

PROCESO DE FLOCULACIÓN PARA LA RECUPERACIÓN DE GERMANIO EN DISOLUCIÓN

P PATENTED TECHNOLOGY

CONTACT DETAILS:

Relaciones con la Empresa
Oficina de Transferencia de Resultados de la Investigación-OTRI
Universidad de Alicante
Tel.: +34 96 590 99 59
Email: areaempresas@ua.es
<http://innoua.ua.es>

ABSTRACT

El grupo de investigación ha desarrollado y optimizado un procedimiento que permite recuperar el germanio presente en disoluciones acuosas para obtener un óxido de germanio (GeO_2) de elevada pureza. Se basa en la floculación del germanio, combinando la formación selectiva de un complejo de germanio con un ligando orgánico específico y su posterior precipitación mediante una amina cuaternaria. Posteriormente, se realiza una etapa de separación y, por último, una etapa de calcinación donde se elimina completamente la fracción orgánica, quedando un óxido de germanio (IV) de elevada pureza.

Entre las principales ventajas, destaca por ser un método rápido, sencillo, barato y eficaz (se consiguen porcentajes de recuperación superiores al 90%).

También permite la recuperación selectiva del germanio procedente de disoluciones que contienen otros metales, y no requiere el empleo de disolventes orgánicos ni de complicados procesos de destilación de GeCl_4 .



INTRODUCTION

Existen muchos métodos para eliminar y/o recuperar iones inorgánicos presentes en disoluciones acuosas: intercambio iónico, adsorción, precipitación química, extracción con disolventes, métodos electroquímicos, etc.

Para la recuperación de germanio, se han aplicado diversos procesos para extraerlo y concentrarlo. Uno de los primeros métodos que aún hoy se utilizan está basado en la precipitación de germanio, bien como sulfuro, mezcla de hidróxidos, etc. y posterior redisolución en ácido clorhídrico. Esta disolución se somete a destilación fraccionada para obtener así tetracloruro de germanio puro (GeCl_4).

El método que posee mayor relevancia por su aplicación industrial, está basado en el uso de agentes de extracción líquido-líquido:

Usar como extrayente una 8-hidroxiquinolina sustituida y re-extraer con una disolución alcalina a 40°C .

Poner en contacto la disolución acuosa con una fase orgánica que contiene una α -hidroxioxima y una 8-hidroxiquinolina sustituida. Se obtiene así una fase orgánica rica en Ge y una fase acuosa libre de germanio. Tras separar ambas fases, la fase

orgánica se pone en contacto con una disolución básica, produciendo la re-extracción a la fase acuosa del germanio.

Adicionar ácido tartárico y extraer con una fase orgánica que contiene una amina terciaria. En la etapa de re-extracción, se utiliza hidróxido sódico, obteniendo una disolución concentrada de germanio.

Utilizar como extractante una oxima mezclada con al menos un ácido alquilfosfórico disuelto en un disolvente orgánico. Se obtiene una mayor eficacia y mejores selectividades hacia el germanio.

Existen otros métodos donde se obtienen resultados superiores a los procesos de extracción líquido-líquido anteriormente descritos (consultar patente ES2257181): se trata de un procedimiento donde el carbón activo es utilizado para la recuperación de germanio en disolución, combinando la formación de un complejo de germanio con un ligando específico y su adsorción en carbón activo. Posteriormente, se lleva a cabo la destrucción del complejo, lo que permite su desorción, recuperación y concentración.

TECHNICAL DESCRIPTION

El método propuesto es una alternativa a los ya existentes, aunque también puede ser aplicado en los métodos de preconcentración de germanio como etapa final para obtener óxido de germanio (GeO_2) de elevada pureza.

Este método permite recuperar el germanio presente en disoluciones acuosas para obtener un óxido de germanio de alta pureza. Se basa en la floculación del germanio presente en disolución, combinando la formación selectiva de un complejo de germanio con un ligando orgánico específico y su posterior precipitación mediante una amina cuaternaria. Posteriormente, se realiza una etapa de separación (filtración o centrifugación) y, por último, una etapa de calcinación donde se elimina la fracción orgánica, quedando un óxido de germanio (IV) de elevada pureza.

El procedimiento comprende las siguientes etapas:

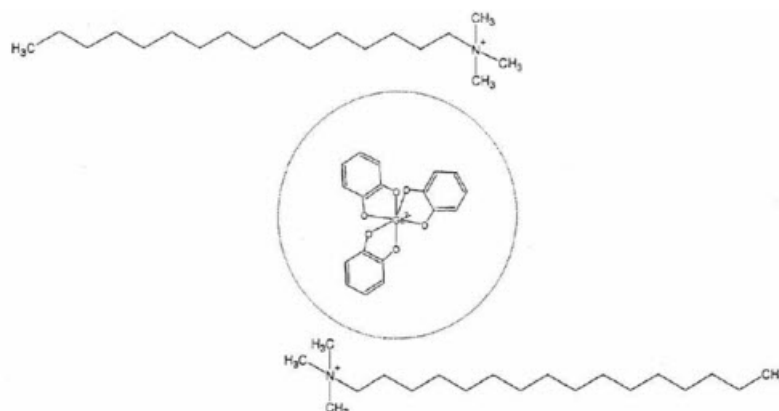
1) Disolución del agente complejante en la disolución que contiene germanio para obtener el complejo de germanio. El germanio puede

formar complejos con ligandos orgánicos oxigenados, en particular con ácidos carboxílicos y poli-alcohólicos. En este caso, se ha seleccionado el catecol como ligando, ya que:

- Presenta gran selectividad en la formación de complejos con el germanio.
- Es común y barato.
- El complejo Ge-catecol se encuentra cargado negativamente, lo que facilita su posterior floculación mediante un compuesto que pueda compensar dicha carga.

