



Universitat Autònoma de Barcelona
Departament de Química

**ESTUDIO, DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS
QUELATANTES DE IONES METÁLICOS.
APLICACIÓN EN SISTEMAS DE IMPACTO AMBIENTAL Y EN EL
DISEÑO DE NUEVOS MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS**

Sergi Díez Salvador

1994

Universitat Autònoma de Barcelona
Servei de Biblioteques



1500489353



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
DEPARTAMENT DE QUÍMICA

**ESTUDIO, DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS
QUELATANTES DE IONES METÁLICOS.
APLICACIÓN EN SISTEMAS DE IMPACTO AMBIENTAL Y EN EL
DISEÑO DE NUEVOS MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS**

Memoria presentada por
SERGI DÍEZ SALVADOR
para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas
Departament de Química
Bellaterra, Julio de 1994

Manuel Valiente Malmagro, Profesor Titular de Química Analítica en la Universitat Autònoma de Barcelona,

CERTIFICA que la presente memoria bajo el título, "*Estudio, Desarrollo y Caracterización de Resinas Quelatantes de Iones Metálicos. Aplicación en Sistemas de Impacto Ambiental y en el Diseño de Nuevos Métodos Cromatográficos*", que presenta **Sergi Díez Salvador**, Licenciado en Ciencias Químicas, ha sido realizada bajo mi dirección y constituye su Tesis Doctoral para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Y para que así conste, firmo la presente certificación en Bellaterra a once de Julio de mil novecientos noventa y cuatro,



Manuel Valiente Malmagro

La presente Tesis Doctoral forma parte de los estudios de investigación realizados bajo el soporte económico los siguientes proyectos:

- "*Desarrollo de nuevos Materiales en Técnicas de Separación. Membranas Líquidas y Materiales Cromatográficos*". (Ref.: MAT-886/90-C02 y MAT-93-0621-C03-01). Programa de la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT).
Período: 1990-94
- "*Lixiviation, Separation and Recovery of some Metals Values Present in the Sulphide Minerals, Spharelite, Galena and Chalcopirite*". Programa de la Comisión de la Comunidad Europea (Contrato CII.0516.E) y del *Plan Nacional de Investigación Científica y Desarrollo Tecnológico* (Ref: GEO90-1302-CE).
Período: 1990-1993
- Parte de los trabajos que se presentan se han desarrollado en colaboración con la empresa Río Tinto Minera S.A. (R.T.M.) (Minas de Riotinto, Huelva), "*Purificación de Aguas Ácidas de Minas y Recuperación de sus Valores Metálicos Cu y Zn de la Empresa Rio Tinto Minera S.A.*". Contrato número: C295-6160398.
Período: 1990-1991
- Parte del material utilizado ha sido subvencionado por la *Comissió Interdepartamental de Recerca i Innovació Tecnològica*, CIRIT, (Generalitat de Catalunya), a través de la concesión de la beca *Ajuts a Projectes de Recerca d'Investigadors Joves*. Ref: 142023.
- Deseo expresar mi agradecimiento al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una beca del *Plan de Formación de Personal Investigador*, F.P.I., Plan Nacional (Recursos Geológicos), gracias a la cual he podido realizar los estudios que se recogen en la presente memoria. Ref: PN89 37328392.
- También quisiera agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de las becas de *Estancias cortas en el extranjero* que me dieron la posibilidad de trabajar en el *College of Liberal Arts, Department of Chemistry*, de la University of Tennessee, en Knoxville (TN) con el Prof. S.D. Alexandratos sobre *Synthesis of Phosphonic, Phosphinic and Bifunctional Polymers*, y en el *College of Arts and Sciences, Department of Chemistry*, de la University of Kentucky, Lexington (KY) con los Prof. L.G. Bachas y S. Daunert sobre *Immobilized Metal Ion Affinity Chromatography* (IMAC).

Los resultados que se exponen en la presente memoria aparecen recogidos en las siguientes publicaciones:

