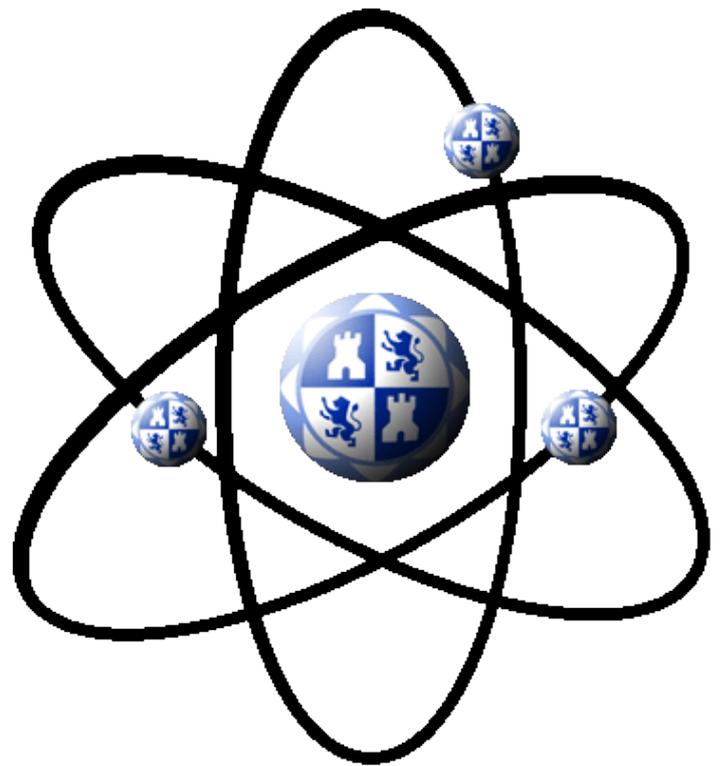


# Proyecto Final de Carrera

---

## Aplicación de las membranas líquidas soportadas a la separación de Cobalto y Níquel



**Alumno: Guillermo Martínez Martínez**

**Directores: Gerardo León Albert**

**Beatriz Miguel Hernández**



Quiero expresar mi agradecimiento:

A los directores de proyecto, los Doctores D. Gerardo León Albert y D<sup>a</sup>. Beatriz Miguel Hernández, por la oportunidad que me han dado de realizarlo y de aprender de ellos; por el tiempo dedicado y, sobre todo por su apoyo y ánimo.

Al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Politécnica de Cartagena por permitirme realizarlo.

A Juan Antonio y a Pedro, por ayudarme con los medios del laboratorio y proporcionarme siempre los materiales necesarios.

A mis compañeros de laboratorio, Esther, Miriam y Juana María, por su ayuda y motivación.

En general, a todos aquellos profesores y alumnos de la Universidad Politécnica de Cartagena, que de una u otra forma de han ayudado a realizar este proyecto.

A mis padres, por saber orientarme y apoyarme incondicionalmente en la realización de este proyecto, y cuyos consejos siempre me han ayudado.

A mi hermana Elena y a Jaime por ayudarme con las grabaciones de los discos y por animarme durante la realización de este proyecto.

A mis amigos Manuel, José Miguel, Juan José, Andrés y Alfonso por los buenos ratos pasados y por su ayuda y apoyo tanto durante el estudio de la carrera de Ingeniería Industrial como durante la ejecución de este proyecto.



<b>1.- Introducción y objetivos</b>	1
<b>2.- Problemática de las corrientes residuales con metales pesados</b>	4
<b><u>2.1.- Introducción a los metales pesados</u></b>	4
<b><u>2.2.- Metales tóxicos asociados a actividades antropogénicas</u></b>	4
<b><u>2.3.- Los metales pesados en el suelo</u></b>	5
2.3.1 Riesgos y legislación de suelos contaminados por metales pesados	7
2.3.2 Procedencia de los metales pesados en los suelos	9
Origen natural	9
Origen antropogénico	10
<b><u>2.4.- Los metales pesados en el medio acuático</u></b>	11
2.4.1 Origen de los metales pesados en el medio acuático	12
2.4.2 Distribución de metales pesados en el medio acuático	15
2.4.3 Sumideros de metales pesados en el medio acuático	17
2.4.4 Carácter ecotoxicológico de los metales pesados en aguas naturales	18
<b><u>2.5.- Procesos industriales que liberan metales pesados al ambiente</u></b>	20
2.5.1 Industria minera	20
2.5.2 Industria hidrometalúrgica	20
2.5.3 Industria papelera	21
2.5.4 Industria petroquímica y refinería	22
2.5.5 Industria de fertilizantes	24
<b><u>2.6.- Tecnologías para la disminución de metales pesados en medios acuosos.</u></b>	25
2.6.1 Precipitación química	26
2.6.2 Adsorción	27
2.6.3 Intercambio iónico	28
2.6.4 Deposición electroquímica	29
2.6.5 Membranas	30



<b><u>2.7.- Cobalto y níquel</u></b>	30
2.7.1 Cobalto y níquel en el medio ambiente	30
2.7.2 Separación de Cobalto y Níquel	31
<b>3.- Procesos de Membrana</b>	32
<b><u>3.1.- Introducción</u></b>	32
3.1.1 Ventajas de los procesos de membrana	32
3.1.2 Desventajas de los procesos de membrana	33
3.1.3 Generalidades	33
<b><u>3.2.- Desarrollo histórico</u></b>	34
<b><u>3.3- Situación actual</u></b>	37
<b><u>3.4- Parámetros de cálculo</u></b>	39
<b><u>3.5- Tipos de membrana</u></b>	41
3.5.1 Membranas isotrópicas	42
Membranas microporosas	42
3.5.2 Membranas anisotrópicas	43
Membrana no porosa de alta densidad	43
Membranas con carga eléctrica	43
3.5.3 Membranas cerámicas, metálicas y líquidas	44
<b><u>3.6.- Clasificación de las membranas</u></b>	44
3.6.1 Clasificación según el mecanismo de separación	44
3.6.2 Clasificación según la morfología	45
3.6.3 Clasificación según la geometría	45
3.6.4 Clasificación según la naturaleza química	46
Membranas orgánicas	46



<b><u>3.7.- Procesos de membrana</u></b>	47
3.7.1 Separación por diferencia de presión	47
3.7.2 Separación por gradiente de concentración. Diálisis.	49
3.7.3 Separación por diferencia de potencial eléctrico. Electrodiálisis.	50
3.7.4 Separación de gases	52
3.7.5 Pervaporación	53
3.7.6 Contactores de membrana	53
3.7.7 Destilación con membranas	54
<b><u>3.8.- Membranas líquidas</u></b>	55
3.8.1 Membranas líquidas compactas	55
3.8.2 Membranas líquidas de emulsión	56
3.8.3 Membranas líquidas soportadas	57
3.8.4 Mecanismos de transporte a través de las membranas líquidas	59
<b>4.- Aplicación de las membranas líquidas soportadas a la extracción de cobalto y la separación de cobalto y níquel</b>	62
<b><u>4.1.- Introducción</u></b>	62
4.1.1 Agente extractante	62
Mecanismo de transporte	64
4.1.2 Disolvente	65
4.1.3. Preparación de la membrana	65
Aplicaciones de los ultrasonidos	66
4.1.4 Influencia del pH	67
<b><u>4.2.- Descripción del trabajo</u></b>	69
4.2.1. Materiales	69
4.2.2. Fase de alimentación	70
Preparación de la disolución tampón	70
4.2.3 Fase de permeado	71
4.2.4 Soporte	71
4.2.5 Método operativo	71
4.2.6 Método de análisis de cobalto y níquel	74
4.2.7 Parámetros calculados	76
<b><u>4.3.- Resultados y discusión</u></b>	80



<b>4.3.1 Selección del disolvente</b>	80
<b>4.3.2 Selección del método de preparación</b>	82
Inmersión del soporte en la disolución	82
Inmersión en condiciones de vacío	82
<b>4.3.3 Estudio de estabilidad de la membrana</b>	86
Técnica de Ultrasonidos	87
Técnica de Vacío	89
<b>4.3.4 Mejoras de la estabilidad</b>	92
<b>4.3.5.- Experiencias con cobalto</b>	95
Variación de la concentración	95
Variación de la concentración de Cyanex 272 en la membrana	100
Variación de la concentración de sulfúrico en el permeado	105
Variación de la amplitud y frecuencia de los ultrasonidos	112
<b>4.3.6 Experiencias con níquel</b>	115
Variación de la concentración	116
Variación de la concentración de sulfúrico en el permeado	130
Variación de la concentración de Cyanex 272 en la membrana	131
<b>4.3.7 Experiencias con cobalto y níquel</b>	124
<b>5.- Conclusiones</b>	137
<b>6.- Bibliografía</b>	139
<b><u>6.1.-Libros y artículos científicos</u></b>	139
<b><u>6.2.- Sitios web</u></b>	143



## 1.- Introducción y objetivos

La actividad industrial es la principal fuente de riqueza de los países desarrollados, aunque el crecimiento industrial plantea dos problemas fundamentales, el agotamiento de los recursos naturales y la contaminación medioambiental.

Como fruto de la actividad industrial se generan corrientes residuales contaminadas que han de ser gestionadas de forma adecuada en el fin de evitar la transferencia de la contaminación al medio natural, siendo uno de los casos más preocupantes de transferencia de contaminación es la presencia de compuestos tóxicos procedentes de la industria, en los acuíferos subterráneos donde apenas existe renovación del medio acuoso.

La contaminación presente en los efluentes industriales puede ser de muy diversa naturaleza, teniendo especial interés la provocada por metales pesados. Los metales pesados no son biodegradables en condiciones naturales y tienden a acumularse en los organismos vivos causando diferentes desórdenes y enfermedades. Además, la presencia de iones de los metales pesados en las aguas residuales inhiben la biodegradación de diversos agentes contaminantes de carácter orgánico que se encuentran presentes en tales aguas. Por otro lado, este tipo de contaminantes suele tener asociado un elevado valor añadido que hace deseable su recuperación con fines de reutilización en alguna aplicación industrial.

Por tanto, es deseable el desarrollo de tecnologías limpias que permitan tratar las corrientes residuales contaminadas de acuerdo a los objetivos de tratamiento establecidos pero que al mismo tiempo, permitan la recuperación selectiva de materias primas y compuestos de interés. Esta estrategia de valorización tiene un doble objetivo, minimizar el impacto ambiental asociado al proceso de tratamiento de acuerdo a los principios del desarrollo sostenible y compensar los costes asociados a la etapa de tratamiento.

Numerosas industrias son responsables del vertido de iones de metales pesados al medio ambiente, entre ellas, la minería, hidrometalurgia, pulpa y papel, petroquímica, fertilizantes, electroplatinado, curtidos, etc. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), debe prestarse especial atención a los vertidos que contengan iones de los metales cromo, cobre, cobalto, cinc, hierro, mercurio y plomo.



Tradicionalmente, los efluentes acuosos se han tratado mediante combinación de procesos físico-químicos (coagulación, floculación, precipitación, filtración, etc.) y tratamientos biológicos. Sin embargo, la mayor parte de este tipo de tratamientos no permite reducir la concentración de los metales pesados hasta los valores requeridos. Además, los procesos convencionales de tratamiento no suelen ser selectivos hacia la especie objetivo, dificultando su recuperación. Otro problema de muchos de los procesos de tratamiento existentes, es la generación de residuos secundarios que nuevamente deben de ser tratados, acondicionados o depositados en un vertedero.

Por todo ello, en los últimos años se han propuesto alternativas tecnológicas para el tratamiento de corrientes con metales pesados que permitan superar las limitaciones de los procesos convencionales. Entre ellas destacan las tecnologías de extracción-reextracción con disolventes, de oxidación, de intercambio iónico, de adsorción y las tecnologías de membrana.

La tecnología de membranas es una tecnología de separación multidisciplinar que está basada en diferentes principios de separación, que utilizan distintos tipos de membranas y que puede ser aplicada a una gran cantidad de problemas de separación.

Los beneficios de utilización de esta técnica pueden concretarse en:

- Consumo de energía generalmente bajo.
- No utilización de aditivos y no producción de efluentes adicionales.
- Compacidad de los equipos con facilidad de montaje, desmontaje y operación.
- Cambio de escala sencillo.
- Separación de manera continua.
- Separación en condiciones suaves.
- Posibilidad de fácil combinación con otras operaciones unitarias (procesos híbridos).

Estas ventajas están haciendo que, poco a poco, la tecnología de membranas vaya introduciéndose como tecnología básica de separación en la industria química y que, en consecuencia, cada día sea mayor el número de sus aplicaciones.



Los procesos basados en tecnologías de membranas que son de aplicación en el campo de tratamiento de corrientes con metales pesados se pueden clasificar en diferentes grupos, los procesos de filtración, los procesos electroquímicos con membranas y los procesos basados en la aplicación de membranas líquidas selectivas. El primer grupo hace referencia a aquellas tecnologías donde la fuerza impulsora principal es un gradiente de presión, siendo ampliamente utilizadas la ultrafiltración, la nanofiltración y la osmosis inversa. Dentro de los procesos con membranas basados en una diferencia de potencial eléctrico cabe destacar la electrodiálisis, la electrodiálisis con membranas bipolares y la electrólisis con membranas. Los principales problemas asociados a algunos procesos de separación con membranas son el flujo insuficiente y la baja selectividad. Las membranas líquidas selectivas ofrecen una alternativa prometedora para resolver las limitaciones asociadas a algunas tecnologías con membranas y por ello, existe una gran cantidad de aplicaciones de esta tecnología relacionadas con el tratamiento y recuperación de metales de corrientes acuosas.

Los objetivos básicos que se han marcado en este Proyecto Fin de Carrera son los siguientes:

- 1.- Estudiar los distintos procesos industriales que generan efluentes líquidos contaminados iones de metales pesados.
- 2.- Analizar el efecto nocivo que la presencia de los iones de estos metales pesados en disoluciones acuosas tiene para el medio ambiente y para el ser humano y las tecnologías actualmente más empleadas para la disminución del contenido de estos contaminantes en los efluentes industriales acuosos.
- 3.- Estudiar los distintos procesos de membrana en general, con especial detenimiento en las separaciones que utilizan membranas líquidas, principalmente membranas líquidas soportadas.
- 4.- Estudiar el comportamiento de las membranas líquidas soportadas en las eliminación de Co(II) y de Ni(II) de sus disoluciones acuosas, así como en la separación de los mismos, analizando la influencia de diferentes variables de operación.
- 5.- Obtener los parámetros característicos que rigen este tipo de separaciones e interpretar los resultados obtenidos a partir de los mismos.



## 2.- Problemática de las corrientes residuales con metales pesados

### 2.1.- Introducción a los metales pesados

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos que presentan una densidad relativamente alta y cierta toxicidad para el ser humano. El término "metal pesado" no está bien definido. A veces se emplea el criterio de densidad. Por ejemplo, metales de densidad mayor que  $4,5 \text{ g/cm}^3$ , pero los valores en la bibliografía pueden ir desde  $4 \text{ g/cm}^3$  hasta  $7 \text{ g/cm}^3$ . Otros criterios empleados son el número atómico y el peso atómico. Los más importantes son: Arsénico (As), Cadmio (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Mercurio (Hg), Níquel (Ni), Plomo (Pb), Estaño (Sn) y Cinc (Zn).

Algunos metales son indispensables en bajas concentraciones, ya que forman parte de sistemas enzimáticos, como el cobalto, zinc, molibdeno, o como el hierro que forma parte de la hemoglobina. Su ausencia causa enfermedades, su exceso intoxicaciones.

El desarrollo tecnológico, el consumo masivo e indiscriminado y la producción de desechos principalmente urbanos, ha provocado la presencia de muchos metales en cantidades importantes en el ambiente, provocando numerosos efectos sobre la salud y el equilibrio de los ecosistemas. Se incorporan con los alimentos o como partículas que se respiran y se van acumulando en el organismo, hasta llegar a límites de toxicidad. Si la incorporación es lenta se producen intoxicaciones crónicas, que dañan los tejidos u órganos en los que se acumulan.

### 2.2.- Metales tóxicos asociados a actividades antropogénicas

Los términos metales pesados y metales tóxicos son frecuentemente usados indistintamente y de una manera que a veces causa alguna confusión. No obstante, esta clasificación general de metales pesados incluye, fundamentalmente, 39 elementos: aquellos con número atómico 22 hasta 34 (titanio hasta selenio), 40 hasta 52 (zirconio hasta telurio), y 72 hasta 83 (hafnio hasta bismuto). De todos ellos, los metales tóxicos más comúnmente asociados a fuentes antropogénicas son el arsénico, el plomo, el cadmio, el cromo, el cobre, el plomo, el mercurio, el níquel y el cinc.

El níquel y el cobalto son micronutrientes para la mayoría de los organismos, pero cantidades excesivas ejercen efectos tóxicos. De acuerdo a la literatura, los efectos del níquel sobre diferentes especies de invertebrados cubren un rango muy amplio que va desde  $0.3 \text{ mg/L}$  de CL50 (48 h) hasta más de  $100 \text{ mg/L}$ .



A continuación, se resumen las principales características a tener en cuenta en los estudios medioambientales sobre metales pesados y su importancia en estudios de contaminación:

- Pb, Cu y Zn provocan una contaminación ubicua, lo que los hace buenos indicadores de la actividad humana, tanto urbana como industrial inclusive, al hallar altos niveles de Pb y Cu pero no de Zn en muestras testigos, se plantea poca influencia de desechos domésticos.
- Para los organismos, incluido el hombre, no puede establecerse un criterio único de metales y concentraciones a las que estos resultan tóxicos, aunque de forma general pueden considerarse como esenciales Mn, Fe, Co, Cu, Zn y como no esenciales o tóxicos Ni, Ag, Cd, Hg y Pb.
- Con el propósito de cuantificar el impacto ambiental, fueron propuestos en décadas pasadas los índices de potencial relativo de contaminación cuyas secuencias fueron:  $Pb \sim Hg \sim Cu > Cd > Zn > Sn > Cr > Ni > Fe = Mn > Co$  y  $Cd > Pb = Hg > Cu > Zn > Cr > Ni > Fe = Mn$ , respectivamente.
- Específicamente para los sedimentos, en el segundo grupo, se enmarcan elementos altamente tóxicos y más críticos ambientalmente (Hg, Cd), buenos indicadores de contaminación industrial específica (Cr, Ni) o de las condiciones redox del sedimento (Fe, Mn). Además, algunos elementos (Al, Fe, Mn), son constituyentes mayoritarios y, por lo general, sus variaciones reflejan mejor los cambios mineralógicos que los provocados por la contaminación, no siendo considerados buenos indicadores e, inclusive, utilizados para "normalizar".

### 2.3.- Los metales pesados en el suelo

Las concentraciones anómalas que se presentan en un suelo pueden ser por causas naturales (por ejemplo, los suelos desarrollados sobre serpentinas, con altos contenidos en elementos como Cr, Ni, Cu y Mn); los metales pesados son muy estables en el suelo y en el proceso natural de transformación de las rocas para originar a los suelos suelen concentrarse, pero, en general, sin rebasar los umbrales de toxicidad y además los metales pesados presentes en las rocas se encuentran bajo formas muy poco asimilables para los organismos.

Las rocas ígneas ultra básicas (como las peridotitas y las serpentinas) presentan los más altos contenidos en metales pesados, seguidas de las ígneas básicas (como los gabros y basaltos). Las menores concentraciones se encuentran en las rocas ígneas ácidas (como el granito) y en las sedimentarias (como las areniscas y las calizas). Los



porcentajes más altos se dan para el Cr, Mn y Ni, mientras que el Co, Cu, Zn y Pb se presentan en menores cantidades, siendo mínimos los contenidos para el As, Cd y Hg.

En los suelos, los más abundantes son el Mn, Cr, Zn, Ni y Pb (1-1.500 mg/kg; el Mn puede llegar a 10.000 mg/kg). En menores concentraciones se encuentran el Co, Cu y As (0,1-250 mg/kg) y con mínimos porcentajes el Cd y Hg (0,01-2 mg/kg), según Bowen 1979.

El contenido de metales pesados en suelos, debería ser únicamente función de la composición del material original y de los procesos edafogénicos que dan lugar al suelo. Pero la actividad humana incrementa el contenido de estos metales en el suelo en cantidades considerables, siendo esta, sin duda, la causa más frecuente de las concentraciones tóxicas.

De hecho esto sucede debido a los vertidos de origen antropogénico, procedentes de vertidos industriales, de actividades mineras, de la aplicación de plaguicidas o también del tráfico rodado. Como resultado, se emiten grandes cantidades de partículas que, después de un cierto tiempo de permanencia en la atmósfera, precipitan en los suelos lejos del lugar donde han sido vertidas.

Los metales pesados incorporados al suelo pueden seguir cuatro diferentes vías:

- Pueden quedar retenidos en el suelo, ya sea disueltos en la solución del suelo o bien fijados por procesos de adsorción, complejación y precipitación
- Pueden ser absorbidos por las plantas y así incorporarse a las cadenas tróficas
- Pueden pasar a la atmósfera por volatilización
- Pueden movilizarse a las aguas superficiales o subterráneas

### 2.3.1 Riesgos y legislación de suelos contaminados por metales pesados

Los riesgos producidos por la acumulación de metales pesados en los suelos son función, fundamentalmente, de la toxicidad y del carácter acumulativo de cada elemento, destacando aquellos metales que presenten un índice de bioacumulación superior a 1. El concepto de bioacumulación se refiere a la acumulación de contaminantes en los organismos y el índice de bioacumulación se expresa por la relación entre la cantidad de un contaminante en el organismo y la concentración de ese contaminante en el suelo.

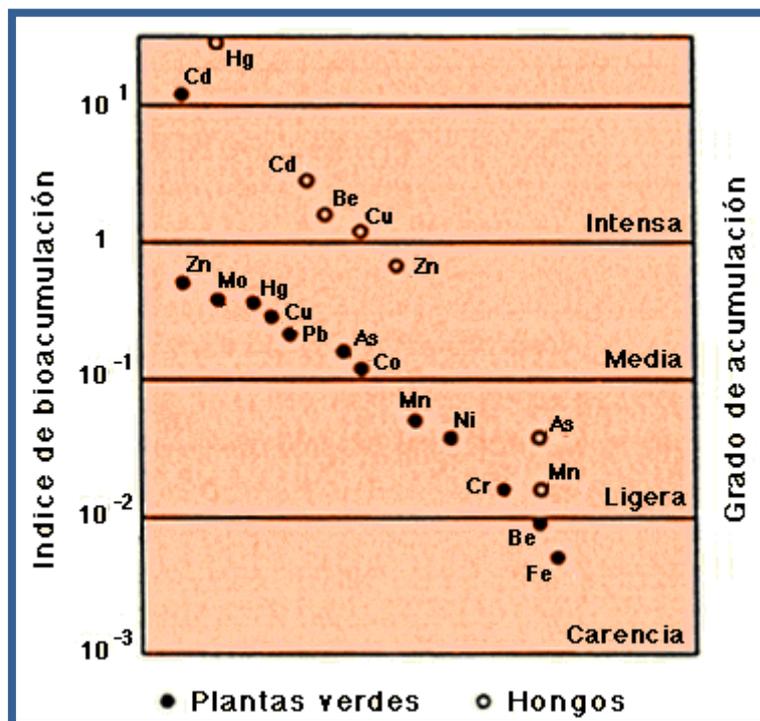


Figura 2.1 Índice de acumulación de distintos metales pesados

En la figura anterior se observa que cobalto y níquel tienen un grado medio de acumulación en organismos; siendo superior el del cobalto cuyo índice de bioacumulación es muy cercano al de metales tan tóxicos como el arsénico o el plomo. Por tanto será aconsejable evitar en la medida de lo posible, realizar vertidos de cobalto al medio ambiente.

De entre los iones metálicos más tóxicos cabe destacar el Cd y Hg. El primero se encuentra en forma catiónica y sus propiedades se asemejan a las del ión calcio. Su interacción con los constituyentes edáficos es más fuerte que la de este último. Debido a su extrema toxicidad, cualquier vertido en el suelo da lugar a situaciones muy problemáticas.



El mercurio en el suelo se presenta, en principio, precipitado como hidróxido  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ . No obstante, en medios no muy oxidantes el  $\text{Hg}(\text{II})$ , puede reducirse a  $\text{Hg}(\text{I})$  y después a mercurio metálico, el cual es muy volátil y puede difundirse fácilmente por los poros del suelo.

Para definir los umbrales de toxicidad para los distintos contaminantes, un primer paso, muy útil, es calcular los valores normales que presentan los suelos naturales, no contaminados. A partir de este fondo geoquímico se puede establecer los umbrales mínimos que pueden representar contaminación y definir los niveles de toxicidad. Estos niveles han de ser contrastados con estudios sobre las repercusiones en vegetales y animales.

Para el reconocimiento de la contaminación se utilizan los "niveles de referencia" que conllevan sistemas de alerta, vigilancia y control. Por encima de estas guías se encuentran los "niveles de intervención" que obligan ya a tomar medidas correctoras.

La toxicidad de un suelo debida a los metales pesados y elementos asociados es una consecuencia directa de sus concentraciones en las fases bioasimilables; es decir, la solución del suelo y las formas adsorbidas. Esta fracción asimilable se equipara a la extraída por DTPA o por EDTA y a ella se deberían referir los diferentes niveles de toxicidad. Pero por la dificultad de extracción, es por lo que las normativas prefieren evaluar la cantidad total de elemento tóxico presente. Se supone que existe un equilibrio entre la fase soluble y la cantidad total presente. Pero en esta correspondencia intervienen numerosos factores tanto del elemento tóxico en sí como de las características del propio suelo (conceptos ya expuestos anteriormente). Por ejemplo, para una misma concentración de elementos tóxicos en un suelo, la concentración de la fase asimilable será mucho más elevada para un suelo ácido que para uno neutro o alcalino.

Sería correcto indicar que la concentración en la fase asimilable es una medida directa de la peligrosidad real o presente, mientras que la concentración total es válida para evaluar la peligrosidad potencial o futura y solo representa de una manera indirecta y aproximada de la toxicidad actual de un suelo.

No obstante, de todo lo ya anteriormente expuesto se deduce que para cada agente contaminante un sólo valor no puede representar el nivel de toxicidad válido para todos los tipos de suelos, para todos los cultivos y para todos los diferentes usos.



### 2.3.2 Procedencia de los metales pesados en los suelos

#### Origen natural

Los metales pesados contenidos en el material original, al meteorizarse, se concentran en los suelos. Estas concentraciones naturales de metales pueden llegar a ser tóxicas para el crecimiento de las plantas, así por ejemplo, el níquel puede aparecer en concentraciones tóxicas en suelos derivados de rocas ultra básicas.

Concentraciones naturales muy altas en los suelos pueden ocasionar acumulación de algún metal en plantas y ocasionar efectos tóxicos para los animales que las consumen. También es necesario considerar las actividades volcánicas, que emiten metales pesados tales como: As, Hg, Se, etc. En la siguiente tabla se resume la composición en metales pesados de diferentes minerales y de suelos en general:

Elemento	Granitos	Basalto	Esquistos	Caliza	Arenisca	Suelos
Ag	0,04	0,1	0,07	0,12	0,25	0,05
Al	7,7	8,8	8,8	9	4,3	7,1
As	1,5	1,5	13	1	1	6
Cd	0,09	0,13	0,22	0,028	0,05	0,35
Co	1	35	19	0,1	0,3	8
Cr	4	90	90	11	35	70
Cu	13	90	39	5,5	30	30
Fe	2,7	5,6	4,8	1,7	2,9	4
Hg	0,08	0,012	0,012	0,18	0,29	0,06
Mn	400	1500	850	620	460	1000
Mo	2	1	2,6	0,16	0,2	1,2
Ni	0,5	150	68	7	9	50
Pb	24	3	23	5,7	10	35
Se	0,05	0,05	0,5	0,03	0,01	0,4
Sn	3,5	1	6	0,5	0,5	4
Zn	52	100	120	20	30	90

*Tabla 2.1 Concentración natural de metales en diversos minerales (mg/kg)*

Los contenidos medios de metales en suelos se reproducen en la siguiente gráfica, pero hemos de destacar que la concentración de los metales en los suelos varía considerablemente con la profundidad (como ocurre generalmente con todas las propiedades de los suelos).

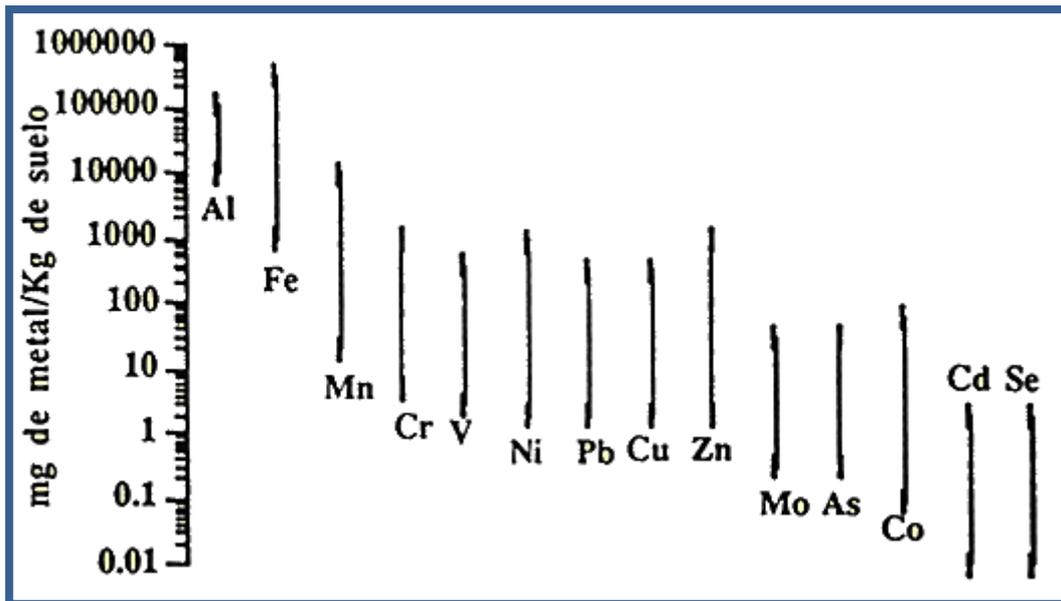


Figura 2.2 Variación de la concentración de metales en suelos

### Origen antropogénico

Las actividades humanas han ejercido un efecto considerable en la concentración y movilidad de los metales en suelos.

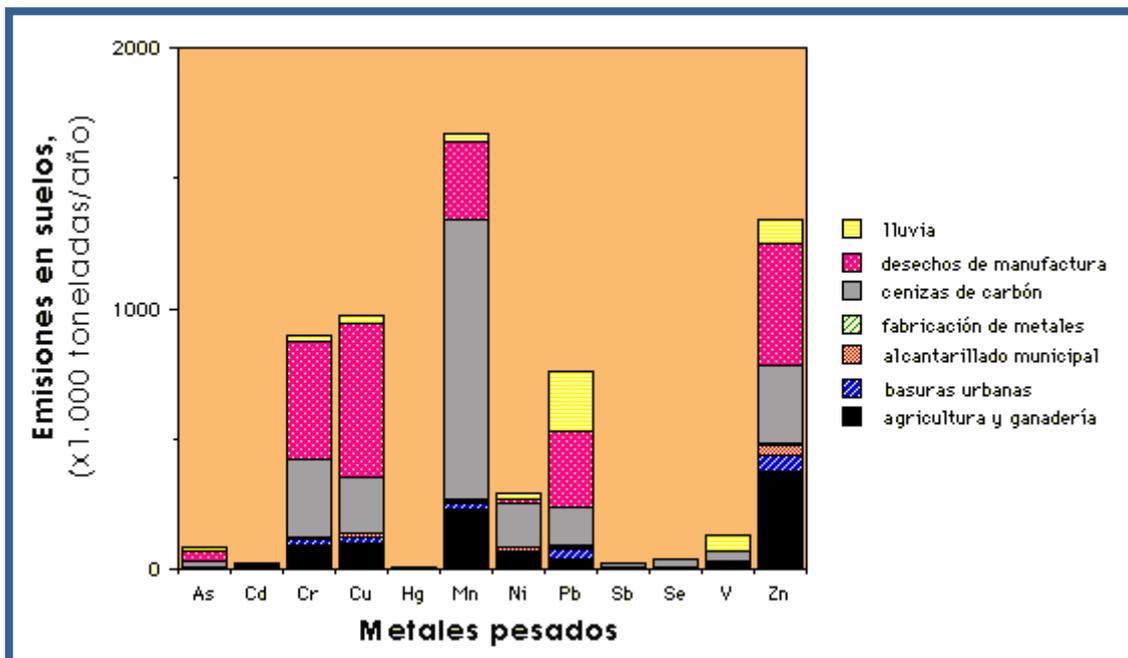
Productos químicos agrícolas y lodos residuales

- Actividades de minería y fundición. El proceso de minería implica: la extracción de las menas, el procesamiento preliminar, la evacuación de los residuos y transporte de los productos semi-procesados. Todas estas operaciones pueden producir una contaminación localizada de metales. El polvo originado puede ser depositado en los suelos a muchos kilómetros de distancia. En áreas mineras, las capas superiores de suelos minerales presentan concentraciones elevadas de cobre, níquel, arsénico, selenio, hierro y cadmio.
- Generación de electricidad y otras actividades industriales. La combustión de carbón es una de las principales fuentes de deposición de metales en suelos. Las centrales térmicas de combustión de petróleo pueden ser fuentes de plomo, níquel y vanadio.

Las mayores fuentes industriales de metales incluyen fábricas de hierro y acero que emiten metales asociados con las menas de hierro, como el níquel. Las fábricas de baterías, pueden emitir cantidades considerables de plomo. Los metales asociados con áreas altamente industrializadas, incluyen arsénico, cadmio, cromo, hierro, níquel, plomo, zinc y mercurio.

- Residuos domésticos. Aproximadamente el 10% de la basura está compuesta de metales. Uno de los problemas más serios de las sociedades modernas es cómo deshacerse de este volumen de basuras. Las dos alternativas son enterrar o incinerar. El enterramiento puede contaminar las aguas subterráneas, mientras que la incineración puede contaminar la atmósfera al liberar algunos de los metales volátiles.

A excepción de pH ácidos, los metales son poco móviles en suelos y tienden a acumularse en la parte superficial, en el horizonte biológicamente más activo, lo que hace que los metales estén fácilmente accesibles para los vegetales. La contaminación de metales pesados en suelos tiene orígenes muy diversos:



*Figura 2.3 Fuentes de contaminación de los suelos por metales pesados*

## 2.4.- Los metales pesados en el medio acuático

La concentración de metales pesados en suelos y rocas es muy superior a la concentración en agua, y generalmente mayor que la concentración en la biomasa. Estos metales se encuentran en el agua en una forma química relativamente disponible para los seres vivos, mientras que los elevados contenidos en rocas y suelos son generalmente insolubles. La contaminación del medio ambiente por metales tóxicos iniciada hace aproximadamente unos 6000 años, ha aumentado mucho últimamente. En el planeta existe escasez de lugares que se puedan considerar totalmente exentos de contaminación metálica. Un ejemplo de ello es que estudios realizados recientemente han demostrado que las concentraciones de plomo en las capas de hielo más externas en



la Antártida, son cinco veces superiores a las existentes en el hielo formado antes de la revolución industrial. La presencia de elevadas concentraciones de metales en el medio provoca profundos efectos adversos sobre el medio ambiente y la salud humana, como por ejemplo la enfermedad de “Minamata”, provocada por un exceso de mercurio.

### 2.4.1 Origen de los metales pesados en el medio acuático

Los metales pesados pueden llegar hasta el medio acuático a través de cuatro vías fundamentales: meteorización, insumos directos de origen antropogénico, deposición atmosférica y removilización de los sedimentos (*Tabla 2.2*). Se considera que la meteorización de las rocas es la fuente natural principal de metales en el medio ambiente. El contenido total de metales en un suelo está fundamentalmente determinado por la composición del material original. En este sentido, la concentración total de algunos metales puede variar cien veces, o incluso mil veces, dependiendo del origen del suelo.

Elemento	Origen	Efectos sobre los seres vivos
<b>Ag</b>	Medio geológico, procesado fotográfico, electrodeposición, desinfección del agua.	Coloración azul-grisácea en piel, membranas mucosas y ojos.
<b>As</b>	Medio geológico, pesticidas, minería, residuos químicos.	Coagula proteínas, forma complejos con coenzimas. Acumulativo. Posiblemente esencial, pero cancerígeno a altas concentraciones; inhibe la producción de ATP.
<b>B</b>	Carbón, detergente, algunas plantas (cítricos), residuos industriales.	Esencial para algunas plantas; tóxico: produce náuseas y calambres intestinales a dosis menores.
<b>Ba</b>	Pinturas (blanco permanente), goma y papel, industria de vidrio y cerámica.	Acumulativo. Daño en los riñones y el corazón.
<b>Be</b>	Carbón, industria espacial y nuclear.	Toxicidad aguda y crónica, posiblemente cancerígeno, beriliosis (fibrosis pulmonar y neumonitis).
<b>Cd</b>	Medio geológico, minería, electrodeposición, tuberías.	Reemplaza bioquímicamente al Zn, causa elevada presión en la sangre y problemas renales, destruye el tejido testicular y glóbulos rojos, tóxico para la biota acuática, afecta a enzimas importantes; acumulativo en hígado, riñón y páncreas.
<b>Co</b>	Medio geológico, minería, metalurgia.	Elemento esencial, forma parte de la vitamina B-12, tóxico para plantas a pH ácido.
<b>Cr</b>	Electrodeposición, curtido.	Elemento traza esencial, factor de tolerancia a la glucosa, posiblemente activa la insulina, posiblemente cancerígeno como Cr(VI).
<b>Cu</b>	Medio geológico, minería, electrodeposición, residuos industriales.	Elemento traza esencial, actividad enzimática, baja toxicidad para animales, tóxico para plantas y algas a niveles moderados, no acumulativo.



Elemento	Origen	Efectos sobre los seres vivos
<b>Hg</b>	Medio geológico, minería, pesticidas.	Toxicidad aguda y crónica, especialmente como complejos organometálicos, síntomas psicopatológicos.
<b>Fe</b>	Medio geológico, corrosión de metales, residuos industriales.	Nutriente esencial, componente de la hemoglobina, su deficiencia provoca anemia, no muy tóxico.
<b>Mn</b>	Medio geológico, minería.	Elemento esencial, baja toxicidad para animales, tóxico para plantas.
<b>Mo</b>	Medio geológico, minería.	Elemento esencial, tóxico en altas concentraciones.
<b>Ni</b>	Residuos industriales.	Posiblemente esencial, interfiere en la absorción del Fe
<b>Pb</b>	Medio geológico, minería, fundiciones, gasolina, tuberías.	Tóxico (anemia, riñones, sistema nervioso). Inhibición de la síntesis de la hemoglobina, acumulativo.
<b>Se</b>	Medio geológico.	Esencial a baja concentración, tóxico a altas concentraciones, posiblemente cancerígeno.
<b>Sn</b>	Residuos industriales.	Posiblemente esencial, interacciones metabólicas poco conocidas.
<b>V</b>	Medio geológico.	Posiblemente esencial, interfiere en la absorción del Fe.

*Tabla 2.2 Origen de algunos metales traza en aguas naturales y principales efectos sobre los seres vivos*

Las rocas ígneas ultra básicas (como peridotitas y serpentinas) presentan los más altos contenidos en metales pesados, seguidas de las ígneas básicas (como gabros y basaltos). Las menores concentraciones se encuentran en las rocas ígneas ácidas (como el granito) y en las sedimentarias (como areniscas y calizas). Los porcentajes más altos se dan para Fe, Ti, Mn, Cr y Ni, mientras que el Co, Cu, Zn y Pb se presentan en menores cantidades, siendo mínimos los contenidos para As, Cd y Hg.

El desgaste geológico conlleva unos procesos sinérgicos de desgaste mecánico y químico. Cuanto menores sean los fragmentos, mayor es la superficie disponible para el ataque químico, y cuanto más débiles sean los trozos más susceptibles son a la quiebra. Una consecuencia del proceso anterior es que una gran parte de los metales, tanto en forma particulada como disuelta, son transportados por las aguas de los ríos y, en menor medida, por las aguas subterráneas. Algunos de los metales pesados asociados a la materia particulada pueden sufrir procesos de desorción cuando el agua del río entra en contacto con el agua de mar, cuya fuerza iónica es notablemente superior.

Por otro lado, es indudable la influencia que las actividades humanas ejercen sobre el incremento de metales pesados en el medio acuático. La emisión de materia particulada a la atmósfera (emisiones por automóviles, fábricas, etc.), el vertido de efluentes líquidos o materiales residuales sólidos directamente al medio (insumos de aguas residuales no tratadas), la deposición de cenizas, las actividades de dragado de fondos fluviales y las pinturas empleadas en barcos y estructuras, actúan como fuentes de metales pesados.



Entre las fuentes más comunes de metales pesados de origen antropogénico asociadas a aportes fluviales destacan, por su negativo impacto, la recuperación de los metales desde sus depósitos naturales (minería), junto con los distintos procesos a que se ven sometidos para poder aprovecharlos (fundición, refinado, electrodeposición, etc.), generalmente empleando el curso del río como un vector de evacuación de aguas residuales industriales, entre las que sobresalen las consecuencias del conocido “drenaje ácido de las minas”. Además, en los ríos también tienen lugar otros procesos en su seno (sorción, precipitación, formación de complejos, etc.) que pueden modificar la concentración y forma química de los metales. En definitiva, la influencia antropogénica sobre el medio se encuentra en numerosas ocasiones estrechamente ligada con procesos naturales, los cuales pueden actuar indirectamente como medios portadores de metales pesados de origen antropogénico, como en el caso de los ríos o de la propia atmósfera.

Como anteriormente se ha dicho, la atmósfera también actúa como vía de acceso para ciertos metales hacia el medio acuático. Así, Pb y Cd pueden acceder a la superficie acuosa mediante procesos atmosféricos, llegando incluso a superar otros aportes. En el caso del Hg atmosférico su procedencia es mayoritariamente de la actividad volcánica.

