

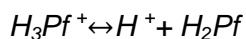
## 2.5. Método para la determinación de germanio

En todos los ensayos realizados en el presente proyecto se ha utilizado el método colorimétrico para la determinación de germanio.

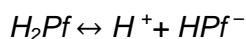
La determinación de germanio mediante colorimetría es ampliamente conocida, empleando para ello reactivos cromogénicos, entre los que la fenilfluorona es uno de los más utilizados. El método está definido para soluciones ácidas en medio clorhídrico 6N.

Fenilfluorona es el nombre comercial del compuesto 2,3,7-hidroxi-9-fenil-6-fluorona (o 2,3,7-hidroxi-9-fenil-3-isoxantato), que reacciona con el germanio (IV) para dar un producto ligeramente soluble en agua, de color rojo.

Si se representa la fenilfluorona como  $H_2Pf$ , los equilibrios que tienen lugar en solución acuosa son:



*Amarillo      Amarillo-naranja*



*Naranja-rosa*

La reacción entre el germanio y la fenilfluorona se produce con facilidad en medio ácido diluido (HCL 0,2 – 1,5 M), siendo la proporción estequiométrica Ge:fenilfluorona de 1:2. La concentración mínima de fenilfluorona para que el color se desarrolle rápidamente debe ser del 0,01%.

#### Soluciones empleadas

Solución de fenilfluorona, 0,03%. Se ha preparado una solución con 30 mg de fenilfluorona, 85 mL de alcohol etílico y 5 mL de una solución de ácido sulfúrico al 14% (6 partes de ácido sulfúrico concentrado por cada parte de agua), diluyendo a 100 mL con alcohol. Esta solución mantiene el color estable durante varios días.

Solución de goma arábica. Se ha disuelto 1 g de goma arábica en 200 mL de agua caliente y se ha filtrado la solución. Esta solución se debe descartar cuando empiece a presentar turbidez.

Solución patrón de germanio, 10 mg/L. Se ha utilizado un patrón de 1000 mg/L, a partir del cual se ha obtenido la solución de 10 mg/L, mediante dilución con agua destilada.

#### Realización de la recta de calibración

Se han dispuesto en matraces aforados de 25 mL: 0, 0,5, 1, 1,5, 2 y 2,5 mL de solución patrón. A cada uno de ellos se le ha añadido 2,5 mL de la solución de goma arábica y 7,5 mL de la solución de fenilfluorona. A continuación se han diluido hasta 25 mL con agua destilada y se han dejado a temperatura ambiente durante al menos 30 minutos para que el color se desarrolle completamente. Posteriormente, se ha medido la absorbancia a 510 nm. La curva de calibración debe ser una línea recta de hasta 1 ppm de Ge.

### Medida de las muestras

Este método está indicado para muestras con un contenido en germanio máximo de 50 mg/L, que se han de diluir al menos 20 veces para asegurar concentraciones de 2,5 mg/L de germanio como máximo. Este método se ha utilizado en el presente trabajo para determinar Ge en muestras de más de 50 mg/L de germanio, empleando factores de dilución mayores a 20.



**Ilustración I-2. Muestras a las que se les ha aplicado el método colorimétrico para la determinación de Ge.**

### **3. TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS**

#### **3.1. Introducción**

Las membranas actualmente ocupan un lugar importante en la tecnología química y se utilizan en una amplia gama de aplicaciones. La propiedad clave por la que resulta interesante su uso es la capacidad que tienen de controlar la velocidad de permeación de una especie química a través de la membrana.

Por ejemplo, en aplicaciones de separación el objetivo es permitir que uno de los componentes de una mezcla pase a través de la membrana libremente, mientras que para el resto de componentes se les dificulta el paso.

Es interesante mencionar, para el presente proyecto, que las tecnologías de membranas que son de aplicación en el campo de tratamiento de corrientes con metales pesados se pueden clasificar en diferentes grupos: i) procesos de filtración, ii) los procesos electroquímicos con membranas y iii) los procesos basados en la aplicación de membranas líquidas. El primer grupo hace referencia a aquellas tecnologías donde la fuerza impulsora principal es un gradiente de presión, como son la ultrafiltración, la nanofiltración y la ósmosis inversa. El segundo grupo, hace referencia a aquellos procesos basados en la diferencia de potencial eléctrico, como puede ser la electrodiálisis. El tercer y último grupo hace referencia a las membranas líquidas. Todos estos procesos son descritos más adelante, haciendo especial hincapié en el último grupo ya que constituye uno de los objetivos de estudio del presente proyecto.

A continuación se hace una introducción general sobre las membranas. Se muestra su desarrollo histórico, los tipos de membranas, los procesos en las que se ven involucradas normalmente y los fundamentos del funcionamiento de las mismas.

#### **3.2. Desarrollo histórico de la tecnología de membranas**

Los primeros estudios relacionados con membranas se remontan al siglo XVIII. El físico francés Jean Antoine Nollet (1700-1770) fué el primero en acuñar la palabra "ósmosis" para describir el permeado del agua a través de un diafragma, estableciendo los principios básicos de dicho proceso en 1748. Años más tarde, el mismo autor observó una tendencia preferencial de la membrana al permeado del agua usando mezclas de ésta con alcoholes.

Dutrochet (1776-1847) en sus trabajos sobre el flujo espontáneo de líquidos a través de barreras permeables, encontró que existía una relación directa entre la permeabilidad preferente de un determinado fluido y la altura que éste podía alcanzar en un tubo capilar vertical.

Durante el siglo XIX y hasta principios del siglo pasado la investigación sobre membranas estuvo centrada en el estudio de sus propiedades como “barrera física” y en el desarrollo de importantes teorías y leyes fenomenológicas relacionadas con los procesos de membrana, algunas de las cuales se recogen en la tabla I-5 (Mulder, 1996).

| Año  | Ecuación Fenomenológica                 | Modelo Teórico             |
|------|---|----------------------------|
| 1855 | Fick: Transporte (Difusión)             |                            |
| 1887 | Van't Hoff: Presión osmótica            |                            |
| 1889 | Nerst-Plank: Transporte (Electrolítico) |                            |
| 1905 |   | Einstein: Presión osmótica |
| 1907 |   | Henderson: Potenciales     |
| 1911 |   | Donnan: Equilibrio         |

**Tabla I-4. Descubrimientos científicos relevantes relacionados con procesos de membrana. (Mulder, 1996)**

A partir de ese momento la historia de la tecnología de membranas se desenvuelve entre dos corrientes: el desarrollo científico y el comercial.

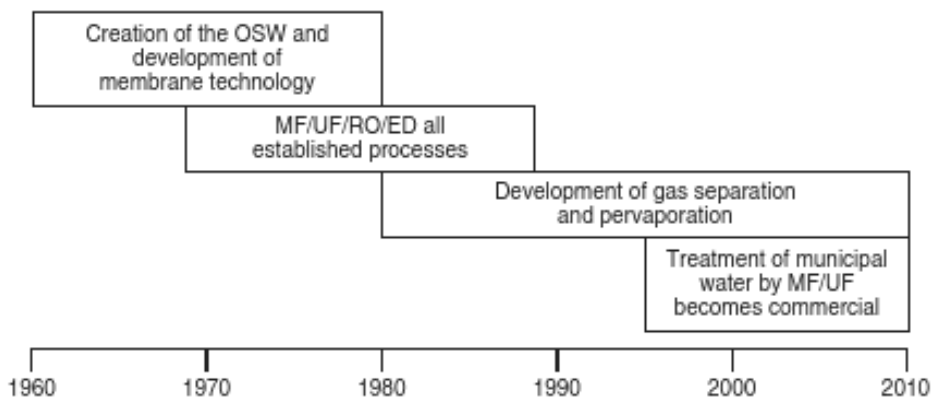
Las primeras membranas comerciales fueron desarrolladas en Alemania en 1920 con vistas a su utilización en la descontaminación bacteriológica (Sartorius, 1984). Éstas presentaban una estructura porosa, cercana a las actuales membranas de ultrafiltración, y estaban compuestas fundamentalmente por nitrato y acetato de celulosa.

Para 1960 ya se habían desarrollado diferentes elementos de las membranas, sin embargo estas se utilizaban para determinadas aplicaciones a escala de laboratorio y en pequeñas industrias especializadas. El poco uso de las membranas, en aquella época, se debía principalmente a cuatro problemas: eran poco fiables, muy caras, el proceso de separación era demasiado lento y demasiado selectivo. Las soluciones a

cada uno de estos problemas se han ido desarrollando durante los últimos 40 años, siendo ahora un método separación mucho más común.

El descubrimiento que hizo que la separación con membranas dejase de usarse sólo a escala laboratorio fue creado por Loeb-Sourirajan, a principios de 1960, y consistió en el desarrollo de las membranas anisotrópicas de ósmosis inversa. Estas membranas estaban formadas por una película ultrafina dispuestas sobre un soporte microporoso que proporcionaba resistencia mecánica. El flujo de la primera membrana de ósmosis inversa de Loeb-Sourirajan era diez veces más alto que la de cualquier membrana disponible entonces. Este hecho hizo que la ósmosis inversa se convirtiera en un método potencialmente práctico. El trabajo de Loeb-Sourirajan dio como resultado la comercialización de la ósmosis inversa y supuso un factor importante en el desarrollo de la ultrafiltración y la microfiltración.

La industria moderna de separación de membrana se inició en la década de 1960. La creación de esta industria se puede dividir en las cuatro fases que se muestran en la siguiente ilustración.



**Ilustración I-3. Desarrollo industrial de las membranas, 1960-2010. (Baker, 2012)**

La primera fase, está basada en la técnica original de Loeb-Sourirajan, en ella se desarrollaron nuevos métodos de preparación de membranas, entre los que destacan las técnicas de inversión de fases. Dichas técnicas están basadas en el cambio de fase de un polímero, el cual pasa de manera controlada de estado líquido a sólido. Por otro lado, también se desarrollaron métodos para el embalaje de membranas y se avanzó en la mejora de la estabilidad de las mismas.

En la segunda fase, a partir de 1970, comenzaron a aparecer en el mercado las primeras membranas. Y sobre 1980, la microfiltración, ultrafiltración, ósmosis inversa y la electrodiálisis son procesos bastante establecidos.

La tercera fase, se inició en 1980, y surgió con la aparición de membranas para la separación de gases industriales. Otra novedad en dicha etapa, fue el desarrollo de los primeros sistemas comerciales de pervaporación para la deshidratación del alcohol y otros solventes. La pervaporación ha tardado en despegar. Sin embargo, el desarrollo de bioetanol a partir de biomasa ha producido un nuevo gran mercado, lo que puede conducir a un crecimiento futuro.