- Díez, S. "Separación de Cu (II) y Zn (II) en Aguas Ácidas Residuales procedentes de Efluentes de Minas".
Trabajo de Investigación, Publicaciones UAB, 1991.
- Valiente, M., Díez, S., Masana, A., Frias, C. and Muhammed, M., "Separation of Copper and Zinc from Waste Acidic Mine Effluents of Riotinto Area", *Mine Water and Environment, Journal of International Mine Water Association*, Vol.10, pp.17-23, Annual Issue, (1991).
- Díez, S., Zhou, P., Bachas, L.G., Daunert, S. and Valiente, M., "Immobilized Soft-Metal Ion Affinity Chromatography for Amino Acids; Basic Characterization of Stationary Phases", *Reactive Polymers*, to be submitted.
- Díez, S., Zhou, P., Bachas, L.G., Daunert, S. and Valiente, M., "Evaluation of Spheron Oxine-Pd (II) Resins in the Separation of Amino Acids", *J. Chromatogr.*, to be submitted.
- Zhang, Y., Casado, M., Díez, S. and Valiente, M., "The Solution Chemistry in Treatment of Acidic Mining Water: Separation of Fe, Al, Cu, Zn and Mn via Hydrolysis Precipitation", *Mine Water and Environment, Journal of International Mine Water Association*, to be submitted.
- Zhang, Y., Casado, M., Díez, S. and Valiente, M., "A novel Process for Treatment of Acidic Mining Water: Removal and Recovery of Metals from Pyritic Mine Effluent", *J. Chem. Technol. & Biotechnol.*, to be submitted.

... y fue hace unos cuantos años cuando comencé esta aventura, como muchos otros, dentro del mundo de los matraces, las disoluciones y las técnicas analíticas. Ahora, supongo que una etapa de mi vida termina, y me dispongo a escribir unas líneas de agradecimiento a todas las personas que han contribuido a que esta tesis, además de objetivos, tenga conclusiones. Y lo hago, no porque sea típico, que lo es, o porque piense que es una buena costumbre, que lo pienso, sino por que todos ellos han participado, directa o indirectamente, de lo que hoy es para mí este trabajo y creo que merecen aparecer en estas líneas.

En primer lugar, y de manera muy especial, quiero agradecer al Dr. Manuel Valiente, director de esta tesis, su apoyo y su dedicación a mi formación científica y sus consejos en la redacción de este trabajo. Sobretudo, quiero darle las gracias por la confianza depositada en mí durante el último año de carrera, ofreciéndome la oportunidad de comenzar a trabajar con él, en su grupo de trabajo, donde ha conseguido un ambiente realmente difícil de igualar; no deja de sorprendernos constantemente con su capacidad para lograr de una forma poco menos que milagrosa que los parámetros *tiempo* y *espacio* no existan en su agenda, con un factor de extracción realmente fuera de lo común. A su lado he tenido la oportunidad de conocerle y de aprender muchísimas cosas, no siempre a nivel científico, y ha sido, sin duda, mi maestro. Estos años, compartiendo penas y glorias serán, de verdad, imborrables.

También quiero agradecerle a la Dra. María Muñoz sus consejos e interés en mis inicios con membranas, y a pesar de haber pasado al mundo de las resinas siempre he sabido que podía contar con ella. Al Dr. J.L. Bourdelande, por sus consejos y experiencia en polímeros y por su siempre cordial trato personal. Al Prof. Dimitri Muraviev por sus sugerencias y conocimientos en *ion exchange*; y a los Drs. Zhang y Pu por toda la ayuda prestada en los experimentos basados en resinas.

Al Prof. Spiro D. Alexandratos por brindarme la oportunidad de trabajar en su laboratorio, en los lejanos parajes de Knoxville (TN); por saber introducirme en el complicado mundo de la síntesis de polímeros y por conseguir que mi primer contacto científico con los Estados Unidos fuera exitoso. También guardo un grato recuerdo de su grupo de investigación, que consiguieron, en buena medida, que mi paso por ahí fuera lo más agradable posible. A los Profs. Leonidas G. Bachas y Sylvia Daunert, por darme la oportunidad de trabajar por segunda vez al otro lado del "*charco*". Se hace complicado expresar el continuo afecto y ayuda que recibí de ellos durante mi estancia en el *Bluegrass State*, en Lexington (KY), que uno tanto agradece cuando está a miles de kilómetros de su gente. Sin olvidar el excelente trato que tuvieron conmigo todos los compañeros de laboratorio, de los que guardo muchos y muy buenos recuerdos.

Mención especial merecen sin duda, uno por uno, los compañeros del grupo de trabajo de la Autònoma, por los excelentes momentos que hemos pasado juntos en el laboratorio y alejados del mundanal ruido de agitadores, bombas peristálticas y bombas de vacío. A Ricard, por haber sido mi amigo desde que llegué a la Autònoma, y con el cual se está forjando día a día una excelente amistad. A Cris, por su permanente disponibilidad a ayudarme por todo y para todo, y porque, en definitiva,

hemos seguido juntos desde que dimos el salto aquí, antes de finalizar el último año de carrera, y hemos visto crecer al grupo. A Carlos, por los largos e inolvidables ratos pasados juntos desde que se dejó caer de sus entrañables y lejanas tierras gaditanas. A Gerard, por ser el compañero ideal de laboratorio, atento, ordenado, metódico..., y por los maravillosos momentos que pasamos en la ya casi olvidada *Torre Vieja*. A Marta, que también compartió el último año de ese *viejo laboratorio*, aportando un aire nuevo y contribuyendo a que la *fiesta* continuase. A Gabi, por haberme enseñado todo lo que puede dar de sí un ordenador y por el tiempo perdido intentándome explicar *qué "pijo" es un caché* o los motivos extrasensoriales que provocan que un programa se cuelgue.