Se ha constatado que las emisiones antropogénicas a la atmósfera de la mayoría de los metales superan considerablemente a las vías naturales. Además, puede afirmarse que las concentraciones típicas de metales en partículas atmosféricas de aire contaminado (aire urbano) son muy superiores a las correspondientes a un aire con un bajo grado de contaminación (aire rural) tomado como referencia. Estas notables diferencias ponen de manifiesto que este medio puede representar una fuente principal de metales al medio acuático, sobre todo en aquellas situaciones en las que la emisión se produce en las inmediaciones de los cauces fluviales, permitiendo la deposición de partículas atmosféricas con contenido potencialmente alto de metales.

Es evidente que el grado de industrialización y desarrollo urbano determina también el contenido en metales de las partículas atmosféricas, por lo que, en aquellas zonas próximas a áreas densamente pobladas o cuyas condiciones meteorológicas lo favorezcan (fundamentalmente en relación con el régimen de vientos y precipitaciones de la zona), es de esperar una mayor transferencia de metales desde la atmósfera hasta el medio acuático.

Otra fuente de metales pesados puede tener su origen en la removilización de los sedimentos: los metales pesados retenidos en ellos pueden ser resuspendidos hacia el agua, debido fundamentalmente a fenómenos de remoción por agitación física del fondo, bien por causas de origen natural (lluvias, tormentas, bioturbación) o por actividades antropogénicas.



## 2.4.2 Distribución de metales pesados en el medio acuático

Los sistemas acuáticos naturales pueden ser considerados como grupos de compartimentos interrelacionados entre sí en los que se desarrollan procesos físicos, químicos, geológicos y biológicos. Aunque, el agua líquida es el constituyente característico del medio acuático, en estos sistemas han de considerarse otra serie de compartimentos, entre los que se incluyen materias sólidas (partículas en suspensión y fondos sedimentarios y rocosos) y biota, estableciéndose interacciones entre todos ellos mediante procesos de transporte de masas y transferencias de energía, lo cual puede conllevar cambios, ya sea a escala local o global, en la composición química de los mismos.

Dentro de un mismo sistema acuático existe una íntima relación entre el sedimento, la materia en suspensión, la biota y la columna de agua sobrenadante, de manera que los metales pueden pasar de uno a otro mediante distintos procesos. Entre los procesos más importantes, por sus implicaciones para la vida en los ríos y estuarios, cabe destacar aquellos que relacionan a los compartimentos abióticos con la biota presente. Estas múltiples interrelaciones configuran ciclos internos para los elementos, que se regulan de manera natural, aunque pueden verse alterados por desequilibrios entre los flujos de entrada y salida originados por factores externos, atribuibles tanto a fenómenos naturales como insumos antropogénicos. En ocasiones se entrelazan ambos orígenes, como son los casos de la contaminación de afluentes y escorrentías, que posteriormente descargan sus aguas en el río, emisión de partículas polutantes a la atmósfera que después se depositan sobre el agua, removilización de sedimentos mediante operaciones de dragado, etc.

Los metales pesados se encuentran habitualmente en concentraciones muy bajas en el agua, apareciendo disueltos o sorbidos a otras partículas, esto se debe a la baja solubilidad de estos elementos, con independencia del tipo de metal y de la especie química en la que se encuentren. Por el contrario, en los sedimentos se acumulan los metales pesados, de modo que se pueden encontrar en niveles elevados. Ambos hechos conducen a que se alcancen valores del factor de concentración en los sedimentos de  $10^3$ - $10^5$  respecto a la fase disuelta, por lo que dada la relación existente entre la columna de agua y el sedimento, es muy importante tener en cuenta a los sedimentos como sumideros de metales pesados.

Son numerosos los factores que afectan a la concentración y distribución natural de los metales pesados en el medio acuático natural. Las modificaciones más importantes tienen lugar, sobre todo, en aquellas zonas que pueden considerarse interfases: líquido-líquido (zonas de estuarios, en las que las aguas fluviales se encuentran con las aguas salinas procedente del mar), sólido-líquido (cauces, sedimentos y materia suspendida), gas-líquido (atmósfera-agua). Sin embargo, también han de tenerse en cuenta otros factores que pueden modificar su concentración y



distribución, como son los movimientos de las masas de aguas (corriente de descenso del cauce y flujo de las mareas en las zonas de estuario), así como causas de origen biológico.

Concretamente, en las zonas costeras y de estuarios, las concentraciones de metales pesados suelen ser apreciablemente superiores a las presentes en el agua de mar oceánica. Así, los ríos junto con aportes derivados de actividades antropogénicas y otros aportes naturales en las áreas costeras, determinan un gradiente de concentración de metales que disminuye a medida que aumenta la distancia respecto a la costa. En la *Tabla 2.3* aparecen recogidas y comparadas las concentraciones metálicas medias encontradas en diferentes muestras acuosas naturales.

Metal	Agua de río ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Agua costera, bahía y estuario ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Agua de mar oceánica (superficial) ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
<b>Al</b>	73,0 - 6300,0	6,39 - 63,0	0,10 - 0,60
<b>Cd</b>	0,03 - 5,0	0,01 - 5,0	0,01 - 0,13
<b>Co</b>	0,20 - 10,0	0,01 - 0,25	0,0 - 0,16
<b>Cr</b>	0,05 - 23,0	0,10- 3,30	0,00 - 1,26
<b>Cu</b>	0,11 - 200,0	0,07 - 20,02	0,01 - 2,80
<b>Fe</b>	1,0 - 3925,0	1,0 - 250,0	0,20 - 322,0
<b>Hg</b>	0,01 - 1,30	0,001 - 15,10	0,00 - 0,08
<b>Mo</b>	0,74 - 4,10	2,10 - 200,0	3,20 - 12,0
<b>Ni</b>	1,5 - 4,4	0,20 - 5,3	0,15 - 0,93
<b>Pb</b>	0,13 - 60,0	0,04 - 7,44	0,00 - 9,00
<b>Zn</b>	0,86 - 630,0	0,01 - 200,0	0,05 - 10,92

*Tabla 2.3 Concentraciones metálicas medias encontradas en diferentes aguas naturales*

Como se deduce de los datos reseñados en la *Tabla 2.3*, existe gran diferencia entre los niveles para los distintos metales, siendo en general las concentraciones máximas en las aguas de los ríos superiores a las del agua mar. Esto se debe a la intervención de agentes moduladores, bien sea actuando como fuentes o como sumideros, sobre la distribución de los metales pesados en los sistemas ambientales costeros. Este efecto se puede apreciar con mayor claridad si se comparan las concentraciones de estos metales en aguas costeras, bahías y estuarios con los valores encontrados en aguas oceánicas, donde la influencia de estos agentes es notablemente inferior.



### 2.4.3 Sumideros de metales pesados en el medio acuático

Los principales procesos que contribuyen a disminuir la concentración de metales pesados en el medio acuático son adsorción sobre la superficie de partículas, precipitación, coprecipitación y la incorporación a la biota. No obstante, algunos de estos fenómenos pueden tener carácter reversible, produciendo una redisolución de los metales asociados a esas especies mediante desorción, disolución y procesos biológicos.

- **Procesos de sorción de metales pesados:** La mayor parte de la materia particulada en los medios acuáticos (arcillas, óxidos hidratados metálicos y materia orgánica particulada) posee una carga negativa neta, que le confiere carácter coloidal. Por tanto, los cationes metálicos son electrostáticamente atraídos hacia su superficie. Algunas de estas partículas, enriquecidas de metales pesados, se hunden hasta depositarse en el fondo. El grado en el que tiene lugar este fenómeno depende, entre otros factores, de la naturaleza del metal, la abundancia de materia particulada, la concentración de otros solutos y la profundidad de la columna de agua.
- **Precipitación:** En el agua natural predominan los cloruros, sulfatos y bicarbonatos. Aunque, en general, las formas químicas de los metales pesados asociados a estas especies son bastante solubles, las características del agua natural pueden producir la precipitación de éstas bajo determinadas condiciones. En el caso de los hidróxidos, ésta solubilidad disminuye con el aumento del pH, lo que puede producir la precipitación de éstos compuestos en condiciones básicas. Por otro lado, los sulfuros de los metales pesados son prácticamente insolubles al pH de las aguas naturales, mientras que la solubilidad de los carbonatos es altamente dependiente de la presión parcial de CO<sub>2</sub>, aumentando en su presencia. En el caso particular de las zonas de estuario se ha detectado la disminución de la concentración de metales procedentes del aporte fluvial y que se origina, entre otras razones, por la aparición de fenómenos de precipitación fundamentalmente debidos a los cambios de pH y fuerza iónica que tienen lugar en las zonas de mezcla de aguas dulces y marinas. Por otro lado, en las aguas porosas e intersticiales de los sedimentos, bajo condiciones anóxicas, generadas por la oxidación de la materia orgánica particulada, ciertas bacterias reducen el sulfato a sulfuro, el cual puede formar con los metales pesados sulfuros metálicos, que presentan muy baja solubilidad, favoreciendo la precipitación y coprecipitación.
- **Incorporación a la biota:** Los organismos vivos también influyen en el contenido y distribución de los metales pesados. En este sentido, por ejemplo, el fitoplancton incorpora metales pesados para emplearlos en determinados sistemas enzimáticos que catalizan procesos como la glicólisis, el ciclo del ácido tricarbóxico, la fotosíntesis y el metabolismo de las proteínas; y el zooplancton



y la fauna bentónica, que se alimentan por filtración, acumulan metales pesados presentes en los sedimentos. A este tenor, se considera que la actividad biológica es responsable de más del 90% del transporte vertical de metales pesados en la columna de agua. Además, también debe considerarse la porción de metales pesados en la membrana de las células de plancton.

#### **2.4.4 Carácter ecotoxicológico de los metales pesados en aguas naturales**

Los metales son sustancias naturales que, desde la edad de hierro, han desempeñado un papel fundamental en el desarrollo de las civilizaciones. El problema surge cuando prolifera su uso industrial y su empleo creciente en la vida cotidiana termina por afectar a la salud. De hecho, el crecimiento demográfico en zonas urbanas y la rápida industrialización han provocado serios problemas de polución y deterioro del ambiente, sobre todo, en los países en vías de desarrollo. Aunque, la presencia de los metales en el medio natural no es, en principio peligrosa (forman parte de los ciclos vitales, es decir del equilibrio de la naturaleza), sin embargo desde la Revolución Industrial la producción ha ascendido vertiginosamente: Así, por ejemplo, entre 1850 y 1990, la presencia de plomo, cobre y zinc en los procesos industriales se había multiplicado por diez, con el correspondiente incremento de emisiones al medio ambiente que ello conlleva.

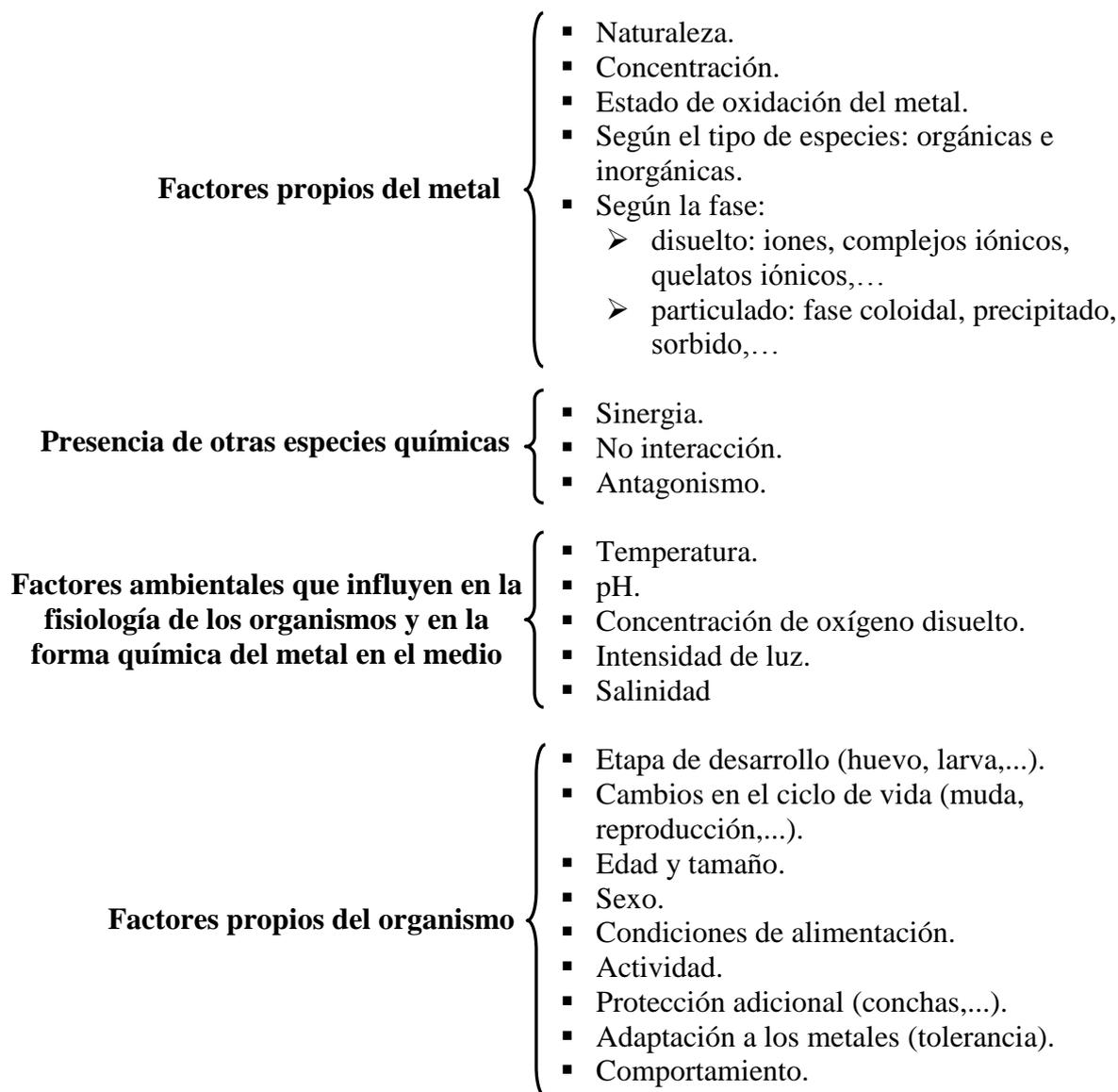
En general, los mecanismos de acción tóxica de los metales se pueden clasificar en:

- Agregación a centros donde los metales no se unen normalmente.
- Sustitución de elementos esenciales, particularmente en los sitios activos de las enzimas.
- Unión que cambia la conformación y reactividad de las enzimas.
- Reemplazo de unos grupos por otros con dimensiones similares (fosfato por arseniato).
- Precipitación por formación de compuestos insolubles (fosfatos, sulfuros).
- Alteración de la permeabilidad de las membranas por combinación de los metales con diversos grupos.
- Cambio de elementos con papel electroquímico, tales como potasio y talio.



Por otro lado, hay algunas características que diferencian a los metales de otras sustancias tóxicas; entre ellas se puede citar tanto su permanencia a lo largo del tiempo como la forma en que éstos son empleados por el hombre. Ambas circunstancias influirán en sus potenciales efectos tóxicos actuando, en primer lugar, sobre la calidad y cantidad de los metales aportados al agua, suelo, aire y alimentos, y en segundo lugar, alterando la especiación o forma química de los elementos.

Los metales pesados actúan sobre los organismos vivos no sólo en función de su concentración, sino también de otros factores tanto intrínsecos a la naturaleza del propio organismo (familia y especie a la que pertenece, mecanismos de regulación de metales, edad, estrés, etc.) como a las características del hábitat, además de depender del tiempo al que hayan estado expuestos al metal (efectos agudos o crónicos) y del grado de accesibilidad de éstos por parte de los organismos vivos. En el esquema siguiente se han recogido los factores más característicos.





Respecto de la potencial toxicidad de los metales pesados, hay que tener presente que sus comportamientos frente a los organismos vivos pueden describirse de diversas maneras. Así, en este sentido, se emplean frecuentemente ciertos términos que permiten describir la conducta de los contaminantes en relación con los sistemas biológicos acuáticos: bioacumulación, biomagnificación, bioconcentración y biodisponibilidad.

## **2.5.- Procesos industriales que liberan metales pesados al ambiente**

Una gran variedad de industrias son las responsables de la liberación de metales pesados al medio ambiente a través de sus aguas residuales. Entre ellas se encuentran la industria minera, la hidrometalúrgica, la industria papelera, la industria petroquímica y las refinerías, la industria de fertilizantes, etc. [León y Guzmán, 2008]

### **2.5.1 Industria minera**

El suelo es alterado como resultado de las actividades mineras. Una de las anomalías biogeoquímicas que se generan al momento de la extracción, es el aumento de la cantidad de microelementos en el suelo convirtiéndolos a niveles de macroelementos los cuales afectan negativamente la biota y calidad de suelo; éstos afectan el número, diversidad y actividad de los organismos del suelo, inhibiendo la descomposición de la materia orgánica del suelo. [Puga y col., 2006]

Los suelos que quedan tras una explotación minera contienen todo tipo de materiales residuales, escombros estériles, entre otros, lo que representa graves problemas para el desarrollo de la cubierta vegetal, siendo sus características más notables las siguientes: clase textural desequilibrada, ausencia o baja presencia de la estructura edáfica, propiedades químicas anómalas, disminución o desequilibrio en el contenido de nutrientes fundamentales, ruptura de los ciclos biogeoquímicos, baja profundidad efectiva, dificultad de enraizamiento, baja capacidad de cambio, baja retención de agua y presencia de compuestos tóxicos.

### **2.5.2 Industria hidrometalúrgica**

Por hidrometalurgia se entiende los procesos de lixiviación selectiva (disolución) 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.

Hay tres principales etapas de los procesos hidrometalúrgicos:

- Disolución del componente deseado presente en la fase sólida
- Concentración y/o purificación de la solución obtenida
- Precipitación del metal deseado o sus componentes

[<http://www.scribd.com/doc/5187475/Hidrometalurgia>]

Las aguas residuales de esta industria contienen trazas de los metales disueltos como parte del proceso de hidrometalurgia. La principal empresa de hidrometalurgia de la Región de Murcia es “Española del Zinc”, situada en el polígono industrial de Torreciega (Cartagena).



*Figura 2.4 Vista de las instalaciones de Española del Zinc en Torreciega (Cartagena)*

### 2.5.3 Industria papelera

En la industria papelera, es inevitable el uso de suspensiones acuosas como medio para disgregar los distintos componentes de la madera. Aquellos que no interesan son solubilizados y evacuados a las aguas residuales. Algunos de los componentes orgánicos del efluente son biodegradables (azúcares, celulosa) y otros son difícilmente degradables (lignina), siendo estos responsables del color oscuro del efluente. Esta característica disminuye la capacidad fotosintética de las comunidades acuáticas, al bloquear la comunicación de la luz de las aguas receptoras elevando la DBO en el orden 270mg/M. También aparecen reactivos clorados del proceso de blanqueo, metales pesados derivados de los aditivos y de la corrosión de los equipos. El aumento de temperatura de las aguas produce alteraciones en las características químicas, físicas y



biológicas tales como la pérdida de solubilidad del oxígeno disuelto, desarrollo de bacterias anaeróbicas y aumento de la DBO. En tanto la toxicidad crónica está relacionada con cloro. Ante la ineficiencia de las poblaciones bacterianas para degradar los organoclorados de alto peso molecular, la actividad fúngica sería el único medio natural conocido para realizarlo.

Además encontramos residuos de metales pesados en la industria de reciclado del papel. De hecho, los estudios fisicoquímicos realizados con el lodo de destintado generado en el proceso de fabricación de papel prensa a partir de papel reciclado determinan que este material está formado por aproximadamente un 30% de celulosa, material de origen vegetal altamente poroso, y sustancias de relleno, como el caolín y la calcita, más un pequeño resto de compuestos orgánicos y metales pesados (que le da el color que lo inutiliza para la fabricación del papel prensa).

#### 2.5.4 Industria petroquímica y refinería

La petroquímica es la industria dedicada a obtener derivados químicos del petróleo y de los gases asociados. Los productos petroquímicos incluyen todas las sustancias químicas que de ahí se derivan. La industria petroquímica moderna data de finales del siglo XIX. La mayor parte de los productos petroquímicos se fabrican a partir de un número relativamente pequeño de hidrocarburos, entre ellos el metano, el etano, propano, butano y los aromáticos que derivan del benceno, etc.

Una refinería es una planta industrial destinada a la refinación del petróleo, por medio de la cual, mediante un proceso adecuado, se obtienen diversos combustibles fósiles capaces de ser utilizados en motores de combustión: gasolina, gasóleo, etc. Adicionalmente, y como parte natural del proceso, se obtienen diversos productos tales como aceites minerales y asfaltos.

Los principales residuos de una empresa petroquímica vienen esquematizados en la siguiente tabla junto a unos valores típicos. Dichos valores de los residuos dependerán del proceso realizado en la planta química y la configuración del mismo. [<http://www.lenntech.com/espanol/industria-petroquimica.htm>]



Contaminación	Cantidades Aproximadas
<b>Sistemas de refrigeración</b>	3,5-5 m <sup>3</sup> de agua residual generada por tonelada de petróleo bruto DBO 150-250 mg/l COD 300-600 mg/l fenol 20-200 mg/l
<b>Aguas residuales contaminadas</b>	aceite 100-300 mg/l (agua del desalter) aceite 5000 mg/l en el fondo del tanque benceno 1-100 mg/l metales pesados 0,1-100 mg/l
<b>Residuos sólidos y lodos</b>	3 a 5 kilogramos por tonelada de petróleo bruto (80 % se debería considerar como desechos peligrosos debido a la presencia de metales pesados y sustancias orgánicas tóxicas)
<b>Emisiones de COV</b>	0,5 a 6 kg/ton petróleo bruto BTX ( benceno, tolueno y xileno) 0,75 a 6 g/ton de petróleo bruto
<b>Otras emisiones</b>	Óxidos de sulfuro 0,2-0,6 kg/ton de petróleo bruto Óxidos del nitrógeno 0,006-0,5 kg/ton de petróleo bruto

**Tabla 2.4** Residuos generados en las refinerías de petróleo

En la siguiente tabla se muestran cuáles de los metales pesados mencionados anteriormente son más abundantes en los efluentes residuales.

Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
++	++	+		++	+		++

**Tabla 2.5** Abundancia cualitativa de los metales pesados en los residuos de una refinería

La industria petroquímica de la Región de Murcia más importante es la refinería de Repsol situada en el Valle de Escombreras, Cartagena. En la figura siguiente aparece un plano de esta refinería.



*Figura 2.5 Refinería de Repsol en el Valle de Escombreras*

### 2.5.5 Industria de fertilizantes

Sin embargo, los impactos ambientales negativos de la producción de fertilizantes pueden ser severos. Las aguas servidas constituyen un problema fundamental. Pueden ser muy ácidas o alcalinas y, dependiendo del tipo de planta, pueden contener algunas sustancias tóxicas para los organismos acuáticos, si las concentraciones son altas. Algunas de estas sustancias son: amoníaco o los compuestos de amonio, urea de las plantas de nitrógeno, cadmio, arsénico, y fósforo de las operaciones de fosfato, si está presente como impureza en la piedra de fosfato. Además, es común encontrar en los efluentes, sólidos totales suspendidos, nitrato y nitrógeno orgánico, fósforo, potasio, y (como resultado), mucha demanda de oxígeno bioquímico (DOB5); y, con la excepción de la demanda de oxígeno bioquímico, estos contaminantes ocurren también en las aguas lluvias que escurren de las áreas de almacenamiento de los materiales y desechos

En la tabla siguiente se indican las concentraciones de metales pesados encontradas en diferentes fertilizantes agrícolas. [[http://www2.sag.gob.cl/Recursos-Naturales/criterios\\_calidad\\_suelos\\_agricolas/pdf/5\\_metales\\_pesados\\_suelo.pdf](http://www2.sag.gob.cl/Recursos-Naturales/criterios_calidad_suelos_agricolas/pdf/5_metales_pesados_suelo.pdf)]



Fertilizante	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Calcio amonio nitrato	0,31	10,5	5,0	4,7	24,6	55,0
Solución NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> - urea	0,03	1,3	6,3	0,30	0,20	2,3
Urea	0,15	0,68	0,38	0,48	0,36	2,4
Otro fertilizante nitrogenado	0,10	6,6	5,2	10,4	1,0	4,0
Superfosfato	20,8	224	21,4	31,3	7,2	380
Otro fertilizante de P	7,5	147	15,4	15,4	1,8	225
Sal potásica	0,06	10,7	2,4	5,4	0,77	1,6
Potasio cloruro	0,10	3,3	3,4	1,3	0,65	4,1
Potasio sulfato	0,09	5,3	3,4	1,9	0,85	2,3
Calcio carbonato	0,50	6,9	8,2	4,6	7,3	58,0
Cal calcinada	0,10	19,20	11,1	6,0	2,8	15,8
Steelwork lime	0,10	50,6	4,2	2,5	7,0	8,8
Otro fertilizantes con cal	0,33	17,0	19,5	12,5	23,8	35,0
Fertilizante con NP	10,2	84,8	24,8	17,1	2,6	116
Fertilizante con PK	4,80	389	22,9	21,4	2,7	154
Fertilizante con NPK	2,4	32,0	11,8	8,9	12,0	125

*Tabla 2.6 Concentración de metales pesados en diferentes fertilizantes*

## 2.6.- Tecnologías para la disminución de metales pesados en medios acuosos.

La lista de metales controlados ha aumentado con el transcurso de los años, y esto ha dado lugar al nacimiento de una industria relativamente compleja en términos tecnológicos, ya que debe enfrentarse a los niveles de contaminación y a los tipos y concentración de metales pesados presentes. Ésta industria se enfrenta a una realidad que podemos definir en círculos concéntricos:

- La reglamentación mundial proveniente principalmente de la OMS;
- Las normativas vigentes del país en cuestión, y el poder de acción de su gobierno para hacer respetar sus propias normativas;
- Los grupos especializados en el campo del tratamiento de aguas—principalmente multinacionales; y
- Los industriales y consumidores, cada vez más atentos a la importancia estratégica de la calidad del agua, pero que no siempre tienen los medios para realizar el tipo de tratamiento necesario.



El lado económico del tratamiento de metales pesados se encuentra influenciado por factores como la cotización mundial de materias primas, que hacen rentable o no la recuperación de la totalidad de dichos metales. En un gran número de países, una parte estimable de las inversiones en materia de devolución son aportadas mediante subvenciones de los poderes públicos, permitiendo así obtener mejores resultados, pero que pueden representar al mismo tiempo una vía de inversión. Debemos resaltar que ciertos polígonos industriales, así como las consecuencias de catástrofes naturales son muy difíciles de tratar, incluso con los medios necesarios.

El tratamiento de metales pesados en medios acuosos se traduce generalmente en la suma de diferentes procesos—electroquímicos, ósmosis y resinas de intercambio de iones. Las tecnologías que avanzan actualmente son los procesos de ósmosis (con un alto costo de instalación y mantenimiento) y las resinas quelantes. Éstas últimas son interesantes en estadios finales de depuración, ya que permiten un tratamiento adaptable en función de las características de carga del medio acuoso a tratar.

El fácil desprendimiento de los metales pesados permite también, en este caso, una recuperación de casi el 100% de los metales pesados, los cuales pueden ser revendidos en el mercado si la cotización mundial lo permite. Existe un gran número de laboratorios de investigación en el mundo que trabajan en el desarrollo de estas resinas. No sería de extrañar que en breve se encuentren disponibles en el mercado “sistemas todo en uno”—listos para funcionar; fáciles de instalar y mantener; al alcance de todas las capacidades, desde el particular hasta el industrial. [Le Proux de La Rivière, 2002]

### 2.6.1 Precipitación química

La precipitación química es ampliamente utilizada debido a sus numerosas ventajas, como son que el equipamiento requerido no es sofisticado, los reactivos químicos utilizados son económicos y de fácil acceso, y que además no se requiere un operario con alto nivel de entrenamiento.

El proceso consiste en añadir a la disolución agentes químicos (coagulantes) que reaccionen con el soluto formando sustancias que al no ser solubles, precipitan. En concreto en el estudio de [E. Soto Regalado y col., 2004] se utilizó esta técnica para separar Cromo, Zinc, Níquel y Hierro de las aguas residuales de una industria química de Monterrey, en Méjico. El proceso de eliminación se desarrolló mediante la insolubilización de los hidróxidos de los metales citados. Posteriormente se procedió a la coagulación con el fin de lograr una mejor separación de las fases sólidas y líquidas.



## 2.6.2 Adsorción

En química, la adsorción de una sustancia es su acumulación en una determinada superficie interfacial entre dos fases. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido. El adsorbente dispone de nanoporos, lo que se conoce como centros activos, en los que las fuerzas de enlace entre los átomos no están saturadas. Estos centros activos admiten que se instalen moléculas de naturaleza distinta a la suya, procedentes de un gas en contacto con su superficie. La adsorción es un proceso exotérmico y se produce por tanto de manera espontánea si el adsorbente no se encuentra saturado.

Si se considera una superficie limpia expuesta a una atmósfera gaseosa. En el interior del material, todos los enlaces químicos (ya sean iónicos, covalentes o metálicos) de los átomos constituyentes están satisfechos. En cambio, por definición la superficie representa una discontinuidad de esos enlaces. Para esos enlaces incompletos, es energéticamente favorable el reaccionar con lo que se encuentre disponible, y por ello se produce de forma espontánea. La naturaleza exacta del enlace depende de las particularidades de los especímenes implicados, pero el material adsorbido es generalmente clasificado como fisisorbido o quimisorbido.

La cantidad de material que se acumula depende del equilibrio dinámico que se alcanza entre la tasa a la cual el material se adsorbe a la superficie y la tasa a la cual se evapora, y que normalmente dependen de forma importante de la temperatura. Cuanto mayor sea la tasa de adsorción y menor la de desorción, mayor será la fracción de la superficie disponible que será cubierta por material adsorbido en el equilibrio.

Para estos procesos, resultan interesantes materiales con una gran superficie interna, (y por lo tanto poco volumen) ya sea en polvo o granular, como el carbón activo, y llevan asociados otros fenómenos de transporte de material, como el macro transporte y micro transporte de los reactivos.

La adsorción es una técnica convencional pero eficiente para remover metales pesados o compuestos orgánicos de soluciones acuosas. En la mayoría de los casos estos materiales son altamente porosos y proveen áreas superficiales adecuadas para la adsorción.

Un proceso similar consiste en la biosorción. El concepto de la biosorción implica la captación de metales que lleva a cabo una biomasa, viva o muerta, a través de mecanismos físico-químicos como la adsorción o el intercambio iónico. Cuando se utiliza biomasa viva los mecanismos metabólicos de captación contribuyen al proceso.



La utilización de microorganismos como biosorbentes de metales pesados, ofrece una alternativa potencial a los métodos ya existentes para la destoxificación y recuperación de metales tóxicos o valiosos presentes en aguas residuales industriales.

Muchas levaduras, hongos, algas, bacterias y cierta flora acuática tienen la capacidad de concentrar metales a partir de soluciones acuosas diluidas y de acumularlas dentro de la estructura microbiana. Actualmente los procesos biotecnológicos más eficientes utilizan la biosorción y la bioprecipitación, pero otros procesos tales como la unión a macromoléculas específicas pueden tener un potencial en el futuro. Las tecnologías que usan estos procesos son comúnmente usadas para el control de la contaminación de diversas fuentes. En este artículo, el término biosorción es usado para abarcar la utilización por la biomasa total (viva o muerta) vía mecanismos fisicoquímicos tales como la adsorción y el intercambio iónico. El mecanismo de utilización metabólica es usado cuando se utiliza la biomasa viva. Asimismo se mencionan sistemas que emplean mezclas de microorganismos así como plantas superiores. [Torres Valdez, 2007]

### 2.6.3 Intercambio iónico

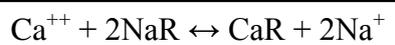
El intercambio iónico es una operación de separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido. Implica la transferencia de uno o más iones de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales. La eficacia del proceso depende del equilibrio sólido-fluido y de la velocidad de transferencia de materia. Los sólidos suelen ser de tipo polimérico, siendo los más habituales los basados en resinas sintéticas.

Una resina de intercambio iónico puede considerarse como una estructura de cadenas hidrocarbonadas a las que se encuentran unidos de forma rígida grupos iónicos libres. Estas cadenas se encuentran unidas transversalmente formando una matriz tridimensional que proporciona rigidez a la resina y donde el grado de reticulación o entrecruzamiento determina la estructura porosa interna de la misma. Como los iones deben difundirse en el interior de la resina para que ocurra el intercambio, la selección del grado de reticulación puede limitar la movilidad de los iones participantes.

Las cargas de los grupos iónicos inmóviles se equilibran con las de otros iones, de signo opuesto, denominados contraiones, que están libres y que son los que se intercambian realmente con los del electrolito disuelto. Cuando dichos iones son cationes, los cambiadores iónicos se denominan catiónicos y cuando son aniones se denominan aniónicos.



El intercambio iónico puede explicarse como una reacción reversible implicando cantidades químicamente equivalentes. Un ejemplo común del intercambio catiónico es la reacción para el ablandamiento del agua:



donde R representa un lugar estacionario aniónico univalente en la malla del polielectrolito de la fase intercambiador.

Un estudio interesante sobre eliminación de metales pesados por intercambio iónico consiste en la reducción del contenido de Pb(II), Hg(II), Cd(II), Ni(II), V(IV,V), Cr(III,VI), Cu(II) y Zn(II) contenido en aguas residuales industriales utilizando intercambiadores iónicos modernos. [D browski y col., 2004]

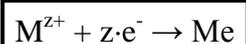
#### 2.6.4 Deposición electroquímica

Es un proceso electroquímico en el que se usa una corriente eléctrica para reducir cationes en una solución acuosa que los contiene para propiciar la precipitación de estos, que suelen ser metales, sobre un objeto conductor que será el cátodo de la celda, creando un fino recubrimiento alrededor de este con el material reducido. Su funcionamiento sería totalmente el contrario al de la celda galvánica, que utiliza una reacción redox para obtener una corriente eléctrica.

Este proceso se realiza en un baño con un ánodo y un cátodo cubiertos por una solución de sales del elemento que utilizamos para recubrir el objeto, el ánodo estará compuesto de dicho material para ir aportando iones a la solución a medida que se oxida sustituyendo a los que se están consumiendo en la reacción electroquímica.

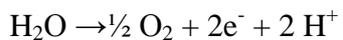
Un factor muy importante es la corriente que utiliza el sistema para llevar a cabo la operación, será determinante para las propiedades del recubrimiento ya que establece la adherencia de la capa tanto como su calidad y velocidad de deposición, esta última es directamente proporcional al voltaje. Lo más común es usar corriente continua en pulsos, ciclos de 8-15 segundos activado el sistema para dejar 1-3 segundos de inactividad.

El proceso de electrólisis no es espontáneo y requiere la aplicación de una energía externa, que está directamente relacionada con el rendimiento de corriente y con las polarizaciones que puedan ocurrir ( $\epsilon = \Delta V I \Delta t$ ). En el cátodo de la celda electrolítica ocurre la reacción [Loiácono y col., 2005]





y en el ánodo ocurre la siguiente reacción:



La reacción global de la celda para el caso de precipitación de cobre, por ejemplo es:



### 2.6.5 Membranas

La tecnología de membranas ofrece una alternativa atractiva a los procesos convencionales, ya que combina procesos de extracción y liberación en la misma unidad de operación. En concreto, los procesos de membranas líquidas soportadas aportan numerosas ventajas sobre los métodos convencionales. De la tecnología de membranas se hablará de forma más extensa en el Capítulo 3 del presente trabajo.

## 2.7.- Cobalto y níquel

Ya que el cobalto y el níquel se incluyen dentro del grupo de metales denominados como metales pesados, todo lo expuesto en el Capítulo 2 de este trabajo es aplicable a ambos elementos. Sin embargo, ya que el trabajo se centra en la disminución de la cantidad de cobalto en disoluciones acuosas y en su separación del níquel; es conveniente profundizar en las características de estos dos elementos.

### 2.7.1 Cobalto y níquel en el medio ambiente

Tanto el níquel como el cobalto se utilizan en la industria metalúrgica para la producción de aleaciones de base hierro de una alta calidad. También se ha extendido su uso como catalizadores en las industrias química y alimentaria, como materia prima para la producción de pinturas y baterías y en la industria de la electroplata. A causa del extenso uso de níquel y cobalto, es probable encontrar una alta cantidad de estos metales en medios acuáticos o en plantas de tratamiento de aguas residuales. Los minerales ricos en estos metales suponen una fuente extra de níquel y cobalto para el medio acuático.

Ambos metales se encuentran como iones divalentes (Ni(II), Co(II)) en las soluciones acuosas, aunque ocasionalmente se pueden encontrar en formas complejas como iones trivalentes (Ni(III), Co(III)). Estos iones pueden ser reducidos bioquímicamente (habitualmente bajo condiciones anaeróbicas) en sus formas divalentes.



Níquel y cobalto pertenecen a los llamados metales esenciales. Hasta la fecha, el níquel se ha identificado como componente de un gran número de enzimas que participan en reacciones metabólicas importantes. También se ha identificado como componente de una proteína y se ha demostrado la necesidad de este metal en el metabolismo de muchos microorganismos. El cobalto es un co-factor importante en la vitamina B<sub>12</sub> y es un componente indispensable en numerosas enzimas. [Gikas, 2008]

### 2.7.2 Separación de Cobalto y Níquel

El hecho de que el cobalto y el níquel aparezcan juntos con frecuencia en minerales, sus propiedades físicas y químicas similares y el alto grado de pureza requerido en sus aplicaciones han conducido al desarrollo de un importante número de trabajos de investigación sobre separación de cobalto y níquel. La mayoría de estos estudios implican la extracción del soluto usando extractantes de ácidos fosforosos orgánicos tales como: ácido di(2-etil hexil) fosfórico (D2EHPA); ácido 2-etil hexil fosfónico mono-2-etil hexil éster (PC-88A) y ácido bis(2,4,4-trimetil pentil) fosfónico (Cyanex 272). [Ribeiro Jr. y col., 2004].

La separación de cobalto y níquel en soluciones acuosas ha sido siempre un problema para la industria hidrometalúrgica. Sus posiciones adyacentes en las series de metales de transición de la tabla periódica conducen a un comportamiento químico acuoso similar. [Kumbasar y Sahin, 2008].

Por tanto, la necesidad de tecnologías de separación de cobalto y níquel queda patente. Además, en este trabajo se ha optado por la recuperación de cobalto debido a sus múltiples aplicaciones. De hecho la demanda de producción de cobalto ha aumentado recientemente de forma continuada a causa de su prometedor uso en superaleaciones (20%), catalizadores (11%), pigmentos (20%), materiales de carburos de alta resistencia para la talla de diamantes (10,5%), aplicaciones químicas (13,5%) y las baterías recargables (25%).

De acuerdo con el informe del Instituto de Desarrollo del Cobalto, la demanda de cobalto para baterías recargables aumentó de 700 a 5000 tm/año la última década. El uso de cobalto en baterías recargables aumentó enormemente entre 2002 y 2005. Se prevé que la aplicación en baterías suponga cerca del 25% del total de cobalto consumido en el mundo, lo que significa una demanda de 12 000 toneladas. Se estima que la demanda de baterías recargables alcance los 4,6 billones de unidades para 2010. La demanda proyectada de teléfonos móviles, asegura que se mantenga el crecimiento en la demanda de baterías recargables y los desechos generados podrían suponer serios problemas medioambientales. Durante los próximos cinco años, se espera que la popularidad de los vehículos híbridos, aumente de forma sustancial la demanda de cobalto para baterías recargables. [Swain y col., 2008]



## 3.- Procesos de Membrana

### 3.1.- Introducción

Las técnicas de separación con membranas ofrecen gran versatilidad, ya que abarcan un amplio rango de tamaño que va desde la microfiltración hasta la ósmosis inversa. En general, los procesos con membranas tienen potencial suficiente para resolver un amplio espectro de problemas de separación en comparación con otras tecnologías.

La tecnología de membranas es una operación de separación y consecuentemente, su selección e implementación está regida por las mismas reglas que se han desarrollado para seleccionar este tipo de operaciones. Las ventajas e inconvenientes de los procesos con membranas pueden concretarse en los siguientes:

#### **3.1.1 Ventajas de los procesos de membrana**

- En general, se obtiene un buen factor de separación, aunque depende del sistema.
- Se evitan las condiciones de operaciones extremas, ya que no son necesarias altas temperaturas, grandes presiones, grandes gradientes de concentración, etc.
- Se evita el deterioro en los productos.
- En general, se favorecen los agentes de separación energéticos en lugar de másicos, aunque depende del sistema.
- Se evitan las fases sólidas.
- En general, se obtienen grupos de componentes deseados en el producto, aunque depende del sistema.
- Los agentes de separación son baratos.



### 3.1.2 Desventajas de los procesos de membrana

- La tecnología de membranas es relativamente nueva por lo que no se encuentran muchos casos históricos de aplicación detallados
- Se trata de una operación cuya efectividad se basa en la proporción de soluto que atraviesa la barrera membranal; por tanto se favorecen las operaciones basadas en relaciones de separación en lugar de operaciones de equilibrio.

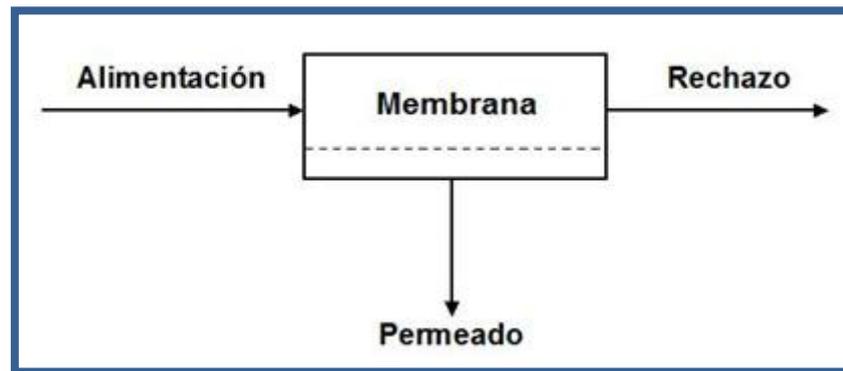
### 3.1.3 Generalidades

Los procesos de separación con membranas están basados en la capacidad de las membranas semipermeables, con una adecuada naturaleza física y química, para discriminar entre partículas, moléculas o iones, fundamentalmente en base a su tamaño y a su carga y, en menor extensión, a su forma y naturaleza química. [Mulder, 1992].