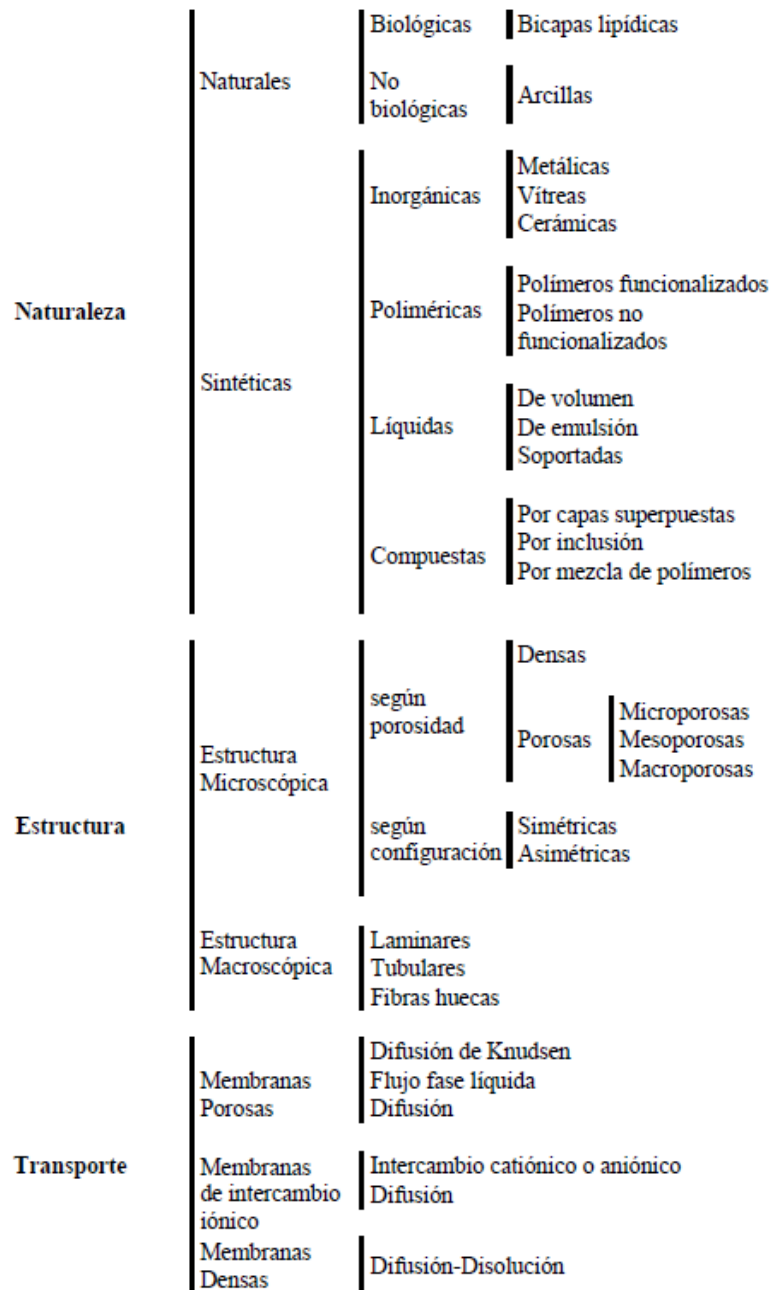
En la fase final del desarrollo, la cual se inició en 1990, tuvo lugar la creación de sistemas de microfiltración/ultrafiltración fiables y económicos para el tratamiento de aguas residuales. Desde entonces, el tratamiento de aguas se ha convertido en una de las áreas donde la tecnología de membrana ha tenido un rápido crecimiento.

### **3.3. Membranas**

La tecnología de membranas, como ya se ha mencionado, es una disciplina relativamente joven, por ese motivo aún hoy día es ciertamente difícil encontrar una definición concluyente de membrana que proporcione una idea clara de aquello a lo que nos referimos. Esto es debido a la gran variedad morfológica, estructural y de composición que presentan los distintos materiales o dispositivos agrupados bajo el nombre genérico de membrana. Una definición comúnmente aceptada es la siguiente: *“una membrana es una región material que actúa de barrera entre dos fluidos y que restringe o favorece el movimiento de uno o más componentes de los fluidos a través de ella”* (Hernández, 1990).

#### **3.3.1. Tipos de membranas**

Para completar la definición general, generalmente se opta por escoger ciertos criterios de clasificación para esclarecer al máximo las características y propiedades de las membranas. Algunos de los criterios de clasificación más habituales son la naturaleza, la estructura o el mecanismo de transferencia tal y como se puede observar en el siguiente esquema general.



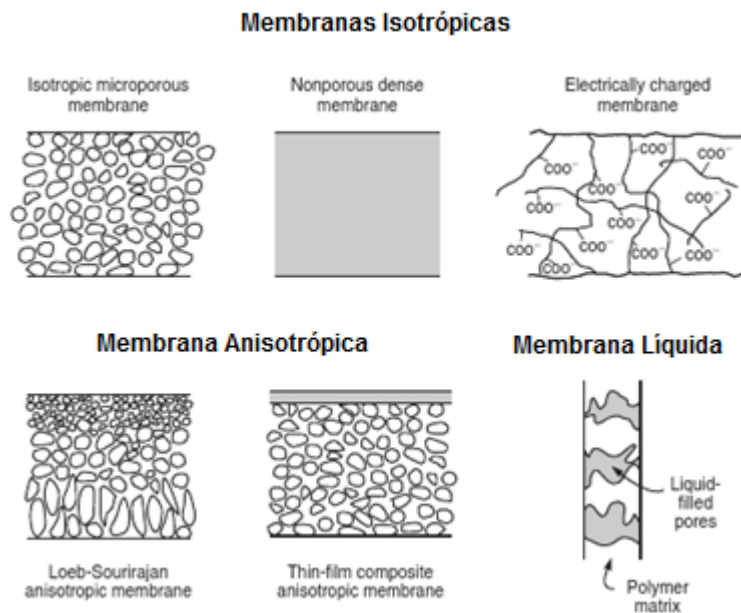
**Ilustración I-4. Clasificación de las membranas en función de los criterios Naturaleza, Estructura y Tipo de Transporte que realizan. (Hernández, 1990)**

En esta memoria se ha optado por clasificar las membranas según su estructura, pero al margen del esquema anterior, se eligió la clasificación que establece Baker (2012). Dicha clasificación está limitada sólo al ámbito de las membranas sintéticas.

Los principales tipos de membranas, según Baker (2012), son los siguientes:



- Membranas isotrópicas.
  - Membranas microporosas.
  - Membranas densas no porosas.
  - Membranas cargadas eléctricamente.
- Membranas anisotrópicas.
- Membranas cerámicas, metálicas y líquidas.



**Ilustración I-5. Tipologías de membranas. (Baker, 2012)**

En definitiva, una membrana no es más que una barrera que separa dos fases y restringe el transporte de ciertos elementos por algún método selectivo (Ravanchi, 2007). Una membrana puede ser homogénea o heterogénea, de estructura simétrica o asimétrica, sólida o líquida, puede tener carga positiva o negativa, ser neutra o bipolar. El transporte a través de la membrana tiene lugar cuando existe una fuerza impulsora entre sustancias a ambos lados de la membrana (Drioli, 2005). El citado transporte se produce por la difusión de moléculas individuales, inducida por la fuerza impulsora, que puede ser la diferencia de concentración o presión a ambos lados de la membrana, un campo eléctrico o un gradiente de temperatura (Ravanchi, 2007). El espesor de la membrana puede variar desde 10  $\mu\text{m}$  hasta unos cientos de micras (Ravanchi, 2007) y se muestran esquemáticamente en la ilustración I-5.

### 3.3.1.1. Membranas isotrópicas

#### Membranas microporosas

Una membrana microporosa es muy similar en estructura y función a un filtro convencional. Tiene una estructura rígida y muy ligera, una distribución aleatoria y poros interconectados. Sin embargo, estos poros se diferencian de los de un filtro convencional, ya que estos son mucho más pequeños, del orden 0,01 a 10  $\mu\text{m}$  de diámetro. Esto implica que todas las partículas más grandes que los poros son completamente rechazadas por la membrana. Las partículas más pequeñas que los poros más grandes, pero más grandes que los poros más pequeños, se rechazan parcialmente, de acuerdo con la distribución de tamaño de poro de la membrana. Las partículas mucho más pequeñas que los poros más pequeños pasarán a través de la membrana. Por lo tanto, la separación de solutos por membranas microporosas es principalmente una función del tamaño molecular y la distribución de tamaño de poro. En general, sólo las moléculas que difieren considerablemente en tamaño pueden separarse eficazmente por membranas microporosas, por ejemplo, en la ultrafiltración y microfiltración.

#### Membranas densas no porosas

Las membranas densas no porosas, están formadas por una película densa a través de la cual las sustancias permeantes son transportadas por difusión bajo un gradiente de presión, concentración o eléctrico. La separación de los diversos componentes de una mezcla está relacionada directamente con su velocidad de transporte relativa dentro de la membrana, que está determinada por su difusividad y solubilidad en el material de la membrana. Por lo tanto, las membranas densas no porosas pueden separar sustancias permeantes de tamaño similar, si las concentraciones de dichas sustancias en el material de la membrana (es decir, sus solubilidades) difieren significativamente. Muchos de los procesos de separación de gases, pervaporación y ósmosis inversa utilizan membranas densas para llevar a cabo la separación.

#### Membranas cargadas eléctricamente

Las membranas cargadas eléctricamente pueden ser densas o microporosas, pero son más comunes las microporosas. En las paredes de los poros pueden fijarse iones cargados positiva o negativamente. Una membrana con iones cargados positivamente se conoce como una membrana de intercambio de aniones porque se une aniones en el fluido circundante. Del mismo modo, una membrana que contiene iones cargados

negativamente fijados se llama una membrana de intercambio catiónico. La separación con membranas cargadas se logra principalmente por exclusión de iones de la misma carga que los iones fijos de la estructura de la membrana, y en un grado mucho menor por el tamaño de los poros. La separación se ve afectada por la carga y la concentración de los iones en solución. Por ejemplo, los iones monovalentes se excluyen menos eficazmente que los iones divalentes y, en soluciones de fuerza iónica alta, la selectividad disminuye. Las membranas cargadas eléctricamente se utilizan para el procesamiento de soluciones de electrolitos en electrodiálisis.