2) Ajuste del valor del pH de la disolución. El complejo Ge-catecol es estable en un amplio intervalo de pH (superiores a 3-4), lo que lo convierte en un método muy flexible.

3) Proceso de floculación. Está basado en la neutralización de las cargas del complejo germanio-catecol por medio del agente floculante. Se pueden utilizar distintas temperaturas, tiempos de agitación y velocidad de agitación. El grupo de investigación ha optimizado todos estos parámetros para conseguir que flocule la máxima cantidad de germanio presente en disolución. Además, se puede utilizar como agente floculante cualquier amina cuaternaria que posea, al menos, una cadena alquílica con un número elevado de átomos de carbono. De esta forma, puede compensar las cargas negativas del complejo de germanio, así como proporcionar un elevado carácter hidrofóbico que favorezca la precipitación. En este caso, se ha seleccionado como agente floculante el bromuro de hexadeciltrimetilamonio, pues reúne todas las características antes mencionadas. Se obtiene así una disolución cuyo contenido en germanio se ha reducido drásticamente, y unos flóculos de germanio.



Esquema del flóculo formado entre el complejo germanio-catecol y la amina cuaternaria.

4) Separación del flóculo de la disolución. Tras el proceso de floculación, es necesario efectuar una etapa de separación, que puede realizarse bien por filtración (por gravedad o mediante la aplicación de vacío), o bien mediante centrifugación. La disolución resultante se puede tratar de nuevo utilizando el mismo procedimiento para recuperar el pequeño porcentaje de germanio que pueda quedar. Por otro lado, se obtiene un residuo sólido que se somete a un proceso de calcinación.

5) **Proceso de calcinación.** El residuo sólido obtenido es quemado en aire (calcinación). La calcinación produce la combustión (y eliminación) de la fracción orgánica, y al mismo tiempo se forma el óxido de germanio. El grupo ha conseguido optimizar las condiciones experimentales (temperatura, tiempo de calcinación, velocidad de calentamiento, etc.) para lograr que la fracción orgánica se quemara por completo y así obtener el mayor grado de pureza del óxido de germanio.

TECHNOLOGY ADVANTAGES AND INNOVATIVE ASPECTS

VENTAJAS:

Este procedimiento ofrece una serie de ventajas sobre los métodos actuales de extracción líquido-líquido, donde son necesarias al menos una primera etapa de extracción, una segunda re-extracción y la posterior recuperación para poder obtener un compuesto sólido de germanio.

El procedimiento aquí descrito se caracteriza por ser:

- Extremadamente sencillo, rápido, económico y eficaz.
- Permite la recuperación selectiva de germanio procedente de disoluciones acuosas que contienen otros metales tales como Silicio, Níquel, Arsénico, Antimonio, etc.
- Los límites de recuperación son superiores a los métodos existentes.
- Se elimina totalmente la fracción orgánica, obteniendo el óxido de germanio (IV) de elevada pureza.
- No requiere el empleo de disolventes orgánicos ni de complicados procesos de destilación de GeCl_4 .
- Puede utilizarse en procesos de preconcentración de germanio como etapa final para la obtención de un óxido de germanio puro (GeO_2).
- Puede usarse tanto con disoluciones diluidas como de mayor concentración, siempre con porcentajes de recuperación superiores al 90%.

ASPECTOS INNOVADORES:

Con este procedimiento, el porcentaje de recuperación de germanio alcanza valores superiores al 90%, haciendo uso tan solo de cantidades concretas de ligando y agente floculante en determinadas condiciones de temperatura, pH, tiempo y velocidad de agitación, temperatura de calcinación, etc.

Puede aplicarse en otros métodos de preconcentración de germanio como una última etapa para la obtención de un óxido de germanio de elevada pureza.

La especie que se obtiene tras la calcinación es óxido de germanio (GeO_2); tiene estructura hexagonal y es soluble.

CURRENT STATE OF DEVELOPMENT

Tras múltiples ensayos, se ha optimizado el proceso a nivel laboratorio, obteniendo recuperaciones de germanio superiores al 90%.

Respecto a su aplicación industrial, el Departamento dispone de una planta piloto totalmente equipada para su escalado a nivel pre-industrial e industrial.

MARKET APPLICATIONS

En los últimos años, el germanio (Ge) se ha convertido en un elemento con un elevado interés desde el punto de vista industrial. Este interés se debe fundamentalmente a sus numerosas aplicaciones en campos tan diversos y específicos como son:

- Sistemas de visión infrarroja.
- Redes de comunicación de fibra óptica.
- Procesos químicos: polimerizaciones (actúa como catalizador), etc.
- Medicina: ciertos compuestos de germanio poseen una baja toxicidad para los mamíferos, pero tienen una marcada actividad contra ciertas bacterias. No hay que olvidar los efectos beneficiosos que poseen ciertos compuestos de germanio en la salud humana, por lo que son usados tanto en medicamentos como en nutrientes.

De este modo, existen diversos sectores empresariales que se pueden beneficiar de esta novedosa tecnología.

COLLABORATION SOUGHT

Se buscan empresas interesadas en adquirir la tecnología para su explotación.

Es posible hacer uso de las diferentes formas de transferencia de tecnología (acuerdo de licencia de la patente, cesión de los derechos de uso, fabricación o comercialización a terceras empresas, etc.).

INTELLECTUAL PROPERTY RIGHTS

La tecnología se encuentra protegida bajo patente:

- Número de solicitud: P200602434.
- Fecha de solicitud: 26/09/2006.

MARKET APPLICATION (4)

Contaminación e Impacto Ambiental
Estudios Marinos
Recursos Hídricos
Tecnología Química