Las operaciones con membranas incluyen una gran variedad de procesos, pero a pesar de la diversidad de categorías, existe un principio común que rige todos los procesos con membranas: la separación es el resultado del transporte diferencial preferente de partículas, moléculas o iones a través de una barrera física y bajo una fuerza motriz adecuada. Las variables que influyen en un proceso de membrana son las siguientes:

- Las partículas, moléculas o iones que pueden encontrarse suspendidas o disueltas, en estado líquido o en estado gaseoso.
- El transporte que puede ser convectivo o difusivo.
- La barrera que puede ser fabricada a partir de material orgánico polimérico o inorgánico.
- La fuerza motriz que puede ser de carácter mecánico, térmico, eléctrico, potencial químico, o una combinación de todas ellas.

En un proceso de membrana, la corriente alimentación está dividida en dos corrientes: el concentrado, o rechazo, y el permeado, pudiendo constituir una u otra la corriente producto, es decir aquella que constituye el producto deseado, o contiene el componente deseado; tal y como se muestra en la Figura 4.1. Así, si la finalidad del proceso de separación con membranas es la concentración, el concentrado será la corriente producto, sin embargo, si lo que se busca es una purificación, el producto deseado puede encontrarse en una u otra corriente, dependiendo de la naturaleza del producto deseado y de la de las impurezas que se deseen eliminar. [Mulder, 1992].



*Figura 3.1 Esquema de un proceso de separación con membranas*

El papel de la membrana es actuar como una barrera selectiva que enriquece de ciertos componentes la corriente alimentación, a la vez que la empobrece en otros. La naturaleza química y las propiedades físicas de la membrana decidirán los componentes que serán retenidos y los que permearán a través de la misma. La membrana es, por tanto, el corazón de estos procesos y el equipo que la rodea se diseña con la finalidad de optimizar las propiedades específicas de la misma.

Todo proceso de separación con membranas se caracterizará, por consiguiente, por el empleo de una membrana que permita realizar la separación deseada. La separación tiene lugar porque la membrana tiene la capacidad de transportar un componente de la alimentación más rápidamente que los otros, como consecuencia de la relación entre propiedades físicas y/o químicas de dicha membrana y de los diferentes componentes a separar. [Mulder, 1992].

### 3.2.- Desarrollo histórico

Los estudios sistemáticos de los fenómenos de membrana tienen sus inicios en los científicos del s. XVIII. Por ejemplo, Abbé Nolet fue el primero en utilizar la palabra ósmosis para describir el proceso de permeado de agua a través de un diafragma en el año 1748. Durante los siglos XIX y XX, no existían aplicaciones industriales o comerciales para las membranas; sin embargo se utilizaban como herramientas en los laboratorios para desarrollar teorías físico-químicas. Por ejemplo, las medidas de la presión osmótica de una solución realizadas con membranas por Traube and Pfeffer, fueron utilizadas por van't Hoff en 1887 para desarrollar su conocida ley, en la que se explica el comportamiento ideal de soluciones diluidas. Este trabajo dio lugar a la ecuación de van't Hoff permite calcular el número de moles  $n$  de una disolución, empleando como datos los resultados de las medidas de  $T$  y del volumen  $V$  de la disolución:  $\pi V = n R T$ , donde  $\pi$  es la presión osmótica. En fechas similares, el concepto de membrana semipermeable perfectamente selectiva fue



utilizado por Maxwell y otros colaboradores en el desarrollo de la teoría cinética de los gases.

Posteriormente los investigadores experimentaron con cualquier tipo de diafragma disponible, como vejigas de cerdo, vaca o pescado. Después, se prefirieron las membranas de colodión (nitrocelulosa). En 1907, Bechhold desarrolló una técnica para preparar membranas de nitrocelulosa de tamaño de poro graduado. Otros científicos posteriores, en particular Elford, Zsimondy y Bachmann y Ferry mejoraron la técnica de Bechhold y durante los años 30 se comercializaron las membranas de colodión. Durante los siguientes 20 años, esta tecnología de microfiltración se expandió a otros polímeros, principalmente el acetato de celulosa. Los tests de agua potable realizados a finales de la Segunda Guerra Mundial fueron la primera aplicación significativa de las membranas. Los grandes suministros de agua potable de Alemania y el resto de Europa estaban destrozados por lo que se requerían urgentemente filtros para comprobar la potabilidad del agua. La investigación para desarrollar estos filtros, patrocinada por la *US Army*, fue explotada por la empresa Millipore, que en la actualidad sigue siendo una de las mayores empresas productoras de membranas de microfiltración.

Hacia el 1960, ya se habían desarrollado los elementos de la moderna ciencia sobre membranas, pero las membranas sólo se utilizaban en unos pocos laboratorios pequeños, especializados en aplicaciones industriales. No había una industria significativa y el total anual de ventas de membranas para todas las aplicaciones industriales no excedía de 20 millones de dólares. Las membranas tenían cuatro problemas que impedían su uso a gran escala en procesos de separación: eran poco fiables, demasiado lentas, poco selectivas y demasiado caras. Durante los últimos 30 años se han desarrollado soluciones para cada uno de esos problemas y en la actualidad los procesos de separación por membranas son muy comunes.

El descubrimiento que supuso el paso del uso de laboratorio al uso de escala industrial de los procesos de separación por membranas, fue el desarrollo en los años 60 del proceso de Loeb-Sourirajan para realizar membranas de anisotrópicas de ósmosis inversa libres de defectos y de alto flujo. Estas membranas consistían en una película selectiva ultrafina sobre un soporte microporoso más permeable y mucho más grueso, el cual proporcionaba la fuerza mecánica. El flujo para la primera membrana de ósmosis inversa de Loeb-Sourirajan era 10 veces superior al resto de membranas disponibles en ese momento. Este hecho convirtió el método de ósmosis en una práctica potencial para la desalinización de agua. El trabajo de Loeb y Sourirajan, y la inyección de grandes sumas de dinero para la investigación y el desarrollo por parte de la Oficina de Agua Salina (OSW) del Departamento de Interior de Estados Unidos; dieron como resultado la comercialización de la ósmosis inversa e impulsaron el desarrollo de la ultrafiltración y la microfiltración. El desarrollo de la electrodiálisis también fue financiado en parte por la fundación OSW.



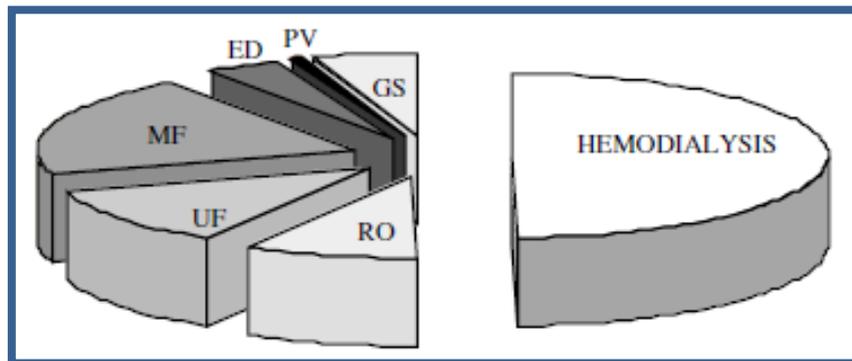
Paralelamente al desarrollo de estas aplicaciones industriales de las membranas tuvo lugar la una investigación independiente para procesos de separación médicos, en particular el riñón artificial. W.J. Kolf presentó el primer riñón artificial que funcionaba en los Países Bajos en 1945. Se tardó casi 20 años en mejorar la tecnología para su uso a gran escala, pero estos avances se completaron a principio de los años 60. Desde entonces, el uso de las membranas en órganos artificiales se ha convertido en un procedimiento clave para salvar vidas. Otra tecnología médica es el oxigenador de sangre de membrana que posibilita las operaciones de cirugía a corazón abierto. Las ventas de estos dos equipos superan ampliamente las ventas del mercado de membranas industriales.

El periodo de 1960 a 1980 produjo un cambio significativo en el estatus de la tecnología de membranas. Basadas en la técnica original de Loeb-Sourirajan, se desarrollaron otros procesos de formación de membrana, entre los que se encuentra la polimerización interfacial. Usando estos procesos, se producen actualmente membranas con capas selectivas de  $0,1\mu\text{m}$  o menos de espesor por parte de un gran número de empresas. Se han desarrollado métodos de empaquetamiento de membranas en espirales de gran área de membrana, en finas fibras huecas, en tubos capilares, o en módulos circulares y rectangulares; y los avances están mejorando la estabilidad de las membranas. Hacia 1980, la microfiltración, la ultrafiltración, la ósmosis inversa y la electrodiálisis, eran procesos estables con grandes plantas instaladas en todo el mundo.

El principal avance de los años 80 fue la aparición de la membrana industrial de procesos de separación de gases. El principal y pionero desarrollo fue la membrana de Monsanto Prism<sup>®</sup> para la separación de hidrógeno, introducido en 1980. Durante los años siguientes, la empresa química Dow investigó en sistemas para separar el nitrógeno del aire, y las empresas Cynara y Separex comenzaron a producir sistemas de separación de dióxido de carbono del gas natural. La tecnología de separación de gases está evolucionando y expandiéndose rápidamente. El último desarrollo de los años 80 fue la introducción por parte de GFT, una pequeña empresa de ingeniería alemana, del primer sistema comercial de pervaporación para la deshidratación de alcohol. En la actualidad han sido instaladas más de 100 plantas de deshidratación de etanol e isopropanol mediante pervaporación. [Baker, 2004]

### 3.3- Situación actual

En el mercado actual, las ventas de membranas y módulos en 1998 se estimaron en más de 4,4 billones de dólares US en todo el mundo, repartidas en diferentes aplicaciones tal y como se aprecia en la Figura 3.2. Si se consideraran también el equipo y el total de sistemas de membrana, el estimado sería el doble. [Nunes, 2001]



*Figura 3.2 Situación de mercado de los procesos de membrana*

Cada una de las porciones del esquema de la Figura 3.2 representa las siguientes aplicaciones:

- **Hemodiálisis/hemofiltración:** con ventas superiores a los 2200 US\$ (50% aproximadamente)
- **Ósmosis inversa (RO)**
- **Ultrafiltración (UF)**
- **Microfiltración (MF):** la suma de las dos anteriores y la microfiltración alcanzó los 1,8 billones US\$ en ventas (el 40,91%)
- **Separación de gases (GS):** es una técnica relativamente nueva y genera unas ventas de 230 millones de US\$ al año (lo que supone sólo un 5,23%). Sin embargo el avance de esta técnica supone una tasa anual de crecimiento de ventas del 8%
- **Pervaporación (PV):** Para la pervaporación el mercado fue de sólo 26 millones de US\$ en 1996; sin embargo al tratarse de una técnica joven su tasa de crecimiento es del 15% al año.
- **Membranas conducidas eléctricamente (ED):** Las ventas fueron de 180 millones de US\$ en 1998.



Los datos anteriores reflejan el volumen de ventas para cada uno de los procesos de membrana y su situación en el mercado. Con estos datos es posible hacerse una idea del grado de desarrollo de cada una de las técnicas; ya que cuanto mayor sean las ventas, más tiempo habrá transcurrido desde el desarrollo del proceso, mayor será su eficiencia, etc. De esta forma, en la siguiente tabla se resume la situación de cada uno de los procesos en cuanto a su grado de desarrollo y a su estatus industrial. [Baker, 2004]

<b>Categoría</b>	<b>Proceso</b>	<b>Status industrial</b>
Tecnologías de separación por membranas desarrolladas industrialmente	Microfiltración Ultrafiltración Ósmosis inversa Electrodialisis	Unidades de operación bien establecidas. No parece que haya importantes avances
Tecnologías de separación por membranas en desarrollo	Separación de gases Pervaporación	Se han instalado un gran número de plantas. El tamaño de mercado y número de aplicaciones están en expansión
Tecnologías de separación por membranas que necesitan ser desarrolladas	Transporte facilitado Contactores de membrana Piezodialisis, etc.	Faltan por resolver importantes problemas antes de que los sistemas sean instalados en industrias a gran escala
Aplicaciones médicas de membranas	Riñones artificiales Pulmones artificiales Dosificadores de medicamentos	Procesos bien establecidos, aunque todavía quedan focos de investigación para mejorar su actuación, por ejemplo mejorar la biocompatibilidad

**Tabla 3.1** Situación industrial de los procesos de membrana



### 3.4- Parámetros de cálculo

Para caracterizar el rendimiento o eficacia de los procesos de membrana se suelen utilizar dos parámetros, el flujo a través de la membrana y la selectividad del proceso:

- **El flujo** se define como el volumen que fluye a través de una membrana por unidad de área y de tiempo, para un espesor dado.
- **La selectividad** de una membrana para una determinada mezcla puede expresarse como coeficiente de retención, o rechazo, o como factor de separación. El primero viene dado por:

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} = 1 - \frac{C_p}{C_f}$$

donde  $C_f$  es la concentración de soluto en la alimentación y  $C_p$  la concentración de soluto en el permeado.

El factor de separación, para una mezcla de dos componentes A y B, viene dado por

$$\alpha_{A/B} = \frac{C_{Ap}/C_{Bp}}{C_{Af}/C_{Bf}}$$

donde  $C_{Ap}$  y  $C_{Bp}$  son las concentraciones de A y B en el permeado y  $C_{Af}$

- y  $C_{Bf}$  las concentraciones de A y B en la alimentación.

El coeficiente de rechazo se emplea sobre todo en el caso de disoluciones acuosas diluidas, mientras que el factor de separación es más utilizado para mezclas de gases o de líquidos orgánicos.

Como se ha indicado, una membrana es una barrera permeo selectiva que separa dos fases homogéneas. Las especies son transportadas de una fase a otra a través de la membrana como consecuencia de la actuación sobre ellas de una fuerza que viene determinada por un gradiente de potencial a través de la misma. Los gradientes de potencial más frecuentes en los procesos de membrana son los de potencial químico y potencial eléctrico. En lo que se conoce como transporte pasivo, las moléculas o los iones son transferidos desde la zona de mayor a la de menor potencial.

La fuerza conductora es el gradiente en el potencial a lo largo de la coordenada x, perpendicular a la barrera de transporte,  $(dX/dx)$ , obteniéndose el valor medio de la



fuerza conductora como el cociente entre la diferencia de potencial entre ambos lados de la membrana y el espesor de la misma

$$F_m = \frac{\Delta X}{l}$$

Si no se aplica al sistema ninguna fuerza externa se alcanzará el equilibrio, y el transporte finalizará, cuando la diferencia de potencial a ambos lados de la membrana sea cero. Por el contrario, si mediante la aplicación de alguna fuerza externa se mantiene constante la fuerza conductora, se establecerá un flujo constante a través de la membrana una vez alcanzado el estado estacionario.

En la mayor parte de los casos (componentes puros que permean a través de la membrana) el flujo, o velocidad de permeación a través de la membrana, es proporcional a la fuerza conductora, por lo que su relación puede describirse mediante una ecuación del tipo:

$$J = - A \frac{dX}{dx}$$

donde J es el flujo y A se conoce como coeficiente fenomenológico.

Como se ha indicado, el transporte a través de la membrana tiene lugar cuando una fuerza conductora, resultado de una diferencia de potencial químico o eléctrico, actúa sobre los componentes individuales del sistema. Esta diferencia de potencial es el resultado de diferencias en presión, concentración, temperatura, o potencial eléctrico, clasificándose los procesos de membrana atendiendo a la naturaleza de la fuerza conductora y al rango de valores de ésta. En la Tabla 3.1, se indican las principales características de los procesos de membrana más frecuentes. [Mulder, 1992]



Proceso	Alimentación	Permeado	Fuerza conductora
Microfiltración	Líquida	Líquido	Presión (0.5 – 5 bar)
Ultrafiltración	Líquida	Líquido	Presión (2 – 10 bar)
Nanofiltración	Líquida	Líquido	Presión (5 – 20 bar)
Ósmosis inversa	Líquida	Líquido	Presión (10 – 80 bar)
Separación de gases	Gas	Gas	Presión (parcial)
Permeación de vapor	Vapor	Vapor	Presión (parcial)
Pervaporación	Líquida	Vapor	Presión (parcial)
Electrodialisis	Líquida	Líquido	Potencial eléctrico
Membranas líquidas	Líquida	Líquido	Concentración
Contactores de membrana	Líquida Gas	Líquido Líquido	Concentración (actividad)
Destilación de membranas	Líquida	Líquido	Concentración (presión parcial)

*Tabla 3.2 Principales características de los procesos de membrana más frecuentes.*

### 3.5- Tipos de membrana

En esencia, una membrana no es más que una fina interfase que modera la permeación de especies químicas en contacto con ella. Esta interfase puede ser molecularmente homogénea, es decir completamente uniforme en composición y estructura; o puede ser química o físicamente heterogénea. Un filtro normal cumple con esta definición de membrana, pero por convención el término filtro se utiliza para estructuras que separar partículas es suspensión mayores que el rango de 1 a 10 $\mu$ m. Los principales tipos de membrana aparecen en la Figura 3.2

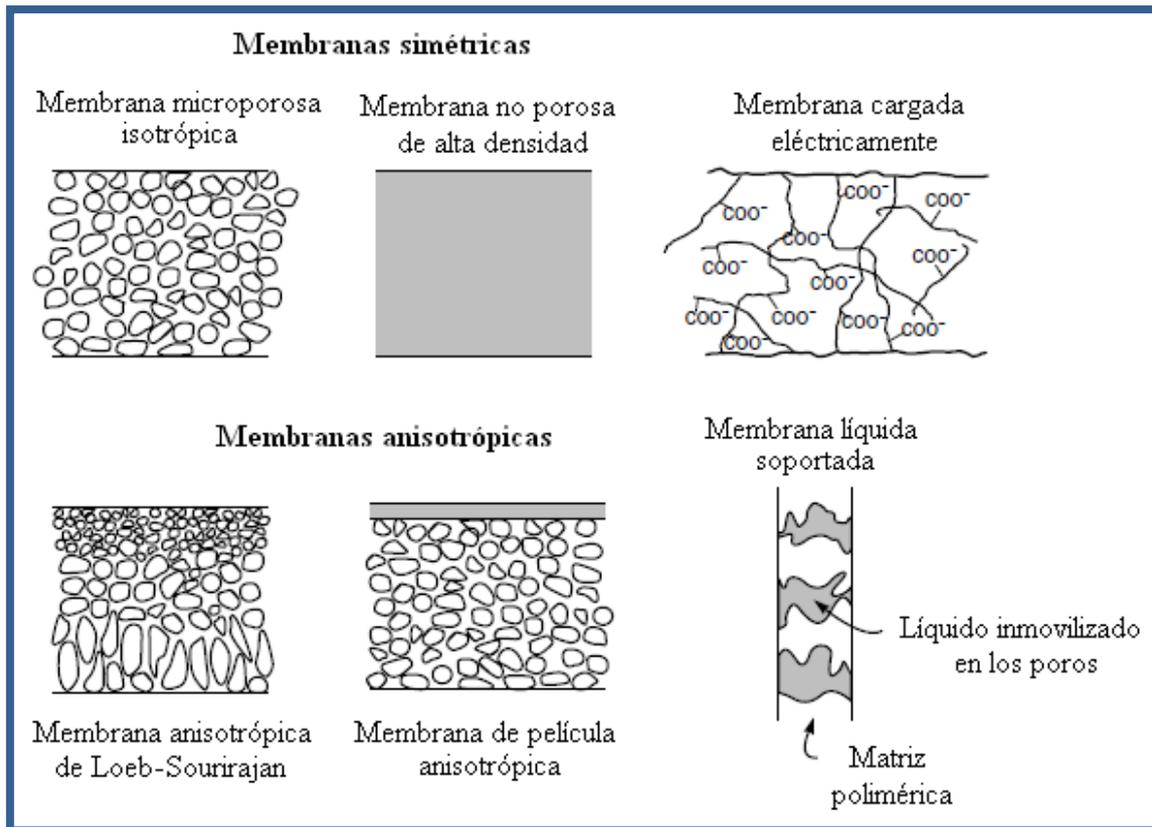


Figura 3.3 Tipos de membranas

### 3.5.1 Membranas isotrópicas

#### Membranas microporosas

Una membrana microporosa es muy similar en estructura y función a un filtro convencional. Tiene una estructura rígida y alta porosidad, con poros interconectados y distribuidos de forma aleatoria. Sin embargo, estos poros difieren de los de los filtros convencionales porque son extremadamente pequeños, del orden de 0,01 a 10  $\mu\text{m}$  de diámetro. Todas las partículas mayores que los poros más grandes son completamente rechazadas por la membrana. Las partículas más pequeñas que los poros mayores, pero más grandes que los poros de pequeño tamaño, son parcialmente rechazadas en función de la distribución del tamaño de poro en la membrana. En general, sólo se separan eficientemente las moléculas que difieren considerablemente del tamaño de poro, por ejemplo en ultrafiltración y nanofiltración.



### **Membranas no porosas de alta densidad**

Las membranas no porosas de alta densidad consisten en una película densa a través de la que circula el permeado por difusión, bajo la fuerza conductora de un gradiente de presión, concentración o potencial eléctrico. La separación de varios componentes de una mezcla está directamente relacionada con su tasa de transporte relativo a través de la membrana. Dicha tasa se determina en función de la difusividad y solubilidad del componente en el material de la membrana.

Por tanto estas membranas pueden separar permeados de tamaño similar si su concentración en el material de la membrana (es decir, su solubilidad) difiere de forma significativa. La mayoría de procesos de separación de gas, pervaporación y ósmosis inversa utilizan membranas no porosas de alta densidad para realizar la separación. Habitualmente, estas membranas tienen una estructura anisotrópica para mejorar el flujo.

### **Membranas con carga eléctrica**

Las membranas con carga eléctrica pueden ser densas o microporosas, pero son más comunes las microporosas, con las paredes del poro cargadas de forma permanente con iones positivos o negativos. Una membrana cargada con iones positivos fijos es conocida como una membrana de intercambio aniónico porque atrapa los aniones disueltos en el fluido circundante. De forma similar se llama membrana de intercambio catiónico a la membrana cargada con iones negativos. La separación se ve afectada por la carga y la concentración de iones en la solución. Por ejemplo, los iones monovalentes son excluidos de forma menos eficiente que los iones divalentes; en soluciones de alta fuerza iónica, la selectividad es menor. Las membranas con carga eléctrica se utilizan para procesar soluciones electrolíticas en electrodiálisis.

## **3.5.2 Membranas anisotrópicas**

La tasa de transporte para especies a través de la membrana es inversamente proporcional al grosor de la membrana. Se buscan altas tasas de transporte en los procesos de separación por membranas por razones económicas; por tanto, la membrana debería ser lo más fina posible. La tecnología de fabricación convencional limita el mínimo de espesor de películas mecánicamente fuertes y libres de defectos, alrededor de los 20 $\mu$ m. El desarrollo de nuevas técnicas de fabricación para producir estructuras de membranas anisotrópicas ha sido uno de los principales retos de los últimos 30 años. Las membranas anisotrópicas consisten una capa superficial extremadamente fina soportada sobre una subestructura porosa mucho más gruesa. Las propiedades de separación y las tasas de permeación de la membrana quedan determinadas exclusivamente por la capa superficial; la subestructura funciona como un soporte



mecánico. Las ventajas de los altos flujos proporcionados por las membranas anisotrópicas son tan numerosas que casi todos los procesos comerciales utilizan este tipo de membranas.

### 3.5.3 Membranas cerámicas, metálicas y líquidas

Los tipos de membrana mencionados anteriormente implicaban materiales orgánicos, y de hecho la inmensa mayoría de membranas utilizadas comercialmente tienen una base polimérica. Sin embargo, en los últimos años, ha aumentado el interés en membranas formadas con materiales menos convencionales. Las membranas cerámicas, un tipo especial de membranas porosas, se están utilizando en aplicaciones de ultrafiltración y nanofiltración para las que se requiere resistencia al disolvente o estabilidad térmica.

Las membranas de metales densos, en particular las membranas de paladio, se están utilizando para la separación de hidrógeno de mezclas de gases, y las películas de líquidos soportados se están investigando para procesos de transporte facilitado.

## 3.6.- Clasificación de las membranas

Las membranas selectivas semipermeables pueden clasificarse de acuerdo a diferentes criterios tales como mecanismo de separación, morfología física y naturaleza química.

### 3.6.1 Clasificación según el mecanismo de separación

Fundamentalmente hay tres mecanismos de separación que dependen de alguna propiedad específica de los componentes que serán removidos o retenidos selectivamente por la membrana:

- Separación fundamentada en grandes diferencias de tamaño (efecto criba). Las operaciones fundamentales son microfiltración, ultrafiltración y diálisis.
- Separación basada en las diferencias de solubilidad y difusividad de los materiales en la membrana (mecanismo solución-difusión). Este es típicamente el caso de permeado gaseoso, pervaporación y ósmosis inversa.
- Separación fundad en diferencias en las cargas de las especies a separar (efecto electroquímico) como en electrodiálisis y en diálisis Donnan.



La clasificación de las membranas basada en mecanismos de separación reduce a tres las clases principales: membranas porosas (efecto criba), membranas no porosas o densas (mecanismo solución-difusión) y membranas cargadas eléctricamente, también llamadas membranas de intercambio iónico (efecto electroquímico). Las membranas de intercambio iónico son un tipo especial de membranas no porosas. Consisten en geles muy hinchados portadores de cargas positivas o negativas. Una membrana con cargas positivas fijadas (por ejemplo,  $-NR_3^+$ ) se denomina membrana de intercambio aniónico, mientras que una membrana de intercambio catiónico es aquella que posee cargas negativas (por ejemplo,  $-SO^{3-}$ ).

### 3.6.2 Clasificación según la morfología

Para las operaciones de membrana conducidas por presión y permeado, el flujo del permeado es inversamente proporcional al espesor de la membrana. De hecho, fue el desarrollo de las membranas anisotrópicas el que permitió su introducción en aplicaciones industriales. Estas membranas constan de una capa muy fina, llamada película, soportada por otra capa subyacente más espesa y porosa. La capa pelicular es responsable de las funciones principales de la membrana, ya que el flujo y la selectividad sólo dependen de la estructura de esta capa. Su espesor está en el rango de 0,1 a 0,5  $\mu\text{m}$  aproximadamente; lo cual corresponde al 1 % del espesor de la capa porosa subyacente. La capa soportante presenta una resistencia despreciable a la transferencia de masa y está presente sólo como soporte mecánico. Las membranas de este tipo se producen normalmente sobre un substrato poroso (frecuentemente un poliéster filamentosos trabado y no tejido). El material portante forma parte integral de la membrana, ya que imparte tensión mecánica a ésta. Se pueden distinguir dos tipos de membranas anisotrópicas: asimétricas y mixtas (composite).

Las membranas asimétricas son membranas anisotrópicas preparadas en base a un mismo material. Las membranas mixtas son membranas anisotrópicas donde la capa superior y la subcapa son de materiales diferentes. Cada capa puede ser optimizada independientemente. Generalmente, la capa porosa es una membrana asimétrica.

### 3.6.3 Clasificación según la geometría

Las membranas pueden prepararse en dos formas geométricas: plana y cilíndrica. En base a las diferencias dimensionales, pueden distinguirse los siguientes tipos de membranas cilíndricas:



- Membranas tubulares con diámetro interno mayor de 3mm
- Membranas tubulares de fibra hueca con diámetro interno menor de 3 mm

Las fibras huecas son geoméricamente las membranas tubulares más pequeñas disponibles, con diámetros exteriores entre 80 y 500  $\mu\text{m}$ . Se utilizan en ósmosis inversa, permeado de gases y hemodiálisis. Con diámetros mayores se usan en ultrafiltración y microfiltración, en cuyo caso también se denominan membranas capilares.

### 3.6.4 Clasificación según la naturaleza química

Las membranas sintéticas pueden realizarse a partir de un gran número de diferentes materiales orgánicos (polímeros) o inorgánicos (metales, cerámica, vidrio, etc.)

#### Membranas orgánicas

Básicamente todos los polímeros pueden ser utilizados, pero por necesidades del proceso y vida de la membrana, sólo se utiliza en la práctica un número limitado. Los usados más ampliamente son la celulosa y sus derivados. Estos polímeros hidrófilos tienen bajo coste, poca tendencia a la absorción y se utilizan no sólo en todos los procesos de presión, sino también en hemodiálisis y permeado gaseoso. En el tratamiento de agua, las membranas de ésteres de la celulosa (principalmente el di y triacetato) tienen la ventaja de ser relativamente resistentes al cloro y, a pesar de su sensibilidad a los ácidos, a la hidrólisis alcalina, a la temperatura y a la degradación biológica, se utilizan ampliamente para desalación, desendurecimiento, desinfección y clarificación.

Otra clase importante de membranas poliméricas hidrófilas son las realizadas con poliamidas. Las poliamidas aromáticas fueron el segundo tipo de polímero, después del diacetato de celulosa, usado en desalación a causa de su propiedad de selectividad al permeado y por una mejor estabilidad térmica, química e hidrofílica. El grupo amida (-CO-NH-), sin embargo, tienen gran sensibilidad a la degradación oxidativa y no puede tolerar exposición de cloro ni siquiera en trazas.

El poliacrilonitrilo (PAN) se utiliza también comúnmente en las membranas de ultrafiltración y hemodiálisis. Menos hidrófilo que los dos polímeros anteriores, no tiene la propiedad de permeabilidad selectiva y no se utiliza en ósmosis inversa. Otra clase ampliamente utilizada de polímeros, son las polisulfonas (PSf) y las polietersulfonas (PES). Estos polímeros no son hidrófilos y tienen una tendencia relativamente alta a la adsorción, pero tienen muy buena estabilidad química, mecánica y térmica.



Se usan normalmente como membranas de ultrafiltración, como soporte de membranas mixtas (composite) o como membranas de hemodiálisis. La mayor parte de las membranas PES y PSf se modifican mezclándolas con polímeros hidrófilos para dotarlas de mejores propiedades antiensuciamiento.

### **3.7.- Procesos de membrana**

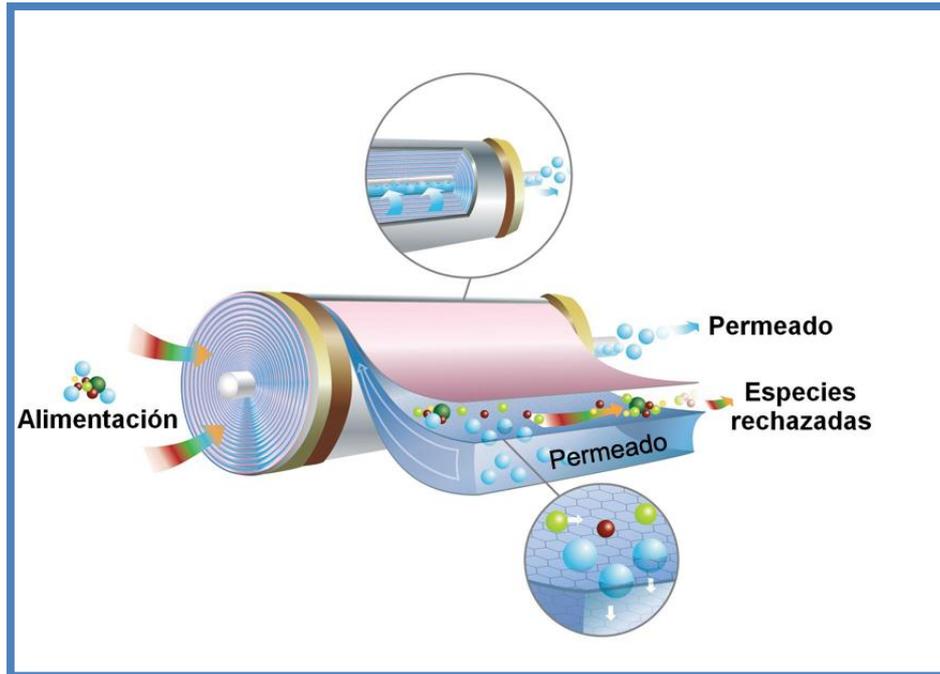
#### **3.7.1 Separación por diferencia de presión**

En estos procesos de membrana, una mezcla de componentes químicos llega a la superficie de la membrana y bajo la acción de un gradiente de presión, algunas especies la atraviesan mientras que otras son retenidas. La microfiltración, ultrafiltración y la ósmosis inversa son tres procesos de separación por diferencia de presión y básicamente son idénticos entre sí; difieren únicamente en el tamaño de las partículas que separa y las membranas empleadas. En los tres procesos, la membrana tiene que estar soportada sobre una placa porosa rígida, a fin de evitar su rotura. Las membranas utilizadas en ultrafiltración y ósmosis inversa son de tipo asimétrico.

- **Microfiltración**

El término microfiltración se aplica cuando las partículas con diámetro en el rango de  $0,1 \mu\text{m}$  a  $10 \mu\text{m}$  son separadas del disolvente y otros componentes de bajo peso molecular. El mecanismo de separación es simplemente un tamiz y las partículas son separadas atendiendo únicamente a sus dimensiones. Las membranas empleadas en este proceso son estructuras simétricas microporosas con tamaño de poro entre  $0,1 \mu\text{m}$  y  $10 \mu\text{m}$ . La diferencia de presión empleada varía entre 0,1 y 2 atm.

Las membranas de microfiltración se fabrican con diseños diferentes: Por una parte están las membranas enrolladas en espiral, éstas están compuestas con varias láminas de membrana plana alrededor de una tubería central que suministra el agua que recibirá el tratamiento, tal como se muestra en la figura siguiente.



*Figura 3.4 Esquema de membrana en espiral*

Por otra parte, otro tipo de diseño son las configuraciones de fibra fina hueca, las cuales utilizan un grupo de miles de tubos huecos que están contruidos con material de la membrana. Los microfiltros, como los ultrafiltros usualmente se encuentran en una configuración de fibra hueca.

En comparación con otras clases de tecnologías de membranas, la microfiltración es la menos utilizada hoy en día.

- **Ultrafiltración**

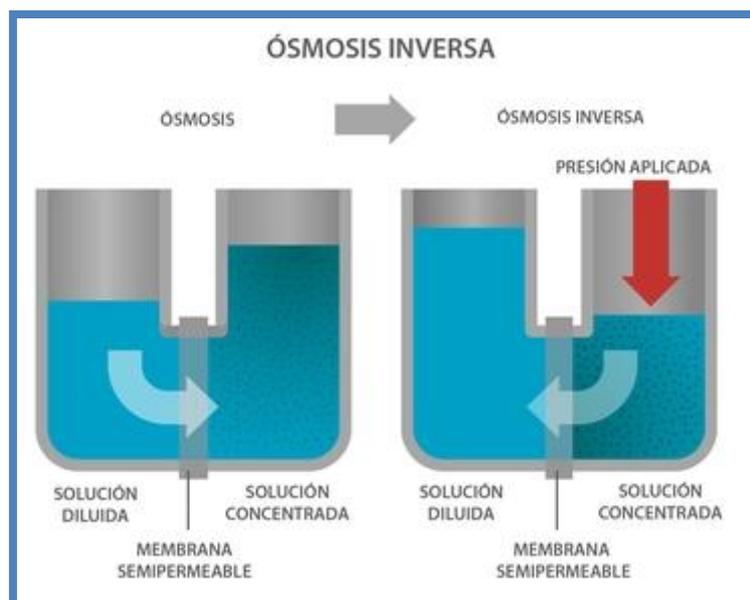
El proceso se llama ultrafiltración cuando los componentes que se separen son verdaderas moléculas o pequeñas partículas no mayores que  $0,3 \mu\text{m}$  de diámetro, correspondiendo al límite de resolución del microscopio óptico; la diferencia de presión varía entre 1 y 5 atm. (en estos casos la presión osmótica de la disolución suministrada es en general despreciablemente pequeña).

Al igual que ocurre con las membranas de microfiltración, las membranas de ultrafiltración se fabrican con diseños diferentes, pero normalmente los ultrafiltros se encuentran en una configuración de fibra hueca.

### ▪ Ósmosis inversa

Cuando las moléculas a separar son muy pequeñas, por ejemplo partículas con peso molecular entre 2.000 y 3.000, la presión osmótica se hace importante y no puede despreciarse en comparación con la diferencia de presión aplicada. El proceso de separación se llama ósmosis inversa, y los tamaños de partículas separados pueden ser del mismo orden de magnitud. La presión osmótica de la disolución a procesar puede ser bastante alta y tiene que ser superada por la diferencia de presión aplicada. Estas diferencias de presión varían en el rango de 20 a 100 atm.

La en la ósmosis inversa, la membrana permite que las moléculas de agua pasen a través de ella, pero atrapa y retiene otras sustancias en suspensión. El sistema presuriza la solución a tal grado que el agua fluye desde una solución más concentrada, a través de la membrana, hacia una solución más diluida (lo opuesto al flujo natural por ósmosis), este mecanismo se observa en la figura siguiente.



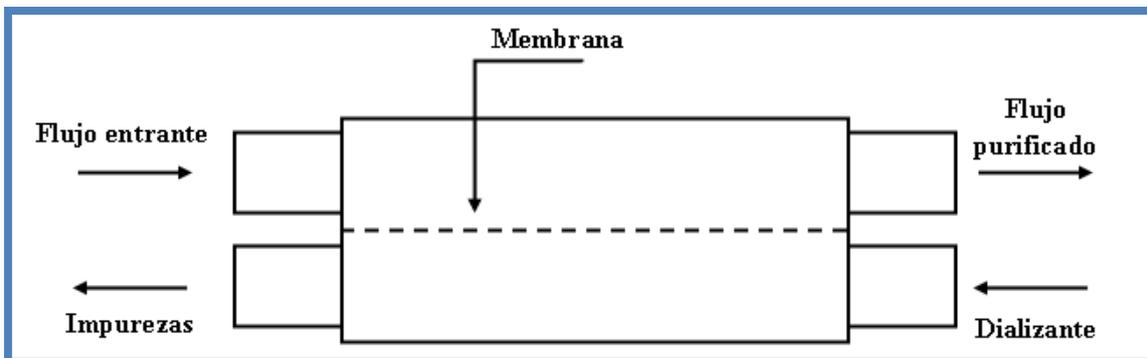
*Figura 3.5 Mecanismo de funcionamiento de la ósmosis inversa*

### 3.7.2 Separación por gradiente de concentración. Diálisis.

La mayoría de los procesos de transporte en membranas que tienen lugar en los sistemas biológicos, en condiciones isotermas e isobaras, están gobernados por gradientes de concentración que actúan como fuerzas generalizadas para el transporte de masa.

En las primeras aplicaciones técnicas de las membranas sintéticas se emplearon gradientes de concentración para las diferentes especies a separar. Este proceso se denomina diálisis y tiene hoy una gran significación técnica y económica, particularmente en los laboratorios bioquímicos y en el “riñón artificial” para el tratamiento de la insuficiencia de este órgano.

Un dializador es un dispositivo en el que uno o más solutos son transferidos de un fluido a otro a través de una membrana, como resultado de un gradiente de concentración; a la disolución a la que se le quiere extraer el soluto se le suele denominar entrante y al fluido que recibe el soluto se le llama dializante. La eficiencia de la diálisis depende de dos factores: la proporción entre las velocidades de flujo de ambos fluidos y las condiciones de la membrana para el transporte a su través, determinadas por sus propiedades geométricas, sus propiedades físicas y las velocidades locales de fluido.



*Figura 3.6 Esquema de funcionamiento de un dializante*

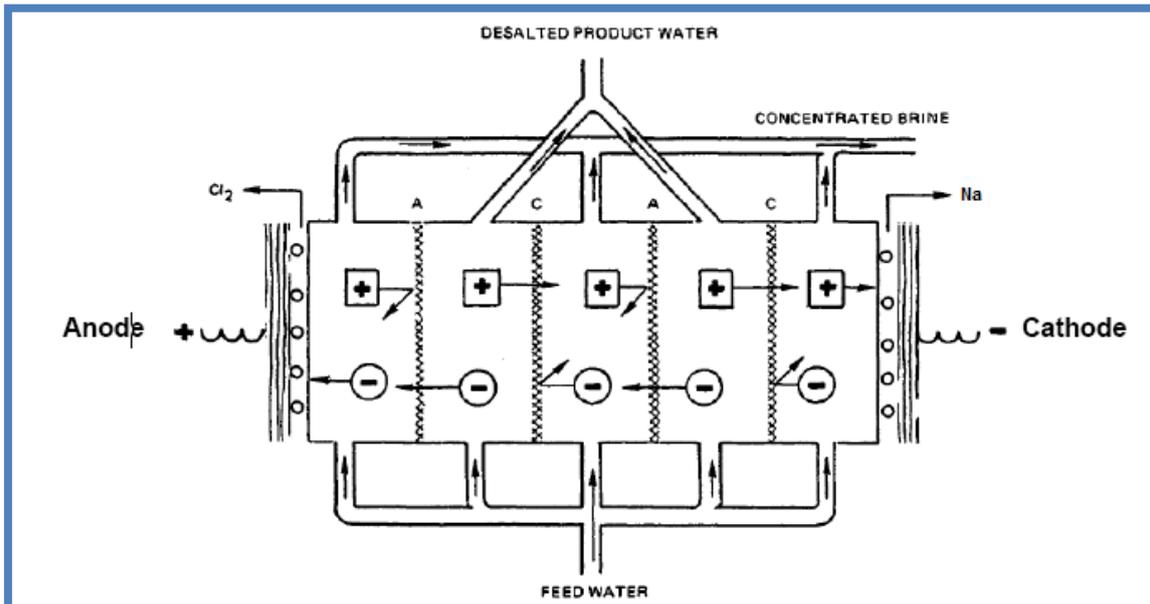
### 3.7.3 Separación por diferencia de potencial eléctrico. Electrodiálisis.

La electrodiálisis es el único proceso de separación de este tipo que tiene relevancia, y se utiliza para separar un electrolito del disolvente. En él se emplean membranas intercambiadoras para separar eléctricamente componentes cargadas de moléculas no cargadas. La aplicación más importante de este proceso consiste en la obtención de agua potable a partir de agua salada. También se emplea como proceso de separación eficiente y económico para ciertas aplicaciones de la industria alimenticia y farmacéutica.