### **3.3.1.2. Membranas anisotrópicas**

Las membranas anisotrópicas consisten en una capa superficial extremadamente delgada soportada en una subestructura porosa más gruesa. Dicha capa superficial y su subestructura pueden formarse en una sola operación o por separado. Las propiedades de separación y las tasas de permeación de la membrana se determinan exclusivamente por la capa de superficie.

La velocidad de transporte de una especie a través de una membrana es inversamente proporcional al espesor de la membrana. En los procesos de separación con membranas, por razones económicas, se desean altas tasas de transporte, por lo que la membrana debe ser lo más fina posible. Anteriormente existían límites en la tecnología para la fabricación de las membranas, ya que resultaba difícil hacer películas mecánicamente resistentes, libres de defectos y con espesores de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ . El desarrollo de las nuevas técnicas dio lugar a la aparición de las membranas anisotrópicas, las cuales constituyeron uno de los grandes avances de la tecnología de membranas en los últimos 40 años.

Las ventajas de los mayores flujos proporcionados por membranas anisotrópicas son tan grandes que casi todos los procesos comerciales usan este tipo de membranas.

### **3.3.1.3. Membranas cerámicas, metálicas y líquidas**

Todos los tipos descritos hasta ahora implican que los materiales de las membranas son polímeros orgánicos y, de hecho, la gran mayoría de las membranas utilizadas comercialmente están basadas en polímeros. Sin embargo, en los últimos años, el interés en las membranas formadas a partir de materiales menos convencionales ha aumentado. Las membranas cerámicas, una clase especial de las membranas microporosas, se utilizan en aplicaciones de ultrafiltración y microfiltración para las que

se requieren resistencia a los disolventes y estabilidad térmica. Membranas de metal denso, en particular las membranas de paladio, están siendo consideradas para la separación de hidrógeno a partir de mezclas de gases, y películas líquidas soportadas se están desarrollando para procesos de transporte facilitado.

### 3.3.2. Procesos con membranas

El término *operación de membrana* es más adecuado que la palabra *proceso*, ya que en general se supone que el segundo se define a través de dos o más operaciones. Una operación de membrana puede definirse como aquella en la que una corriente de alimentación o alimento se divide en dos: un Permeado, que contiene el material que ha pasado a través de la membrana y un concentrado en el que se recogen todas las especies que no la atraviesan (Ilustración I-6).

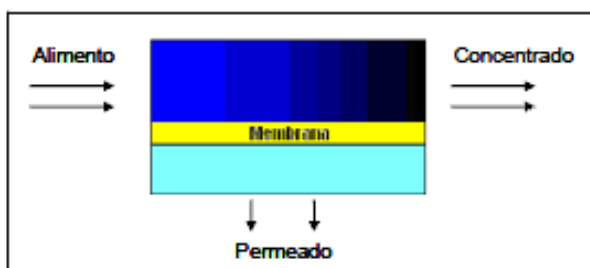


Ilustración I-6. Esquema de las corrientes de flujo en una membrana. (Sotto, 2008)

Las operaciones de membrana pueden utilizarse para concentrar o purificar una solución o una suspensión (solvente-soluto o separación de partículas) y para fraccionar una mezcla (separación soluto-soluto).

Los procesos de membrana más asentados en la actualidad son los siguientes (Baker, 2012):

- Microfiltración (MF)
- Ultrafiltración (UF)
- Nanofiltración (NF)
- Ósmosis Inversa (OI)
- Electrodialisis (ED)
- Evaporación (EV)

El transporte de sustancias a través de una membrana sólo es posible bajo la acción de una fuerza impulsora sobre la corriente de alimentación. Entre las diferentes fuerzas motrices posibles destacan los gradientes de presión ( $\Delta P$ ), concentración ( $\Delta C$ ), temperatura ( $\Delta T$ ), y potencial eléctrico ( $\Delta V$ ). En la tabla I-6 se describen los procesos regidos por una diferencia de presión entre ambos lados de la membrana.

|                    | Ósmosis Inversa                | Nanofiltración                         | Ultrafiltración            | Microfiltración                        |
|--------------------|--------------------------------|--|----------------------------|--|
| Membrana           | Asimétrica                     | Asimétrica                             | Asimétrica                 | Simétrica<br>Asimétrica                |
| Espesor            | 150 $\mu\text{m}$              | 150 $\mu\text{m}$                      | 150-250 $\mu\text{m}$      | 10-150 $\mu\text{m}$                   |
| Capa Activa        | 1-10 $\mu\text{m}$             | 1-10 $\mu\text{m}$                     | 1-10 $\mu\text{m}$         |  |
| Tamaño de poro     | < 0.002 $\mu\text{m}$          | < 0.002 $\mu\text{m}$                  | 0.2-0.02 $\mu\text{m}$     | 4-0.02 $\mu\text{m}$                   |
| Estructura         | Densa                          | Microporosa                            | Mesoporosa                 | Macroporosa                            |
| Retiene (ejemplos) | COBPM,<br>COAPM<br>Aminoácidos | COAPM,<br>Azúcares<br>Sales divalentes | Coloides<br>Macromoléculas | Bacterias<br>Partículas<br>suspendidas |
| Naturaleza química | Orgánicas                      | Orgánicas                              | Inorgánicas<br>Orgánicas   | Inorgánicas<br>Orgánicas               |
| Presión            | 10 - 100 bar                   | 5 - 35 bar                             | 1 - 5 bar                  | < 2 bar                                |

COBPM: Compuestos orgánicos de bajo peso molecular

COAPM: Compuestos orgánicos de alto peso molecular

Tabla I-5. Comparación de los procesos de membrana por gradiente de presión. (Sotto, 2008)

El principio básico de la microfiltración y la ultrafiltración es la separación física. En ellos, es el tamaño de poro de la membrana lo que determina hasta qué punto son eliminados los solutos de interés. Las sustancias que poseen un tamaño menor que las dimensiones de los poros de la membrana son retenidas totalmente. La diferencia principal entre ambas, radica en el tamaño de partícula que separan; las membranas de microfiltración tienen un tamaño de poro de más de 0,1  $\mu\text{m}$  y las de ultrafiltración entre 0,04 y 0,1  $\mu\text{m}$ .

En el caso de la microfiltración, a pesar de que intervalo de presiones de trabajo es muy bajo (0,1 – 2 bar), se obtienen altos valores de permeabilidad al agua (> 50 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>), mientras que para las membranas de ultrafiltración las permeabilidades

oscilan entre  $10$  y  $50 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  con presiones entre  $1$  y  $5$  bar. Las membranas de ultrafiltración presentan un Peso Molecular de Corte (PMC), peso molecular retenido por la membrana al  $90 \%$ , en un intervalo de  $103$  a  $105$  Da.

La operación de nanofiltración consiste en un proceso de filtración por membranas operadas bajo presión en un intervalo entre  $5$  y  $35$  bar, en la que solutos de bajo peso molecular son retenidos. Las sales monovalentes, en cambio son débilmente rechazadas a través de la membrana con el filtrado. Esto provee un rango de selectividad entre las membranas de ultrafiltración y ósmosis inversa, permitiendo simultáneamente concentrar y separar solutos orgánicos. En algunas aplicaciones, su selectividad entre moléculas de tamaños similares es la clave del éxito de este tipo de proceso. La aparición de estas membranas es relativamente reciente, data de la década de los setenta, y se obtuvieron a partir de modificaciones de membranas de ósmosis inversa, en donde se pretendía conseguir mayores niveles de flujo. La nanofiltración es un proceso que combina una alta permeabilidad al agua ( $1,5$  -  $15 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ ) con una gran retención de solutos orgánicos de peso molecular cercano a los  $200 \text{ g mol}^{-1}$ , lo cual se traduce en un gran ahorro energético. El PMC de este tipo de membranas se sitúa entre  $150$  y  $1000$  Da. Vale destacar además, el alto rechazo que exhiben este tipo de membranas ante sales multivalentes.

La ósmosis inversa es un procedimiento que garantiza el tratamiento desalinizador físico, químico y bacteriológico del agua. Funciona, generalmente, mediante membranas de poliamida semipermeables, enrolladas en espiral, que actúan de filtro, reteniendo la mayor parte de las sales disueltas al tiempo que impiden el paso de las bacterias y los virus, obteniéndose un agua de alta pureza. Al ser membranas densas, no porosas, muestran una alta resistencia hidráulica presentando valores de permeabilidad al agua bajos ( $0,05$  –  $1,4 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ ). En estas membranas el rechazo de solutos no ocurre mediante filtración, sino que el mecanismo de transporte característico es el de disolución-difusión a través de la membrana.

En resumen, una membrana de nanofiltración retiene solutos que la ultrafiltración pasaría, y deja pasar sales que la ósmosis inversa retendría (Ilustración I-7).

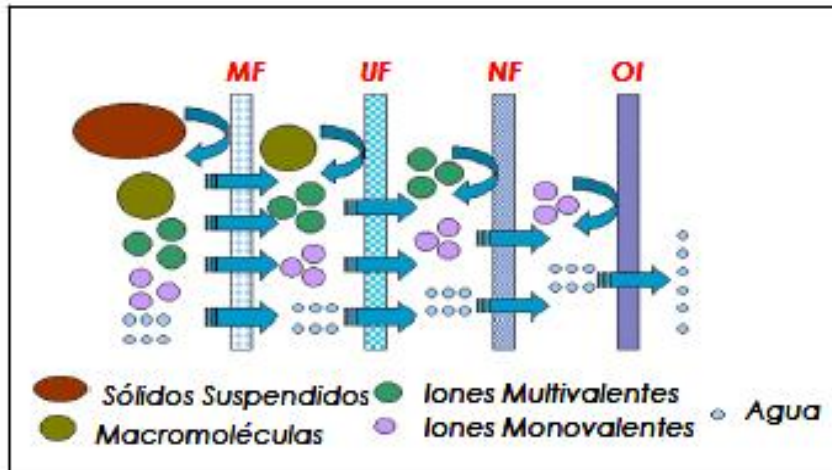


Ilustración I-7. Representación de los niveles de rechazo según las especies involucradas. (Sotto, 2008)

### 3.3.3. Mecanismos de filtración

Es importante señalar que, en general, para las operaciones de membrana existen dos tipos esenciales de mecanismos de filtración: flujos lineal y cruzado. Ambos tipos de flujo están representados en la Ilustración I-8.

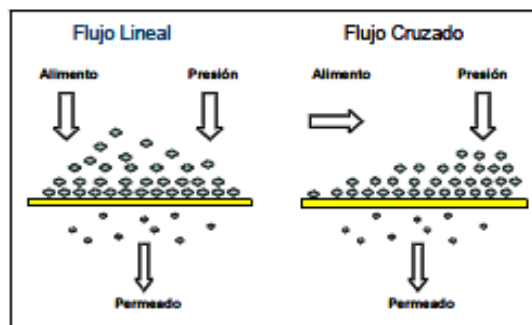


Ilustración I-8. Tipos de mecanismos de filtración. (Sotto, 2008)

La filtración de flujo lineal es un proceso en el cual el producto se hace pasar frontalmente por un filtro. Las direcciones del flujo y del campo de fuerzas (vectorial) coinciden. La restricción al flujo se incrementa conforme aumenta la deposición de sustancia sobre la superficie de la membrana.

La filtración de flujo cruzado consiste en un proceso que, como bien indica su nombre, usa un flujo perpendicular a la superficie de la membrana para minimizar la deposición de partículas sobre la misma.

La característica más interesante de este tipo de mecanismo puede que sea su capacidad de concentrar y purificar simultáneamente. A diferencia de la filtración lineal, el concentrado fluye paralelo a la superficie de la membrana, a la velocidad requerida para evitar, o cuanto menos, reducir al mínimo el ensuciamiento de la membrana.

### 3.3.4. Membranas y módulos

Para su utilización a nivel industrial, las membranas se ensamblan en unos dispositivos conocidos como módulos de membrana, que pueden tener diferentes formas en función de la membrana a utilizar y del tipo de aplicación. Las configuraciones más habituales en orden descendente de la relación superficie/volumen son:

- Módulos tubulares
- Módulos de arrollamiento en espiral
- Módulos de fibra hueca
- Módulos de placa plana

#### 3.3.4.1. Módulos tubulares

Sirven para ensamblar membranas en forma de filamentos o tubos perforados. El alimento puede circular a través de la carcasa, extrayéndose el permeado desde el interior de la membrana o viceversa. Presentan un ensamblado sencillo, con carcasas de PVC o acero inoxidable. Su principal inconveniente es que presentan una baja relación superficie/volumen.

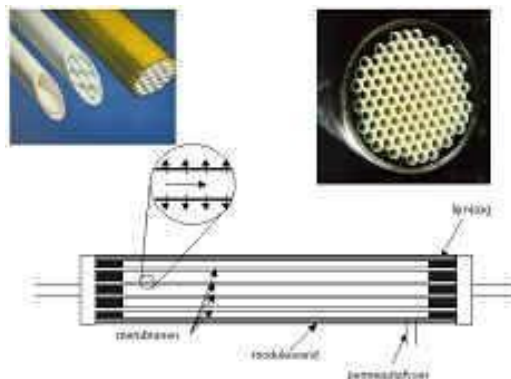


Ilustración I-9. Esquema y módulos de membrana tubulares. (Lenntech)



**3.3.4.2. Módulos de arrollamiento en espiral**

La ilustración 9 muestra un esquema de la configuración de módulos de arrollamiento en espiral. Se trata de una serie de membranas planas separadas entre sí por capas de tejidos de distinta naturaleza que funcionan como transportadores y generadores de turbulencia de las disoluciones de alimentación y permeado. Para su fabricación se parte de dos láminas de membrana situadas paralelamente con sus caras activas hacia el exterior y separadas por una malla. Se pegan por tres de los cuatro lados y se fijan por el lado abierto alrededor de un tubo hueco poroso. Finalmente todo el sistema queda protegido por una carcasa cilíndrica. El alimento fluye axialmente, mientras que el permeado fluye radialmente hacia el tubo central.

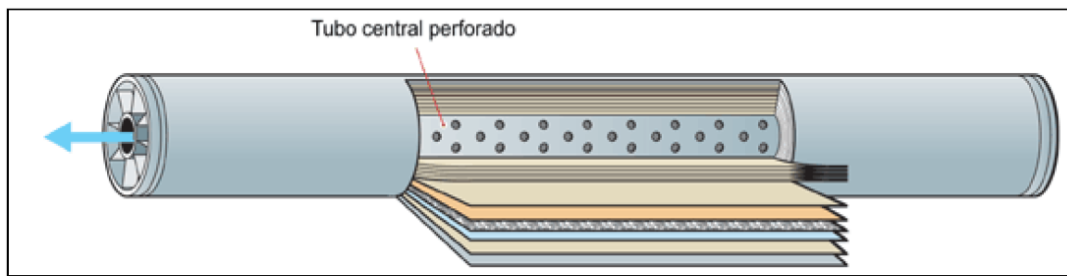


Ilustración I-10. Esquema de un módulo de membrana de arrollamiento en espiral. (Ferrer, 2012)

Es una de las configuraciones más económicas en lo que a consumo energético se refiere y alcanza altas relaciones superficie/volumen.

**3.3.4.3. Módulos de fibra hueca**

La ilustración 10 muestra un ejemplo de módulo de membranas de fibra hueca. En esta configuración, las membranas se disponen en forma de haces o paquetes constituidos por un número variables de fibras, que oscila entre algunas decenas o varios millares, dependiendo de su diámetro y del tamaño del cartucho que las contiene. Los cartuchos se sellan por sus extremos donde se enlazan las fibras. Son de fácil accesibilidad, tanto para la sustitución como para la limpieza. Presenta una alta relación superficie/volumen.



Ilustración I-11. Módulo de membrana de fibra hueca. (Liquid-Cel)

#### 3.3.4.4. Módulos de placa plana

Consisten en una serie de membranas dispuestas en capas horizontales y separadas por unos espaciadores permeables que actúan como canales que dirigen el flujo. La relación superficie/volumen depende de la eficacia del material que actúa como espaciador. El conjunto de placas y marcos que constituye el módulo puede disponerse en serie o en paralelo, lo cual permite diseños con superficies de filtrado elevadas. Tienen la ventaja de ser compactos y presentar la mayor la relación superficie/volumen. Son de fácil accesibilidad tanto para la sustitución como para la limpieza de cualquier membrana.



Ilustración I-12. Módulo de membrana de placa plana. (Ferrer, 2012)

#### 3.3.5. Fenómenos de transporte en membranas

Existen dos modelos principales para explicar el fenómeno de transporte en membranas: el modelo de disolución-difusión y el modelo de flujo a través de los poros. Actualmente, el modelo aceptado para el transporte a través de membranas densas es el primero el cual considera que las especies permeables se disuelven en el material que forma la membrana y difunden a través de ella siguiendo un gradiente de potencial químico como fuerza impulsora. El gradiente de potencial químico se manifiesta como consecuencia de una fuerza impulsora (p.e. presión) que induce a las moléculas a moverse de un lado a otro de la barrera semipermeable. En el caso de las

membranas porosas, la utilización del modelo de flujo a través de los poros resulta más evidente.

Según el modelo de disolución-difusión, se pueden escribir ciertas ecuaciones fenomenológicas en las que el flujo de una especie “i” a través de la membrana viene descrito por la fórmula general:

$$J_i = - u_i \cdot c_i \cdot \frac{d\mu_i}{dx} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde  $u_i$  es un coeficiente de proporcionalidad denominado “movilidad absoluta”,  $c_i$  la concentración de la especie “i” y  $\mu_i$  el potencial electroquímico de la especie “i” en una posición dada. El signo negativo indica que el flujo va en sentido contrario a este gradiente. Teniendo en cuenta que la expresión general del potencial electroquímico es:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P^*) + V_i \cdot dP + RT \ln(a_i) + z_i F \phi + \sum_{k=1}^m X_k \quad (\text{Ec.2})$$

Donde  $\mu_i^*(T, P^*)$  es el potencial químico de la especie i a la temperatura de trabajo y a la presión de referencia  $P^*$ ,  $V_i$  es el volumen molar,  $a_i$  es la actividad,  $F$  es la constante de Faraday,  $z_i$  es la carga de la especie y  $\phi$  es el potencial eléctrico. El último término corresponde a otras posibles fuerzas existentes (p.e.  $X_i$ =fuerza magnética) que influirían en el valor del potencial. Sustituyendo en la ecuación general de flujo difusivo y considerando que no existen fuerzas adicionales tenemos:

$$J_i = - u_i \cdot c_i \cdot \left( V_i \cdot \frac{dP}{dx} + RT \frac{d \ln(a_i)}{dx} + z_i F \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (\text{Ec. 3})$$

Esta fórmula permite identificar tres tipos de fuerza impulsora: gradiente de presión ( $dP/dx$ ), gradiente de actividades o de concentraciones si  $a_i=c_i$  ( $dC_i/dx$ ) y gradiente de potencial eléctrico o de campo eléctrico ( $d\phi/dx$ ).

Los fenómenos de transporte explicados también se pueden entender a través de una descripción integrada que utiliza la *ley de Ohm* en las que se conecta el valor del flujo (J) con la fuerza impulsora ( $F_d$ ).

$$J = -F_d / R_m = -F_d \cdot P_m \quad (\text{Ec.4})$$

Donde  $R_m$  y  $P_m$  son la resistencia y permeabilidad de la membrana respectivamente.

| Fuerza impulsora             | $F_d$                    | $P_m$                     | $R_m$                        |
|------------------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------------|
| Gradiente de presión         | $dP/dx$                  | $u_i \cdot c_i \cdot V_i$ | $1/ u_i \cdot c_i \cdot V_i$ |
| Gradiente de concentración   | $dc_i/dx, \Delta c_i/l$  | $D_i = u_i RT$            | $1/D_i = 1/ u_i RT$          |
| Gradiente de campo eléctrico | $d\phi/dx, \Delta\phi/l$ | $z_i u_i c_i F$           | $1/ z_i u_i c_i F$           |

Tabla I-6. Resumen de las ecuaciones de transporte según la sistematización de la ley de Ohm. (Macanás, 2006)

A pesar de esta descripción relativamente simple, en la práctica se utilizan otras ecuaciones más sencillas para cuantificar el transporte a través de las membranas y su selectividad como las que se muestran en la tabla 8 donde  $C$ ,  $C_i$ ,  $C_A$  y  $C_B$  representan la concentración de una determinada especie, el subíndice “0” corresponde al tiempo inicial, el subíndice “t” corresponde a un determinado tiempo y los superíndices “s” y “f” corresponden respectivamente a la fase de recuperación y a la fase de alimentación:

| Parámetro                         | Ecuación  |
|-----------------------------------|---|
| Porcentaje de extracción (%E)     | $E = 100 \cdot (C_{t,i}^f / C_{o,i}^f)$                       |
| Porcentaje de reextracción (%R)   | $R = 100 \cdot (C_{t,i}^s / C_{o,i}^f)$                       |
| Retención (Rt)                    | $Rt = (C_i^f - C_i^s) / C_i^f = 1 - C_i^s / C_i^f$            |
| Factor de separación ( $\alpha$ ) | $A_{A/B} = (C_{t,A}^s - C_{t,B}^s) / (C_{0,A}^f - C_{0,B}^f)$ |

Tabla I-7. Ecuaciones prácticas para la cuantificación del transporte. (Macanás, 2006)

## **4. MEMBRANAS LÍQUIDAS**

### **4.1. Introducción**

Anteriormente se hecho referencia a las membranas en general, características, propiedades, evolución de dicha tecnología, entre otros aspectos. Sin embargo, en este apartado nos centramos en las membranas líquidas y en la tecnología que es de aplicación para el presente proyecto.