Los sistemas de tratamiento por electrodiálisis usan energía eléctrica y una serie de membranas para separar las sales del agua fuente y concentrarlas en una solución para su posterior eliminación. [Ho y colaboradores, 1992]

El principio del proceso se ilustra en la Figura 3.7, que muestra un diagrama esquemático de un montaje típico para electrodiálisis, y que consiste en una serie de membranas selectivas de aniones y cationes, dispuestas de forma alternativa entre el

ánodo y el cátodo, formando compartimentos independientes. Una disolución iónica, tal como agua salada, se bombea a través de estas celdas. Cuando el potencial eléctrico se aplica, los cationes de la disolución emigran hacia el cátodo; estos iones pasan fácilmente a través de las membranas cargadas negativamente, pero son retenidos por las membranas positivas. Al mismo tiempo, los aniones se mueven hacia el ánodo, pasando a través de las membranas positivas y siendo bloqueados por las negativas. El resultado final es un aumento de la concentración en compartimentos alternativos.



*Figura 3.7 Mecanismo de la electrodiálisis.*

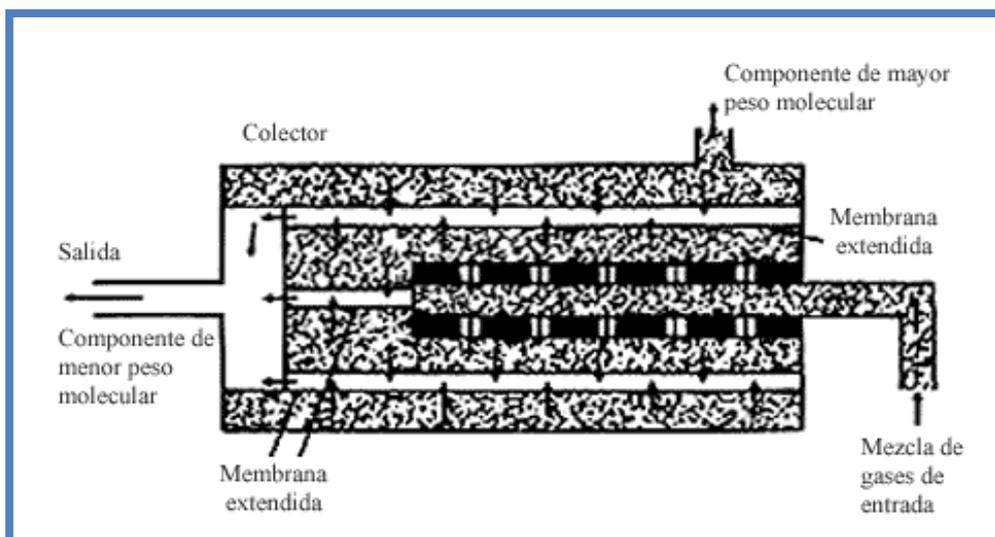
En un sistema práctico de electrodiálisis, se empujan del orden de 200 y 400 membranas selectivas, instaladas paralelamente formando un montaje que contiene de 100 a 200 parejas de células. En la práctica, la eficiencia con que los iones son separados de las disoluciones es normalmente inferior al 100%. Dos factores contribuyen a esto:

1. En general, las membranas no son estrictamente semipermeable respecto de los iones, es decir, los similitones no son completamente excluidos de las membranas, especialmente en el caso de concentraciones elevadas.
2. Algo de agua se transfiere siempre a través de las membranas por efecto osmótico y con los iones solvatados.

### 3.7.4 Separación de gases

Una de las grandes industrias que utiliza las membranas porosas es la de la separación difusiva del uranio U 235 de una mezcla con U 238, enriqueciendo un material de fisión de alto valor comercial para equipos de reacción atómica. Esta separación involucra un sistema que no es del tipo de fases acuosas como las que se han realizado en mayor medida, sino que se trata de fases gaseosas.

En la separación de gases de muy bajo peso molecular como el hidrógeno y el helio es posible usar membranas semipermeables, y la disociación se debe a una criba que selecciona las partículas de acuerdo a su radio. Por ejemplo, el hidrógeno se puede separar con membranas de paladio. Éstas se disponen concéntricamente alrededor de un tubo de entrada tal y como se muestra en la Figura 3.8. Las membranas delgadas de paladio son permeables al hidrógeno pero impermeables a otros gases, por lo que el hidrógeno puro se difunde a través de los tubos colectores. Los gases de desecho contienen a su vez hidrógeno y son retroalimentados a la mezcla de entrada. Un interesante ejemplo de estos casos es también la obtención del helio purificado a partir del gas natural.



*Figura 3.8 Purificación de un gas o separación de una mezcla de gases, por medio de un flujo de contracorriente usando membranas.*

También se usa esta técnica para separar hidrógeno de otros gases como nitrógeno, argón y metano, en plantas de amonio, para separar el nitrógeno del aire o para separar el dióxido del carbono del metano en procesos de gas natural. [Baker, 1994].



### 3.7.5 Pervaporación

La pervaporación se puede usar para separar líquidos que son difíciles de separar por destilación convencional, tales como mezclas azeotrópicas y mezclas cuyos componentes tienen sus puntos de ebullición próximos. En los últimos años, la mayoría de las investigaciones se centran en separar mezclas acuosas de componentes orgánicos.

La pervaporación es un proceso que se aplica a disoluciones líquidas diluidas, en el que tiene lugar la separación de la mezcla líquida en la fase de alimentación mediante vaporización parcial a través de una membrana no porosa permeo selectiva, generándose un vapor (permeado) y una disolución líquida (rechazo). Se trata de un proceso complejo en el que tienen lugar tanto transferencia de calor como transferencia de materia. La membrana actúa como una barrera entre una fase líquida y una fase vapor, implicando que la transición de fase tiene lugar cuando se pasa de la alimentación al permeado.

Debido a la existencia de un líquido y un vapor, la pervaporación se considera, a menudo, como un tipo de proceso de destilación extractiva, con la membrana como tercer componente. Sin embargo en la destilación, el principio de separación está basado en el equilibrio líquido-vapor, mientras que en la pervaporación la separación está basada en diferencias en solubilidad y difusividad. El equilibrio líquido-vapor tiene, no obstante, influencia en las características de la separación porque afecta directamente a la fuerza conductora.

Cuando se trabaja con mezclas de componentes orgánicos-agua, la pervaporación se puede utilizar tanto para la eliminación de los componentes orgánicos del agua, como para eliminar ésta de aquellos, siendo la membrana elegida la que determinará la permeación preferente del agua (hidrofílica) o de los componentes orgánicos (organofílica) y, por tanto, la separación selectiva en un sentido u otro.

### 3.7.6 Contactores de membrana

Un contactor de membrana es un dispositivo de membrana hidrófoba que permite que el agua y un gas entren en contacto directo entre sí sin mezclarse. El agua fluye por un lado de la membrana y el gas lo hace por el otro. El tamaño pequeño del poro y la propiedad hidrófoba de la membrana evitan que el agua atraviese el poro. La membrana actúa como un apoyo que permite al gas y al agua entrar en contacto entre sí en los poros. Al controlar la presión y la composición del gas en contacto con el agua, se puede generar una fuerza motriz para pasar los gases disueltos de la fase acuosa a la fase gaseosa.



El contactor de membrana funciona según los mismos principios que el desgasificador de vacío o el desaireador de tiro forzado. Sin embargo, la tecnología basada en membrana ofrece un sistema operativo más limpio, más pequeño y más estable que el diseño convencional de torre de desgasificación.

El contactor de membrana pone en contacto directo a las fases gaseosa y líquida en el poro de una membrana hidrófoba microporosa.

La membrana ofrece una interfaz estructurada entre el gas y las corrientes líquidas que no se altera por ningún cambio en los caudales de flujo de líquido. Esto proporciona un sistema operativo estable a una amplia gama de caudales de flujo. Además, la interfaz estructurada ofrece un área de contacto diez veces mayor por unidad de volumen que la encontrada en el envase de una torre de desgasificación convencional. Esto permite que el sistema de membrana sea mucho más pequeño que una torre de desgasificación convencional. [<http://www.liquicel-spanish.edreamz.com>].

### 3.7.7 Destilación con membranas

El término de destilación con membranas procede de la similitud con la destilación convencional. Ambos se basan en el equilibrio líquido-vapor, y ambos procesos requieren que se les suministre el calor latente de vaporización para que se realice el cambio de fase.

La destilación con membranas es un proceso de evaporación que se distingue de otros procesos de membranas porque la membrana no forma parte activa en la separación. Sus funciones son separar mecánicamente dos líquidos que están a temperaturas diferentes y soportar la interfase líquido-vapor. Las membranas utilizadas son microporosas e hidrófobas y, por tanto, sus poros no se “mojan” por la mezcla líquida. La diferencia de presiones parciales de vapor, debida a la diferencia de temperaturas aplicada entre las dos caras de la membrana, provoca que el vapor se transporte, generalmente, del lado caliente al lado frío.

Por tanto, la destilación con membranas es un proceso de transporte con membranas que, complementado con diferentes técnicas de ingeniería, permite bien elevar el rendimiento industrial de los procesos con membranas, o bien incrementar la calidad de los productos. [García, 1998].

### 3.8.- Membranas líquidas

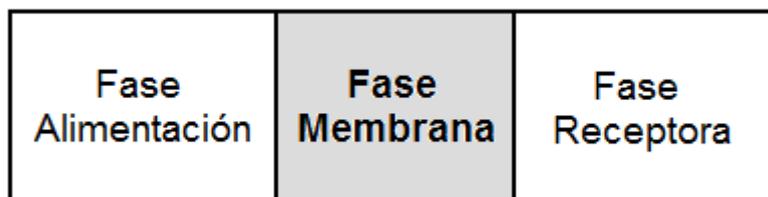
La separación mediante membranas líquidas constituye una tecnología emergente con gran variedad de aplicaciones en una gran diversidad de campos industriales entre los que se encuentran el farmacéutico, el alimentario y el medioambiental, debido a las posibilidades que esta técnica presenta de separar y concentrar, simultáneamente, un determinado componente. En el campo medioambiental, esta técnica ofrece también grandes posibilidades, entre ellas la eliminación, recuperación y concentración de metales de disoluciones diluidas de aguas residuales industriales. Sus principales ventajas están relacionadas con la facilidad de operación, la sencillez de los equipos, el bajo consumo energético, la alta selectividad y el bajo coste de operación.

Como ya se ha mencionado anteriormente, una membrana es una barrera selectiva entre dos fases, es decir una barrera que produce separación siempre que uno de los componentes de una de las fases se mueva, a través de ella, más rápidamente que los otros. De acuerdo con ello, cualquier líquido que separe dos fases y que sea inmisible en ellas, podrá actuar como membrana siempre que en él se distribuya con preferencia uno de los componentes de una de las fases, constituyendo lo que se denomina membrana líquida. La fase que contiene el componente a separar se conoce como fase alimentación, mientras que la fase donde va a parar dicho componente, una vez atravesada la membrana líquida, se conoce como fase receptora o fase producto.

Existen básicamente tres tipos de membranas líquidas: membranas líquidas compactas, membranas líquidas soportadas y membranas líquidas de emulsión.

#### **3.8.1 Membranas líquidas compactas**

Consisten en una capa más o menos gruesa de un líquido inmisible que separa las fases alimentación y producto. Este tipo de membranas se emplea fundamentalmente en estudios de mecanismos de transporte pero su aplicación práctica potencial es pequeña, ya que la cantidad de especies transportadas es baja como consecuencia del espesor de la membrana y de su pequeña área superficial.

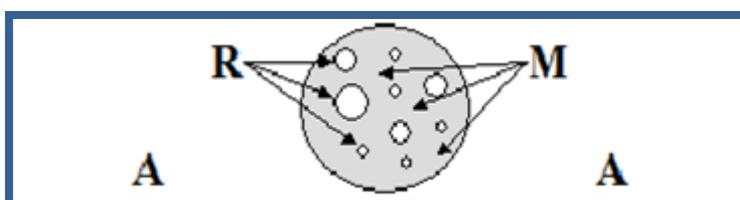


*Figura 3.9 Membrana líquida compacta*

La preparación de las membranas líquidas compactas supone tan solo situar entre las fases alimentación y producto, una fase membrana inmisible con ellas. Por tanto si las fases alimentación y producto son acuosas, la fase membrana será orgánica, y si, por el contrario, las fases alimentación y producto son orgánicas, la fase membrana será acuosa.

### 3.8.2 Membranas líquidas de emulsión

Se obtienen por dispersión de una emulsión primaria, normalmente del tipo fase acuosa en fase orgánica, en una segunda fase acuosa continua. La fase orgánica -que consiste en un diluyente de baja viscosidad, un surfactante que estabiliza la emulsión primaria y algunas veces un extractante-, separa dos fases acuosas y actúa como membrana líquida. La fase acuosa emulsificada suele ser la fase receptora, mientras que la fase acuosa continua suele ser la fase alimentación que contiene el componente a separar. Las áreas de membrana obtenidas son del orden de 1.000 a 3.000  $\text{m}^2/\text{m}^3$ , pudiendo alcanzar el área interna de transferencia de materia valores de 1.000.000  $\text{m}^2/\text{m}^3$ . Estas grandes áreas de transferencia de materia, junto con su baja viscosidad, hacen que las membranas líquidas ofrezcan mayores velocidades de transporte que otros tipos de membranas.

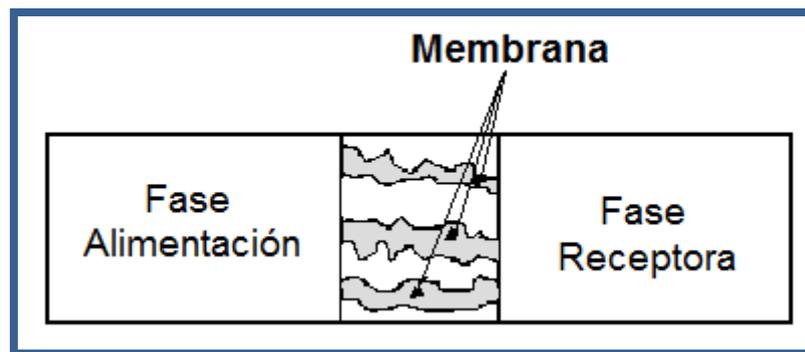


**Figura 3.10** Membrana líquida en emulsión (A = fase alimentación, M = fase membrana y R = fase receptora)

Por tanto, las membranas líquidas de emulsión se preparan normalmente formando inicialmente una emulsión entre dos fases inmiscibles y dispersando posteriormente dicha emulsión en una tercera fase (continua) mediante agitación, produciéndose al mismo tiempo la separación. La membrana es la fase líquida que separa las gotas internas encapsuladas en la emulsión de la fase externa continua. Normalmente la fase interna encapsulada y la fase externa continua son miscibles. Sin embargo, para que la fase membrana sea estable, no debe ser miscible en ninguna de estas dos fases. Así, será posible tener emulsiones del tipo A/O, si la fase externa continua es agua, y del tipo O/A si la fase externa continua es orgánica. Para mantener la integridad de la emulsión durante el proceso de separación, es decir para mantener una emulsión estable e isotrópica, es necesario reducir la tensión superficial entre las fases acuosa y orgánica inmiscibles. Por ello la fase membrana generalmente contiene algún surfactante y/o aditivo como agente estabilizante, así como un material base que es el disolvente para todos los demás componentes. [Ho y colaboradores, 1992].

### 3.8.3 Membranas líquidas soportadas

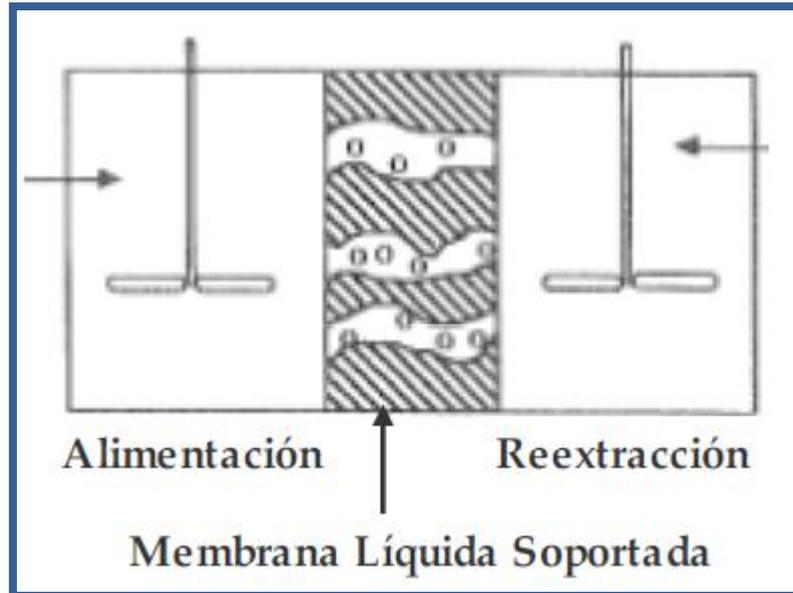
En las membranas líquidas soportadas, la fase de membrana líquida es un líquido orgánico embebido en los poros de un soporte microporoso, por ejemplo fibras huecas de polipropileno [Ho y Sirkar, 1992]. Cuando el líquido orgánico contacta con el soporte microporoso, humedece los poros del soporte y se forma la membrana líquida soportada. [Li y col., 2008] En la *Figura 3.11* se representa de forma esquemática una membrana líquida soportada.



*Figura 3.11* Membrana líquida soportada

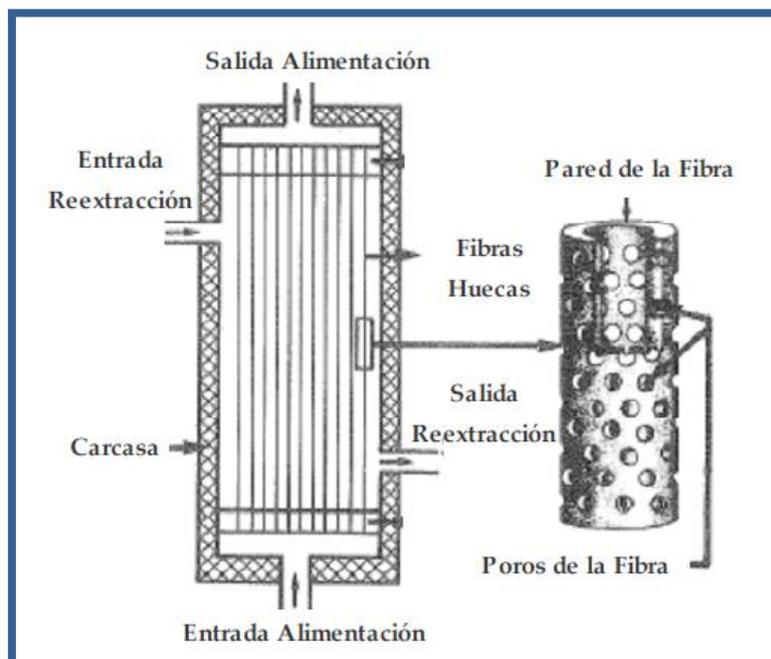
Para la extracción de las especies de una solución acuosa de alimentación, se coloca la membrana entre dos soluciones acuosas, la solución de alimentación y la solución de permeado, donde la membrana líquida soportada actúa como una membrana semipermeable para transportar las especies desde la solución de alimentación a la de permeado. La sustancia orgánica de la membrana es inmisible en las otras dos fases y contiene un extractante, que generalmente es un disolvente orgánico inerte, aunque algunas veces es un modificador. En ambos tipos de SLM, el transporte facilitado es el mecanismo de transferencia de masa para que las especies vayan desde la fase de alimentación a la fase de permeado. [Li y col., 2008].

La tecnología de membrana líquida soportada, se empleó inicialmente con contactores de membranas planas (*Figura 3.12*); observándose que los flujos de transporte de materia a través de la membrana eran bastante bajos y por tanto, se necesitaba mucho más tiempo para producir la disminución de concentración requerida en comparación con las membranas líquidas en emulsión (Izatt y col., 1988).



**Figura 3.12** Configuración de membranas líquidas soportadas en contactores de membranas plana)

Como solución a este problema se empezaron a emplear contactores de fibras huecas (Figura 3.13) capaces de proporcionar relaciones de área superficial/volumen de equipo en torno a  $10000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  permitiendo superar las limitaciones asociadas a las membranas planas. 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. [Elizalde, 2008]



**Figura 3.13** Configuración de membranas líquidas soportadas en contactores de fibras huecas



La recuperación de solutos utilizando membranas líquidas soportadas se considera como uno de los más prometedores procesos de separación basados en membranas, sin embargo su aplicación industrial está limitada por la dificultad en el diseño de membranas líquidas soportadas que presenten una elevada estabilidad operacional. La investigación de las membranas líquidas soportadas tiene múltiples aplicaciones, tanto a nivel de laboratorio como de aplicación en distintos campos, entre los que se pueden destacar, la Industria, la Biomedicina y el tratamiento de aguas residuales, entre otros.

Desde hace tiempo las comunidades científica e industrial han estudiado el uso de SLMs para la extracción de metales (cromo, cobre, zinc, cobalto y estroncio) de soluciones acuosas y aguas residuales. También se ha investigado sobre El uso de membranas líquidas soportadas para la recuperación de bencilpenicilina, penicilina, fenilnilina, ácido láctico, ácido cítrico, ácido propiónico y ácido butanoico de soluciones acuosas y aguas fermentadas. [Li y col., 2008].

Aunque la tecnología de membrana líquida soportada es muy efectiva, a causa de su capacidad de sortear limitaciones de equilibrio, para la extracción de trazos de contaminantes con concentraciones muy bajas; su aplicación se ha dificultado a causa de su mala estabilidad. Las SLMs padecen una pérdida gradual de la fase orgánica de la membrana hacia las soluciones de alimentación y permeado, a causa de la emulsificación en la interfase acuosa-membrana (provocada por ejemplo por fuerzas cortantes laterales), y también de a causa de la diferencia de presión osmótica a través de la membrana. La diferencia de presión osmótica desplaza la fase orgánica de la membrana de los poros del soporte. El desplazamiento de la fase orgánica de la membrana puede permitir en última instancia que las fases de alimentación y permeado se mezclen, conduciendo al fracaso completo de la unidad de separación. [Li y col., 2008].

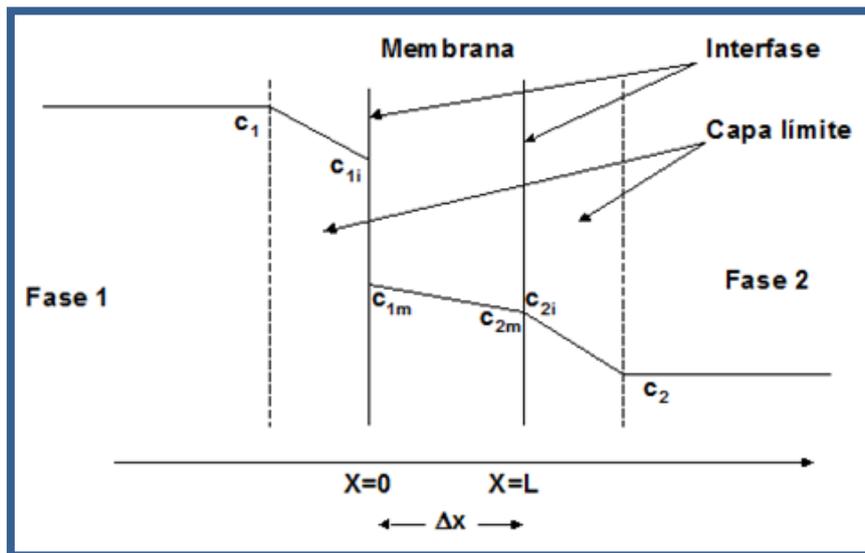
### **3.8.4 Mecanismos de transporte a través de las membranas líquidas**

El proceso global de transporte de un determinado componente a través de una membrana líquida, que se producirá siempre que el componente sea soluble en la membrana y exista una diferencia en la concentración del componente a ambos lados de la misma, puede dividirse en las siguientes etapas:

1. Difusión en la capa límite de la fase alimentación.
2. Absorción en la membrana.
3. Difusión a través de la membrana.

4. Desorción de la membrana.
5. Difusión en la capa límite de la fase receptora.

En la *Figura 3.14*, se representa esquemáticamente el perfil de concentraciones ideal en el transporte de un componente a través de una membrana.

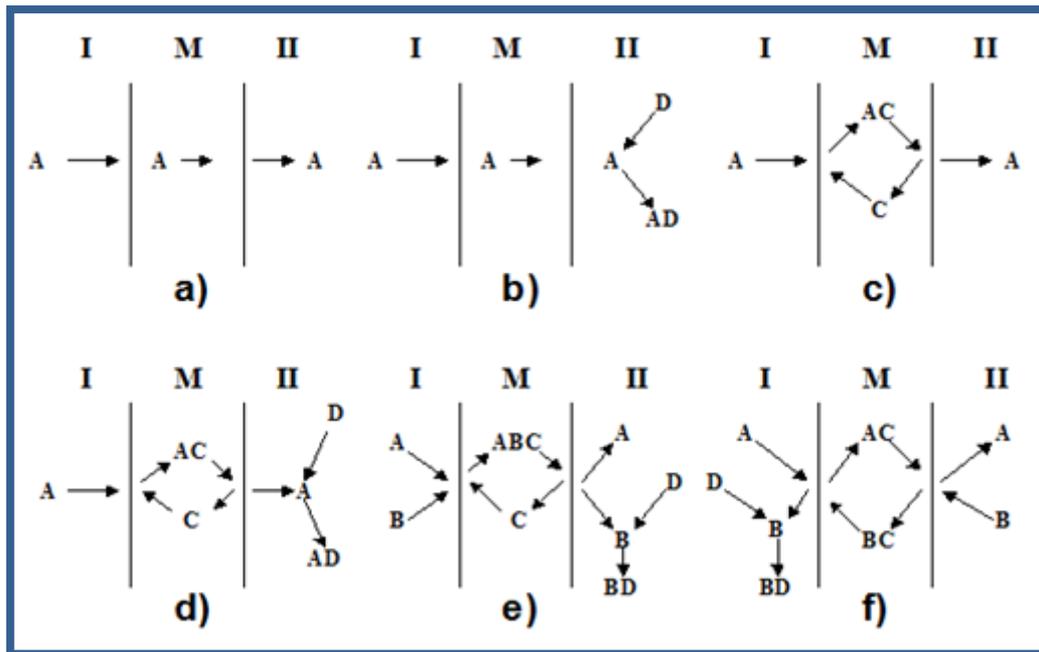


*Figura 3.14* Representación esquemática de los perfiles de concentración a través de una membrana líquida.

La selectividad en el transporte de materia y la velocidad de transferencia de una membrana líquida está limitada fundamentalmente por las solubilidades y los coeficientes de difusión de los componentes en la fase que constituye la membrana. La fuerza impulsora del proceso de transporte es el gradiente de potencial químico, que en la mayor parte de los casos es un gradiente de concentración. Por lo tanto, un componente cuya concentración sea distinta a ambos lados de la membrana y que sea soluble en ella, será transportado a través de la misma (*Figura 3.15, a*).

Con objeto de mejorar la efectividad de las membranas líquidas de emulsión en la recuperación de metales, se suelen utilizar los denominados transportes facilitados, que maximizan tanto la velocidad de extracción, es decir el flujo a través de la fase membrana, como la capacidad de recepción de las especies que se difunden por parte de la fase receptora.

Se distinguen dos tipos de transporte facilitado, el I y el II. En el transporte facilitado tipo I se adiciona a la fase receptora un compuesto que reaccione cuantitativamente con el componente a separar, formando con él un compuesto que no pueda volver a atravesar de nuevo la membrana (*Figura 3.15, b*). [Ho y col., 1992].



*Figura 3.15 Mecanismos de transporte a través de las membranas líquidas*

Más utilizado en la separación de metales es el transporte facilitado tipo II (transporte facilitado con portador o transporte mediado con portador), en el que se disuelve en la membrana una sustancia (portador) que forme de manera reversible con el componente a separar un compuesto soluble en la membrana. Este compuesto se forma en la interfase entre la fase alimentación y la membrana, es transportado a través de la membrana, como consecuencia del gradiente de concentración, y se rompe en la interfase membrana-fase producto, con lo que el componente a separar pasa a la fase producto y el portador se difunde en sentido contrario a través de la membrana, como consecuencia de su gradiente de concentración en la misma, hasta la interfase opuesta.

De esa manera, parte del componente a separar es transportado como tal por difusión (transporte no facilitado) y otra parte, es transportada también por difusión, pero unida al portador (*Figura 3.15, c*). En la parte experimental de este trabajo, se ha utilizado el *transporte facilitado tipo II*. Los efectos que contribuyen al transporte del componente deseado son las velocidades de formación y destrucción del compuesto formado entre el componente y el portador y la difusión de dicho producto a través de la membrana. Ambos tipos de contribuciones pueden tener lugar conjuntamente (*Figura 3.15, d*).

Puede darse el caso de que sean dos los componentes transportados, bien los dos de la fase alimentación (*Figura 3.15, e*), bien uno de la fase alimentación (componente a separar) y el otro de la fase producto (*Figura 3.15, f*); constituyendo ambos casos lo que se conoce como transporte acoplado, denominándose al primero "co-transporte" y al segundo "contra-transporte".

## 4.- Aplicación de las membranas líquidas soportadas a la extracción de cobalto y la separación de cobalto y níquel

### 4.1.- Introducción

Como ya se ha indicado anteriormente, el objetivo de este trabajo es la separación de Co (II) y Ni (II) disueltos mediante la extracción del cobalto con membranas líquidas soportadas. El transporte con membranas líquidas soportadas se realiza mediante co-transporte facilitado, por lo que es necesario que la membrana contenga una agente extractante o portador.

#### 4.1.1 Agente extractante

El agente extractante es la sustancia que recoge las moléculas que queremos separar de la alimentación y las conduce a través de la fase membrana hasta depositarlas en la alimentación. Para obtener buenos resultados buscaremos un extractante específico para metales como es el caso del Cyanex 272.

Cyanex 272 es el nombre comercial para una sustancia compuesta principalmente por bis(2,4,4-trimetilpentil) ácido fosfínico. La fórmula molecular del compuesto sería la siguiente:

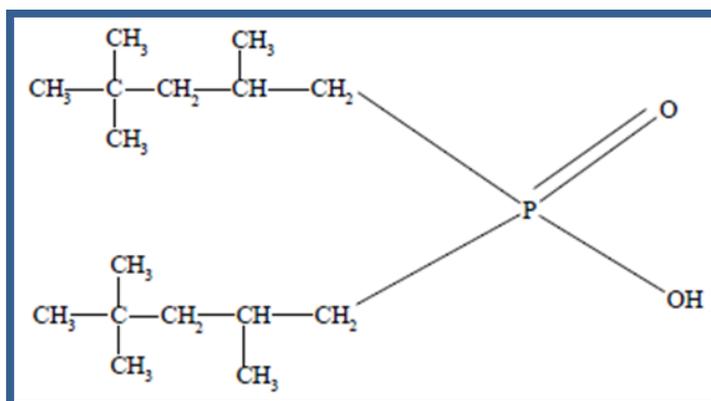


Figura 4.1 Fórmula del Cyanex 272



Sus características principales son:

<b>Características del Cyanex 272</b>	
<b>Fórmula empírica</b>	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> P
<b>Bis(2,4,4-trimetilpentil) ácido fosfínico</b>	85 %
<b>Apariencia</b>	Transparente
<b>Gravedad específica a 24°C</b>	0,92
<b>Viscosidad a 25°C</b>	142 cp
<b>Calor específico</b>	0,48 cal/mg/°C
<b>Conductividad térmica</b>	2,7 x 10 <sup>-4</sup> cal/cm/seg/°C
<b>Toxicidad</b>	No es tóxico

*Tabla 4.1 Características del extractante*

El agente extractante Cyanex 272 es suministrado por los laboratorios Cytec. La elección de dicha sustancia se debe a que numerosos trabajos pasados y recientes corroboran su utilidad para la extracción de Co y su elevada selectividad en las disoluciones de Co y Ni. El mismo laboratorio Cytec nos informa en su catálogo comercial de que esta es una de sus aplicaciones principales. Los datos de diferentes experiencias son los siguientes:

<b>Extracción de Co en disoluciones sulfúricas</b>	
<b>Disolvente</b>	12 % Cyanex 272 y 5% de isodecanol en diluyente Kermac 470B
<b>Alimentación (g/l)</b>	1,96 Co, 98,0 Ni
<b>Temperatura</b>	50°C
<b>Control de pH</b>	NH <sub>4</sub> OH

	% Extracción		pH de equilibrio	Factor de separación
	Co	Ni		
	21,5	0,04	3,8	700
	43,7	0,08	4,2	1000
	88	0,37	5,3	2000
	96,7	1,05	5,7	2700
	100	1,81	6,1	

*Tabla 4.2 Separación de Co y Ni con Cyanex 272*

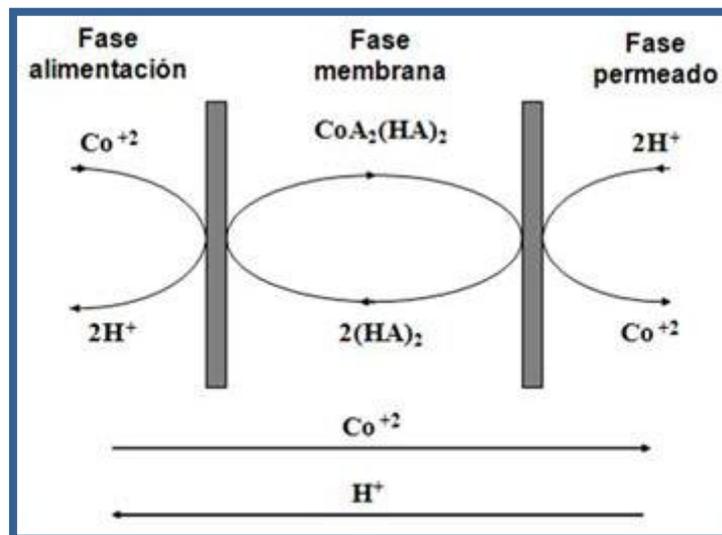
Pero también existen otros estudios recientes que utilizan este agente para la extracción de Co mediante membranas líquidas soportadas, obteniendo buenos resultados. [Parhi y Sarangi, 2007]. El Cyanex 272 también se utiliza para obtención de Co con otras técnicas de extracción como la bioabsorción. [Ngomsik y col., 2009]

### Mecanismo de transporte

El mecanismo por el cual se extrae un ion metálico divalente de una fase acuosa usando Cyanex 272 en la superficie de alimentación de la membrana, se puede escribir como: [Parhi, Sarangi, 2007]



Esta reacción queda representada en el esquema siguiente:



*Figura 4.2 Mecanismo de transporte del Cyanex 272*

En la *Figura 4.2* se ilustra el transporte facilitado del Co (II) a través de la membrana líquida que contiene Cyanex 272 como agente portador y protones como contra-ion. El agente portador se difunde a través de la fase de membrana líquida soportada hasta la superficie de alimentación de la membrana, donde los iones Co (II) se intercambian por protones. El complejo formado por el Co (II) y el agente portador se difunde a través del líquido de la membrana hasta la superficie de permeado de la misma; donde se intercambian los protones por iones Co (II) que son liberados en la fase permeado. El agente portador se regenera y comienza un nuevo ciclo de separación.

Por tanto, el mecanismo de transporte del Co (II) consiste en un mecanismo de transporte con un par de iones contrarios, con Co (II) y  $H^+$  difundiéndose en direcciones opuestas. [León y Guzmán, 2008]



### 4.1.2 Disolvente

La membrana líquida soportada está formada por el soporte, el agente extractante o portador y el disolvente que proporciona la movilidad necesaria dentro del soporte al agente portador. El líquido disolvente debe ser inmiscible, por razones obvias, en las fases de alimentación y permeado.

En trabajos anteriores sobre extracción de cobalto mediante membranas líquidas soportadas se utilizó queroseno como disolvente del Cyanex 272 consiguiendo buenos resultados [Parhi, Sarangi, 2007] y [Swain y col., 2007]. Otra posibilidad puede ser la de utilizar parafina; que es otra mezcla aceitosa de hidrocarburos con ciertas propiedades muy similares a las del queroseno (entre otras la viscosidad). El primer paso de laboratorio de este trabajo será el estudio del disolvente realizando pruebas con queroseno y parafina para determinar cuál de los dos presenta mayores ventajas.

### 4.1.3. Preparación de la membrana

Durante la preparación de membranas líquidas soportadas, es necesario rellenar los poros del soporte con la solución de membrana líquida. Para un llenado de los poros casi completo, algunos autores sugieren sumergir el soporte en la solución de extractante durante un cierto tiempo. Por ejemplo, [Ashraf y otros, 2008] mantiene la película de polipropileno microporoso (PP) Celgard 2400 que utiliza de soporte, en una solución de TEA/ciclohexanona durante 24 horas.

En otros estudios se han utilizado este tipo de membranas para la extracción de cobre(II) [Mitiche y col., 2008] mediante un soporte de polipropileno Celgard 2500 sumergido durante 24 horas en soluciones de HPBI en diferentes disolventes orgánicos como  $\text{CHCl}_3$ , NPOE y DNPE.

Un método para disminuir el tiempo de preparación de la membrana y aumentar su eficiencia, la película porosa que sirve como soporte a la membrana se puede impregnar con la solución de extractante bajo condiciones de vacío. [Parhi y K. Sarangi, 2007]. De esta forma se consigue un llenado más rápido de los poros del soporte. El estudio de las diferentes técnicas de movilización será abordado en este trabajo.

El método novedoso propuesto en este trabajo, consiste en la aplicación de ultrasonidos a la solución para favorecer el llenado del soporte poroso. Se trata de una técnica que no se ha aplicado anteriormente a la preparación de membranas líquidas soportadas. Sin embargo, las aplicaciones industriales de los ultrasonidos son numerosas.



## **Aplicaciones de los ultrasonidos**

Los ultrasonidos pueden definirse como ondas acústicas inaudibles de una frecuencia superior a 20 kHz. Se diferencian ultrasonidos de baja intensidad ( $<1 \text{ W cm}^{-2}$ , 0.1-20 MHz) o de alta intensidad ( $10\text{-}1000 \text{ W cm}^{-2}$ ,  $<0.1 \text{ MHz}$ ). Los primeros son excelentes para medir propiedades del medio en el que se propagan ya que no producen ninguna modificación. Los de alta intensidad, sin embargo, pueden provocar cambios físicos y químicos en el material en el que se aplican. Las técnicas de ultrasonidos son muy utilizadas en la industria ya que cuentan con numerosas aplicaciones. Entre ellas se pueden destacar [Gallego]:

- Separación y precipitación de partículas finas en humos industriales:

Esta aplicación es consecuencia directa del fenómeno de la aglomeración de partículas en suspensión por la acción de campos acústicos de alta intensidad.

- Eliminación de espumas industriales

Las espumas que son dispersiones de gas en un líquido, se producen frecuentemente en numerosos procesos industriales (industrias química, farmacéutica, alimentaria, etc.) y, en general, pueden causar dificultades en el control del proceso, en la utilización de la capacidad instalada y en el manejo de equipos.

Existen diversos métodos convencionales de desespumación basados en efectos térmicos, químicos y mecánicos. La aplicación de los ultrasonidos de alta intensidad representa una nueva aproximación limpia al problema de la desespumación industrial. La energía ultrasónica es capaz de producir ruptura de las burbujas tanto por los cambios de presión como por los efectos no lineales (presión de radiación, viento acústico, etc.) ligados a las altas intensidades. El uso de los ultrasonidos de potencia para desespumación se conoce experimentalmente desde hace tiempo.

- Deshidratación de alimentos

La deshidratación es un método para conservar alimentos y, en la actualidad existen prácticamente dos procedimientos para llevarla a cabo: el aire caliente y la liofilización. El aire caliente, que es un método ampliamente utilizado, tiene el inconveniente de producir deterioro en el alimento. En la liofilización, basada en la congelación y posterior sublimación del producto, la calidad del alimento se mantiene pero el proceso resulta costoso. La energía ultrasónica ha sido utilizada en procesos de secado en combinación con aire caliente, permitiendo la utilización de temperaturas más bajas. La radiación ultrasónica a través del aire introduce variaciones de presión en la interfase gas / líquido aumentando la tasa de evaporación. Por otra parte se produce una extracción de líquido durante la fase negativa del ciclo acústico que no vuelve a penetrar



en la fase positiva del ciclo. Además, los ultrasonidos favorecen la disminución de la capa límite de difusión.

- Desecación de lodos en la extracción de minerales

En los sistemas industriales de extracción de minerales se utilizan procedimientos de separación sólido / líquido basados en sistemas de filtración de diverso tipo. Uno de los sistemas más avanzados consiste en filtros cerámicos rotatorios activados por vacío que penetran en la suspensión concentrada de mineral y líquido, succionando el líquido y formando una pasta o capa de lodos sobre la superficie del filtro. Estos lodos mantienen un contenido residual de líquido que en general, es muy difícil de separar. La aplicación de los ultrasonidos de alta intensidad, siguiendo un procedimiento similar al empleado en la deshidratación de alimentos, ha demostrado ser muy eficaz. Así se ha desarrollado un sistema que, en conexión con los filtros convencionales, y actuando directamente sobre la torta de lodos permite eliminar gran parte de la humedad residual.

En este trabajo se realizarán experiencias con membranas preparadas mediante los tres métodos mencionados; con el objetivo de comparar la aplicación de ultrasonidos frente a los otros dos métodos mencionados en este apartado. De esta forma se demostrará que la aplicación de ultrasonidos a las membranas líquidas ofrece unos resultados igual de buenos pero disminuyendo mucho el tiempo de preparación.

#### 4.1.4 Influencia del pH

Los estudios consultados sobre extracción de cobalto mediante el agente extractante Cyanex 272 demuestran la influencia del valor de pH de la alimentación en los resultados de la extracción.