Las membranas líquidas están presentes en nuestra vida cotidiana en múltiples variantes. Como ejemplos, se podrían considerar una simple capa de aceite que se extiende sobre una masa de agua, o una pompa de jabón. Esta tipología de membranas constituye una familia especial debido a que el material que ejerce de barrera entre dos fluidos es otro fluido. Son comparables a los sistemas tradicionales de extracción líquido-líquido pero con la ventaja de que los procesos de extracción y re-extracción se producen simultáneamente y no es necesario que se alcance el equilibrio. Además, como consecuencia del estado físico de la membrana, los fenómenos de transferencia de masa suelen ser más rápidos ya que se facilitan los procesos de permeación, disolución y difusión.

En cuanto a las aplicaciones, además de ser empleadas para extraer y reextraer solutos de diversa naturaleza, por ejemplo las membranas líquidas se utilizan en el campo de la separación de gases. En este tipo de aplicaciones, la membrana líquida separa dos fases gaseosas, alimentación y permeado no siendo necesaria la formación de emulsiones.

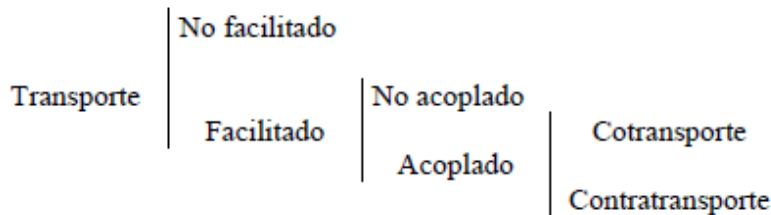
La fuerza impulsora que gobierna el transporte de materia en este tipo de sistemas es el gradiente de potencial químico, que normalmente se traduce en la diferencia de concentraciones entre la fase de alimentación (o fase donante) y la fase de reextracción (o fase receptora). En principio, la transferencia de materia está gobernada por fenómenos difusionales mientras que, la selectividad de la separación depende de la solubilidad en la membrana de las diferentes especies presentes en la alimentación siendo únicamente necesaria una ligera energía externa (agitación o bombeo) que favorezca el contacto entre las fases. Sin embargo, es habitual añadir un transportador selectivo o extractante (carrier) a la membrana con el fin de aumentar la eficacia debido a su alta selectividad asociada a uniones específicas reversibles o mediante procesos de complejación. En esta situación, el transporte se efectúa

mediante un mecanismo de reacción-difusión en vez de a través de un mecanismo de disolución-difusión y por tanto, se hablará de tecnologías de separación reactivas.

**4.2. Clasificación de membranas líquidas**

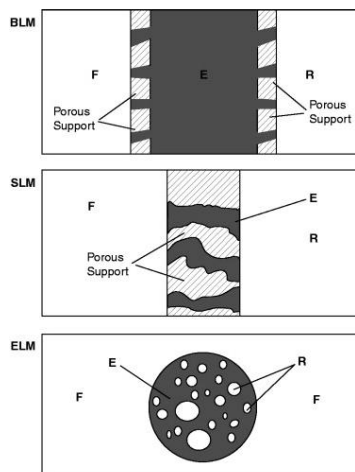
Existen muchas formas de clasificar a las membranas líquidas, pero generalmente se suelen clasificar según el mecanismo de transporte o según la configuración de la membrana.

Si se clasifican según el mecanismo de transporte, estas pueden ser: membranas de transporte no facilitado o membranas de transporte facilitado, siendo estas últimas el objeto de estudio del presente proyecto. Más adelante se muestra un estudio más profundo acerca de estos tipos de membranas.



**Ilustración I-13. Clasificación de membranas líquidas. (Macanás, 2006)**

Por otro lado, si se clasifican según la configuración de la membrana líquida, estas pueden ser: membranas líquidas tipo “bulk” (BLM), membranas líquidas en emulsión (ELM) y tecnologías de membranas líquidas en contactores de membrana. Para todas estas disposiciones se realizará un análisis más detallado más adelante.



**Ilustración I-14. Clasificación membranas líquidas. (Baker, 2012)**

### 4.3. Mecanismos de transporte en membranas líquidas

Los procesos de transporte en membranas líquidas, como ya se ha mencionado anteriormente, se pueden clasificar en facilitados o no facilitados, según esté presente o no un agente transportador (*carrier*, C). En el caso del transporte no facilitado, las especies se mueven de la fase de carga a la receptora por simple difusión a través de la fase orgánica de la membrana.

Por otro lado está el transporte facilitado, en el cual existen a su vez dos variedades de transporte: el transporte acoplado y el no acoplado. En el segundo, únicamente la especie (A) se transporta a través de la membrana mediante la acción del agente transportador mientras que en el transporte acoplado existe otra especie (B) que también se transporta simultáneamente en la misma dirección que A (cotransporte o *symport*) o bien en la dirección contraria (contratransporte o *antiport*). En este último tipo de mecanismo, puede aparecer simultáneamente un gradiente de concentración y un gradiente de campo eléctrico ya que permite el transporte contra gradiente de concentración. Dichos mecanismos se encuentran representados en la Ilustración I-15.

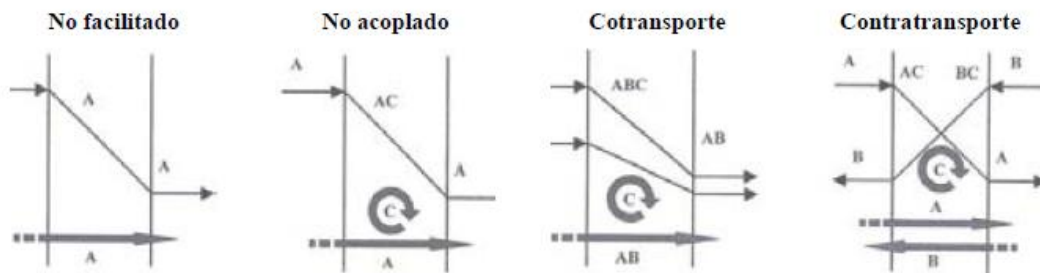


Ilustración I-15. Mecanismos de transporte para transporte facilitado no acoplado (a), acoplado con cotransporte (b) y acoplado con contratransporte (c). (Macanás, 2006)

#### 4.3.1. Membranas de transporte facilitado

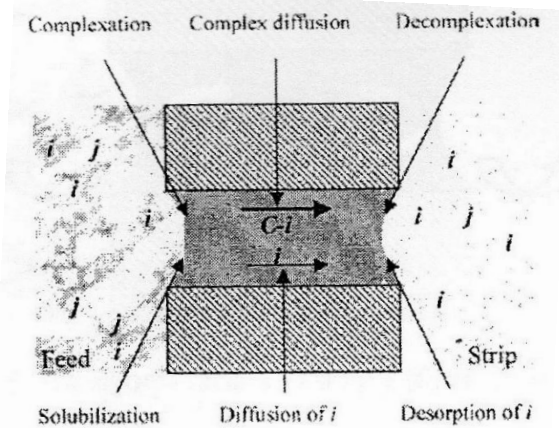
Según Ward (1970) se conoce como transporte facilitado de membrana a aquellos procesos que mejoran químicamente la permeabilidad de un soluto a través de una membrana porosa. Hasta la fecha, el transporte facilitado en membranas sintéticas no se conoce bien a nivel molecular, especialmente en el caso más interesante y tratado en este apartado, las membranas líquidas.

Noble et al. (1989) expone que el transporte facilitado en membranas líquidas se caracteriza por la presencia de un transportador en los poros que reacciona de forma

reversible con el soluto y juntos forman un complejo. El transportador tiene una gran afinidad por el soluto, por lo que ambos se unen débilmente dentro del poro, concretamente en la cara de la alimentación. Seguidamente, el transportador desplaza al soluto por difusión a la cara opuesta de la membrana. Por último, el soluto es liberado una vez que alcanza la cara enfrentada.

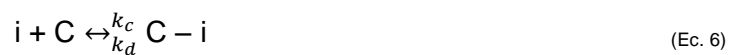
Sin embargo, en las membranas de transporte facilitado el flujo de soluto a través de la membrana debido al transporte facilitado no es único, si no que ocurre en paralelo a la solución-difusión de las especies dentro de la fase líquida del poro (ilustración I-16). Es decir, el flujo de soluto total a través de la membrana es la suma del flujo debido al transporte facilitado y el que se produce por solución-difusión a través de los poros. Para comparar la contribución del transporte facilitado al total de transporte de soluto a través de la membrana, existe un factor de facilitamiento (F) que se define como el cociente entre el flujo molecular en presencia del transportador y el flujo en la misma membrana sin transportador (Ec. 5).

$$F = \frac{\text{Flujo en presencia del transportador}}{\text{Flujo sin transportador}} \tag{Ec.5}$$



**Ilustración I-16. Transporte de i a través del líquido inmobilizado mediante transportador y solución-difusión. (Drioli, 2005)**

Una forma genérica de la reacción química reversible entre la especie i y el transportador C es:





Donde:

$k_c$ : tasa de formación del complejo.

$k_d$ : tasa de rotura del complejo.

La molécula  $i$  forma un complejo con el transportador  $C$  en la cara de alimentación:

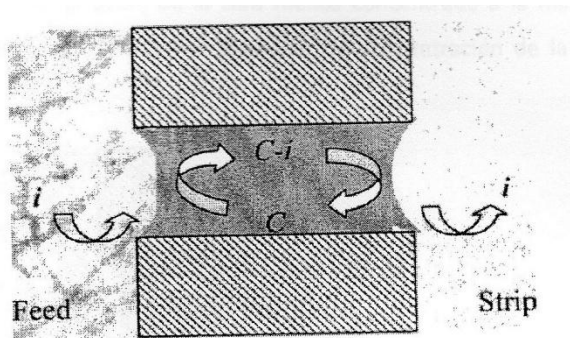


Y se rompe el complejo en la cara del permeado:



Dependiendo de la aplicación específica, el transporte del complejo puede ser controlado actuando en diferentes parámetros, tales como la temperatura y el pH de la corriente de la alimentación y la del permeado.

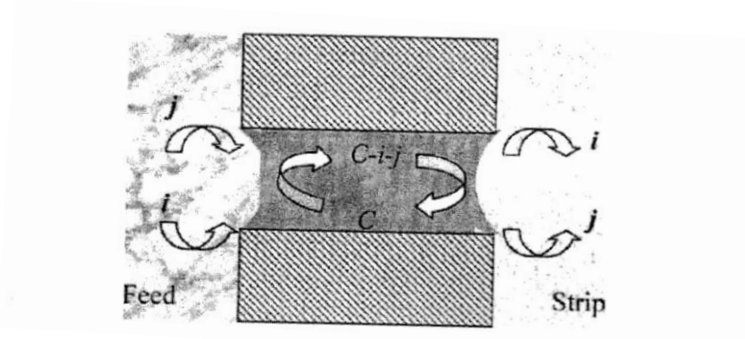
Baker (2012) distinguen algunos tipos de transporte dentro del transporte facilitado. En primer lugar, afirma que el transporte facilitado puede ser simple o acoplado. En el primer caso, la molécula a transportar reacciona con el transportador en la cara de la membrana que da al permeado para formar el complejo, el complejo difunde a través de la membrana, la especie se libera en la cara de la membrana en contacto con el permeado y el transportador vuelve a difundir a la cara que moja a la alimentación. (Ilustración I-17).



**Ilustración I-17. Transporte facilitado simple. (Drioli, 2005)**

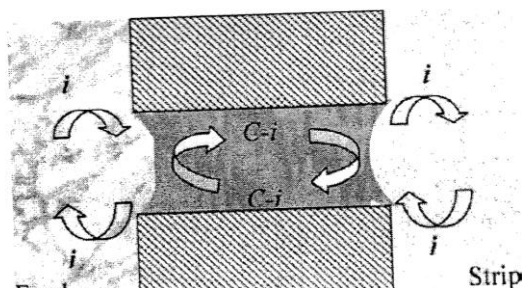
Cuando la corriente de alimentación contiene varias especies, puede tener lugar un transporte facilitado acoplado. Si las especies se desplazan en el mismo sentido, se llama co-transporte. En este caso, las especies forman un complejo con el transportador en la cara de la membrana en contacto con la alimentación, el complejo

difunde a través de la membrana y a las especies son liberadas en la cara de la membrana en contacto con el permeado y el transportador vuelve a difundir hacia la cara opuesta de la membrana (ilustración-18).



**Ilustración I-18. Transporte facilitado acoplado: contranporte de i y j. (Drioli, 2005)**

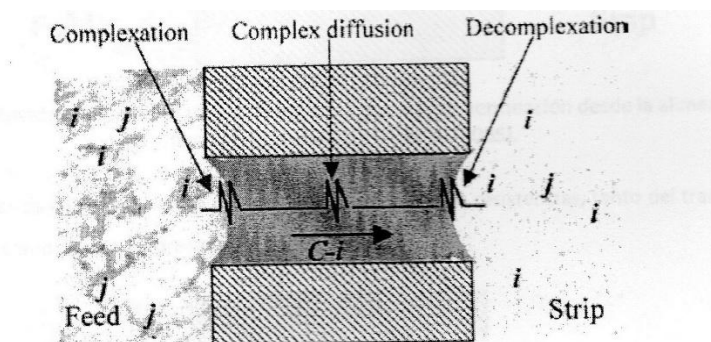
Si las moléculas se desplazan en el sentido opuesto, se le llama antitransporte. En este caso, el transportador forma el complejo con una de las especies en la cara de la alimentación, el complejo se desplaza hacia la cara del permeado donde el transportador libera la molécula. Una vez la molécula ha sido liberada, el transportador forma un complejo con una segunda especie en la cara del permeado y difunde hacia la cara de la alimentación, donde libera la segunda especie. En el transporte de antiporte, es posible transportar moléculas en contra de su gradiente, es decir, de la cara menos concentrada a la más concentrada, siendo la fuerza impulsora del proceso el gradiente de concentración de la otra molécula (Ilustración-19).



**Ilustración I-19. Transporte facilitado acoplado: transporte tipo antiporte de i y j. (Drioli, 2005)**

Como se ha citado en párrafos anteriores, cuando el transporte facilitado tiene lugar, el transporte total de moléculas a través de la membrana está formado por dos contribuciones: la solución-difusión y el transporte facilitado. Este mecanismo dual conduce a un flujo total que no es necesariamente proporcional a la fuerza impulsora. De esta forma, se pueden obtener flujos apreciables incluso a bajas concentraciones de las especies a transportar.

Para profundizar más en el mecanismo molecular del transporte facilitado, hay que dividirlo en los cinco pasos que lo componen: solubilización de la molécula, formación del complejo, difusión del complejo, rotura del complejo y desorción de las moléculas. Dependiendo de cada caso, cada uno de ellos puede representar el paso limitante y controlar el rendimiento del proceso. Generalmente, la solubilización y la desorción se pueden suponer instantáneos y los pasos controlantes se pueden establecer por comparación de las tasas relativas de formación, rotura y transporte difusivo del complejo. La ilustración I-20 muestra las resistencias presentes en el transporte facilitado.



**Ilustración I-20. Resistencias presentes en el transporte facilitado. (Drioli, 2005)**

Para definir las ecuaciones de transferencia de masa, se ha utilizado un modelo de membrana hidrofóbica, con microporos rellenos de una fase orgánica localizadas entre dos fases líquidas (la alimentación y el permeado). La fase orgánica es inmisible con las corrientes acuosas y es retenida en los poros gracias a la tensión superficial y la capilaridad. Si bien se han tomado estas suposiciones, el modelo es extrapolable a cualquier membrana de transporte facilitado para corrientes líquidas o gaseosas.

Por su parte, la solubilización-difusión tiene otras resistencias que son necesarias contabilizar para modelizar el problema. Una molécula *i* contenida en la corriente de alimentación durante su movimiento por solución-difusión simple hacia el permeado

encuentras tres resistencias al transporte ofrecidas por la alimentación, la membrana y el permeado (ilustración I-21) y su flujo puede expresarse como:

$$J_i = K (C_i^f - C_i^s) \tag{Ec. 9}$$

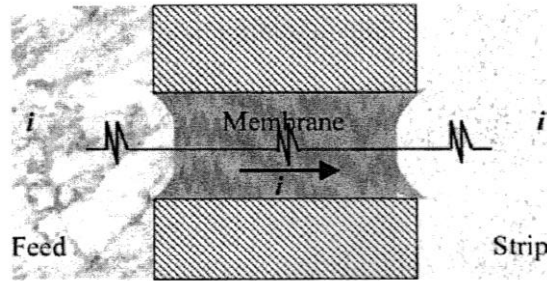


Ilustración I-21. Resistencias encontradas por la especie  $i$  durante su permeación desde la alimentación hasta el permeado. (Drioli, 2005)

Los perfiles de concentración que se establecen debido a las resistencias, tanto del transporte facilitado como simple, se representan en la ilustración I-22.

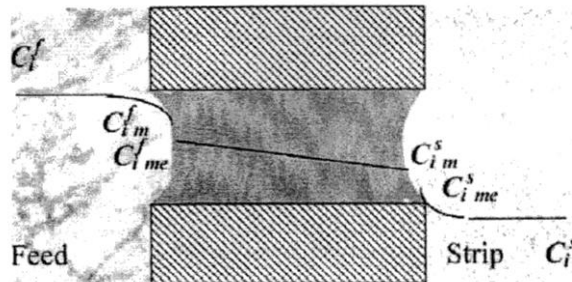


Ilustración I-22. Perfil de concentración de la especie  $i$  durante su permeación desde la alimentación hasta el permeado. (Drioli, 2005)

El coeficiente global de transferencia de masa puede relacionarse con los coeficientes de transferencia de masa individuales considerando que el flujo en estado estacionario en el lado de la alimentación iguala al flujo a través de la membrana y al flujo en el permeado:

$$J_i = k_{iw}^f (C_i^f - C_{im}^f) = k_{im}^{sim} (C_{ime}^f - C_{im}^s) = k_{im}^s (C_{ime}^s - C_i^s) \tag{Ec. 10}$$

Donde:

$k_{iw}^f$ , coeficiente de transferencia de masa en la alimentación para la especie  $i$ .

$k_{im}^{sim}$ , coeficiente de transferencia de masa en la membrana para la especie i.

$k_{im}^s$ , coeficiente de transferencia de masa en el rechazo para la especie i.

$C_{im}^f$ , concentración de la especie i en la alimentación, en la interfase en contacto con la membrana.

$C_{ime}^f$ , concentración de la especie i en la membrana, en la interfase en contacto con la alimentación.

$C_{im}^s$ , concentración de la especie i en la membrana, en la interfase en contacto con el permeado.

$C_{ime}^s$ , concentración de la especie i en el permeado, en la interfase en contacto con la membrana.

Las condiciones de equilibrio en la interfase acuosa-orgánica se describen por los coeficientes de distribución:

$$C_{ime}^f = m_i C_{im}^f \quad (\text{Ec. 11})$$

$$C_{im}^s = m_i C_{ime}^s \quad (\text{Ec.12})$$

Y el coeficiente global de transferencia de masa se puede expresar en función de los coeficientes de transferencia de masa individual mediante la expresión:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_{iw}^f} + \frac{1}{(k_{im}^{sim} m_i)} + \frac{1}{k_{iw}^s} \quad (\text{Ec. 13})$$

En cuanto a la determinación de los coeficientes de distribución, Coelho et al. (1997) mostró que cuando la absorción y la desorción se llevan a cabo simultáneamente, sus valores pueden ser diferentes de aquellos obtenidos en sus ensayos de absorción o desorción. Particularmente, la diferencia de presión osmótica entre las dos corrientes acuosas que podrían ocurrir durante el proceso bajo ciertas condiciones tiene que ser tenido en cuenta para una evaluación correcta.