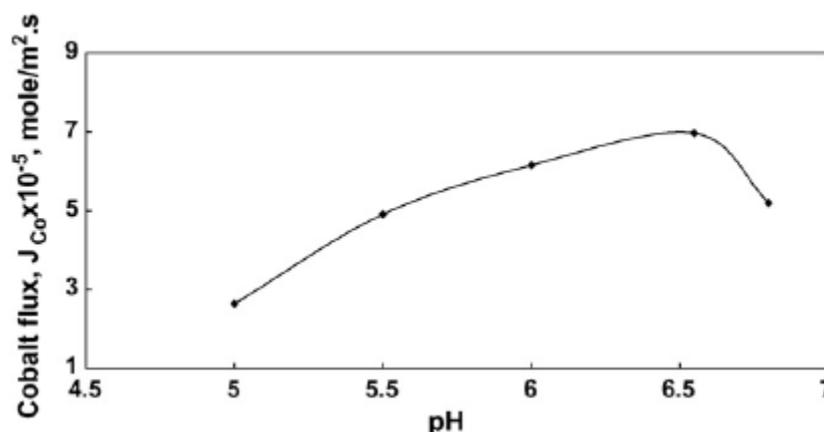
En el catálogo elaborado por el laboratorio Cytec sobre el agente portador Cyanex 272 se avisa de la dependencia del factor de separación Co - Ni con el pH, obteniendo los resultados siguientes:

Extracción de Co en disoluciones sulfúricas	
Disolvente	22 % Cyanex 272 en el diluyente (95% MSB 210 y 5 % Aromatic 150)
Alimentación (g/l)	2 Co, 100 Ni
Temperatura	50°C

pH de equilibrio	Factor de separación
4,5	2810
4,7	3010
4,9	3230
5,1	3470
5,3	3730
5,5	4000

**Tabla 4.3** Efecto del pH en la separación de Co y Ni con Cyanex 272

Otros trabajos también estudian la influencia del pH en la extracción de cobalto para disoluciones de Co y Ni, con el objeto de encontrar las condiciones óptimas de separación. [Parhi y Sarangi, 2007]. En dicho trabajo se establecieron distintos valores de pH (en un rango entre 5 y 6,8) de la disolución de alimentación mientras que se mantenían constantes el resto de parámetros. Como resultado se observó un aumento en el flujo de Co desde  $2,64$  hasta  $6,97 \times 10^{-5}$  mole/m<sup>2</sup>s según el pH aumentaba desde 5 hasta 6,55. Para mayores incrementos de pH hasta llegar a 6,8; los valores del flujo disminuían hasta  $5,2 \times 10^{-5}$  mole/m<sup>2</sup>s. En la figura siguiente se observa la evolución del flujo con el valor de pH.



**Figura 4.3** Evolución del flujo de  $Co^{2+}$  con el pH

La causa de esta disminución de flujo puede ser que al aumentar el pH se produce un incremento en la disociación de la molécula de Cyanex 272 en la superficie de alimentación de la membrana; lo cual conduce a un incremento en la formación de complejos  $CoA_2(HA)_2$  y por tanto un incremento en el flujo de Co. Sin embargo, si el



pH continúa aumentando la superficie de alimentación de la membrana se satura debido al aumento de complejos y el flujo disminuye.

Para mantener los valores de pH en torno a los valores deseados, disolveremos el cobalto y el níquel de la fase de alimentación en una disolución tampón. Una disolución tampón o buffer es una solución que puede absorber grandes cantidades moderadas de ácidos o bases, sin un cambio significativo en su pH, es decir, es una disolución que contiene unas sustancias que inhiben los cambios de HP, o concentración de ion hidrógeno de la disolución. Las soluciones tampón se preparan utilizando un ácido débil o una base débil con una de sus sales. Tienen máxima eficiencia para neutralizar los ácidos y las bases que se añaden, cuando las concentraciones del ácido débil (o de la base) y de la sal son iguales.

El comportamiento de una solución amortiguadora puede ser explicado siempre tomando como base nuestro conocimiento acerca del efecto del ion común y el Principio de Le Chatelier, el cual dice que si un producto o subproducto es eliminado del sistema, el equilibrio se verá perturbado y la reacción producirá más producto con el objeto de compensar la pérdida.

## 4.2.- Descripción del trabajo

### 4.2.1. Materiales

- Cloruro de Cobalto (II) hexahidratado ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); peso molecular 237,93 g/mol; pureza 98 %. Laboratorios Panreac.
- Sulfato de Níquel (II) hexahidratado ( $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); peso molecular 262,86 g/mol; pureza mínima 99%. Laboratorios Panreac.
- Ácido sulfúrico; peso molecular 98,08 g/mol; pureza 98%.
- Queroseno. BDH Laboratory Supplies
- Parafina comercial
- Cyanex 272. Suministrado amablemente por los laboratorios Cytec.



#### 4.2.2. Fase de alimentación

La fase de alimentación está formada por una disolución inicial cuyo soluto será Cloruro de Cobalto o Sulfato de Níquel o una combinación de ambas sustancias. Como se ha comentado anteriormente, estas sustancias estarán disueltas en una solución tampón de acetato para mantener el pH cercano a 6. La fase de alimentación será agitada continuamente mediante un agitador magnético automático.

##### Preparación de la disolución tampón

Para la realización de este trabajo se han utilizado disoluciones tampón de acetato; realizadas por disolución en la misma fase acuosa de ácido acético y de acetato de sodio trihidratado. Los valores para una disolución de este tipo son:

##### Disoluciones de partida

A: 0,2 M de ácido acético (11,55 g/l)

B: 0,2 M de acetato de sodio (27,2 g/l de  $C_2H_3O_2Na \cdot 3H_2O$ )

##### Cantidad necesaria de las disoluciones de partida

x mL de la disolución A + y mL de B, diluidos hasta un total de 100 mL

x	y	pH
46,3	3,7	3,6
44,0	6,0	3,8
41,0	9,0	4,0
36,8	13,2	4,2
30,5	19,5	4,4
25,5	24,5	4,6
20,0	30,0	4,8
14,8	35,2	5,0
10,5	39,5	5,2
8,8	41,2	5,4
4,8	45,2	5,6

**Tabla 4.4** Valores para disolución tampón de acetato. [Gomori]

Se ha considerado que un pH de 5,6 será suficiente para la realización de las distintas experiencias.



### 4.2.3 Fase de permeado

La fase de permeado será una disolución de ácido sulfúrico en agua de concentraciones en un rango de 0,05 a 1M. La fase de permeado será agitada continuamente mediante un agitador magnético automático.

### 4.2.4 Soporte

El soporte utilizado para la membrana es filtro de membrana Durapore, GVHP de la empresa Millipore. Sus características son las siguientes:

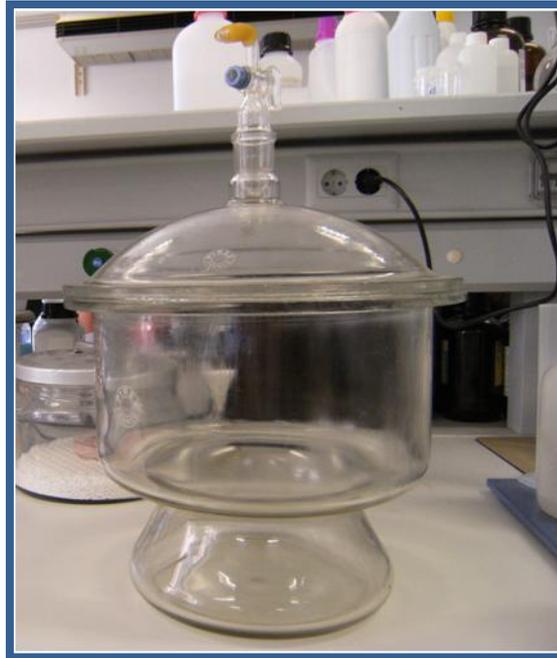
Característica	Valor
Material	Fluoruro de polivinilo (PVDF) hidrofóbico
Espesor medio	125 $\mu\text{m}$
Tamaño medio de poro	0,22 $\mu\text{m}$
Porosidad	75 %

*Tabla 4.5 Características del soporte de la membrana*

### 4.2.5 Método operativo

El primer paso consiste en la preparación de la membrana líquida soportada. Con este objetivo se preparan 250 ml de la disolución de Cyanex 272 en Queroseno o en Parafina en proporciones adecuadas. Se vierte la disolución en un recipiente adecuado y se introduce el soporte de PVDF en el seno de la misma. Para proceder al llenado de los poros del soporte con la membrana líquida se utilizan tres técnicas en este trabajo:

- Mantener el soporte sumergido en la membrana líquida durante 24 horas.
- Introducir el soporte y la membrana en un desecador como el de la *Figura 4.4*. Establecer condiciones de vacío en el mismo, y mantener dichas condiciones durante 20 horas.



*Figura 4.4* Desecador

- Introducir el soporte y la membrana en un vaso de precipitados de 2 litros de capacidad y aplicar ultrasonidos a la solución. Para la aplicación de ultrasonidos se utiliza un equipo “Ultrasonic Processor Labsonic® M” de Sartorius Stedium Biotech S.A como el de la *Figura 4.5*.



*Figura 4.5* Equipo de ultrasonidos

Las condiciones de trabajo serán:

- Amplitud del 100%; lo que supone una amplitud entre 125 y 220  $\mu\text{m}$ , dependiendo del sonotrodo)

- 1 ciclo; que significa que el equipo emite ultrasonidos de forma continua.
- La frecuencia de operación del equipo son 30 KHz
- Para evitar el excesivo calentamiento de la solución, se aplicarán los ultrasonidos en 3 series de 10 minutos con un descanso de 5 minutos entre cada serie. El tiempo total de preparación será de 40 minutos.

Una vez transcurrido el tiempo de preparación de la membrana, se coloca en el recipiente y se añaden las fases de alimentación y permeado. Ambas fases serán agitadas de forma continua con un agitador magnético automático “Ika color squid” con una velocidad de 300 rpm.

Se toma una muestra inicial de la fase de alimentación. Además, se toman muestras de la fase de permeado a los 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105 y 120 minutos. Por último se deja el sistema en funcionamiento y se toma una muestra final a las 23 horas. Se considera que las dos muestras más representativas del proceso son la muestra a los 120 minutos y a las 23 horas y son las que se utilizarán para la comparación de las diferentes experiencias. Además la muestra a los 120 minutos será la que se utilice para el cálculo de los diferentes parámetros mencionados anteriormente para el estudio de las membranas. En la siguiente figura aparece el sistema en funcionamiento:



**Figura 4.6** Sistema en el instante inicial (izquierda) y a las 23 horas de funcionamiento (derecha)

El control de pH se realiza en la fase de alimentación tomando valores en los mismos tiempos en que se toman las muestras. Se utiliza el pH-metro de modelo “Eutech Instruments Cyberscan Ph 510 phion meter” (Figura 4.7). Para su calibrado se utilizan soluciones de pH = 4 y 7.



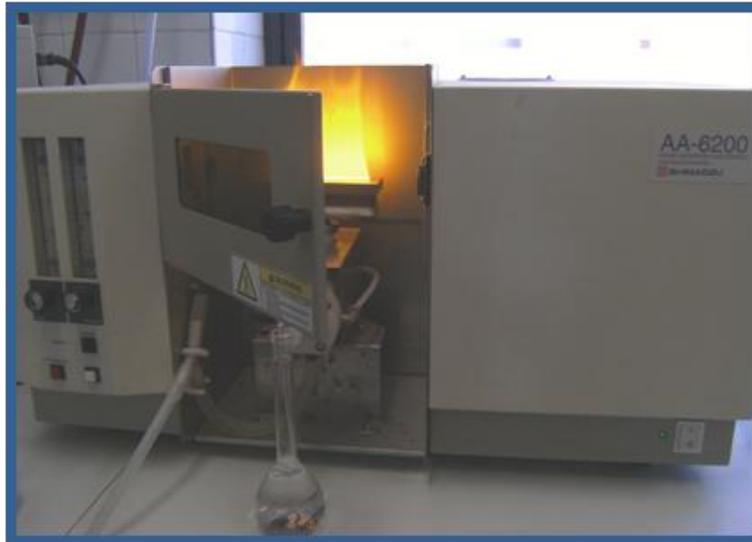
*Figura 4.7 pH-metro “Ph 510 phion meter”*

Siguiendo el método operativo descrito, se han realizado diferentes experiencias en las que las variables modificadas han sido las siguientes:

- Variación del diluyente en la membrana: Se han realizado pruebas con Queroseno y con parafina comercial.
- Variación de la técnica de preparación: Se han preparado membranas por inmersión del soporte en la membrana líquida; por inmersión en condiciones de vacío y por inmersión con aplicación de ultrasonidos.
- Concentración de cobalto y/o níquel en la alimentación: Las concentraciones utilizadas han sido 50, 100, 200 y 500 ppm. En un principio se utilizaron concentraciones de 5058,96 ppm pero posteriormente se observó que para concentraciones más pequeñas aumentaba la eficiencia del transporte.
- Concentración de Cyanex 272 en la membrana: Las concentraciones utilizadas han sido 2, 5, 10, 20 % en v/v.
- Concentración de ácido sulfúrico en el permeado: Las concentraciones utilizadas han sido 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 y 1 M.

#### 4.2.6 Método de análisis de cobalto y níquel

La concentración de cobalto y níquel en la fase de permeado se ha analizado por absorción atómica. El equipo utilizado es el modelo “AA-6200 Atomic Absorption Flame Emission Spectrophotometer” de la empresa Shimadzu, como el que aparece en la *Figura 4.8*.



*Figura 4.8 Equipo de adsorción atómica*

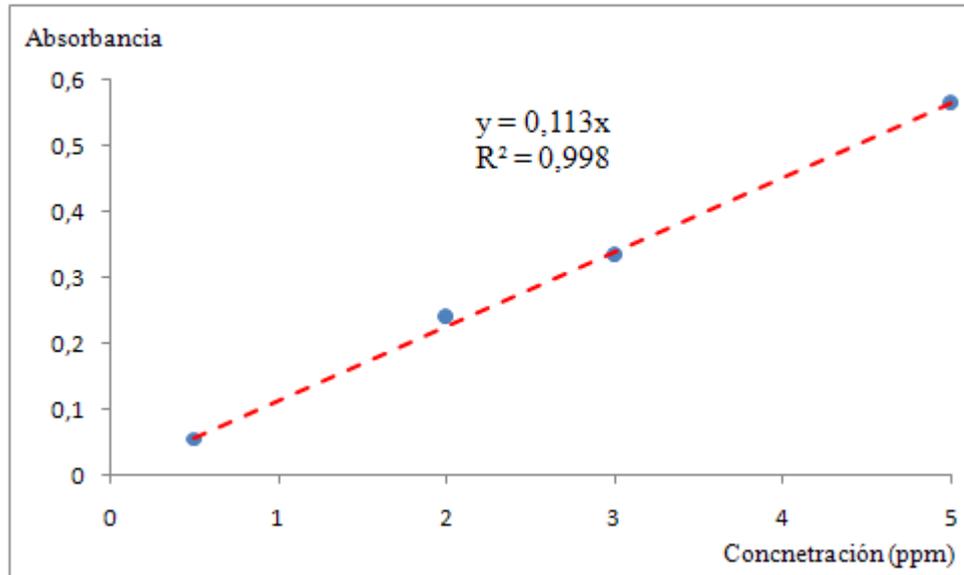
Las longitudes de onda utilizadas por el equipo son las siguientes:

- 240,7 nm para el cobalto
- 232,0 nm para el níquel

Se calibrará el equipo cada vez que se inicie, con patrones de concentraciones entre 0,5; 2; 3 y 5 ppm. La recta de calibrado la realiza de forma automática el software de control del equipo. De cada una de las muestras toma tres valores de absorbancia y obtiene el valor medio. A modo de ejemplo se expone una de las rectas de calibrado para la medida de muestras de cobalto:

Concentración real (ppm)	Absorbancia
0,5	0,055
2	0,2393
3	0,3322
5	0,564

*Tabla 4.6 Datos de una recta de calibrado para cobalto*



**Figura 4.9** Recta de calibrado para cobalto

Como se observa, el análisis de las muestras se realiza en el rango entre 0 y 5 ppm. Sin embargo se trabajan con concentraciones del orden de 100 ppm o en algún caso del orden de 5000 ppm; por lo que será necesario diluir con agua destilada las muestras y posteriormente multiplicar el valor de lectura del equipo por el número de veces que la muestra ha sido diluida para obtener el valor real.

#### 4.2.7 Parámetros calculados

Para caracterizar el rendimiento o eficacia de un proceso de membrana se suelen utilizar dos parámetros: el flujo a través de la membrana y la selectividad del proceso.

- **El flujo** se define como el volumen que fluye a través de una membrana por unidad de área y de tiempo, para un espesor dado.

En la mayor parte de los casos (componentes puros que permean a través de la membrana) el flujo, o velocidad de permeación a través de la membrana, es proporcional a la fuerza conductora, por lo que su relación puede describirse mediante una ecuación del tipo:

$$J = - A \frac{dX}{dx}$$

donde J es el flujo y A se conoce como coeficiente fenomenológico. Para las membranas líquidas, el potencial que provoca la fuerza conductora deriva de un gradiente de concentración. En este caso, la expresión del flujo es la siguiente:



$$J = - \frac{V_{\text{alimentación}}}{A_{\text{efectiva}}} \frac{d[M^{+2}]_{\text{alimentación}}}{dt}$$

Suponiendo que el espesor de la membrana es despreciable, y por tanto la cantidad de soluto retenida en ella también lo es; se concluye que la disminución de soluto en la alimentación respecto al tiempo es igual que el aumento de soluto en el permeado respecto al tiempo. Además, como los volúmenes de alimentación y permeado son iguales, podemos realizar la misma afirmación pero referida a concentraciones. Es decir, llegamos a la conclusión de que:

$$- \frac{d[M^{+2}]_{\text{alimentación}}}{dt} = \frac{d[M^{+2}]_{\text{permeado}}}{dt}$$

Este cambio es necesario porque en la realización del trabajo no se ha medido la concentración de soluto en muestras de la alimentación sino en muestras del permeado para diluir las muestras el menor número de veces, disminuyendo así el error. Introduciendo el cambio en la ecuación anterior, llegamos a la expresión del flujo siguiente:

$$J = \frac{V_{\text{permeado}}}{A_{\text{efectiva}}} \frac{d[M^{+2}]_{\text{permeado}}}{dt} \quad (\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1})$$

donde:

- $V_{\text{permeado}} = V_{\text{alimentación}} = 250 \text{ ml}$
- $A_{\text{efectiva}} = A_{\text{geométrica membrana}} \times \text{porosidad}$  [Parhi, 2007]
- $d[M^{+2}]_{\text{permeado}}/dt$  se calcula mediante la representación gráfica de la cantidad de soluto en el permeado en función del tiempo.

Dicha representación de datos se puede ajustar a una recta para los primeros 120 minutos. La derivada de esa recta respecto del tiempo es la pendiente. Por tanto el valor buscado coincide con la pendiente de la recta en  $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ .

- **La selectividad** de una membrana para una determinada mezcla puede expresarse como coeficiente de retención o rechazo, o como factor de separación. El primero viene dado por:



$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} = 1 - \frac{C_p}{C_f}$$

donde  $C_f$  es la concentración de soluto en la alimentación y  $C_p$  la concentración de soluto en el permeado. Al considerar despreciable el espesor de la membrana y por tanto suponer nula la masa de soluto metálico retenido en ella, se llega a la conclusión de que la cantidad de soluto que permanece en la alimentación es igual a la que había inicialmente menos la que ha pasado al permeado. Como los volúmenes de ambas fases son iguales, se puede hacer la misma afirmación pero en términos de concentración. Es decir,  $C_f = C_{f,0} - C_p$ , siendo  $C_{f,0}$  la concentración inicial en la fase de permeado. Por tanto el coeficiente de retención se calculará como:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} = 1 - \frac{C_p}{C_{f,0} - C_p}$$

El factor de separación, para una mezcla de dos componentes A y B, viene dado por

$$\alpha_{A/B} = \frac{C_{Ap}/C_{Bp}}{C_{Af}/C_{Bf}}$$

donde  $C_{Ap}$  y  $C_{Bp}$  son las concentraciones de A y B en el permeado y  $C_{Af}$  y  $C_{Bf}$  las concentraciones de A y B en la alimentación.

El coeficiente de retención se emplea sobre todo en el caso de disoluciones acuosas diluidas, mientras que el factor de separación es más utilizado para mezclas de gases o de líquidos orgánicos. Siguiendo estas indicaciones, en este trabajo se calculará el coeficiente de retención cuando las experiencias impliquen un solo metal disuelto; mientras que el factor de separación se calculará cuando para las experiencias de separación de cobalto y níquel. Ambos parámetros se calcularán para la muestra  $t = 120$  min y para la muestra para  $t = 23$  horas.



Además de los parámetros explicados anteriormente, también se calcularán para cada una de las experiencias los siguientes valores:

- **La eficiencia del transporte**, cuya expresión es:

$$E(\%) = \frac{[M^{+2}]_{\text{permeado}}}{[M^{+2}]_{\text{inicial}}} \times 100$$

- **El coeficiente de permeabilidad**, está representado por la letra P y se obtiene de la siguiente expresión:

$$\ln \left( \frac{[M^{+2}]_{\text{alimentación,t}}}{[M^{+2}]_{\text{alimentación,0}}} \right) = - P \frac{S}{V} t$$

donde S es la superficie efectiva de la membrana y V es el volumen de las fases. Suponiendo que el espesor de la membrana es despreciable y teniendo en cuenta que el volumen de la fase de alimentación es igual que el de la fase de permeado, tal y como se ha explicado anteriormente, llegamos a:

$$[M^{+2}]_{\text{alimentación,t}} = [M^{+2}]_{\text{alimentación,0}} - [M^{+2}]_{\text{permeado,t}}$$

introduciendo la ecuación anterior en la expresión del coeficiente de permeabilidad:

$$\ln \left( \frac{[M^{+2}]_{\text{alimentación,0}} - [M^{+2}]_{\text{permeado,t}}}{[M^{+2}]_{\text{alimentación,0}}} \right) = - P \frac{S}{V} t$$

$$\ln \left( 1 - \frac{[M^{+2}]_{\text{permeado,t}}}{[M^{+2}]_{\text{alimentación,0}}} \right) = - P \frac{S}{V} t$$

De esta forma, representando  $\ln \left( 1 - \frac{[M^{+2}]_{\text{permeado,t}}}{[M^{+2}]_{\text{alimentación,0}}} \right)$  frente al tiempo, obtenemos una recta cuya pendiente representa el término  $- P \frac{S}{V}$  (en  $\text{min}^{-1}$ ). Despejando el valor de P y dividiendo por 60 para pasar a segundos



obtendremos el valor del coeficiente de permeabilidad en (m/s) que son las unidades más habituales. Por tanto:

$$P = \text{pendiente} \times \frac{V(\text{m}^3)}{S(\text{m}^2)} \frac{1}{60}$$

Todos los parámetros indicados anteriormente se calcularán mediante las expresiones obtenidas para cada uno de ellos en una hoja de cálculo realizada en Excel y que se adjunta como anejo a este trabajo. En esta memoria sólo se indicarán los valores obtenidos con el fin de evitar un exceso de información.

### 4.3.- Resultados y discusión

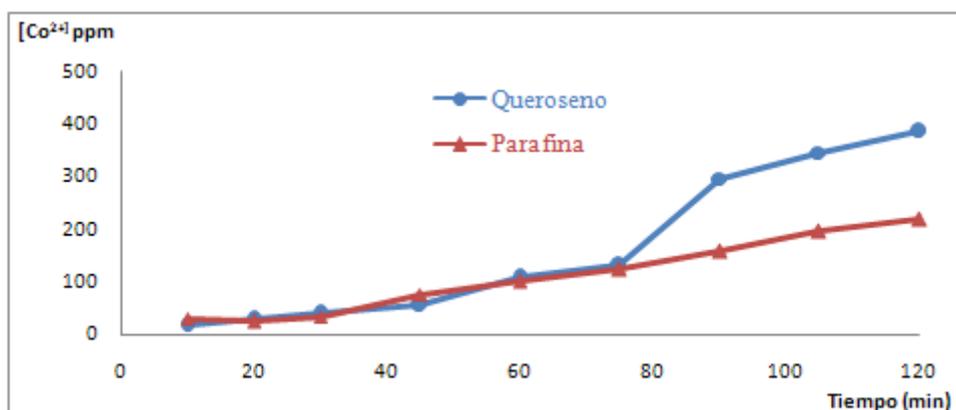
#### 4.3.1 Selección del disolvente

Se han realizado pruebas con parafina y con queroseno manteniendo el resto de variables con el objeto de poder comparar ambos disolventes. Los resultados de la concentración de cobalto en el permeado y del pH en función del tiempo son los siguientes:

Fecha: 27/04/2009					
Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	5058,96 ppm	Queroseno		Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)	1 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
17	10	0,092	0,93	15,81	5,6
17	20	0,1608	1,62	27,54	5,6
17	30	0,2364	2,39	40,63	5,6
17	45	0,3285	3,31	56,27	5,6
37	60	0,2871	2,9	107,3	5,59
37	75	0,3527	3,56	131,72	5,59
91	90	0,3233	3,26	296,66	5,58
91	105	0,3763	3,8	345,8	5,58
91	120	0,4214	4,25	386,75	5,57

Fecha: 30/04/2009					
Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	5058,96 ppm	Parafina		Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)	1 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
10	10	0,3364	2,97	29,7	5,57
10	20	0,2771	2,44	24,4	5,55
10	30	0,3882	3,42	34,2	5,55
50	45	0,1711	1,51	75,5	5,55
50	60	0,2265	2	100	5,55
50	75	0,2811	2,48	124	5,55
100	90	0,1783	1,57	157	5,54
100	105	0,2217	1,95	195	5,54
100	120	0,2484	2,19	219	5,53

La representación de los valores de las dos experiencias en un mismo gráfico quedaría tal y como ilustra la siguiente figura:



**Figura 4.10** Estudio del disolvente

Tal y como se aprecia en la *Figura 4.10*, el aumento de concentración de Co<sup>+2</sup> en la fase de permeado es similar independientemente de si el disolvente es queroseno o parafina. Los valores son casi idénticos hasta el minuto 75 y a partir de ese punto el flujo es mayor si utilizamos queroseno aunque los valores siguen siendo del mismo orden.

Por tanto, al no apreciar ninguna diferencia clara sobre el funcionamiento de ambos disolventes, **seleccionamos la parafina** para el resto de experiencias ya que es mucho más barata y más fácil de conseguir que el queroseno. Además al ser un



disolvente menos estudiado que el queroseno, dará un carácter más novedoso al trabajo realizado.

### 4.3.2 Selección del método de preparación

#### Inmersión del soporte en la disolución

Se sumerge el soporte de Celgard 2400 en la disolución de Cyanex 272 en parafina y permanece de esta forma durante 24 horas [Ashraf y otros, 2008] tal y como hacen otros autores en sus trabajos. Los resultados obtenidos para esta experiencia son los siguientes:

Fecha: 23/07/2009					
Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	109,5 ppm	Parafina		Inmersión en la solución de Cyanex / Parafina	
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
25	10	0,0263	0,2	5	5,57
25	20	0,0413	0,32	8	5,56
25	30	0,0587	0,45	11,25	5,56
25	45	0,0776	0,6	15	5,55
50	60	0,0612	0,47	23,5	5,54
50	75	0,0671	0,52	26	5,54
50	90	0,0776	0,6	30	5,53
50	105	0,0914	0,7	35	5,53
50	120	0,0942	0,72	36	5,52
50	1380	0,2816	2,16	108	2,33

#### Inmersión en condiciones de vacío

Se sumerge el soporte de Celgard 2400 en un desecador de vidrio que contiene la disolución de Cyanex 272 en parafina. Dicho desecador puede conectarse a una bomba de vacío mediante una boquilla en su parte superior. Se conecta la bomba de vacío durante 15 minutos y se deja la membrana durante 20 horas aproximadamente en estas condiciones.

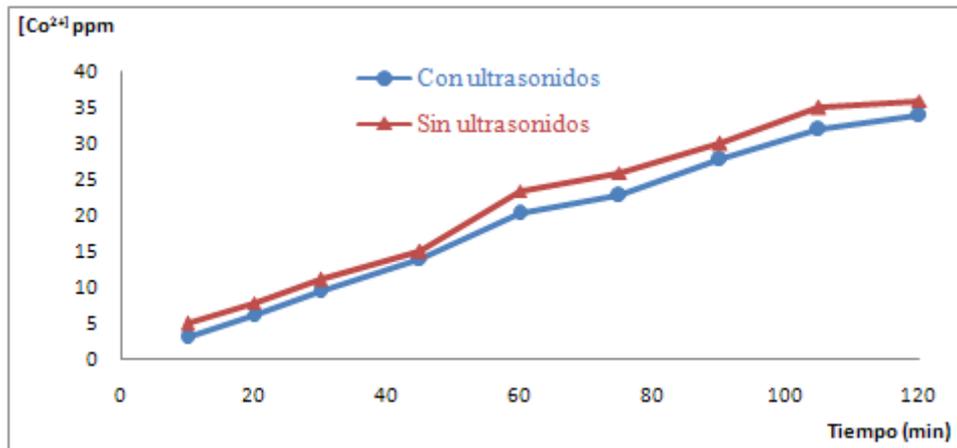


Fecha: 12/05/2009					
Concentración inicial			Disolvente	Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	269 ppm		Parafina	Vacío	
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
50	10	0,0295	0,3	15	5,61
50	20	0,0475	0,49	24,5	5,6
50	30	0,0657	0,67	33,5	5,59
50	45	0,0848	0,87	43,5	5,57
50	60	0,113	1,16	58	5,54
50	75	0,1338	1,37	68,5	5,52
100	90	0,0868	0,89	89	5,52
100	105	0,1009	1,03	103	5,51
100	120	0,1146	1,17	117	5,5
100	1380	0,278	2,84	284	3,2

Los resultados obtenidos de dos experiencias realizadas con ultrasonidos son los siguientes:

Fecha: 25/05/2009					
Concentración inicial			Disolvente	Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	111 ppm		Parafina	Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
10	10	0,0334	0,32	3,2	5,62
10	20	0,0664	0,63	6,3	5,61
10	30	0,1006	0,96	9,6	5,6
10	45	0,1466	1,4	14	5,58
25	60	0,0849	0,81	20,25	5,56
25	75	0,0948	0,91	22,75	5,52
25	90	0,1158	1,11	27,75	5,51
25	105	0,1341	1,28	32	5,5
25	120	0,1422	1,36	34	5,49
50	1380	0,1855	1,77	88,5	1,69

La comparación de los datos obtenidos utilizando el método de ultrasonidos y sin utilizarlo es la siguiente:



**Figura 4.11** Comparación del método con ultrasonidos y sin ultrasonidos

Los valores más representativos de ambas experiencias vienen representados en la siguiente tabla:

Método de inmovilización	Concentración inicial medida	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
Con ultrasonidos	111 ppm	32 ppm	28,829	88,5 ppm	79,73
Sin ultrasonidos	109,5 ppm	35 ppm	31,963	108 ppm	98,63

**Tabla 4.7** Comparación del método con ultrasonidos y sin ultrasonidos

Tal y como se aprecia en el gráfico de la *Figura 4.11*, la evolución de la concentración de  $\text{Co}^{+2}$  en el permeado es muy parecida con los dos métodos utilizados durante las primeras dos horas. Las diferencias son mayores para los resultados a largo plazo (muestra de 23 horas), siendo buenos ambos resultados.

Una segunda experiencia con ultrasonidos a partir de una concentración inicial de 200ppm dio los siguientes resultados:

Fecha: 6/05/2009

Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	241 ppm	Parafina		Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				

Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
50	10	0,0244	0,27	13,5	5,68
50	20	0,0354	0,39	19,5	5,65
50	30	0,0546	0,6	30	5,63
50	45	0,0715	0,78	39	5,61
50	60	0,0943	1,03	51,5	5,59
50	75	0,1104	1,2	60	5,58
100	90	0,0691	0,75	75	5,56
100	105	0,0773	0,84	84	5,54
100	120	0,0857	0,94	94	5,5
100	1380	0,1594	1,74	174	1,51

La comparación de los datos obtenidos utilizando el método de ultrasonidos y el método de vacío es la siguiente:

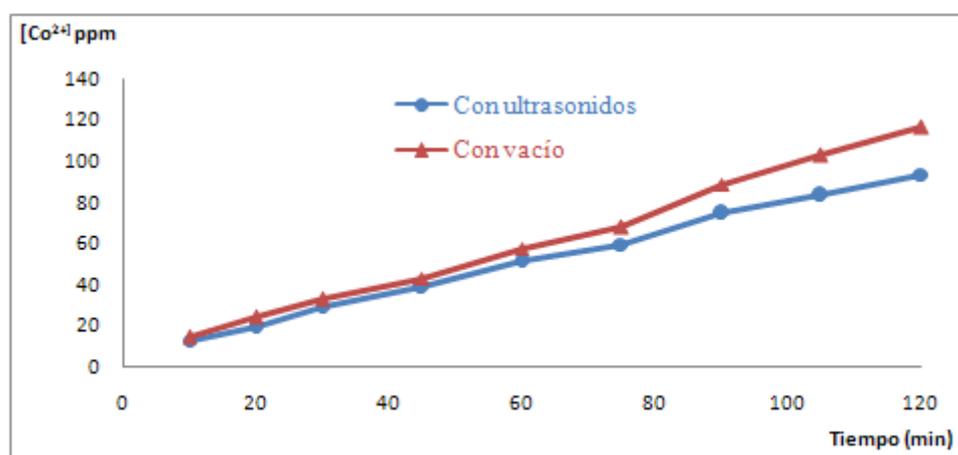


Figura 4.12 Comparación del método con ultrasonidos y con vacío

Método de inmovilización	Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
Con ultrasonidos	241 ppm	84 ppm	34,855	174 ppm	72,20
Con vacío	269 ppm	103 ppm	38,290	284 ppm	≈ 100

Tabla 4.8 Comparación del método con ultrasonidos y con vacío



Vemos como ambos métodos dan resultados muy similares para los 120 primeros minutos; por tanto los flujos de  $\text{Co}^{+2}$  serán similares; aunque con el método de vacío obtenemos un mayor permeado final, sin embargo la diferencia no es significativa.

Por tanto se comprueban que los resultados aplicando ultrasonidos como método de inmovilización de la membrana en el soporte se obtienen al menos tan buenos resultados como con el método de vacío o con la inmersión directa de la membrana en la solución extractante. Sin embargo y teniendo en cuenta el tiempo de preparación, la técnica de ultrasonidos supone un ahorro de tiempo muy importante respecto a las otras dos.

- Tiempo con ultrasonidos → 40 minutos
- Tiempo con inmersión directa → 24 horas = 1440 minutos
- Tiempo con vacío → 20 horas = 20·60 minutos = 1200 minutos

Ahorro respecto a la inmersión directa es del 97, 22% mientras que el ahorro respecto a la técnica de vacío es del 96,66%

Por tanto, los resultados de los tres métodos son igualmente buenos. Sin embargo, el método de preparación de la membrana líquida soportada por ultrasonidos supone un ahorro de tiempo muy importante por lo que será este método el seleccionado para el resto de las experiencias realizadas a lo largo del trabajo.

Además, la investigación de este método supone un estudio novedoso sobre membranas líquidas soportadas ya que no se ha realizado ninguno de estas características con anterioridad.

### 4.3.3 Estudio de estabilidad de la membrana

Para el estudio de estabilidad de la membrana se realizan tres experiencias consecutivas manteniendo la misma membrana en las tres. De esta forma se comparará la evolución en la extracción de  $\text{Co}^{+2}$  manteniéndose las mismas condiciones en las tres experiencias.

Además de analizar la estabilidad para la preparación de la membrana mediante ultrasonidos, se analizará también para la técnica de preparación en condiciones de vacío con el objeto de analizar si alguno de estos métodos resulta más ventajoso respecto a la estabilidad.



### Técnica de Ultrasonidos

Fecha: 6/05/2009

Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	241 ppm	Parafina		Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
50	10	0,0244	0,27	13,5	5,68
50	20	0,0354	0,39	19,5	5,65
50	30	0,0546	0,6	30	5,63
50	45	0,0715	0,78	39	5,61
50	60	0,0943	1,03	51,5	5,59
50	75	0,1104	1,2	60	5,58
100	90	0,0691	0,75	75	5,56
100	105	0,0773	0,84	84	5,54
100	120	0,0857	0,94	94	5,5
100	1380	0,1594	1,74	174	1,51

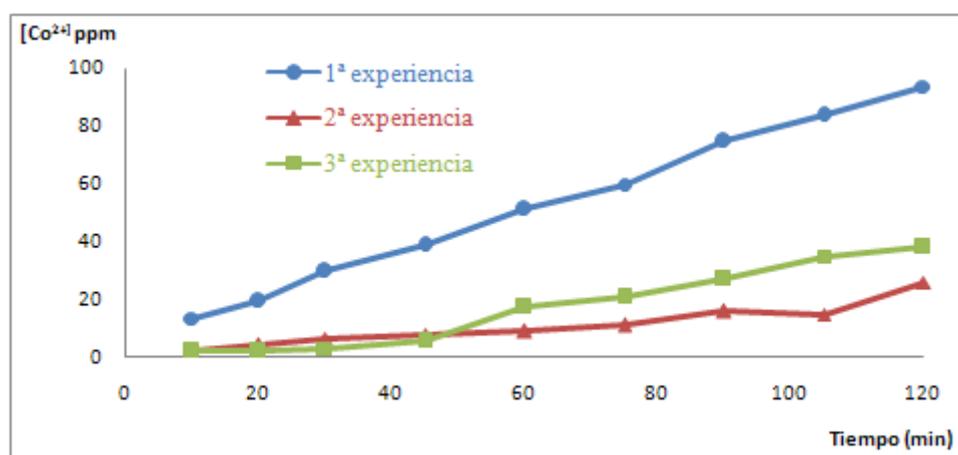
Fecha: 7/05/2009

Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	200 ppm	Parafina		Ultrasonidos (misma membrana de la experiencia anterior)	
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
50	10	0,0035	0,05	2,5	5,65
50	20	0,0059	0,08	4	5,49
50	30	0,0099	0,13	6,5	5,36
50	45	0,0119	0,16	8	5,26
50	60	0,0133	0,18	9	5,13
50	75	0,016	0,22	11	5,02
100	90	0,0118	0,16	16	4,93
100	105	0,0109	0,15	15	4,84
100	120	0,0194	0,26	26	4,76
100	1380	0,0752	1,02	102	1,24

Fecha: 8/05/2009

Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	200 ppm	Parafina		Ultrasonidos (misma membrana de las 2 experiencias anteriores)	
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
50	10	0,0041	0,04	2	5,6
50	20	0,0033	0,04	2	5,43
50	30	0,0055	0,06	3	5,3
50	45	0,0101	0,11	5,5	5,19
50	60	0,0322	0,35	17,5	5,05
50	75	0,0393	0,42	21	4,91
100	90	0,0251	0,27	27	4,83
100	105	0,0327	0,35	35	4,73
100	120	0,035	0,38	38	4,62
100	1380	0,0854	0,916	91,6	1,12

La representación de la evolución durante los primeros 120 minutos para cada una de las experiencias aparece en la *Figura 4.13*:



*Figura 4.13* Estudio de estabilidad con la técnica de ultrasonidos

En la figura anterior se observa cómo las extracciones de Co<sup>+2</sup> para la 2ª y 3ª experiencia son inferiores. La misma idea se puede obtener de la observación de los datos más representativos de cada una de las experiencias, representados en la tabla siguiente.



Nº de experiencia	Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
1ª experiencia	241 ppm	84 ppm	34,85	174 ppm	72,20
2ª experiencia	200 ppm	26 ppm	13	102 ppm	51
3ª experiencia	200 ppm	38 ppm	19	91,6 ppm	45,80

**Tabla 4.9** Estudio de estabilidad con la técnica de ultrasonidos

La disminución del porcentaje de  $\text{Co}^{+2}$  permeado a las 2 horas (120 minutos) para las experiencias 2ª y 3ª es de 62,70% y 45,49% respectivamente.

La disminución del porcentaje de  $\text{Co}^{+2}$  permeado en la muestra final para las experiencias 2ª y 3ª es del 41,38% y 47,36% respectivamente:

### Técnica de Vacío

Fecha: 12/05/2009					
Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	269 ppm	Parafina	Vacío		
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	$[\text{Co}^{+2}]_{\text{perm}}$ medida (ppm)	$[\text{Co}^{+2}]_{\text{perm}}$ real (ppm)	pH
50	10	0,0295	0,3	15	5,61
50	20	0,0475	0,49	24,5	5,6
50	30	0,0657	0,67	33,5	5,59
50	45	0,0848	0,87	43,5	5,57
50	60	0,113	1,16	58	5,54
50	75	0,1338	1,37	68,5	5,52
100	90	0,0868	0,89	89	5,52
100	105	0,1009	1,03	103	5,51
100	120	0,1146	1,17	117	5,5
100	1380	0,278	2,84	284	3,2



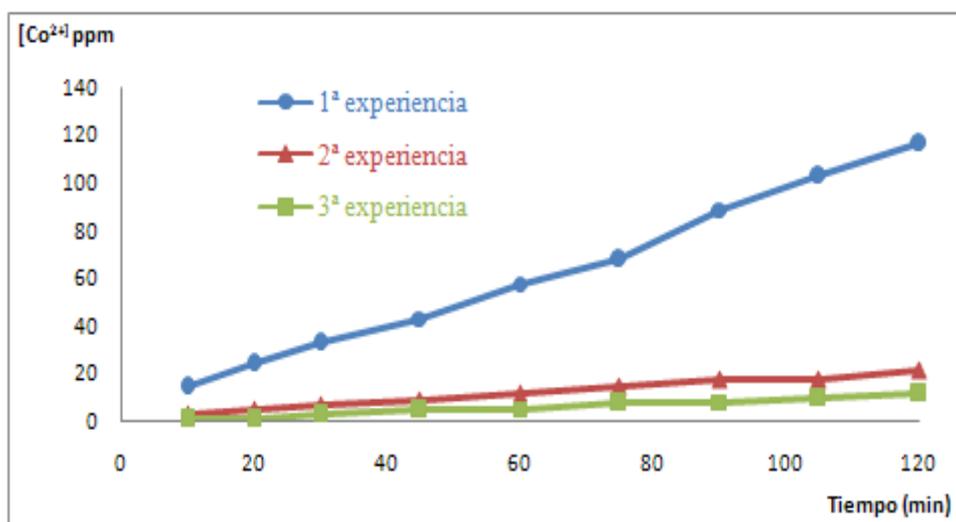
Fecha: 13/05/2009

Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	267 ppm	Parafina		Vacío	
Sulfúrico (permeado)	0,2 M			(misma membrana de la experiencia anterior)	
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
25	10	0,0129	0,12	3	5,51
25	20	0,0219	0,21	5,25	5,42
25	30	0,0307	0,29	7,25	5,32
25	45	0,0372	0,35	8,75	5,17
25	60	0,0512	0,48	12	5,12
25	75	0,0641	0,6	15	5,09
25	90	0,0761	0,71	17,75	5,02
25	105	0,0766	0,72	18	4,96
25	120	0,0928	0,87	21,75	4,9
100	1380	0,1033	0,97	97	1,29

Fecha: 14/05/2009

Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	271 ppm	Parafina		Vacío	
Sulfúrico (permeado)	0,2 M			(misma membrana de las 2 experiencias anteriores)	
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
25	10	0,0041	0,04	1	5,47
25	20	0,0064	0,06	1,5	5,35
25	30	0,0145	0,14	3,5	5,25
25	45	0,0206	0,2	5	5,13
25	60	0,0228	0,22	5,5	5,02
25	75	0,0347	0,33	8,25	4,92
25	90	0,0357	0,34	8,5	4,84
25	105	0,041	0,39	9,75	4,76
25	120	0,0486	0,47	11,75	4,62
100	1380	0,0485	0,46	46	1,19

La representación de la evolución durante los primeros 120 minutos para cada una de las experiencias aparece en la *Figura 4.14*:



*Figura 4.14* Estudio de estabilidad con la técnica de vacío

En la figura anterior se observa cómo las extracciones de  $\text{Co}^{+2}$  para la 2ª y 3ª experiencia son inferiores. La misma idea se puede obtener de la observación de los datos más representativos de cada una de las experiencias, representados en la tabla siguiente.

Nº de experiencia	Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
1ª experiencia	269 ppm	103 ppm	38,290	284 ppm	≈ 100
2ª experiencia	267 ppm	18 ppm	6,742	97 ppm	36,33
3ª experiencia	271 ppm	9,75 ppm	3,598	46 ppm	16,97

*Tabla 4.10* Estudio de estabilidad con la técnica de vacío

La disminución del porcentaje de  $\text{Co}^{+2}$  permeado a las 2 horas (120 minutos) para las experiencias 2ª y 3ª es muy elevada en ambos casos (82,39 y 90,60 % respectivamente). Lo mismo ocurre con la disminución del porcentaje de  $\text{Co}^{+2}$  permeado en la muestra final para las experiencias 2ª y 3ª (63,67 % y 83,03% respectivamente).



La conclusión es que la estabilidad de la membrana es pequeña para ambos métodos. Sin embargo, se deduce que la técnica de preparación de membranas líquidas soportadas mediante ultrasonidos produce mejores importantes en la estabilidad; consiguiendo concentraciones más elevadas de  $\text{Co}^{+2}$  en el permeado para experiencias sucesivas que si utilizamos el método de vacío.

Por tanto, la mejora de la estabilidad de la membrana respecto a otros métodos es un motivo más para la profundización en el estudio de esta nueva técnica de ultrasonidos aplicados al llenado del soporte con la solución orgánica para preparar membranas líquidas soportadas.

#### 4.3.4 Mejoras de la estabilidad

En el apartado anterior se ha comprobado la baja estabilidad de la membrana líquida soportada, tal y como apuntaba la bibliografía consultada sobre este tipo de membranas. En este apartado se comprobará si se puede mejorar la estabilidad utilizando una concentración menor de ácido sulfúrico en el permeado. Se utilizará ácido sulfúrico 0,05 M

Fecha: 27/07/2009					
Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	110,5 ppm	Parafina	Ultrasonidos		
Ni (alimentación)	102 ppm				
Sulfúrico (permeado)	0,05 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Tiempo (min)	$[\text{Co}^{+2}]_{\text{perm}}$ medida (ppm)	$[\text{Co}^{+2}]_{\text{perm}}$ real (ppm)	$[\text{Ni}^{+2}]_{\text{perm}}$ medida (ppm)	$[\text{Ni}^{+2}]_{\text{perm}}$ real (ppm)	pH
10	0,23	5,75	0,06	0,06	5,54
20	0,36	9	0,12	0,12	5,54
30	0,46	11,5	0,19	0,19	5,53
45	0,69	17,25	0,31	0,31	5,52
60	0,47	23,5	0,41	0,41	5,51
75	0,55	27,5	0,52	0,52	5,51
90	0,64	32	0,61	0,61	5,5
105	0,71	35,5	0,71	0,71	5,49
120	0,81	40,5	0,1	1	5,48
1380	2	100	0,99	24,75	4,5



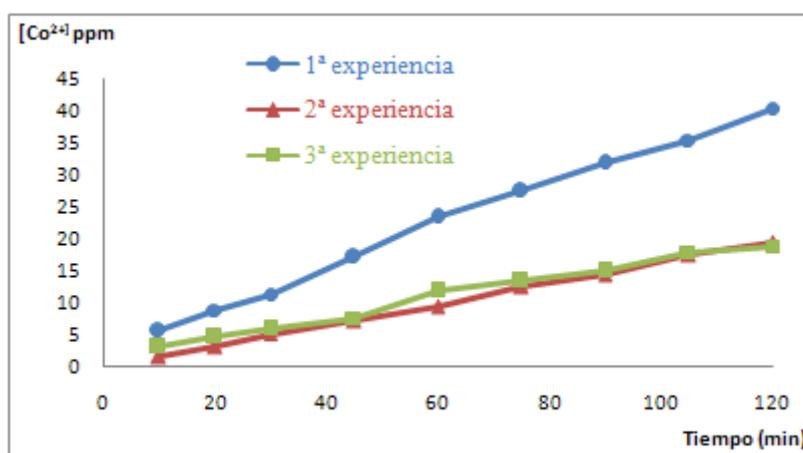
Fecha: 28/07/2009

Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	112 ppm	Parafina		Ultrasonidos (misma membrana que en la experiencia anterior)	
Ni (alimentación)	106,5 ppm				
Sulfúrico (permeado)	0,05 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Tiempo (min)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
10	0,07	1,75	0,37	0,37	5,5
20	0,13	3,25	0,56	0,56	5,44
30	0,21	5,25	0,82	0,82	5,39
45	0,29	7,25	1,16	1,16	5,33
60	0,19	9,5	1,57	1,57	5,28
75	0,25	12,5	1,9	1,9	5,23
90	0,29	14,5	2,19	2,19	5,14
105	0,35	17,5	2,55	2,55	5,1
120	0,39	19,5	0,56	5,6	5,07
1380	1,12	56	1,59	39,75	2,24

Fecha: 29/07/2009

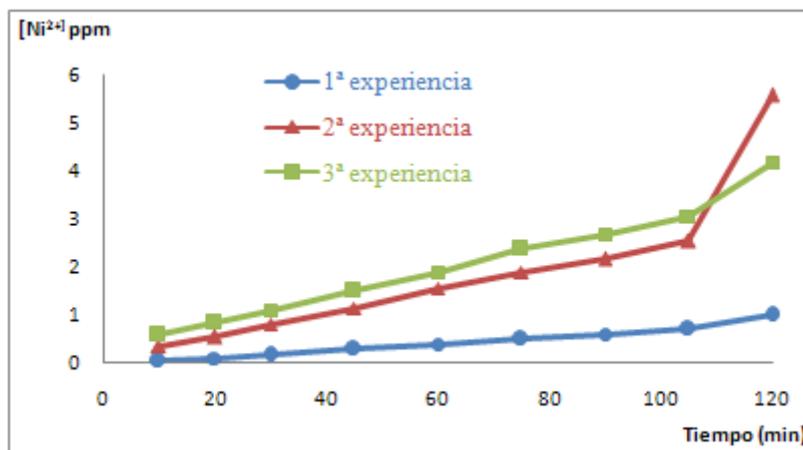
Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	112,5 ppm	Parafina		Ultrasonidos (misma membrana que en las dos experiencias anteriores)	
Ni (alimentación)	102,5 ppm				
Sulfúrico (permeado)	0,05 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Tiempo (min)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
10	0,13	3,25	0,59	0,59	5,48
20	0,19	4,75	0,85	0,85	5,42
30	0,24	6	1,11	1,11	5,35
45	0,31	7,75	1,5	1,5	5,28
60	0,24	12	1,91	1,91	5,21
75	0,27	13,5	2,38	2,38	5,15
90	0,3	15	2,69	2,69	5,1
105	0,36	18	3,07	3,07	5,05
120	0,38	19	0,42	4,2	5,01
1380	1,16	58	1,61	40,25	2,13

Los resultados de la experiencia del día 27 de Julio muestran una disminución de pH menos brusca que en ocasiones anteriores. Sin embargo para las experiencias de los días 28 y 29 sí que disminuye hasta llegar a 2 aproximadamente. Con la simple observación de los datos de las tres experiencias se llega a la conclusión de que los resultados son mejores que en el anterior estudio de estabilidad. Los gráficos correspondientes a las experiencias son los siguientes:



**Figura 4.15** Estudio de estabilidad con sulfúrico 0,05 M (cobalto)

Los efectos del deterioro de la membrana se traducen en una disminución del cobalto extraído de la fase de alimentación; pero también en un aumento del flujo de níquel tal y como se aprecia en la figura siguiente:



**Figura 4.16** Estudio de estabilidad con sulfúrico 0,05 M (níquel)

Cómo siempre se realizará la comprobación con los datos más representativos de los experimentos para comprobar de forma cuantitativa la variación en la extracción de cobalto.



Nº de experiencia	Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
1ª experiencia	110,5 ppm	40,5 ppm	36,652	100 ppm	90,50
2ª experiencia	112 ppm	19,5 ppm	17,411	56 ppm	50,00
3ª experiencia	112,5 ppm	19 ppm	16,889	58 ppm	51,56

**Tabla 4.11** Estudio de estabilidad con sulfúrico 0,05 M

La disminución del porcentaje de  $\text{Co}^{+2}$  permeado a las 2 horas (120 minutos) para las experiencias 2ª y 3ª es del 52,50 y 53,92 % respectivamente. Por tanto se concluye que utilizando concentraciones de sulfúrico bajas se mejora la estabilidad de la membrana ya que los valores anteriores eran del 62,70 y 54,76 %. Sin embargo esta mejora de la estabilidad no es significativa.

#### 4.3.5.- Experiencias con cobalto

##### Variación de la concentración

En este apartado se estudiará la influencia de la concentración inicial de cobalto en cada uno de los parámetros mencionados anteriormente. Para ello se han realizado experiencias con valores de concentración inicial en un rango entre 50 y 500 ppm. Los resultados son los siguientes:

- **50 ppm**

Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	58,75 ppm	Parafina		Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	$[\text{Co}^{+2}]_{\text{perm}}$ medida (ppm)	$[\text{Co}^{+2}]_{\text{perm}}$ real (ppm)	pH
10	10	0,0648	0,59	5,9	5,64
10	20	0,0552	0,5	5	5,64
10	30	0,0772	0,7	7	5,63
10	45	0,1143	1,04	10,4	5,63
10	60	0,1401	1,28	12,8	5,63
10	75	0,1736	1,58	15,8	5,62
10	90	0,1914	1,75	17,5	5,61
10	105	0,2164	1,97	19,7	5,6
10	120	0,2389	2,18	21,8	5,58
25	1380	0,2237	2,04	51	1,66

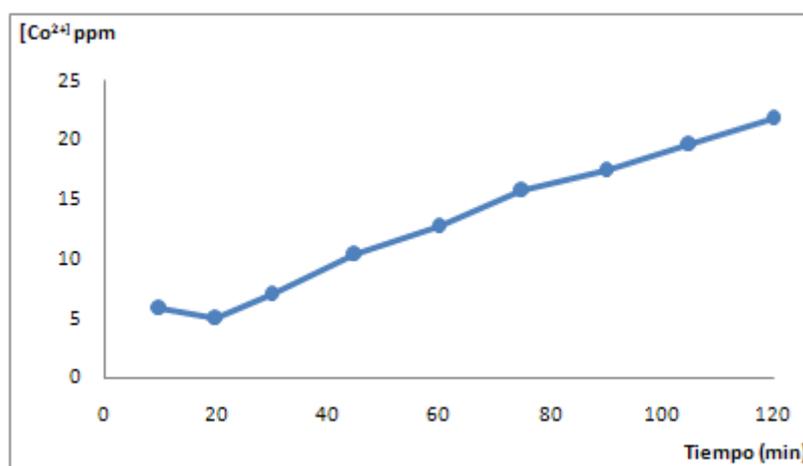


Figura 4.17  $[Co]_{inicial} \approx 50ppm$

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
58,75 ppm	21,8 ppm	37,106	51 ppm	86,81
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
$0,8755 \cdot 10^{-05}$	0,4100	37,106	$1,05 \cdot 10^{-05}$	

Tabla 4.12 Parámetros para  $[Co]_{inicial} \approx 50ppm$

▪ **100 ppm**

Fecha: 25/05/2009					
Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	111 ppm	Parafina		Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
10	10	0,0334	0,32	3,2	5,62
10	20	0,0664	0,63	6,3	5,61
10	30	0,1006	0,96	9,6	5,6
10	45	0,1466	1,4	14	5,58
25	60	0,0849	0,81	20,25	5,56
25	75	0,0948	0,91	22,75	5,52
25	90	0,1158	1,11	27,75	5,51
25	105	0,1341	1,28	32	5,5
25	120	0,1422	1,36	34	5,49
50	1380	0,1855	1,77	88,5	1,69

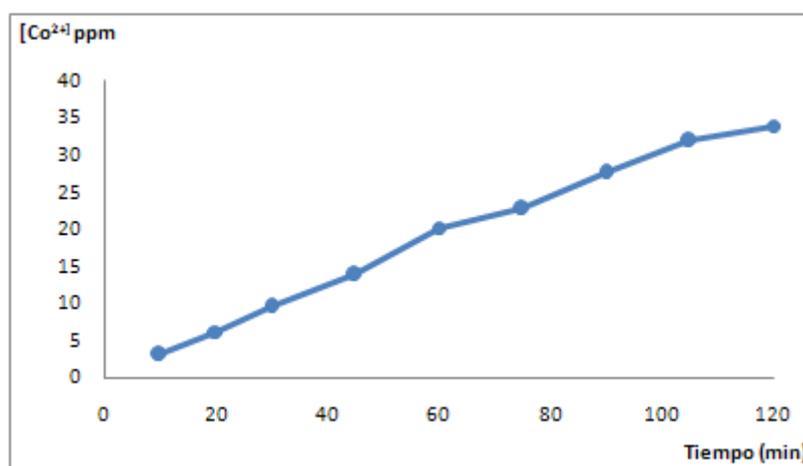


Figura 4.18  $[Co]_{inicial} \approx 100ppm$

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
111 ppm	34 ppm	30,631	88,5 ppm	79,73
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
$1,3429 \cdot 10^{-05}$	0,5584	30,631	$0,828 \cdot 10^{-05}$	

Tabla 4.13 Parámetros para  $[Co]_{inicial} \approx 100ppm$

▪ **200 ppm**

Fecha: 6/05/2009		Concentración inicial	Disolvente	Preparación de la membrana	
		Co(alimentación)	Parafina	Ultrasonidos	
		Sulfúrico (permeado)			
		Cyanex (membrana)			
		241 ppm			
		0,2 M			
		10% (v/v)			
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
50	10	0,0244	0,27	13,5	5,68
50	20	0,0354	0,39	19,5	5,65
50	30	0,0546	0,6	30	5,63
50	45	0,0715	0,78	39	5,61
50	60	0,0943	1,03	51,5	5,59
50	75	0,1104	1,2	60	5,58
100	90	0,0691	0,75	75	5,56
100	105	0,0773	0,84	84	5,54
100	120	0,0857	0,94	94	5,5
100	1380	0,1594	1,74	174	1,51

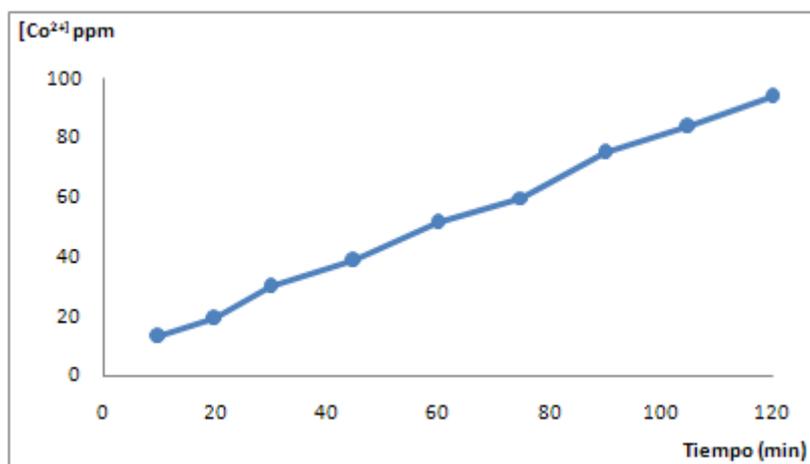


Figura 4.19  $[Co]_{inicial} \approx 200ppm$

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
241 ppm	84 ppm	34,855	174 ppm	72,20
Flujo ( $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
$3,6316 \cdot 10^{-05}$	0,4650	34,855	$1,07 \cdot 10^{-05}$	

Tabla 4.14 Parámetros para  $[Co]_{inicial} \approx 200ppm$

▪ **500 ppm**

Fecha: 26/05/2009		Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)		672 ppm		Parafina		Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)		0,2 M					
Cyanex (membrana)		10% (v/v)					
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	$[Co^{+2}]_{perm}$ medida (ppm)	$[Co^{+2}]_{perm}$ real (ppm)	pH		
25	10	0,0934	0,89	22,25	5,56		
25	20	0,132	1,26	31,5	5,55		
25	30	0,1703	1,62	40,5	5,53		
25	45	0,2264	2,16	54	5,51		
100	60	0,1058	1,01	101	5,48		
100	75	0,1222	1,17	117	5,46		
100	90	0,138	1,32	132	5,45		
100	105	0,1535	1,46	146	5,42		
100	120	0,165	1,57	157	5,41		
200	1380	0,2982	2,84	568	1,54		

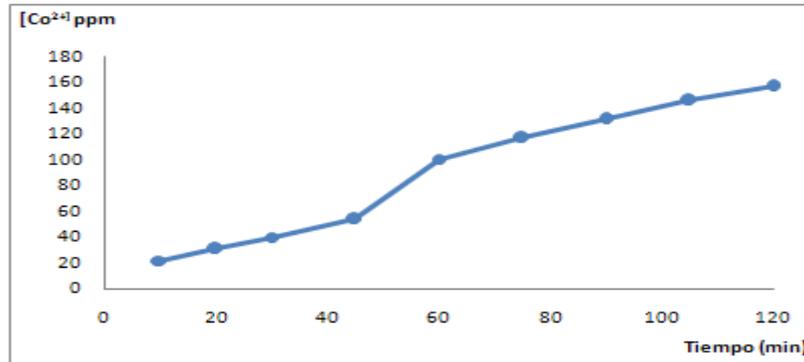


Figura 4.20  $[Co]_{inicial} \approx 500ppm$

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
672 ppm	157 ppm	23,363	568 ppm	84,52
Flujo ( $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
$6,3174 \cdot 10^{-05}$	0,6951	23,363	$0,62 \cdot 10^{-05}$	

Tabla 4.15 Parámetros para  $[Co]_{inicial} \approx 500ppm$

Para facilitar el análisis de los datos obtenidos, se realizarán las gráficas que representen cada uno de los parámetros en función de la concentración inicial de soluto:

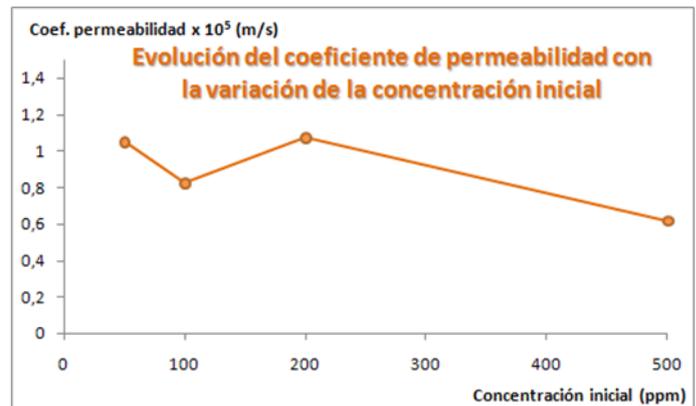
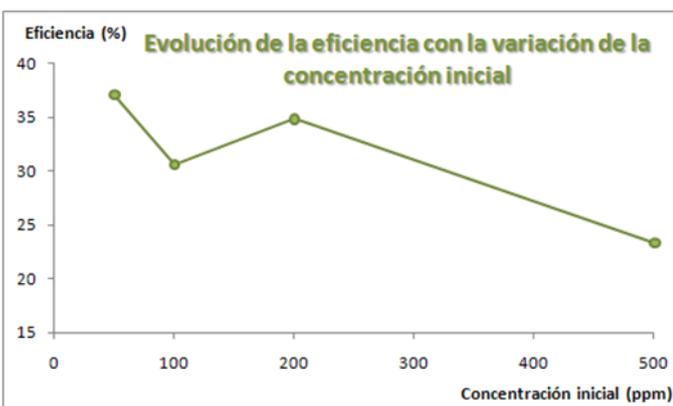
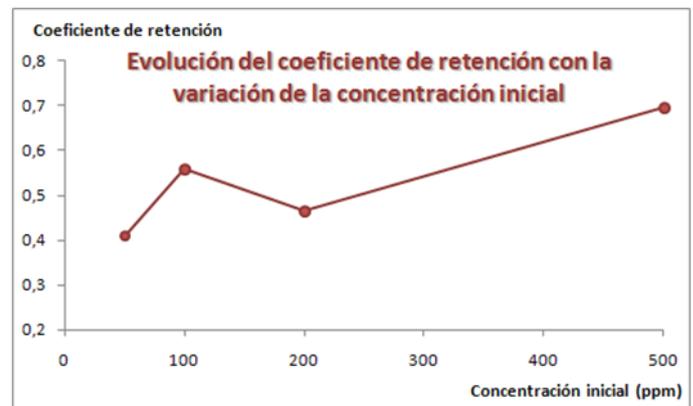
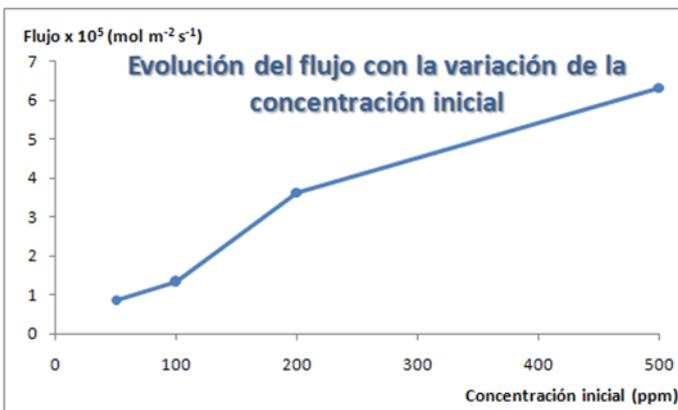


Figura 4.21 Parámetros en función de la concentración inicial



En la figura superior se observa cómo el flujo aumenta al aumentar la concentración. El mayor aumento ocurre para en el tramo entre 100 ppm y 200 ppm, ya que en este tramo encontramos la mayor pendiente de la recta de evolución del flujo.

La mejor zona para trabajar sería con concentraciones iniciales de 200 ppm, ya que esta zona es la que presenta un mejor compromiso entre los cuatro criterios siguientes:

- Máximo valor de flujo
- Coeficiente de retención lo más cercano a cero posible
- Eficiencia lo más cercana posible a 100%
- Máximo coeficiente de permeabilidad

### **Variación de la concentración de Cyanex 272 en la membrana**

En este apartado se estudiará la influencia de la concentración de Cyanex 272 en la membrana. Para ello se ha variado la concentración de dicho extractante en un rango del 2% al 20% en volumen. Los resultados son los siguientes:

- **2% (v/v)**

Fecha: 1/06/2009					
Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	270 ppm	Parafina	Ultrasonidos		
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	2% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
25	10	0,0037	0,03	0,75	5,6
25	20	0,0123	0,11	2,75	5,6
25	30	0,0269	0,25	6,25	5,58
25	45	0,0545	0,51	12,75	5,58
25	60	0,065	0,61	15,25	5,58
25	75	0,1078	1,01	25,25	5,57
25	90	0,0916	0,85	21,25	5,57
25	105	0,112	1,04	26	5,56
25	120	0,1204	1,12	28	5,55
100	1380	0,1423	1,33	133	5,06

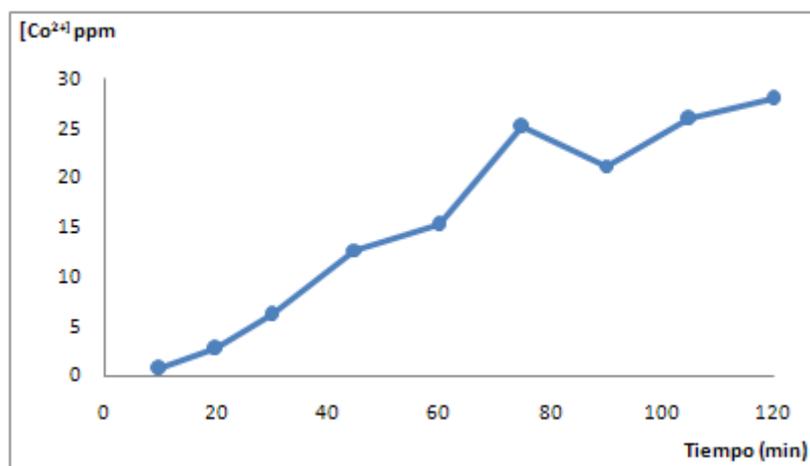


Figura 4.22 2% de Cyanex 272

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
270 ppm	28 ppm	10,370	133 ppm	49,26
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
1,1243·10 <sup>-05</sup>	0,8843	10,370	0,258·10 <sup>-05</sup>	

Tabla 4.16 Parámetros para 2% de Cyanex 272

▪ 5% (v/v)

Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	264 ppm	Parafina		Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	5% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
25	10	0,0036	0,04	1	5,6
25	20	0,0142	0,14	3,5	5,59
25	30	0,06	0,58	14,5	5,59
25	45	0,0933	0,91	22,75	5,57
50	60	0,0647	0,63	31,5	5,56
50	75	0,0708	0,69	34,5	5,55
50	90	0,0862	0,84	42	5,54
50	105	0,0921	0,9	45	5,53
50	120	0,1094	1,07	53,5	5,53
100	1380	0,2162	2,11	211	4,61

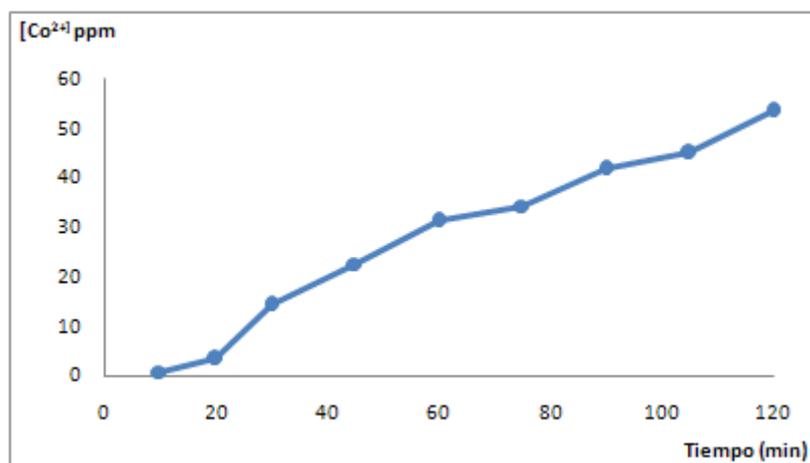


Figura 4.23 5% de Cyanex 272

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
264 ppm	53,5 ppm	20,265	211 ppm	79,92
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
2,0210·10 <sup>-05</sup>	0,7458	20,265	0,493·10 <sup>-05</sup>	

Tabla 4.17 Parámetros para 5% de Cyanex 272

▪ **10% (v/v)**

Fecha: 6/05/2009		Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)		241 ppm		Parafina		Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)		0,2 M					
Cyanex (membrana)		10% (v/v)					
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH		
50	10	0,0244	0,27	13,5	5,68		
50	20	0,0354	0,39	19,5	5,65		
50	30	0,0546	0,6	30	5,63		
50	45	0,0715	0,78	39	5,61		
50	60	0,0943	1,03	51,5	5,59		
50	75	0,1104	1,2	60	5,58		
100	90	0,0691	0,75	75	5,56		
100	105	0,0773	0,84	84	5,54		
100	120	0,0857	0,94	94	5,5		
100	1380	0,1594	1,74	174	1,51		

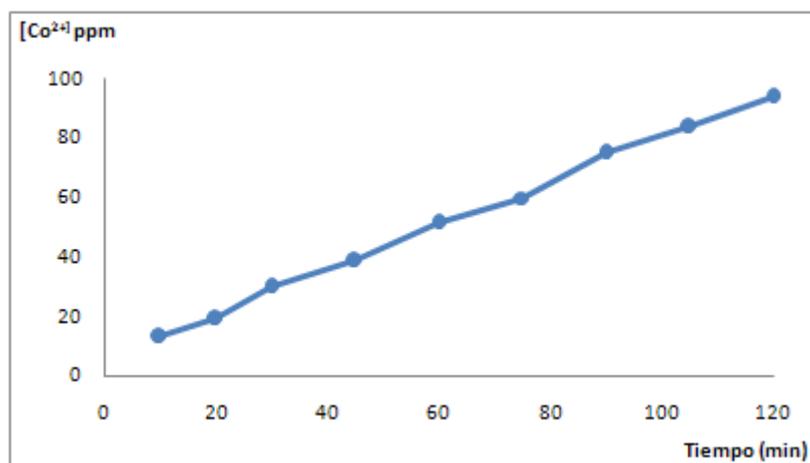


Figura 4.24 10% de Cyanex 272

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
241 ppm	84 ppm	34,855	174 ppm	72,20
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
3,6316·10 <sup>-05</sup>	0,4650	34,855	1,07·10 <sup>-05</sup>	

Tabla 4.18 Parámetros para 10% de Cyanex 272

▪ 20% (v/v)

Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	263 ppm	Parafina		Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	20% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
25	10	0,0248	0,24	6	5,6
25	20	0,0514	0,5	12,5	5,58
25	30	0,0971	0,95	23,75	5,57
25	45	0,1487	1,45	36,25	5,55
50	60	0,0932	0,91	45,5	5,53
50	75	0,1174	1,15	57,5	5,51
50	90	0,1332	1,3	65	5,49
50	105	0,161	1,57	78,5	5,47
50	120	0,1761	1,72	86	5,46
100	1380	0,2355	2,3	230	1,52

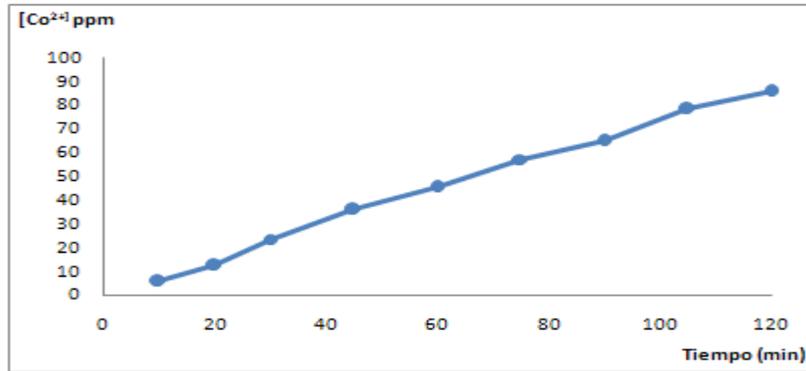


Figura 4.25 20% de Cyanex 272

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
263 ppm	86 ppm	32,700	230 ppm	87,45
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
3,2925·10 <sup>-05</sup>	0,5141	32,700	0,862·10 <sup>-05</sup>	

Tabla 4. 19 Parámetros para 10% de Cyanex 272

Para facilitar el análisis de los datos obtenidos, se realizarán las gráficas que representen cada uno de los parámetros en función de la concentración de Cyanex 272:

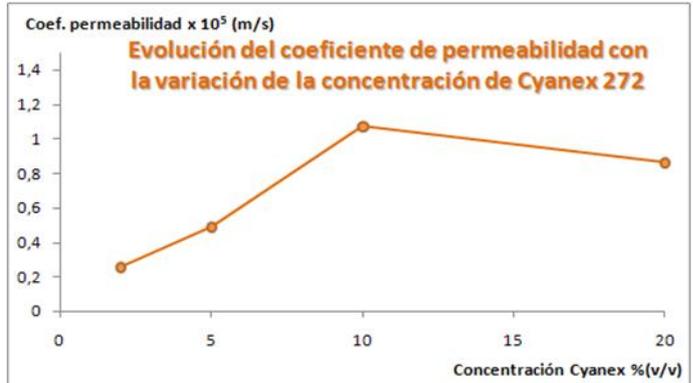
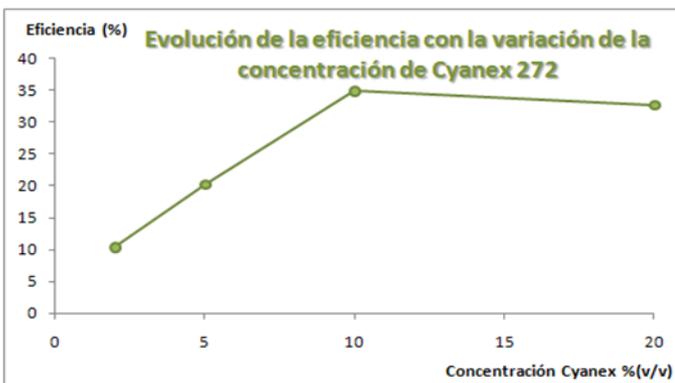
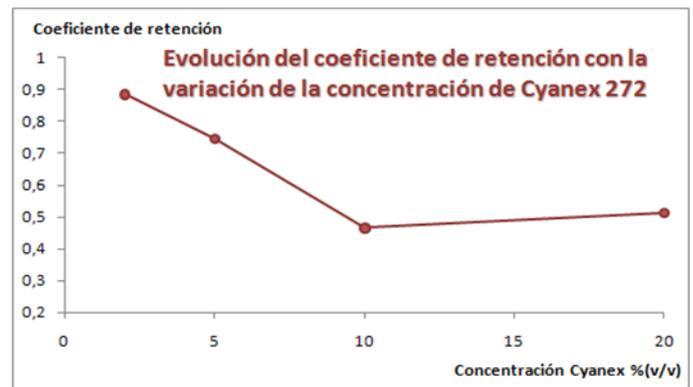
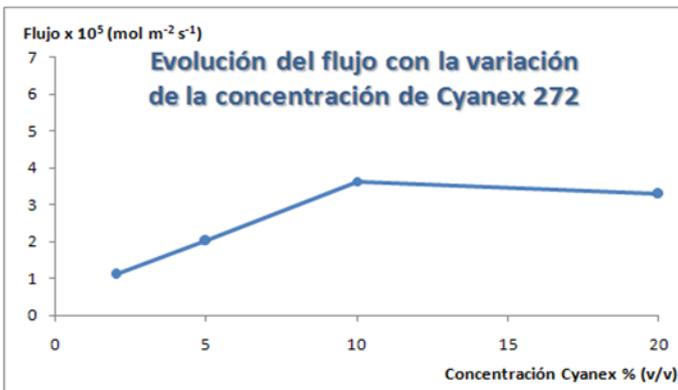


Figura 4.26 Parámetros en función de la concentración de Cyanex 272



En la figura superior se observa cómo el flujo aumenta al aumentar la concentración de Cyanex en la membrana hasta el valor del 10 %. A partir de este punto, la membrana se encuentra saturada de extractante y el flujo disminuye ligeramente.

Esta disminución de flujo se traduce en una disminución de flujo se traduce en una disminución de la eficiencia y del coeficiente de permeabilidad. Ambos valores responden de la misma forma que el flujo, presentando también un máximo para una concentración del 10 % en volumen de Cyanex 272. El coeficiente de retención actúa de forma inversa. Por tanto se concluye que la concentración óptima de Cyanex 272 es el 10% (v/v).