Para calcular el flujo, se tienen que determinar los coeficientes de transferencia de masa individual. En lo que se refiere a la resistencia a la transferencia de masa de la membrana, se pueden distinguir dos situaciones diferentes: membranas sin transportador y membranas con transportadores.

En las membranas sin transportadores la transferencia de masa a través de los poros es una función de los coeficientes de difusión de las especies en la fase orgánica y se puede deducir de:

$$k_{im}^{sim} = \frac{D_{io} \varepsilon}{\tau \delta} \quad (\text{Ec. 14})$$

Donde:

$D_{io}$ , coeficiente de difusión en la especie i en la fase orgánica.

Por otra parte, cuando las membranas tienen transportadores en la fase orgánica, el flujo de la especie i está determinado por la suma de dos efectos:

$$J_i = \frac{D_{io} \varepsilon}{\tau \delta} (C_{ime}^f - C_{im}^s) + \frac{D_{c-io} \varepsilon}{\tau \delta} (C_{c-ime}^f - C_{c-im}^s) \quad (\text{Ec. 15})$$

Donde:

$D_{c-io}$ , coeficiente de difusión del complejo en la fase orgánica.

$C_{c-ime}^f$ , concentración del complejo en la interfase alimentación-orgánica.

$C_{c-im}^s$ , concentración del complejo en la interfase membrana-permeado.

El primer término de la suma representa la difusión de las especies libres a través de la fase orgánica, mientras que el segundo hace referencia a la difusión de las especies como un complejo y depende del coeficiente de difusión del complejo en el líquido orgánico y de la diferencia de concentración del complejo a través del líquido inmovilizado.

Introduciendo la constante de la reacción de formación del complejo entre las especies y el transportador y asumiendo que la concentración en la interfase membrana-permeado de las especies libres y el complejo son despreciables es posible describir el segundo término como una función de la concentración de la especie i en la interfase alimentación-membrana,  $C_{ime}^f$ , quedando:

$$J_i = \frac{D_{io} \varepsilon C_{ime}^f}{\tau \delta} + k_{mcomplex} C_{ime}^f \quad (\text{Ec. 16})$$

Con el coeficiente de transferencia de masa para el complejo ( $k_{mcomplex}$ ) como función de diferentes parámetros tales como su coeficiente de difusión, la concentración de

transportador, la constante de formación de complejo y la concentración de las especies en la interfase alimentación-membrana.

El coeficiente de transferencia de masa de una membrana con transportadores puede ser entonces escrito de la siguiente forma:

$$k_{im}^{sim} = \frac{D_{io}\varepsilon}{\tau\delta} + k_{mcomplex} \quad (\text{Ec.17})$$

En las membranas que contienen transportadores, la selectividad del proceso depende principalmente de la afinidad entre las especies que se transfieren y el transportador. Si el transportador forma complejos con más de una especie, el transporte facilitado se convierte en competitivo. Un ejemplo típico de este fenómeno es el transporte con gases ácidos, como se recoge en Way y Noble (1989) que encontró que la presencia de CO<sub>2</sub> redujo fuertemente al transporte de H<sub>2</sub>S: se observó un descenso rápido del flujo de H<sub>2</sub>S cuando el CO<sub>2</sub> se añadió a la corriente de alimentación.

Otras propuestas de modelos matemáticos se recogen en Kislik (2010).

#### **4.4. Tecnología de membranas líquidas aplicadas a la extracción con disolventes**

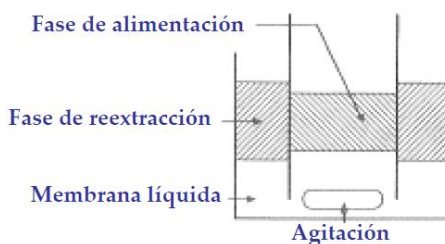
A continuación, se hace un estudio sobre la evolución de las diferentes tecnologías existentes que se aplican a la extracción con disolventes.

Desde el punto de vista de la configuración de las membranas líquidas aplicadas a la extracción con disolventes, se han desarrollado tres tipos fundamentales de membranas: i) *membranas líquidas tipo "bulk" (BLM)*, ii) *membranas líquidas en emulsión (ELM)* y iii) *tecnologías de membranas líquidas en contactores de membrana*.

##### **4.4.1. Membranas líquidas tipo "bulk" (BLM)**

En esta configuración se emplea una celda que evita la mezcla de las fases acuosas y la membrana líquida sin embargo, proporciona muy bajos flujos de transferencia de materia debido a que las áreas interfaciales a través de las cuales tiene lugar el transporte son muy pequeñas.

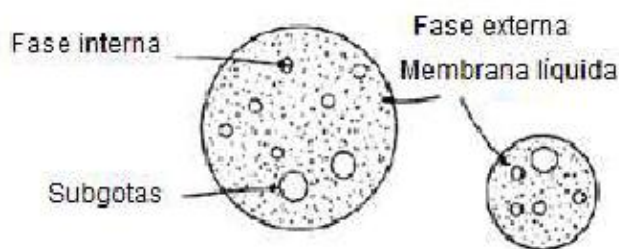




**Ilustración I-23. Configuración de membranas líquidas tipo "bulk" (BLM). (Bringas, 2008)**

#### 4.4.2. Membranas líquidas en emulsión (ELM)

El gran relanzamiento de la aplicación de las membranas líquidas selectivas en el campo de la extracción líquido-líquido fue el uso de sistemas de membranas líquidas en emulsión (ELM). Este tipo de sistema se prepara añadiendo una solución acuosa a una solución orgánica que contiene un tensoactivo adecuado. De esta manera se forma una emulsión, la cual se mezcla con una segunda disolución acuosa. El problema más grande es la estabilidad de la emulsión, que dificulta la recuperación del soluto y es por esto que sus aplicaciones son limitadas.



**Ilustración I-24. Membrana líquida emulsionada.**

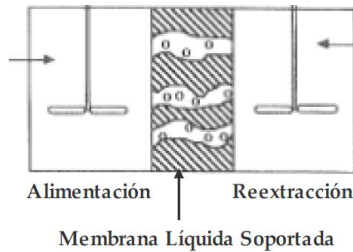
Estos inconvenientes son los que llevan al desarrollo de tecnologías de membranas líquidas en contactores de membranas con las que se persigue evitar en la medida de lo posible, la dispersión de las diferentes fases líquidas implicadas en el proceso obteniendo flujos de transporte de materia razonables.

#### 4.4.3. Tecnologías de membranas líquidas en contactores de membrana

El primer intento de combinar contactores de membrana y membranas líquidas dio lugar a la *tecnología de membranas líquidas soportadas (SLM)*. En esta tecnología, la membrana selectiva se soporta sobre la membrana microporosa de tal forma, que las

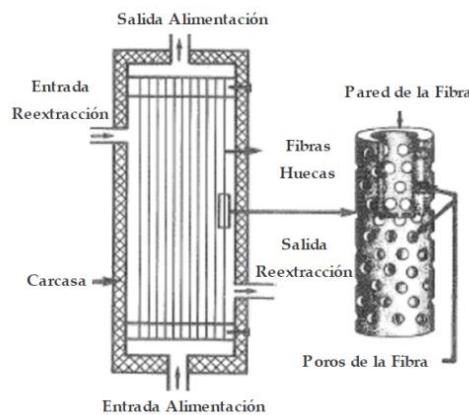


fases de alimentación y de reextracción queden situadas a ambos lados de la membrana pudiendo ser continuamente alimentadas o retiradas. Esta tecnología se empleó inicialmente empleando contactores de membranas planas (Ilustración I-25) observándose que los flujos de transporte de materia a través de la membrana eran bastante bajos.



**Ilustración I-25. Configuración de membranas líquidas soportadas en contactores de membranas planas. (Bringas, 2008)**

Para evitar los problemas o inconvenientes que presentaban las membranas líquidas soportadas en su aplicación a algunos sistemas de extracción, se desarrollan las tecnologías de extracción con disolventes en contactores de fibra hueca. En este tipo de tecnologías, la membrana líquida (fase orgánica con un extractante selectivo) es recirculada continuamente por el exterior (o interior) de las fibras huecas mientras que las fases acuosas de alimentación y/o reextracción son bombeadas por el interior (o exterior) de las mismas. Por tanto, las tres fases fluidas implicadas se encuentran en movimiento produciéndose la transferencia de soluto a través de las interfases acuosa-orgánica que se sitúan en la boca (interior o exterior) de los poros de las fibras huecas.



**Ilustración I-26. Configuración de membranas líquidas soportadas en contactores de fibras huecas. (Bringas, 2008)**

Pero también en este caso, surge un problema de tipo operativo, la pérdida de fase orgánica debido al arrastre provocado por las fases circulantes creando incertidumbre sobre el tiempo el tiempo de vida útil de la membrana líquida (Drioli, 2006).

En función del número y tipo de contactores empleados y al modo en el que se ponen en contacto las diferentes fases fluidas se han desarrollado diferentes configuraciones de la tecnología de extracción con disolventes en contactores de fibras huecas:

- Extracción líquido-líquido no dispersiva (NDSX).
- Membranas líquidas contenidas (HFCLM).
- Pertracción en emulsión (EPT).
- Membranas líquidas soportadas (HFSLM).

Las cuatro alternativas tienen en común que emplean el mismo sistema de extracción-reextracción y los mismos contactores de fibras huecas. Sin embargo, existen diferencias al modo en el que se ponen en contacto las diferentes fases fluidas. Este estudio se ha llevado a cabo mediante la aplicación de la tecnología EPT. En la Sección 4.5 se realizará un análisis más detallado de las tecnologías de extracción con disolventes en contactores de fibras huecas.

#### **4.5. Tecnologías de extracción con disolventes en contactores de fibra hueca**

La tecnología de extracción con disolventes en contactores de fibras huecas recibe diferentes nombres dependiendo de la configuración de proceso seleccionada para llevar a cabo las etapas de separación-concentración. Se pueden distinguir cuatro configuraciones principales que dan lugar a cuatro posibles alternativas para llevar a cabo la extracción y reextracción simultánea de un soluto: i) membranas líquidas soportadas (HFSLM), ii) membranas líquidas contenidas (HFCLM), iii) extracción líquido-líquido no dispersiva (NDSX), y iv) pertracción en emulsión (EPT). Las cuatro alternativas tienen en común que emplean el mismo sistema de extracción-reextracción (fase acuosa de alimentación, fase orgánica con el extractante selectivo y fase de reextracción) y los mismos contactores de fibras huecas. Sin embargo, existen diferencias en lo referente al número de contactores empleados y al modo en el que se ponen en contacto las diferentes fases fluidas.