### Variación de la concentración de sulfúrico en el permeado

En este apartado se estudiará la influencia de la concentración de ácido sulfúrico en el permeado. Para ello se ha variado la concentración de ácido en un rango de 0,05 M a 1M. Los resultados son los siguientes:

- 0,05 M

Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	276 ppm	Parafina		Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)	0,05 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
25	10	0,0296	0,29	7,25	5,61
25	20	0,0612	0,61	15,25	5,59
25	30	0,0886	0,88	22	5,58
25	45	0,1282	1,27	31,75	5,57
50	60	0,0845	0,84	42	5,56
50	75	0,1089	1,08	54	5,54
50	90	0,1254	1,24	62	5,53
50	105	0,1474	1,46	73	5,52
50	120	0,1575	1,56	78	5,51
100	1380	0,2776	2,75	275	4,96

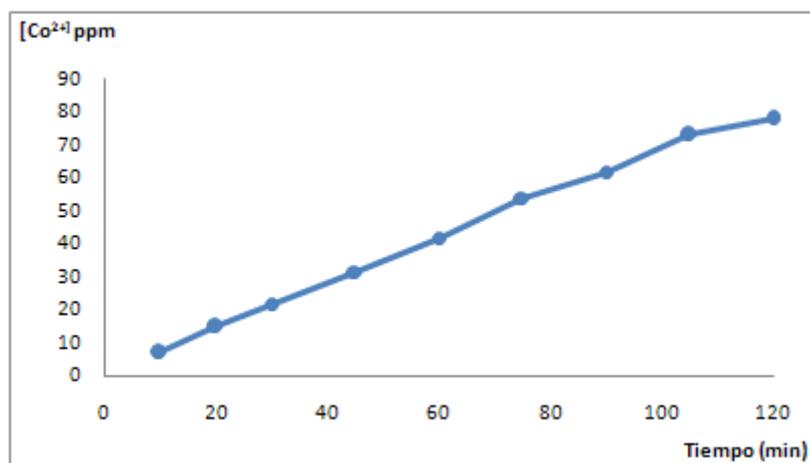


Figura 4.27 Sulfúrico 0,05 M

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
276 ppm	78 ppm	28,261	275 ppm	99,64
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
3,0561·10 <sup>-05</sup>	0,6061	28,261	0,746·10 <sup>-05</sup>	

Tabla 4. 20 Parámetros para sulfúrico 0,05 M

▪ **0,1 M**

Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	258 ppm	Parafina		Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)	0,1 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
25	10	0,0411	0,34	8,5	5,57
25	20	0,0708	0,58	14,5	5,56
25	30	0,1018	0,84	21	5,55
25	45	0,1425	1,18	29,5	5,54
50	60	0,1003	0,83	41,5	5,53
50	75	0,1137	0,94	47	5,51
50	90	0,1388	1,15	57,5	5,5
50	105	0,1523	1,26	63	5,49
50	120	0,1692	1,4	70	5,48
100	1380	0,3319	2,74	274	4,53

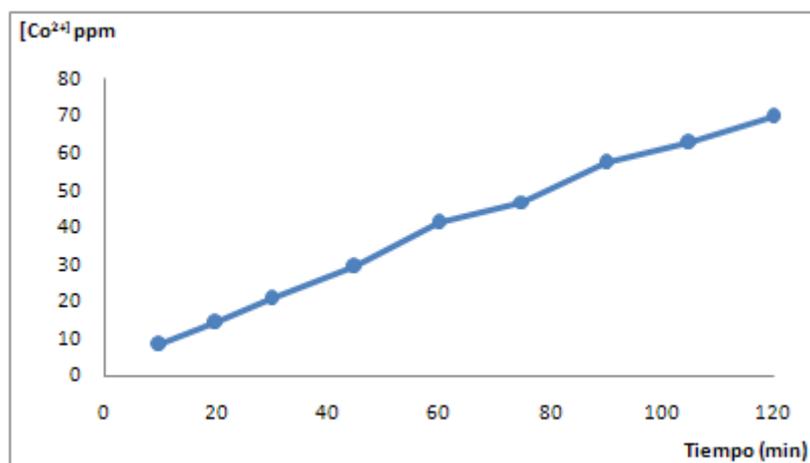


Figura 4.28 Sulfúrico 0,1 M

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
258 ppm	70 ppm	27,132	274 ppm	≈ 100
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
2,7572·10 <sup>-05</sup>	0,6277	27,132	0,715·10 <sup>-05</sup>	

Tabla 4.21 Parámetros para sulfúrico 0,1 M

▪ **0,2 M**

Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	241 ppm	Parafina		Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
50	10	0,0244	0,27	13,5	5,68
50	20	0,0354	0,39	19,5	5,65
50	30	0,0546	0,6	30	5,63
50	45	0,0715	0,78	39	5,61
50	60	0,0943	1,03	51,5	5,59
50	75	0,1104	1,2	60	5,58
100	90	0,0691	0,75	75	5,56
100	105	0,0773	0,84	84	5,54
100	120	0,0857	0,94	94	5,5
100	1380	0,1594	1,74	174	1,51

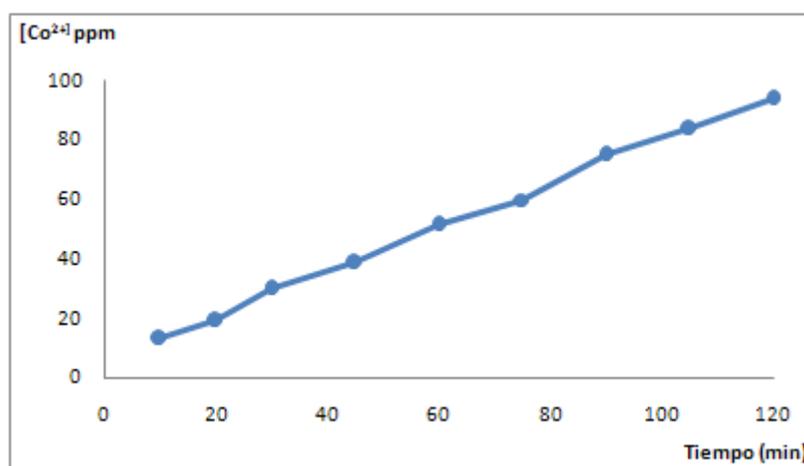


Figura 4.29 Sulfúrico 0,2 M

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
241 ppm	84 ppm	34,855	174 ppm	72,20
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
3,6316·10 <sup>-05</sup>	0,4650	34,855	1,07·10 <sup>-05</sup>	

Tabla 4.22 Parámetros para sulfúrico 0,2 M

▪ **0,5 M**

Fecha: 16/05/2009		Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)		280 ppm		Parafina		Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)		0,5 M					
Cyanex (membrana)		10% (v/v)					
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH		
25	10	0,0622	0,51	12,75	5,57		
25	20	0,105	0,87	21,75	5,55		
25	30	0,1242	1,03	25,75	5,55		
25	45	0,1757	1,45	36,25	5,53		
50	60	0,1269	1,05	52,5	5,51		
50	75	0,1485	1,23	61,5	5,49		
50	90	0,1709	1,41	70,5	5,48		
50	105	0,191	1,58	79	5,46		
50	120	0,2123	1,75	87,5	5,45		
100	1380	0,2838	2,34	234	1,1		

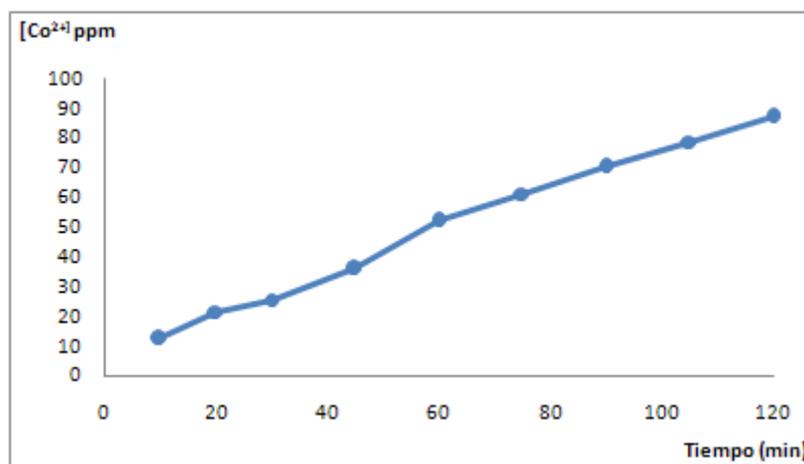


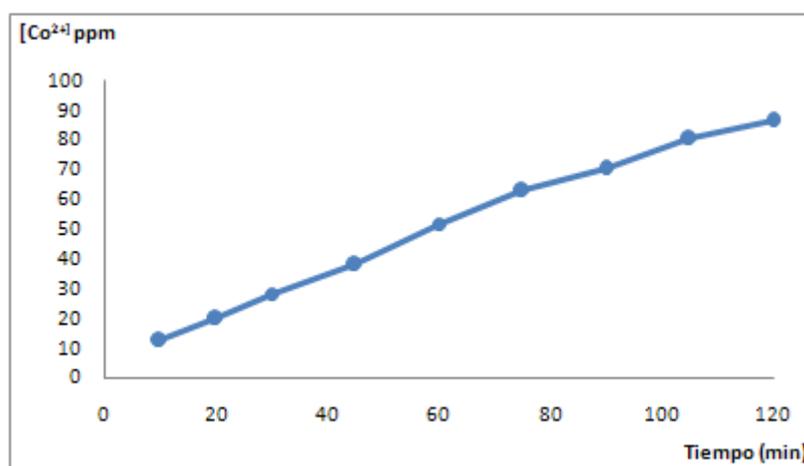
Figura 4.30 Sulfúrico 0,5 M

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
280 ppm	87,5 ppm	31,250	234 ppm	83,57
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
3,4621·10 <sup>-05</sup>	0,5455	31,250	0,846·10 <sup>-05</sup>	

Tabla 4.23 Parámetros para sulfúrico 0,5 M

▪ 1 M

Fecha: 16/05/2009		Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)		259 ppm		Parafina		Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)		1 M					
Cyanex (membrana)		10% (v/v)					
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH		
25	10	0,0616	0,5	12,5	5,58		
25	20	0,0986	0,8	20	5,56		
25	30	0,1407	1,14	28,5	5,54		
25	45	0,1893	1,53	38,25	5,52		
50	60	0,1291	1,04	52	5,49		
50	75	0,1553	1,26	63	5,46		
50	90	0,1742	1,41	70,5	5,43		
50	105	0,1996	1,61	80,5	5,4		
50	120	0,2146	1,73	86,5	5,36		
100	1380	0,2343	1,89	189	0,81		



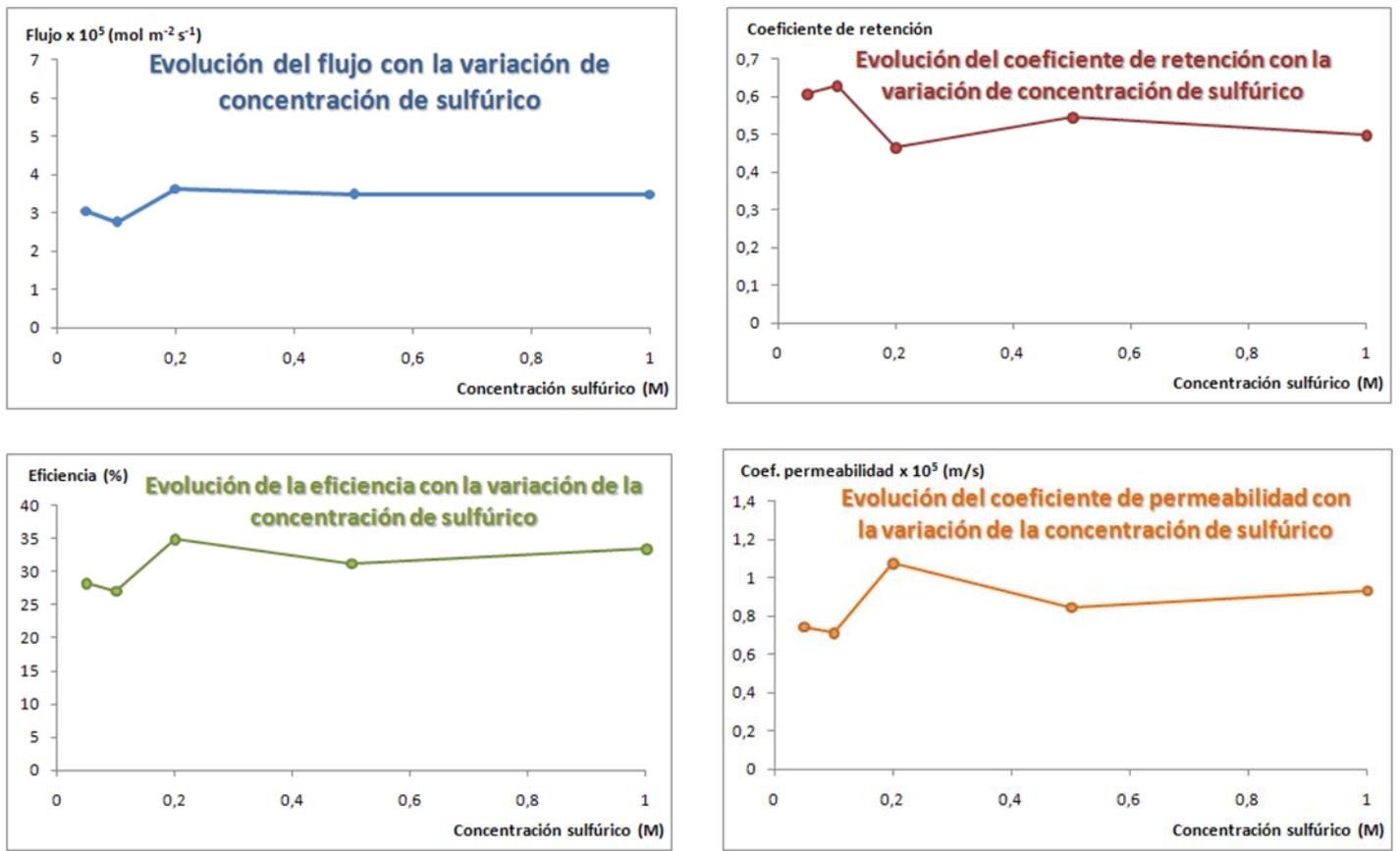
*Figura 4.31 Sulfúrico 1 M*

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
259 ppm	86,5 ppm	33,398	189 ppm	72,97
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
3,4888·10 <sup>-05</sup>	0,4986	33,398	0,933·10 <sup>-05</sup>	

*Tabla 4.24 Parámetros para sulfúrico 1 M*

Para facilitar el análisis de los datos obtenidos, se realizarán las gráficas que representen cada uno de los parámetros en función de la concentración de ácido sulfúrico en el permeado.

En dicha representación (*Figura 4.32*) superior se observa cómo en líneas generales, el flujo aumenta al aumentar la concentración de sulfúrico en el permeado hasta el valor de 0,2 M y a partir de ahí se mantiene aproximadamente constante. En consecuencia, el resto de parámetros actúan de forma similar. Por tanto la concentración más adecuada para trabajar sería la de 0,2 M.



**Figura 4.32** *Parámetros en función de la concentración de sulfúrico*

Sin embargo, en ninguno de los parámetros hay grandes diferencias para las distintas concentraciones de sulfúrico, por tanto esta variable será la que menos influya de todas las estudiadas. Tal y como se explicó en el apartado de estabilidad de la membrana, el aspecto en el que más influye la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en el permeado es la estabilidad de la membrana. Cuanto menor sea la molaridad de sulfúrico en el permeado, más estable se mantendrá el pH de la alimentación en torno al valor de 6 y más estabilidad tendrá la membrana, además de conseguir mejores resultados de extracción pasadas las 24 horas.



### Variación de la amplitud y frecuencia de los ultrasonidos

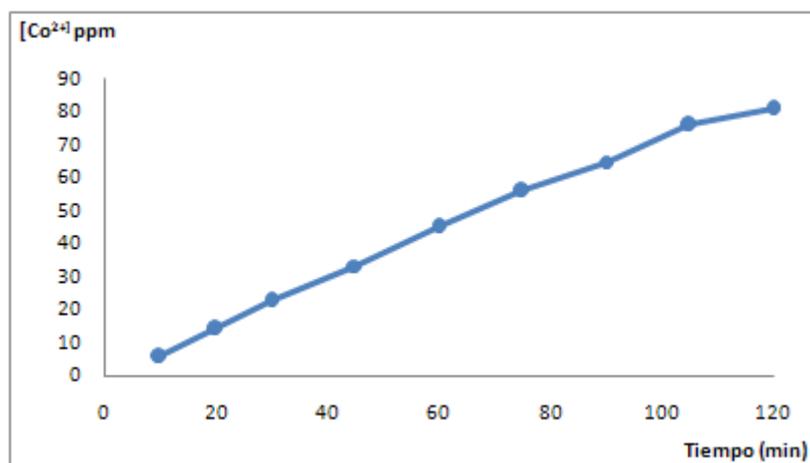
En el estudio anterior de las variables que influyen en el proceso de extracción de Cobalto, no se han considerado los parámetros de los ultrasonidos que se aplican a la solución de Cyanex y parafina para mejorar la preparación de la membrana. El estudio de estos parámetros puede ser interesante y quedará pendiente su profundización en trabajos posteriores.

A continuación se exponen los resultados de dos experiencias que se realizaron variando los parámetros que nos permite el equipo de ultrasonidos: la amplitud y el ciclo. Se trata de determinar de forma rápida, con sólo dos experiencias, el grado de influencia de estos parámetros en los experimentos.

#### ▪ Variación del ciclo

En todas las experiencias anteriores, se ha ajustado el ciclo de funcionamiento del equipo a su valor máximo, es decir 1. En la experiencia siguiente se cambió este valor por el de 0,5. Esto significa que el equipo emite ultrasonidos durante 0,5 seg por cada segundo de funcionamiento. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Fecha: 22/06/2009					
Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	284 ppm	Parafina		Ultrasonidos	Cycle = 0,5
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
25	10	0,0269	0,24	6	5,59
25	20	0,0656	0,58	14,5	5,58
25	30	0,1032	0,91	22,75	5,57
25	45	0,1514	1,34	33,5	5,56
50	60	0,1024	0,91	45,5	5,54
50	75	0,1265	1,12	56	5,53
50	90	0,1466	1,3	65	5,52
50	105	0,1718	1,52	76	5,5
50	120	0,1832	1,62	81	5,49
100	1380	0,304	2,69	269	3,97



**Figura 4.33** Ciclo de ultrasonidos = 0,5

En la *Tabla 4.25* se indican los valores obtenidos de la experiencia equivalente realizada con ciclo = 1; junto con los valores de la experiencia anterior para que la comparación sea más directa.

Ciclo de ultrasonidos	Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
1	241 ppm	84 ppm	34,855	174 ppm	72,20
0,5	284 ppm	81 ppm	28,521	269	94,72

Ciclo de ultrasonidos	Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)
1	3,6316·10 <sup>-05</sup>	0,4650	34,855	1,07·10 <sup>-05</sup>
0,5	3,1899·10 <sup>-05</sup>	0,6010	28,521	0,757·10 <sup>-05</sup>

**Tabla 4.25** Comparación para distintos ciclos de ultrasonidos

En los resultados anteriores se observa como el flujo es mayor si el ciclo del equipo de ultrasonidos es 1. Sin embargo el % final de cobalto extraído es menor, lo que quiere decir que la estabilidad de la membrana es mayor. En consecuencia no se obtiene una conclusión clara sobre qué valor sería más adecuado, dependerá de los intereses de la experiencia.

▪ **Variación de la amplitud**

En todas las experiencias anteriores, se ha ajustado el equipo de ultrasonidos a su valor máximo de amplitud (100 %). En la experiencia siguiente se redujo la amplitud hasta un valor del 50% de la máxima. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Fecha: 2/07/2009					
Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	273 ppm	Parafina		Ultrasonidos (amplitud = 50 %)	
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
25	10	0,0456	0,41	10,25	5,6
25	20	0,0745	0,67	16,75	5,58
25	30	0,1062	0,96	24	5,57
25	45	0,1579	1,42	35,5	5,55
50	60	0,1015	0,91	45,5	5,53
50	75	0,122	1,1	55	5,51
50	90	0,1539	1,38	69	5,49
50	105	0,1595	1,43	71,5	5,47
50	120	0,1914	1,72	86	5,46
100	1380	0,302	2,72	272	3,82

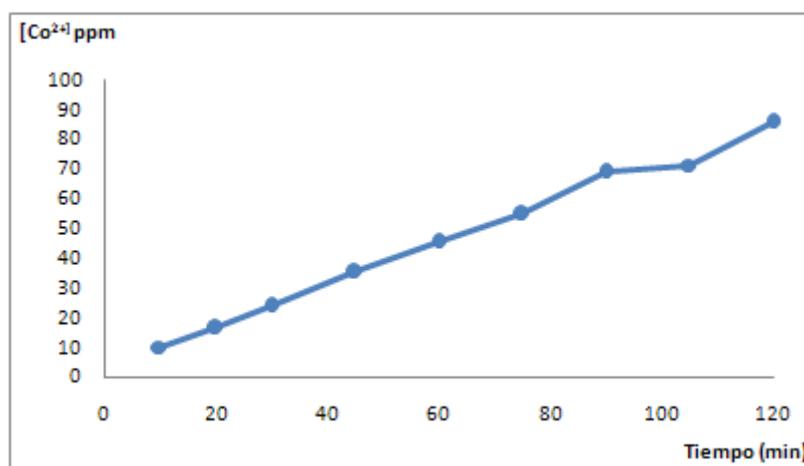


Figura 4.34 Amplitud de ultrasonidos = 50 %



En la *Tabla 4.26* *Tabla 4.26 Comparación para distintas amplitudes de ultrasonidos* se indican los valores obtenidos de la experiencia equivalente realizada con ultrasonidos de amplitud 100 %, con los valores de la experiencia anterior para que la comparación sea más directa.

Amplitud de ultrasonidos	Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
100 %	241 ppm	84 ppm	34,855	174 ppm	72,20
50 %	273 ppm	86 ppm	31,502	272 ppm	99,63

Amplitud de ultrasonidos	Flujo ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)
100 %	$3,6316\cdot 10^{-05}$	0,4650	34,855	$1,07\cdot 10^{-05}$
50 %	$3,2479\cdot 10^{-05}$	0,5401	31,502	$0,812\cdot 10^{-05}$

*Tabla 4.26 Comparación para distintas amplitudes de ultrasonidos*

De la misma forma que ocurría con la variación del ciclo, en los resultados se observa como el flujo es mayor si la amplitud de los ultrasonidos es del 100 %. Sin embargo la diferencia es muy pequeña. Para una amplitud del 50 % obtenemos un permeado a las 23 horas mucho mayor, lo que indica una mayor estabilidad de la membrana para este caso. Por tanto sería más conveniente trabajar con una amplitud del 50 %.

A la vista de los resultados obtenidos, la única conclusión obtenida es que es más conveniente trabajar con amplitudes menores de ultrasonidos. Sin embargo, como se ha apuntado anteriormente este campo de estudio requiere una mayor profundización para sacar conclusiones con mayor confianza y obtener los parámetros óptimos de trabajo.

### 4.3.6 Experiencias con níquel

Los trabajos consultados demuestran que el agente Cyanex 272 no es buen extractante para  $\text{Ni}^{+2}$ . En este apartado se comprobará esta afirmación con el objeto de confirmar que el extractante Cyanex 272 es adecuado para la separación de cobalto y níquel de disoluciones acuosas

### Variación de la concentración

- 50 ppm

Fecha: 15/07/2009

Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Ni (alimentación)	54,75 ppm	Parafina		Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
1	10	0,0011	0,01	0,01	5,49
1	20	0,0011	0,01	0,01	5,47
1	30	0,0037	0,04	0,04	5,46
1	45	0,0037	0,04	0,04	5,43
1	60	0,0048	0,05	0,05	5,41
1	75	0,0093	0,09	0,09	5,39
1	90	0,012	0,12	0,12	5,37
1	105	0,0137	0,13	0,13	5,35
1	120	0,0127	0,12	0,12	5,34
20	1380	0,0997	0,96	19,2	2,18

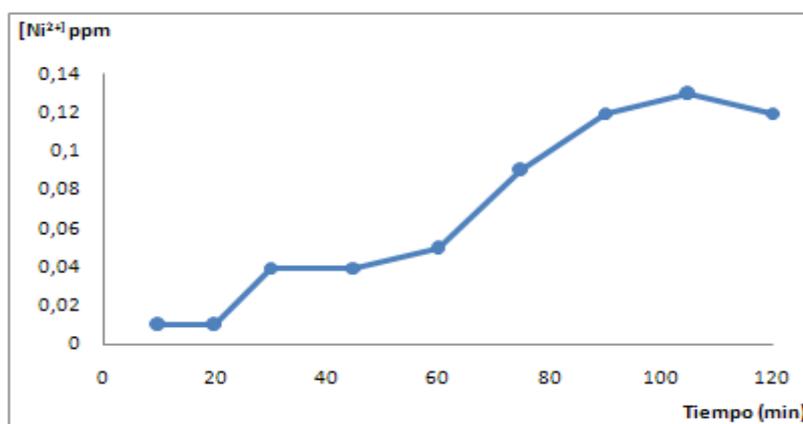


Figura 4.35 [Ni]<sub>inicial</sub> ≈ 50 ppm

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
54,75 ppm	0,12 ppm	0,219	19,2 ppm	35,07
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
4,4614·10 <sup>-08</sup>	0,9978	0,219	5,27·10 <sup>-08</sup>	

Tabla 4.27 Parámetros para [Ni]<sub>inicial</sub> ≈ 50 ppm

▪ **100 ppm**

Fecha: 7/07/2009

Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Ni (alimentación)	100 ppm	Parafina		Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				

Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	$[Ni^{+2}]_{perm}$ medida (ppm)	$[Ni^{+2}]_{perm}$ real (ppm)	pH
1	10	0,0183	0,16	0,16	5,53
1	20	0,0243	0,21	0,21	5,53
1	30	0,0366	0,32	0,32	5,52
1	45	0,0572	0,5	0,5	5,53
1	60	0,0661	0,57	0,57	5,53
1	75	0,0827	0,72	0,72	5,52
1	90	0,0965	0,84	0,84	5,52
1	105	0,1063	0,92	0,92	5,52
10	120	0,0216	0,19	1,9	5,51
10	1380	0,2314	2	20	1,93

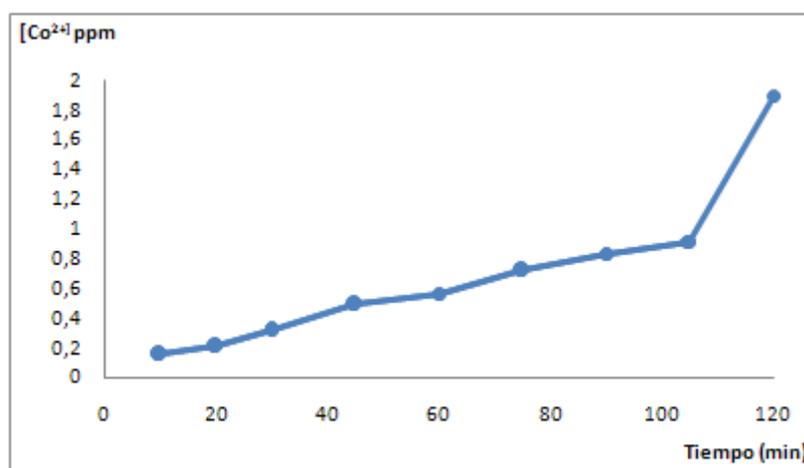


Figura 4. 36  $[Ni]_{inicial} \approx 100$  ppm

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
100 ppm	1,9 ppm	1,900	20 ppm	20,00

Flujo ( $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)
$4,0153 \cdot 10^{-07}$	0,9806	1,900	$2,37 \cdot 10^{-07}$

Tabla 4.28 Parámetros para  $[Ni]_{inicial} \approx 100$  ppm

▪ 200 ppm

Fecha: 13/07/2009

Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Ni (alimentación)	169,5 ppm	Parafina		Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	$[Ni^{+2}]_{perm}$ medida (ppm)	$[Ni^{+2}]_{perm}$ real (ppm)	pH
1	10	0,0085	0,08	0,08	5,49
1	20	0,0108	0,1	0,1	5,48
1	30	0,0141	0,14	0,14	5,47
1	45	0,0225	0,22	0,22	5,46
1	60	0,0246	0,24	0,24	5,44
1	75	0,0253	0,24	0,24	5,43
1	90	0,0283	0,27	0,27	5,41
1	105	0,0353	0,34	0,34	5,39
10	120	0,0112	0,11	1,1	5,37
25	1380	0,1877	1,8	45	1,23

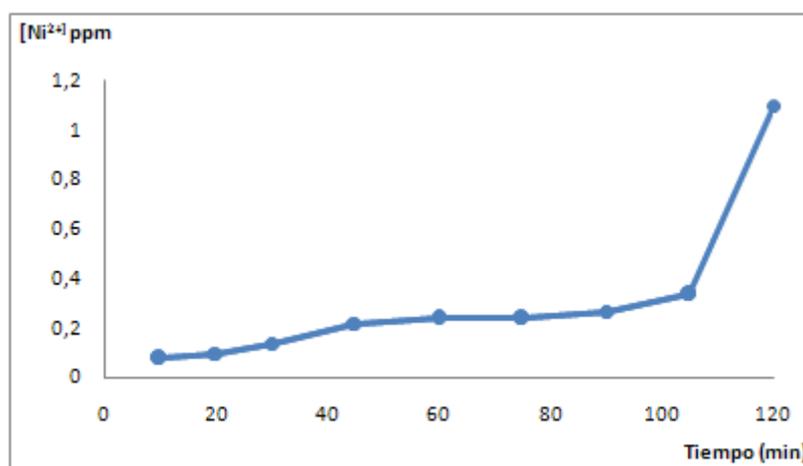


Figura 4.37  $[Ni]_{inicial} \approx 200$  ppm

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
169,5 ppm	1,1 ppm	0,649	45 ppm	26,55
Flujo ( $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
$1,3384 \cdot 10^{-07}$	0,9935	0,649	$5,27 \cdot 10^{-08}$	

Tabla 4.29 Parámetros para  $[Ni]_{inicial} \approx 200$  ppm

▪ **500 ppm**

Fecha: 6/07/2009

Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Ni (alimentación)	656 ppm	Parafina		Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				

Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
1	10	0,0525	0,49	0,49	5,49
1	20	0,0813	0,76	0,76	5,5
1	30	0,1063	0,99	0,99	5,5
1	45	0,1489	1,38	1,38	5,5
1	60	0,184	1,71	1,71	5,5
1	75	0,213	1,98	1,98	5,5
1	90	0,2415	2,24	2,24	5,49
1	105	0,2787	2,59	2,59	5,49
10	120	0,0726	0,67	6,7	5,49
25	1380	0,2916	2,71	67,75	3,95

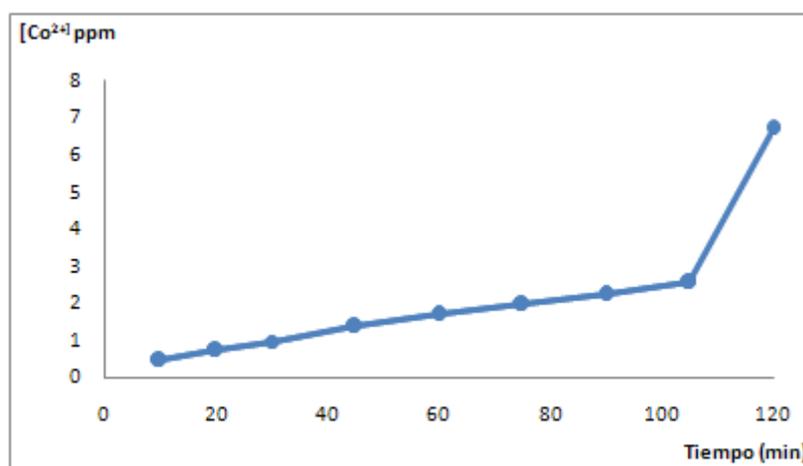


Figura 4.38 [Ni]<sub>inicial</sub> ≈ 500 ppm

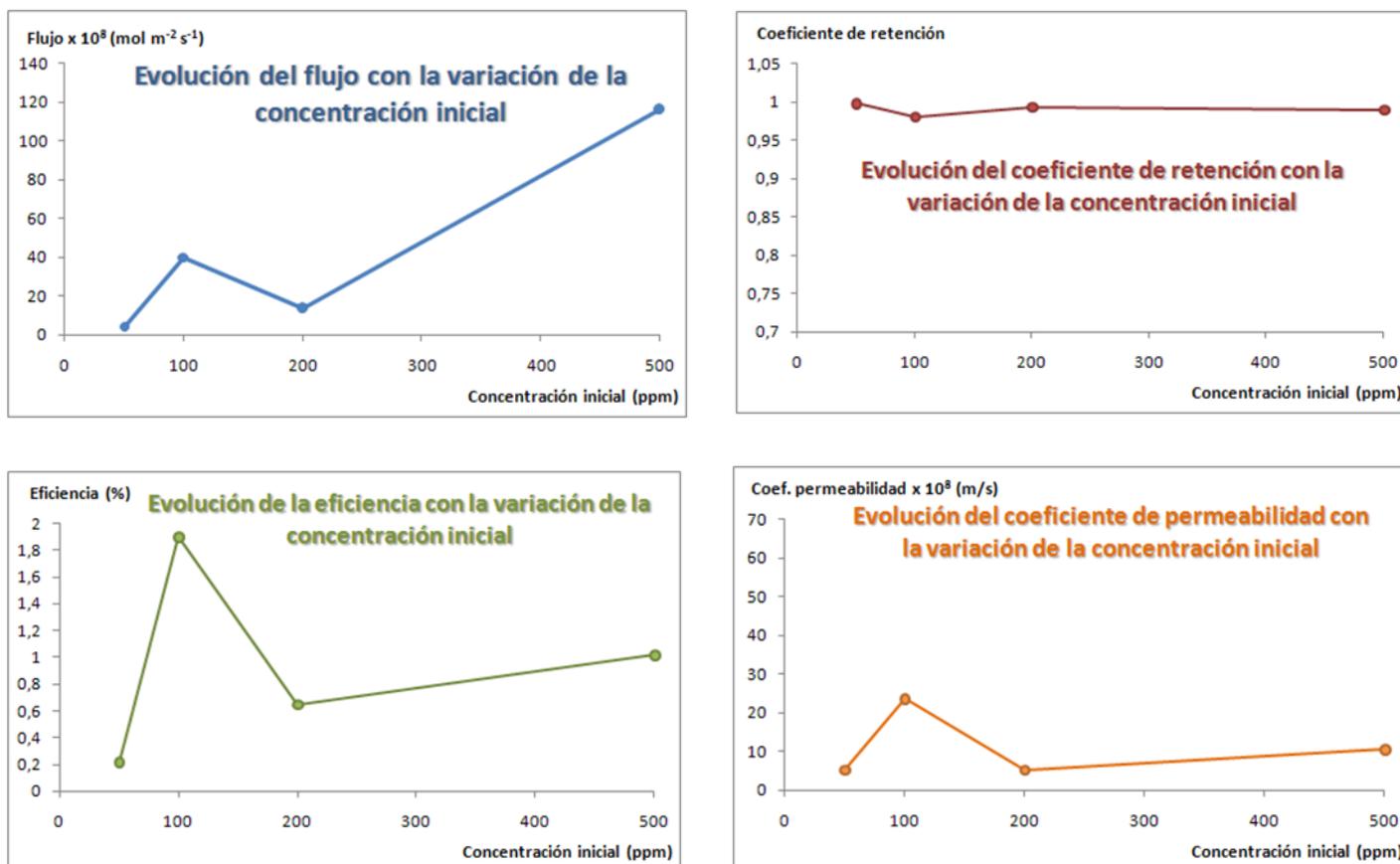
Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
656 ppm	6,7 ppm	1,021	67,75 ppm	10,33

Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)
1,1600·10 <sup>-06</sup>	0,9897	1,021	1,05·10 <sup>-07</sup>

Tabla 4.30 Parámetros para [Ni]<sub>inicial</sub> ≈ 500 ppm

Para facilitar el análisis de los datos obtenidos, se realizarán las gráficas que representen cada uno de los parámetros en función de la concentración inicial de soluto:

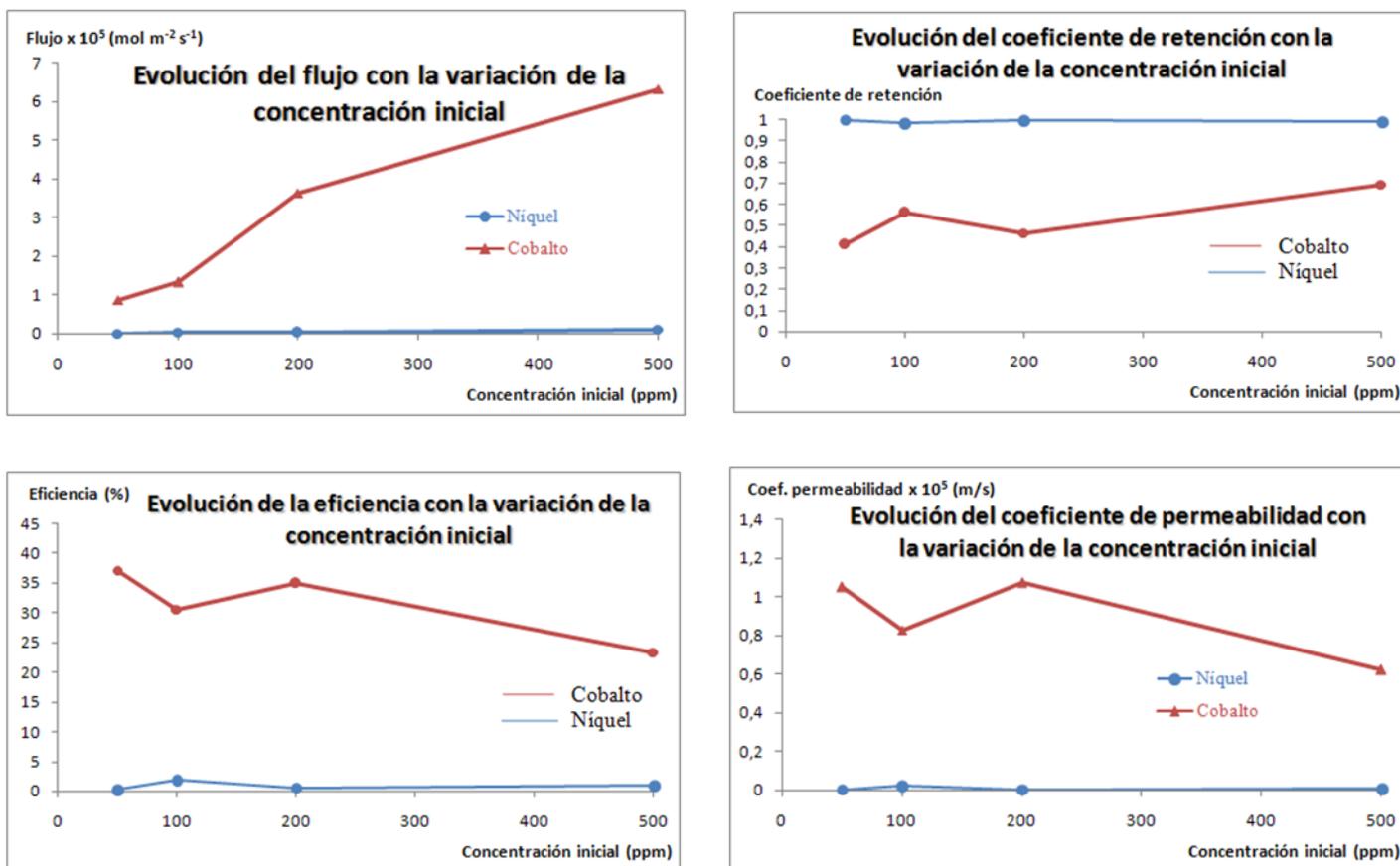


**Figura 4.39** Parámetros en función de la concentración inicial

Los resultados obtenidos para el Níquel son flujos muy bajos y coeficientes de retención muy cercanos a 1, tal y como esperábamos. La máxima eficiencia de la membrana se da para una concentración inicial de 100 ppm, por lo que esta concentración será un valor a evitar en la medida de lo posible cuando se quiera retener níquel. En cualquier caso, la eficiencia máxima se encuentra por debajo de 2; valor muy inferior a las eficiencias conseguidas con las pruebas de cobalto.

La gráfica de evolución del flujo merece una atención especial porque aparece un punto anómalo. En vez de seguir una tendencia creciente, el flujo para una concentración inicial de 200 ppm es inferior al de una concentración inicial de 100 ppm. Esto ocurre porque los datos para 200 ppm se han obtenido de una experiencia en la que la alimentación estaba formada inicialmente por una disolución de cobalto y níquel. Este hecho nos quiere decir, que para disoluciones de cobalto y níquel, las extracciones de Ni<sup>+2</sup> serán inferiores a las obtenidas en este apartado de pruebas de níquel; lo que es aún más positivo porque el objetivo del trabajo es retener el níquel en la fase de alimentación.

Para tener una idea más clara de la diferencia de los resultados obtenidos para cobalto y los obtenidos para níquel, se representarán en la misma gráfica la evolución de los diferentes parámetros en función de la concentración inicial para ambos metales.



**Figura 4.40** Comparación de parámetros para Co y Ni

Aunque ya se ha comprobado que el agente extractante Cyanex 272 no es un buen portador para el níquel, se realizarán más experiencias variando las condiciones iniciales para asegurar que en ningún caso se obtienen valores aceptables de extracción de Ni<sup>+2</sup>. Se variará la concentración de sulfúrico en el permeado y la concentración de Cyanex 272 en la membrana; pero además se utilizarán mayores concentraciones de níquel en la alimentación con el objetivo de maximizar lo posible el proceso y comprobar que incluso en este caso los resultados obtenidos son flujos y eficiencia bajos.

▪ **Variación de la concentración de sulfúrico en el permeado**

Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Ni (alimentación)	992 ppm	Parafina		Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)	0,05 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				

Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
1	10	0,0383	0,53	0,53	5,51
1	20	0,051	0,7	0,7	5,51
1	30	0,0743	1,03	1,03	5,5
1	45	0,1144	1,58	1,58	5,5
1	60	0,1449	2	2	5,5
1	75	0,1752	2,42	2,42	5,5
1	90	0,2057	2,84	2,84	5,5
1	105	0,2357	3,25	3,25	5,5
10	120	0,0427	0,59	5,9	5,5
25	1380	0,3152	4,35	108,75	4,2

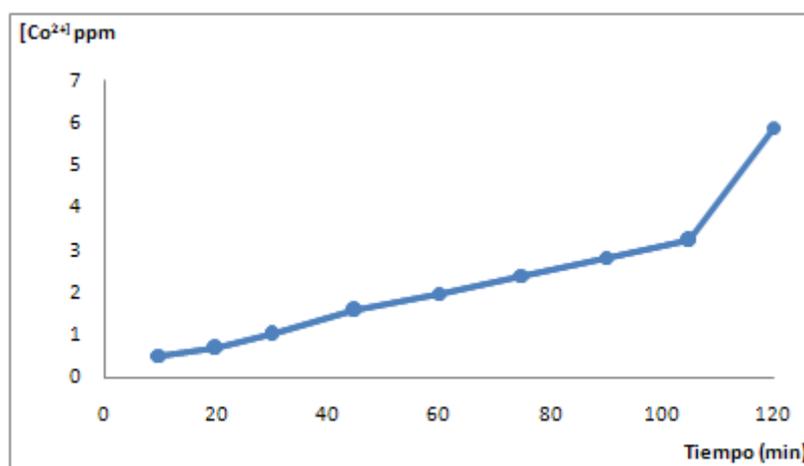


Figura 4.41 Sulfúrico 0,05 M

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
992 ppm	5,9 ppm	0,595	108,75ppm	10,96

Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)
1,4277·10 <sup>-06</sup>	0,9940	0,595	7,91·10 <sup>-08</sup>

Tabla 4.31 Parámetros para sulfúrico 0,05 M

▪ **Variación de la concentración de Cyanex 272 en la membrana**

Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Ni (alimentación)	862 ppm	Parafina		Ultrasonidos	
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	20% (v/v)				

Nº de diluciones	Tiempo (min)	Absorbancia medida	$[\text{Ni}^{+2}]_{\text{perm}}$ medida (ppm)	$[\text{Ni}^{+2}]_{\text{perm}}$ real (ppm)	pH
1	10	0,1123	1,27	1,27	5,51
1	20	0,2649	3	3	5,51
1	30	0,2986	3,38	3,38	5,5
1	45	0,3934	4,46	4,46	5,5
1	60	0,4808	5,45	5,45	5,5
10	75	0,1151	1,3	13	5,5
10	90	0,1342	1,52	15,2	5,5
10	105	0,1561	1,77	17,7	5,5
10	120	0,1693	1,92	19,2	5,5
25	1380	0,459	5,2	130	4,2

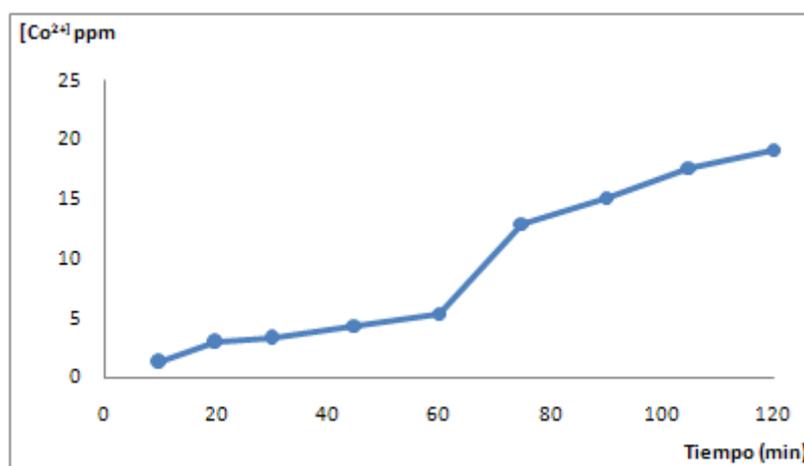


Figura 4.42 20% de Cyanex 272

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
862 ppm	19,2 ppm	2,227	130 ppm	15,08

Flujo ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)
$6,9599^{-06}$	0,9772	2,227	$4,75\cdot 10^{-07}$

Tabla 4.32 Parámetros para 20% de Cyanex 272

### 4.3.7 Experiencias con cobalto y níquel

Ya se ha estudiado el comportamiento de la membrana líquida soportada preparada mediante la aplicación de ultrasonidos como técnica de inmovilización ante disoluciones de cobalto o de níquel en la fase de alimentación. Ahora es necesario estudiar el comportamiento ante una alimentación en la que aparezcan cobalto y níquel mezclados. La forma de trabajar será diferente a la utilizada en los apartados anteriores ya que se cambiará más de una variable inicial en cada experiencia.

En cuanto a los parámetros de estudio de las membranas, además de los calculados en todos los estudios anteriores; se añadirá el factor de separación calculado a los 120 minutos y definido anteriormente puesto que ahora se trabaja con mezclas de dos solutos en la fase de alimentación. Los resultados de las experiencias son los siguientes:

Fecha: 13/07/2009					
Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	281 ppm	Parafina	Ultrasonidos		
Ni (alimentación)	169,5 ppm				
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Tiempo (min)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
10	0,23	5,75	0,08	0,08	5,49
20	0,45	11,25	0,1	0,1	5,48
30	0,68	17	0,14	0,14	5,47
45	1,07	26,75	0,22	0,22	5,46
60	0,8	40	0,24	0,24	5,44
75	1,1	55	0,24	0,24	5,43
90	1,41	70,5	0,27	0,27	5,41
105	1,47	73,5	0,34	0,34	5,39
120	1,42	71	0,11	1,1	5,37
1380	2,06	206	1,8	45	1,23

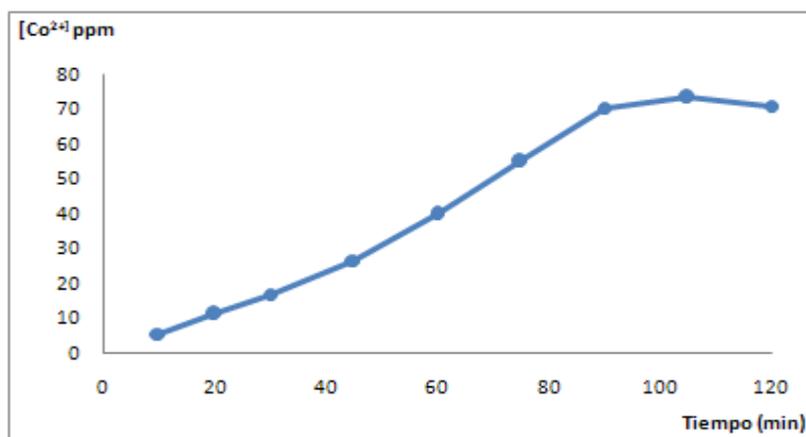


Figura 4.43 [Co]<sup>+2</sup> en el permeado

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
281 ppm	71 ppm	25,267	206 ppm	73,31
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
3,0026·10 <sup>-05</sup>	0,6619	25,267	7,17·10 <sup>-06</sup>	

Tabla 4.33 Parámetros de la extracción de Co<sup>+2</sup>

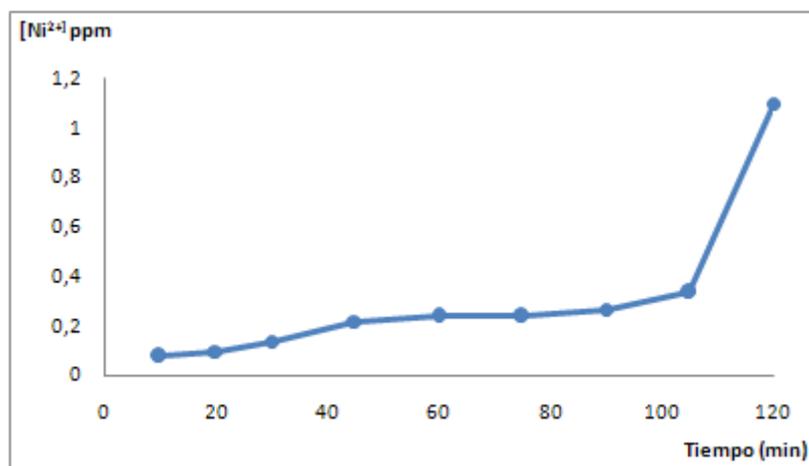


Figura 4.44 [Ni]<sup>+2</sup> en el permeado

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
169,5 ppm	1,1 ppm	0,649	45 ppm	26,55
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
1,3384·10 <sup>-07</sup>	0,9935	0,649	5,27·10 <sup>-08</sup>	

Tabla 4.34 Parámetros de la extracción de Ni<sup>+2</sup>

El factor de separación a los 120 minutos para la experiencia realizada el 13 de Julio de 2009 es el siguiente:

$$\alpha_{A/B} = \underline{\underline{38,934}}$$

Fecha: 15/07/2009					
Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	563 ppm	Parafina	Ultrasonidos		
Ni (alimentación)	54,75 ppm				
Sulfúrico (permeado)	0,2 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Tiempo (min)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
10	0,65	16,25	0,01	0,01	5,49
20	1,14	28,5	0,01	0,01	5,47
30	1,68	42	0,04	0,04	5,46
45	2,22	55,5	0,04	0,04	5,43
60	1,61	80,5	0,05	0,05	5,41
75	2,08	104	0,09	0,09	5,39
90	2,41	120,5	0,12	0,12	5,37
105	2,94	147	0,13	0,13	5,35
120	3,15	157,5	0,12	0,12	5,34
1380	4,99	499	0,96	19,2	2,18

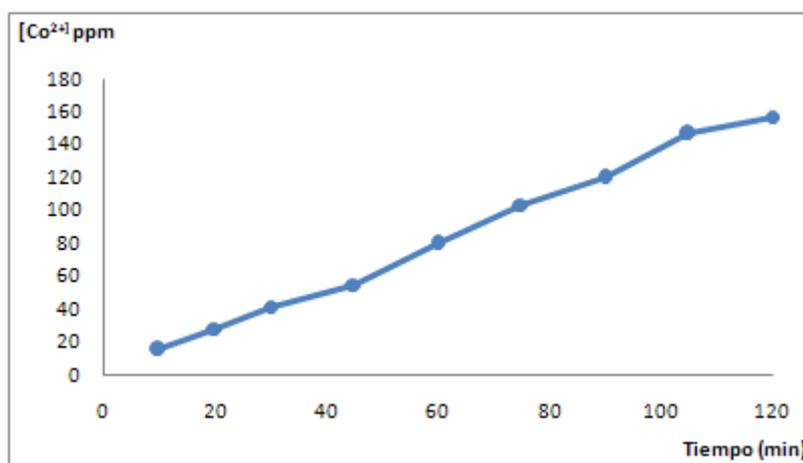
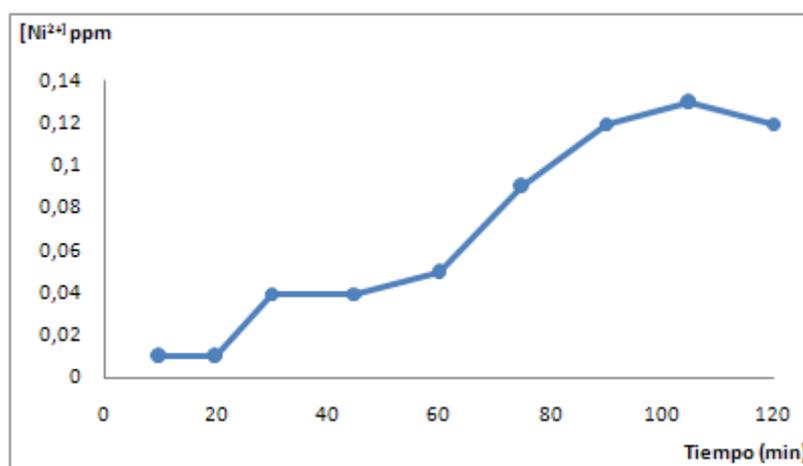


Figura 4.45 [Co]<sup>+2</sup> en el permeado

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
563 ppm	157,5 ppm	27,975	499 ppm	88,63
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
6,0185·10 <sup>-05</sup>	0,6116	27,975	7,17·10 <sup>-06</sup>	

*Tabla 4.35 Parámetros de la extracción de Co<sup>+2</sup>*



*Figura 4.46 [Ni]<sup>+2</sup> en el permeado*

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
54,75 ppm	0,12 ppm	0,219	19,2 ppm	35,07
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
4,4614·10 <sup>-08</sup>	0,9978	0,219	5,27·10 <sup>-08</sup>	

*Tabla 4.36 Parámetros de la extracción de Ni<sup>+2</sup>*

El factor de separación a los 120 minutos para la experiencia realizada el 15 de Julio de 2009 es el siguiente:

$$\alpha_{A/B} = \underline{\underline{127,637}}$$

Fecha: 16/07/2009

Concentración inicial		Disolvente	Preparación de la membrana		
Co(alimentación)	451 ppm	Parafina	Ultrasonidos		
Ni (alimentación)	688 ppm				
Sulfúrico (permeado)	0,05 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Tiempo (min)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm medida</sub> (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm real</sub> (ppm)	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm medida</sub> (ppm)	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm real</sub> (ppm)	pH
10	0,61	15,25	0,076	0,076	5,47
20	0,93	23,25	0,11	0,11	5,45
30	1,31	32,75	0,17	0,17	5,41
45	1,93	48,25	0,24	0,24	5,39
60	1,28	64	0,31	0,31	5,37
75	1,48	74	0,41	0,41	5,35
90	1,72	86	0,48	0,48	5,33
105	2,26	113	0,88	0,88	5,32
120	1,41	141	0,13	1,3	5,29
1380	3,84	384	3,37	84,25	2,24

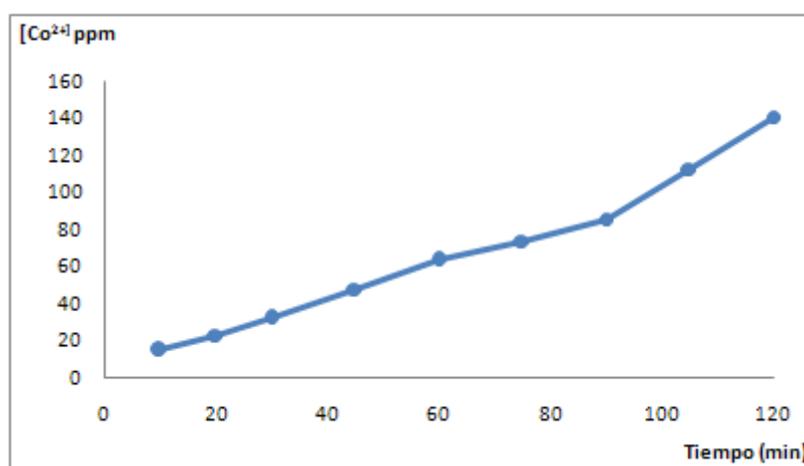
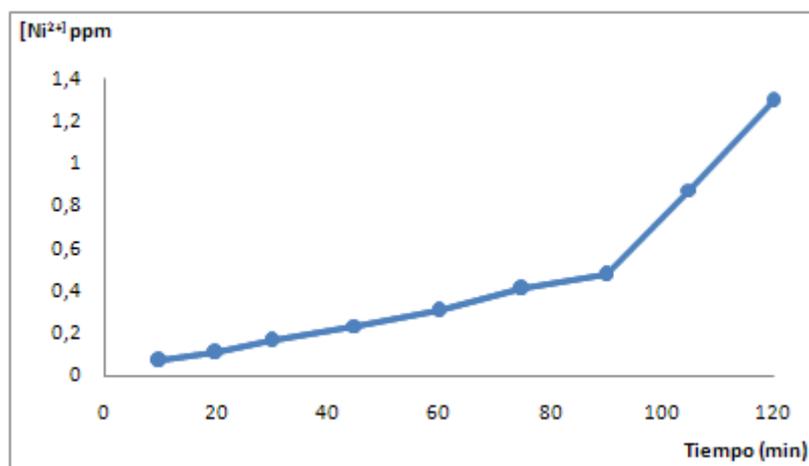


Figura 4.47 [Co]<sup>+2</sup> en el permeado

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
451 ppm	141 ppm	31,264	384 ppm	85,14
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
4,8005·10 <sup>-05</sup>	0,5452	31,264	7,17·10 <sup>-06</sup>	

Tabla 4.37 Parámetros de la extracción de Co<sup>+2</sup>



*Figura 4.48 [Ni]<sup>2+</sup> en el permeado*

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
688 ppm	1,3 ppm	0,189	84,25 ppm	12,25
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
2,2307·10 <sup>-07</sup>	0,9981	0,189	2,64·10 <sup>-08</sup>	

*Tabla 4.38 Parámetros de la extracción de Ni<sup>2+</sup>*

El factor de separación a los 120 minutos para la experiencia realizada el 16 de Julio de 2009 es el siguiente:

$$\alpha_{A/B} = \underline{\underline{165,458}}$$

Fecha: 20/07/2009					
Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	178,5 ppm	Parafina		Ultrasonidos	
Ni (alimentación)	162 ppm				
Sulfúrico (permeado)	0,05 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Tiempo (min)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH
10	0,24	6	0,2	0,2	5,57
20	0,47	11,75	0,25	0,25	5,55
30	0,71	17,75	0,32	0,32	5,55
45	1,07	26,75	0,43	0,43	5,53
60	0,77	38,5	0,57	0,57	5,51
75	0,91	45,5	0,71	0,71	5,49
90	1,08	54	0,87	0,87	5,48
105	1,2	60	1,04	1,04	5,46
120	1,35	67,5	1,26	1,26	5,45
1380	3,62	181	3,31	33,1	1,1

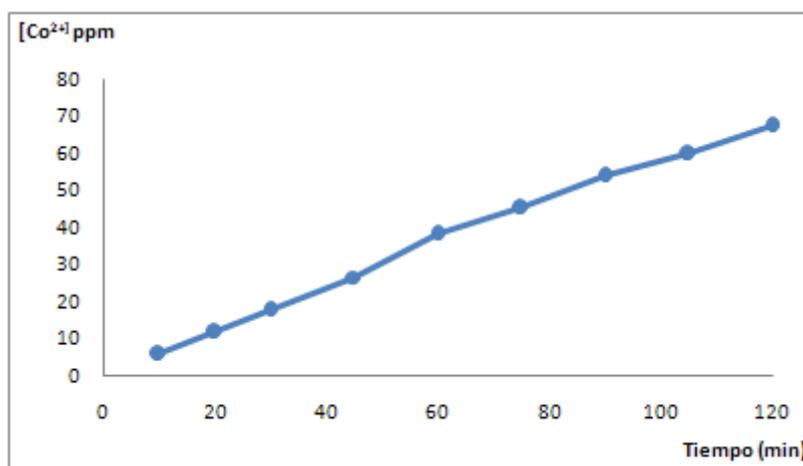


Figura 4.49 [Co]<sup>+2</sup> en el permeado

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
178,5 ppm	67,5 ppm	37,815	181 ppm	≈ 100
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
2,6099·10 <sup>-05</sup>	0,3919	37,815	1,04·10 <sup>-05</sup>	

Tabla 4.39 Parámetros de la extracción de Co<sup>+2</sup>

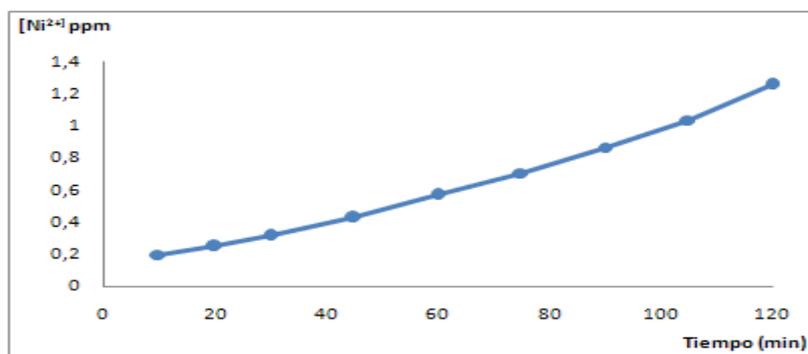


Figura 4.50 [Ni]<sup>+2</sup> en el permeado

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
162 ppm	1,26 ppm	0,778	33,1 ppm	20,43
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
4,4614·10 <sup>-07</sup>	0,9922	0,778	1,58·10 <sup>-07</sup>	

Tabla 4.40 Parámetros de la extracción de Ni<sup>+2</sup>

El factor de separación a los 120 minutos para la experiencia realizada el 20 de Julio de 2009 es el siguiente:

$$\alpha_{A/B} = \underline{\underline{48,619}}$$

Fecha: 21/07/2009		Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	107 ppm	Parafina	Ultrasonidos				
Ni (alimentación)	133 ppm						
Sulfúrico (permeado)	0,1 M						
Cyanex (membrana)	10% (v/v)						
Tiempo (min)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> medida (ppm)	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm</sub> real (ppm)	pH		
10	0,16	4	0,27	0,27	5,62		
20	0,24	6	0,19	0,19	5,61		
30	0,36	9	0,33	0,33	5,6		
45	0,53	13,25	0,5	0,5	5,58		
60	0,33	16,5	0,68	0,68	5,56		
75	0,39	19,5	0,87	0,87	5,52		
90	0,53	26,5	1,14	1,14	5,51		
105	0,57	28,5	1,25	1,25	5,5		
120	0,66	33	1,34	1,34	5,49		
1380	2,23	111,5	3,28	32,8	1,69		

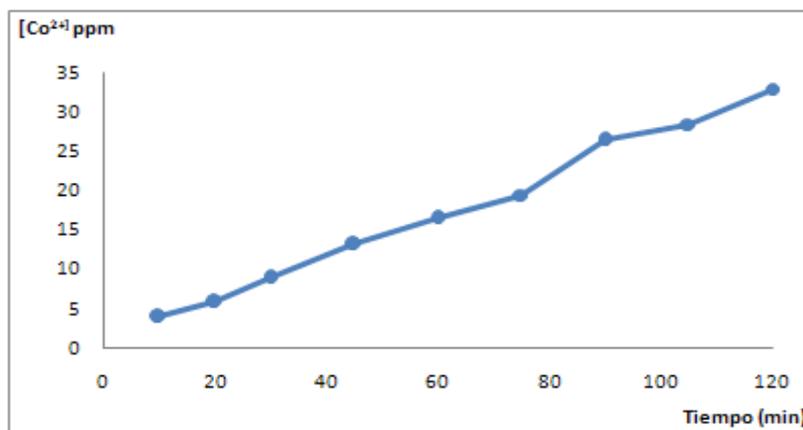


Figura 4.51 [Co]<sup>+2</sup> en el permeado

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
107 ppm	33 ppm	30,841	111,5 ppm	≈ 100
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
1,2358·10 <sup>-05</sup>	0,5541	30,841	7,86·10 <sup>-06</sup>	

Tabla 4.41 Parámetros de la extracción de Co<sup>+2</sup>

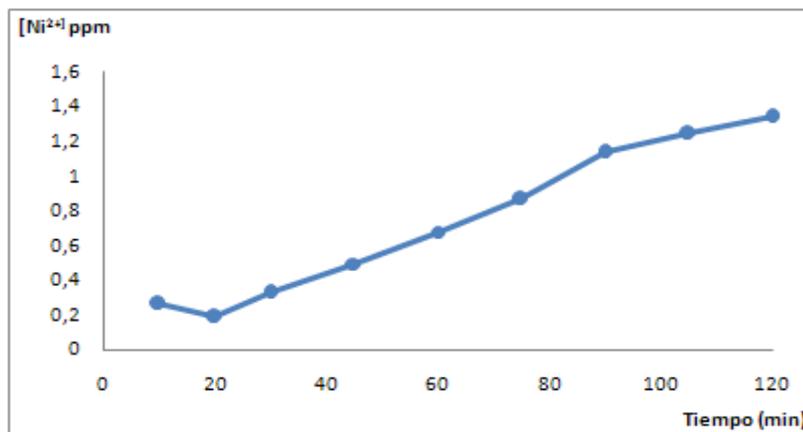


Figura 4.52 [Ni]<sup>+2</sup> en el permeado

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
133 ppm	1,34 ppm	1,008	32,8 ppm	24,66
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
4,9076·10 <sup>-07</sup>	0,9898	1,008	2,37·10 <sup>-07</sup>	

Tabla 4.42 Parámetros de la extracción de Ni<sup>+2</sup>

El factor de separación a los 120 minutos para la experiencia realizada el 21 de Julio de 2009 es el siguiente:

$$\alpha_{A/B} = \underline{\underline{30,611}}$$

Concentración inicial		Disolvente	Preparación de la membrana		
Co(alimentación)	111,5 ppm	Parafina	Ultrasonidos		
Ni (alimentación)	132,5 ppm				
Sulfúrico (permeado)	1 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Tiempo (min)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm medida</sub> (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm real</sub> (ppm)	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm medida</sub> (ppm)	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm real</sub> (ppm)	pH
10	0,06	1,5	0,17	0,17	5,64
20	0,27	6,75	0,16	0,16	5,64
30	0,41	10,25	0,22	0,22	5,63
45	0,63	15,75	0,56	0,56	5,63
60	0,38	19	0,45	0,45	5,63
75	0,5	25	0,53	0,53	5,62
90	0,56	28	0,64	0,64	5,61
105	0,65	32,5	0,78	0,78	5,6
120	0,76	38	0,15	1,5	5,58
1410 (23 h 30 min)	1,59	79,5	4,52	45,2	1,66

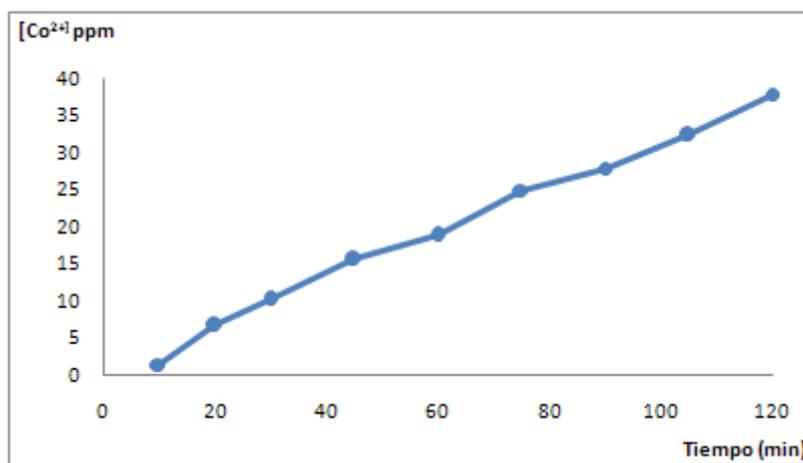
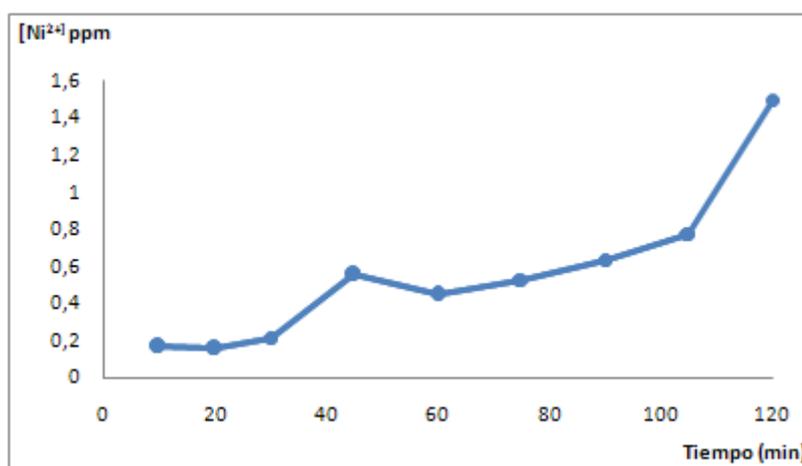


Figura 4.53 [Co]<sup>+2</sup> en el permeado

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
111,5 ppm	38 ppm	34,081	79,5 ppm	71,30
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
1,4143·10 <sup>-05</sup>	0,4830	34,081	8,78·10 <sup>-06</sup>	

*Tabla 4.43 Parámetros de la extracción de Co<sup>+2</sup>*



*Figura 4.54 [Ni]<sup>+2</sup> en el permeado*

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
132,5 ppm	1,5 ppm	1,132	45,2 ppm	34,11
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
3,1230·10 <sup>-07</sup>	0,9885	1,132	1,58·10 <sup>-07</sup>	

*Tabla 4.44 Parámetros de la extracción de Ni<sup>+2</sup>*

El factor de separación a los 120 minutos para la experiencia realizada el 22 de Julio de 2009 es el siguiente:

$$\alpha_{A/B} = \underline{\underline{30,105}}$$

Fecha: 27/07/2009

Concentración inicial		Disolvente		Preparación de la membrana	
Co(alimentación)	110,5 ppm	Parafina		Ultrasonidos	
Ni (alimentación)	102 ppm				
Sulfúrico (permeado)	0,05 M				
Cyanex (membrana)	10% (v/v)				
Tiempo (min)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm medida</sub> (ppm)	[Co <sup>+2</sup> ] <sub>perm real</sub> (ppm)	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm medida</sub> (ppm)	[Ni <sup>+2</sup> ] <sub>perm real</sub> (ppm)	pH
10	0,23	5,75	0,06	0,06	5,54
20	0,36	9	0,12	0,12	5,54
30	0,46	11,5	0,19	0,19	5,53
45	0,69	17,25	0,31	0,31	5,52
60	0,47	23,5	0,41	0,41	5,51
75	0,55	27,5	0,52	0,52	5,51
90	0,64	32	0,61	0,61	5,5
105	0,71	35,5	0,71	0,71	5,49
120	0,81	40,5	0,1	1	5,48
1380	2	100	0,99	24,75	4,5

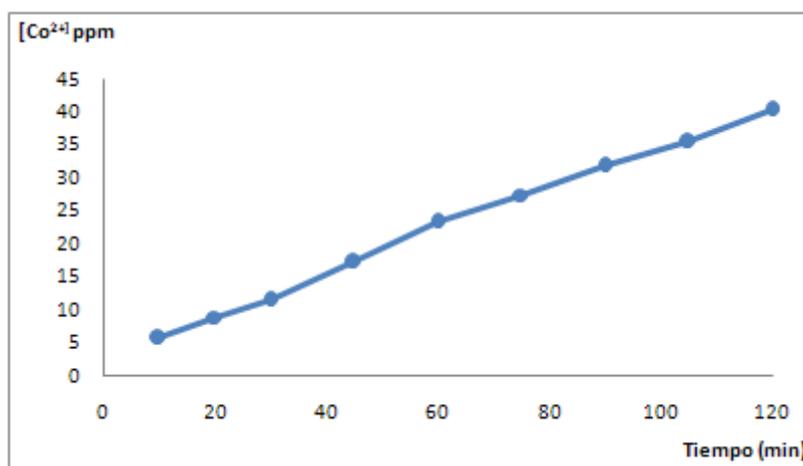


Figura 4.55 [Co]<sup>+2</sup> en el permeado

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
110,5 ppm	40,5 ppm	36,652	100 ppm	90,50
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
1,5749·10 <sup>-05</sup>	0,4214	36,652	9,99·10 <sup>-06</sup>	

Tabla 4.45 Parámetros de la extracción de Co<sup>+2</sup>

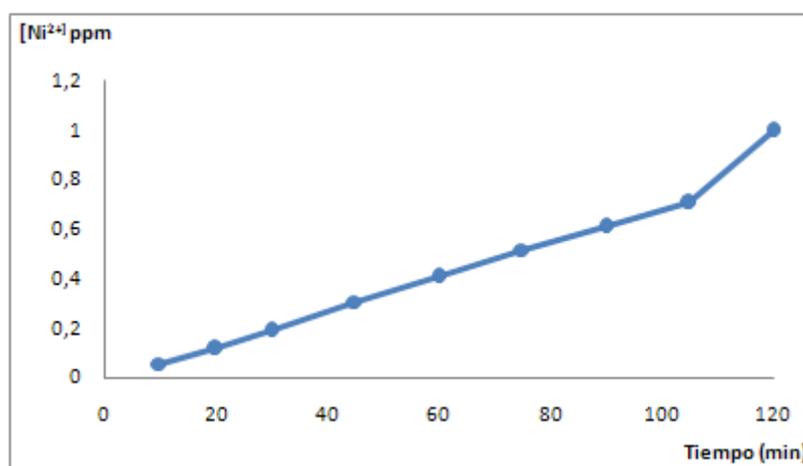


Figura 4.56 [Ni]<sup>2+</sup> en el permeado

Concentración inicial	Permeado 2h	% Permeado 2h	Permeado 23 horas	% Permeado 23 horas
102 ppm	1 ppm	0,980	24,75 ppm	24,26
Flujo (mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de retención	Eficiencia del transporte (%)	Coefficiente de permeabilidad (m/s)	
3,1230·10 <sup>-07</sup>	0,9901	0,980	1,85·10 <sup>-07</sup>	

Tabla 4.46 Parámetros de la extracción de Ni<sup>2+</sup>

El factor de separación a los 120 minutos para la experiencia realizada el 27 de Julio de 2009 es el siguiente:

$$\alpha_{A/B} = \underline{\underline{37,385}}$$

En todas las experiencias mostradas en este apartado se observan muy buenos resultados de flujo y eficiencia para la extracción de cobalto y todo lo contrario para la extracción de níquel. Por tanto el método de separación de ambos metales disueltos mediante membranas líquidas soportadas y en concreto membranas preparadas mediante el uso de ultrasonidos, puede ser una alternativa muy interesante.



## 5.- Conclusiones

1.- Se ha llevado a cabo un estudio de los distintos procesos industriales que generan efluentes líquidos que contienen metales pesados.

2.- Se ha analizado el efecto nocivo que la presencia de los iones de estos metales pesados en disoluciones acuosas tiene para el medio ambiente y para el ser humano, describiendo las tecnologías actualmente más empleadas para la disminución del contenido de estos contaminantes en los efluentes industriales acuosos.

3.- Se ha profundizado, de manera sustancial, en el conocimiento de los procesos de separación con membranas de uso más frecuente, con especial detenimiento en las separaciones que utilizan membranas líquidas, principalmente, membranas líquidas soportadas.

4.- Cobalto y níquel se encuentran entre los metales presentes en las corrientes residuales de diferentes industrias y se han identificado como especialmente nocivos por la Organización Mundial de la Salud.

5.- Se ha estudiado la eliminación de cobalto y su posible separación de níquel, siempre en disoluciones acuosas, mediante el uso de membranas líquidas soportadas, utilizando un mecanismo de contratránporte facilitado, empleando Cyanex 272 como agente transportados y ácido sulfúrico como agente de liberación.

6.- En la preparación de la membrana líquida soportada se ha introducido una nueva técnica, no descrita hasta ahora, mediante el empleo de ultrasonidos, comparando los resultados obtenidos con el de otras técnicas de empleo más frecuente.

7.- Se ha realizado un estudio de la influencia de diferentes variables de operación en la eliminación individualizada tanto de Co(II) como de Ni(II) de sus disoluciones acuosas: naturaleza del disolvente, concentración de cobalto en la fase alimentación, concentración de Cyanex 272 en la fase membrana y concentración de ácido sulfúrico en la fase receptora. Los resultados obtenidos se han evaluado tomando como



referencia parámetros significativos de este tipo de procesos como flujo, coeficiente de retención, eficiencia y permeabilidad.

8.- Igualmente, utilizando los datos experimentales obtenidos en el apartado anterior, se ha estudiado la posibilidad de separar Co(II) y Ni(II), partiendo de disoluciones acuosas conjuntas de estos iones metálicos. Los resultados obtenidos se han evaluado utilizando como parámetro significativo el factor de separación. Los resultados obtenidos demuestran la viabilidad de dicha separación.



## 6.- Bibliografía

### 6.1.-Libros y artículos científicos

- A. Dabrowski, Z. Hubicki, P. Podkoscielny, E. Robens; “Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method” *Chemosphere*, 56, 91-106 (2004)
- A. Kumbasar, O. Tutkun; “Separation of cobalt and nickel from acidic leach solutions by emulsion liquid membranes using Alamine 300 (TOA) as a mobile carrier”. *Desalination*, 224, 201-208 (2008)
- A. Kumbasar; “Cobalt-nickel separation from acidic thiocyanate leach solutions by emulsion liquid membranes (ELMs) using TOPO as carrier”. *Separation and Purification Technology*, 68, 208-215 (2009)
- A. Kumbasar; “Separation and concentration of cobalt from aqueous thiocyanate solutions containing cobalt-nickel by emulsion liquid membranes using TBP as extractant”. *Journal of Membrane Science*, 338,182-188 (2009)
- A. Ngomsik, A. Bee, J. Siaugue; D. Talbot; V. Cabuil; G. Cote “Co (II) removal by magnetic alginate beads containing Cyanex 272”. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1043-1049 (2009)
- Baker R.W. “Membrane Technology and Applications”. John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, United Kingdom, (1994)
- B. Swain, J. Jeong, J. Lee, G. Lee; “Extraction of Co(II) by supported liquid membrane and solvent extraction using Cyanex 272 as an extractant: A comparison study”. *Journal of Membrane Science*, 288, 139-148 (2007)
- B. Swain, J. Jeong, J. Lee, G. Lee; “Separation of Co (II) and Li(I) by supported liquid membrane using Cyanex 272 as a mobile carrier”. *Journal of Membrane Science*, 297, 253-261 (2007)



- B. Swain, J. Jeonga, J. Lee, G. Lee; “Development of process flow sheet for recovery of high pure cobalt from sulfate leach liquor of LIB industry waste: A mathematical model correlation to predict optimum operational conditions”. *Separation and Purification Technology*, 63, 360–369 (2008)
- B. Pospiech, W. Walkowiak; “Separation of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions by polymer inclusion membranes”. *Separation and Purification Technology*, 57, 461-465 (2007)
- C. P. Ribeiro Jr., A. O. S. Costa, I. P. B. Lopes, F. F. Campos, A. A. Ferreira, A. Salum; “Cobalt extraction and cobalt–nickel separation from a simulated industrial leaching liquor by liquid surfactant membranes using Cyanex 302 as carrier”. *Journal of Membrane Science*, 241, 45–54 (2004)
- E. Soto Regalado, T. Lozano Ramírez, J. M. Barbarín Castillo, M. Alcalá Rodríguez; “Remoción de metales pesados en aguas residuales mediante agentes químicos” Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, Méjico (2004)
- E. Bringas Elizalde; “Contribución al Diseño de Procesos de Separación con Membranas Líquidas Selectivas. Tratamiento de Aguas Subterráneas Contaminadas con Cr(VI)”. Memoria de Tesis Doctoral del Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria.
- F. Bari, N. Begum, S. B. Jamludin, K. Hussin; “Extraction and separation of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) by sol-gel silica immobilized with Cyanex 272”. *Hydrometallurgy*, 96, 140-147, (2009)
- F. C. Domínguez Ledó, “Aplicación de métodos de preconcentración/determinación de metales pesados en sedimentos y aguas: membranas líquidas-espectroscopía atómica y voltametría de redisolución”. Tesis doctoral; Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cádiz y Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química de la Universidad de la Habana. (2006)



- F. Italiano, A. Buccolieri, L. Giotta, A. Agostiano, L. Valli, F. Milano, M. Trotta; “Response of the carotenoidless mutant *Rhodobacter sphaeroides* growing cells to cobalt and nickel exposure”. *International Biodeterioration & Biodegradation* (2009)
- G. Gomori “Preparation of Buffers for Use in Enzyme Studies”. (2004)
- G. Payo, M.C.; “Destilación en membranas de disoluciones acuosas de alcoholes”. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Físicas. Universidad Complutense de Madrid (1998)
- G. León; M. A. Guzmán “Facilitated transport of copper through bulk liquid membranes containing different carriers: compared kinetic study”. *Desalination*, 223, 330-336 (2008)
- G. Arslan, A. Tor, Y. Cengeloglu, M. Ersoz. “Facilitated transport of Cr(III) through activated composite membrane containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA) as carrier agent”. *Journal of Hazardous Materials*, 165,729-735 (2009)
- Ho W.S.W.; Sirkar K.K. “Membrane Handbook”. Van Nostrand Reinhold. New York, United States (1992)
- I. J. Youn, Y. Lee, W. H. Lee; “Analysis of permeation rate of cobalt ions across a supported liquid membrane containing HEH (EHP)”. *Journal of Membrane Science*, 100, 69-75 (1995)
- J.A. Gallego, G. Rodríguez, E. Riera, F. Montoya, F. Vázquez, L. Elvira, E. Andrés, M. Navajas, J.C. Gálvez, G. Nájera, V. Acosta, A. Blanco “Aplicaciones industriales de los ultrasonidos de potencia”. *Revista de Acústica*. Vol. XXXI. Nos 3 y 4
- L. Mitiche; S. Tingry; P. Seta; A. Sahmoune “Facilitated transport of copper (II) across supported liquid membrane and polymeric plasticized membrane containing 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one as carrier”. *Journal of Membrane Science*, 325, 605-611, (2008)



- M. A. Chaudry; N. Bukhari; M. Mazhar “Coupled transport of Ag(I) ions through triethanolamine-cyclohexanone-based supported liquid membranes”. *Journal of Membrane Science*, 320, 93-100 (2008)
- Mulder M., “Basic principles of membrane technology”. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Netherland 547 (1992)
- N. M. Kocherginsky, Q. Yang, L. Seelam; “Recent advances in supported liquid membrane technology”. *Journal of Membrane Science*, 53,171-177 (2006)
- N. Bukhari, M. Ashraf Chaudry, M. Mazhar; “Cobalt (II) transport through triethanolamine-cyclohexanone supported liquid membranes”. *Journal of Membrane Science*, 234, 157-165 (2004)
- N. N. Li, A. G. Fane, W.S. Winston Ho, Takeshi Matsuura; “Advanced Membrane Technology and Applications”. John Wiley & Sons, Inc., (2008)
- P.K. Parhi; K. Sarangi “Separation of copper, zinc, cobalt and nickel ions by supported liquid membrane technique using LIX 841, TOPS-99 and Cyanex 272”. *Separation and Purification Technology*, 59, 169-174. (2008)
- P. Gikas; “Single and combined effects of nickel (Ni(II)) and cobalt (Co(II)) ions on activated sludge and on other aerobic microorganisms: A review”. *Journal of Hazardous Materials*, 159, 187-203 (2008)
- R. A. Kumbasar, I. Sahin; “Separation and concentration of cobalt from ammoniacal solutions containing cobalt and nickel by emulsion liquid membranes using 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline (DBHQ)”. *Journal of Membrane Science*, 325, 712-718 (2008)
- R. A. Kumbasar; “Selective extraction of nickel from ammoniacal solutions containing nickel and cobalt by emulsion liquid membrane using, 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline (DBHQ) as extractant”. *Minerals Engineering*, 22, 530-536 (2009)
- R. W. Baker, “Membrane Technology and Applications” 2<sup>nd</sup> Edition. John Wiley & Sons, Ltd (2004)



- R. Loíacono, O. Vuanello, B. Solorza, M. E. Millán, J. Tejada; “Eliminación de metales pesados de efluentes industriales por método electroquímico”. Universidad Nacional de San Juan; Facultad de Ingeniería; Departamento de Ingeniería Química. (2005)
- S. P. Nunes y K.-V. Peinemann, “Membrana Technology in the Chemical Industry” Wiley-VCH Verlag GmbH (2001)
- S. Puga, M. Sosa, T. Lebgue, C. Quintana, A. Campos; “Contaminación por metales pesados en suelo provocada por la Industria Minera”. Ecología Aplicada, vol. 5, número 002. Universidad Nacional Agraria La Molina, Perú. (2006)
- T. Le Proux de La Rivière; “Remoción de metales pesados”. Revista Agua Latinoamericana. Edición de Noviembre/Diciembre (2002)
- Torres Valdez M.; “Reducción de pasivos ambientales en el beneficio de concentrados minerales de zinc”. Revista Sistemas Ambientales, Vol. 1, No. 2, 17-26 (2007)
- W. Qiu, Y. Zheng; “Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash”. Chemical Engineering Journal, 145, 483-488 (2009)

## 6.2.- Sitios web

- <ftp://193.144.78.234/Metodos/1-cultivos-hongos/1-5-buffers.pdf>  
Visitado: 14/08/2009  
Trabajo sobre preparación de disoluciones tampón
- <http://edafologia.ugr.es/conta/tema15/introd.htm> Visitado: 8/10/09  
Tema sobre contaminación de suelos por metales pesados del Departamento de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Granada
- <http://www.agualatinoamerica.com/docs/pdf/metales%20pesados%2011-12-02.pdf> Visitado: 7/09/09  
Breve reseña sobre eliminación de metales pesados
- [http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs33.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs33.html) Visitado: 26/08/2009  
Ficha para el cobalto de la Agency for Toxic Substances & Disease Registry



- <http://www.cricyt.edu.ar/enciclopedia/terminos/MetalesPes.htm> Visitado: 8/09/09.  
Breve reseña sobre metales pesados.
- <http://www.cytect.com> Visitado: 10/08/2009  
Empresa Cytec, cuya rama química es la suministradora del agente portador Cyanex 272, utilizado en este trabajo
- <http://www.espectrometria.com> Visitado: 3/08/2009  
Web con información sobre todos los métodos espectrométricos y concretamente sobre la espectrometría de absorción atómica, utilizada en este trabajo.
- <http://www.lenntech.com/espanol/industria-petroquimica.htm> Visitado: 8/09/09  
Zona web de la empresa Lenntech en la que se informa de los residuos producidos en una empresa petroquímica.
- <http://www.lenntech.com/espanol/Tecnologia-de-membrana.htm>  
Visitado: 1/09/09.  
Información sobre Tecnologías de membrana de la página web de la empresa de tratamiento de aguas Lenntech
- <http://www.liquicel-spanish.edreamz.com>. Visitado 29/08/09  
Liquicel, “Mejoramiento de la calidad del agua de salida del sistema de membrana de ósmosis inversa (RO) y electrodesionización (EDI/CDI)\* mediante contactores de membrana Liqui-Cel”, 2000
- <http://www.madrimasd.org/informacionidi/noticias/noticia.asp?id=28292&tipo=g> Visitado: 10/09/09  
Estudio de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM) de un método para reutilizar los lodos de destintado de la industria papelera como acondicionador de suelos y como sustrato seco semillado.
- <http://www.medigraphic.com/espanol/e-htms/e-lamicro/e-mi2000/e-mi00-3/em-mi003f.htm> Visitado: 7/09/09  
Revista de microbiología en la que se hace un breve resumen sobre la biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana.
- <http://www.scribd.com/doc/5187475/Hidrometalurgiag> Visitado: 10/09/09  
Introducción a la Metalurgia. Universidad de Atacama
- <http://www.sea-acustica.es/revista/volxxx34/11.pdf> Visitado: 16/08/2009  
Trabajo sobre “Aplicaciones industriales de los ultrasonidos de potencia”



- [http://www.uam.es/personal\\_pdi/ciencias/mgilarra/experimentacionIQII/Intercaambioionico2006.pdf](http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/mgilarra/experimentacionIQII/Intercaambioionico2006.pdf) Visitado: 10/09/09  
Práctica sobre intercambio iónico del área de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Madrid
- <http://www.udbquim.frba.utn.edu.ar/material/DISOLUCIONES.htm>  
Visitado: 20/08/2009  
Sitio web con definiciones de términos relacionados con disoluciones en la que se explica en qué consiste la ecuación de Van't Hoff
- [http://www2.sag.gob.cl/Recursos-Naturales/criterios\\_calidad\\_suelos\\_agricolas/pdf/5\\_metales\\_pesados\\_suelo.pdf](http://www2.sag.gob.cl/Recursos-Naturales/criterios_calidad_suelos_agricolas/pdf/5_metales_pesados_suelo.pdf)  
Visitado: 9/09/09  
Estudio sobre la contaminación de suelos con metales pesados en Chile.
- [www.textoscientificos.com](http://www.textoscientificos.com) Visitado: 14/08/2009  
Portal para consultas científicas generales