#### 4.5.1. Membranas líquidas soportadas (HFSLM)

La configuración denominada membranas líquidas soportadas (HFSLM), se basa en la inmovilización de la fase orgánica o del agente extractante en el interior de los poros de las fibras huecas haciendo circular por el interior y exterior de las mismas, las fases acuosas de extracción y reextracción. La Ilustración I-27 muestra un esquema de la configuración HFSLM.

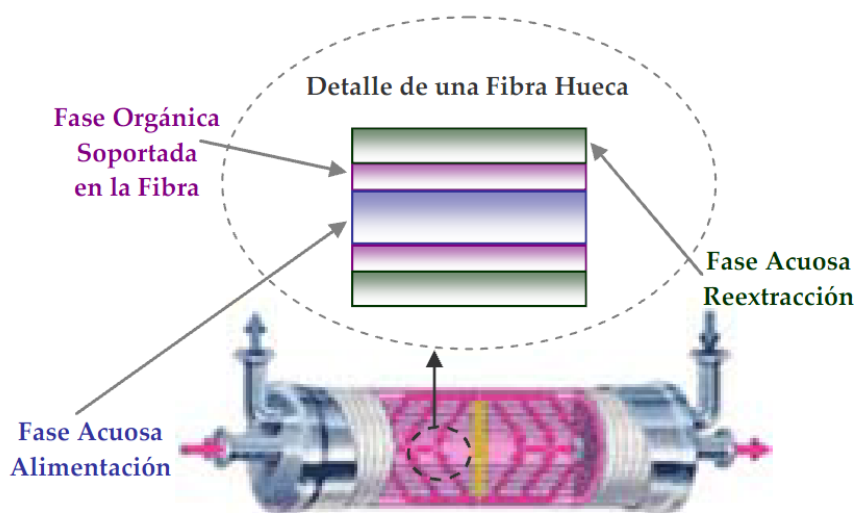


Ilustración I-27. Esquema de la configuración HFSLM en módulos de fibras huecas. (Bringas, 2008)

Como se muestra en la Ilustración I-27 por una parte de la fibra se hace circular la fase acuosa de la que se necesita extraer el soluto y por la otra, se hace circular la fase de reextracción en la que se concentra el soluto extraído. De esta manera, las operaciones de extracción y reextracción se llevan a cabo de forma simultánea en un único módulo de membranas.

#### 4.5.2. Membranas líquidas contenidas (HFCLM)

En tipo de configuración, el módulo o contactor está constituido por dos tipos de fibras microporosas entremezcladas y empaquetadas en un módulo. Por un conjunto de fibras se hace pasar la fase acuosa que contiene el soluto a extraer, mientras que por el otro conjunto de fibras se hace circular la fase de reextracción. Por el exterior de ambas se hace circular la fase orgánica que impregna los poros constituyendo una membrana orgánica que se estabiliza en la boca de los mismos, debido a la sobrepresión ejercida por las fases acuosas. Al igual que el caso de la configuración

HFSLM la extracción y reextracción del soluto se lleva a cabo en un único módulo de fibras huecas.

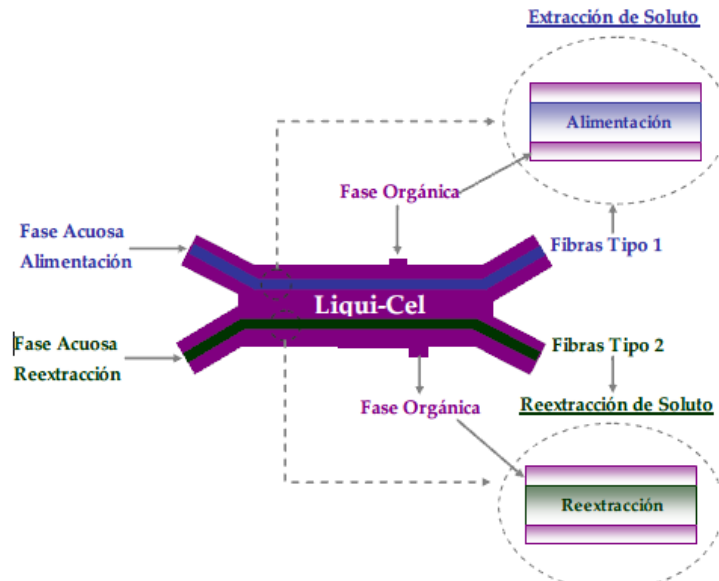


Ilustración I-28. Esquema de la configuración HFCLM en módulos de fibras huecas. (Bringas, 2008)

**4.5.3.Extracción líquido-líquido no dispersiva (NDSX)**

La configuración que presenta la extracción líquido-líquido no dispersiva (NDSX) es la representada en la siguiente ilustración.

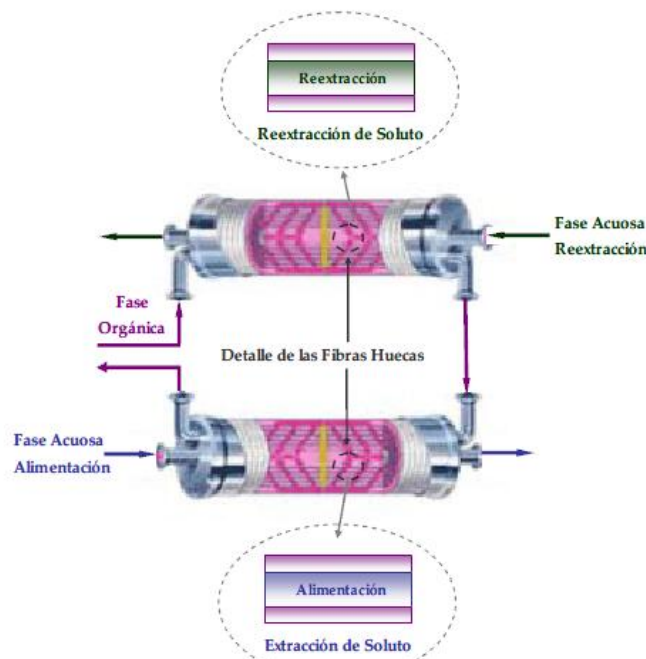


Ilustración I-29. Esquema de la configuración NDSX en módulos de fibras huecas. (Bringas, 2008)

Según se muestra en la ilustración I-29, en un primer módulo de membranas se contacta la fase acuosa que contiene el soluto a recuperar con la fase orgánica extractante. Como resultado el soluto es transferido a la fase orgánica. La regeneración de la fase orgánica se realiza en un segundo módulo de membranas donde se produce la etapa de reextracción, en la que se contacta la fase orgánica cargada con una fase acuosa de reextracción que recoge y concentra el soluto transferido.

#### **4.5.4. Pertracción en emulsión (EPT)**

En esta configuración se emplea un único contactor en el que se hace circular por el interior de las fibras huecas la fase acuosa de alimentación que contiene el soluto a separar. Por otro lado la fase acuosa de reextracción se dispersa en forma de pequeñas gotas en el seno de la fase orgánica dando lugar a una emulsión que se hace circular por el exterior de las fibras huecas (carcasa). Habitualmente se considera que la membrana es completamente hidrófoba y por tanto los poros se inundan únicamente de fase orgánica, evitando que la fase de reextracción se sitúe en la proximidad de la fase acuosa de alimentación. Este efecto humectante, junto con la ausencia de velocidades de agitación altas elimina el goteo de la fase interna de reextracción.

El soluto es transferido desde la fase acuosa de alimentación a la fase orgánica concentrándose simultáneamente en el interior de las gotas de fase acuosa de reextracción. Una vez conseguidos los objetivos de separación-concentración las fases que constituyen la emulsión son separadas por gravedad. La emulsión ha de ser lo suficientemente estable para mantener sus propiedades durante un tiempo superior al tiempo de residencia del sistema y a la vez, ha de ser posible la separación por gravedad de las fases que la constituyen en un tiempo razonable. La Ilustración I-30 muestra un esquema de la configuración EPT.

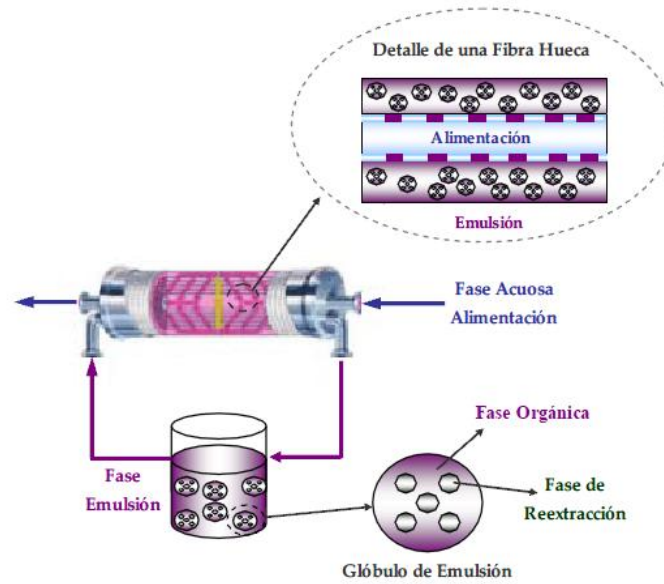


Ilustración I-30. Esquema de la configuración EPT en módulos de fibras huecas. (Bringas, 2008)

#### 4.6. Selección de la configuración del proceso de separación-concentración

El objetivo de este proyecto, como ya se ha mencionado anteriormente, es realizar el diseño y la puesta en marcha de una instalación con membranas de fibras huecas para la extracción de germanio presente en las cenizas volantes producidas por la central térmica de ELCOGAS en Puertollano.

Como se ha podido comprobar en el estudio sobre las diferentes tecnologías para la extracción con disolventes en contactores de fibra hueca, existen diferentes configuraciones. Para este proyecto, se ha seleccionado la tecnología de membranas líquidas EPT, pero en la fase orgánica no se ha añadido la fase reextractante, es decir, sólo se ha diseñado para que tenga lugar la extracción. El motivo por el cual se ha elegido esta configuración es porque parece la más sencilla para comprobar el correcto funcionamiento de la instalación, ya que es la primera vez que se plantea un estudio de estas características por parte del departamento de Ingeniería química y ambiental, y por tanto no se conoce de antemano si dicho estudio va a resultar viable.