Al resto de compañeros, Joan, Andreu, y los recién llegados Alejandro y Ana, les debo agradecer el haber sabido mantener intacto ese fantástico ambiente que se respira en el grupo, y que, aunque la distancia física nos separe, sabemos disfrutar de los momentos de un buen café.

No puedo olvidar a Aleš, que compartió dos años con nosotros, dejándome un recuerdo inolvidable y con el que pasamos unas acogedoras vacaciones en su queridísima Moravia.

A los compañeros de grupo de Girona, con lo que hemos compartido auténticas maratones científicas en nuestras tradicionales reuniones de grupo *a la americana*.

A los biosensoristas, sobretodo a Dani, y a Paco, ahora Dr. Céspedes, por las agradables veladas en la *Santa Sala de Café* del 4º piso, cuando en algunos momentos, continuar dentro del laboratorio se hacía muy duro.

No quisiera olvidar al resto de miembros de la Unitat de Química Analítica, a los que aún permanecen y a los que ya han pasado, que no nombraré debido al gasto energético-mental que representa y sinceramente porque no quisiera dejarme en el tintero a ninguno de ellos.

A los amigos extra-universitarios, Dani, Fernando y Roberto, con los que he compartido, durante gran parte de mi vida, mis alegrías y mis penas, y a los que debo el saber apreciar el valor de la amistad.

Finalmente, deseo expresar mi agradecimiento a mis padres, por su cariño y su constante apoyo, y en definitiva por toda la gran ayuda y estímulo que siempre he tenido de ellos. A ellos debo todo lo que tengo y lo que soy ahora.

A mi hermano, que en mis inicios estudiantiles en esta Universidad, me pegó el empujoncito moral que tanto necesitaba cuando peor lo pasé, y siempre fue para mí un ejemplo del estudiante a imitar. Y con él, sé que puedo y podré contar siempre que lo necesite.

A Dolors, la persona que ha estado junto a mí en todo momento, me resulta difícil expresar en un simple papel todo lo que ha significado para mí. Ha soportado el lado más amargo de esta tesis, su escritura, y lo ha hecho de la forma que mejor podía imaginar. Ella tiene una parte importantísima en la redacción y el diseño de esta memoria. Le debo mucho, y seguro que el trabajo sin ella no hubiera sido tan soportable y muchas cosas no tendrían ningún sentido.

Moltes gràcies a tots!

A Dolors
A mis padres

ÍNDICE GENERAL

SUMMARY	1
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN GENERAL	
1. REFERENCIAS HISTÓRICAS	10
2. RESINAS SINTÉTICAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	14
3. TIPOS DE RESINAS	16
3.1. CLASIFICACIÓN SEGÚN LA ESTRUCTURA DE LA RED POLIMÉRICA	16
3.1.1. Resinas de intercambio iónico tipo gel	16
3.1.2. Resinas de intercambio iónico macroporosas (macroreticulares)	17
3.1.3. Resinas de intercambio iónico isoporosas	17
3.2. CLASIFICACIÓN SEGÚN LA FUNCIONALIZACIÓN DE LA MATRIZ POLIMÉRICA	18
3.2.1. Intercambiadores catiónicos de ácido fuerte (tipo ácido sulfónico)	18
3.2.2. Intercambiadores catiónicos de ácido débil (tipo ácido carboxílico)	18
3.2.3. Intercambiadores catiónicos conteniendo fósforo	18
3.2.4. Intercambiadores aniónicos de base fuerte (tipo amonio cuaternario)	19
3.2.5. Intercambiadores aniónicos de base débil (tipo amina)	19
3.2.6. Intercambiadores iónicos de celulosa, dextrano y agarosa	19
3.2.7. Intercambiadores iónicos quelatantes	20
4. TÉCNICAS GENERALES DE APLICACIÓN DE RESINAS	23
4.1. TÉCNICAS DE APLICACIÓN EN EL LABORATORIO	23
4.2. UTILIZACIÓN DE RESINAS EN LA INDUSTRIA	25
5. LOS INTERCAMBIADORES IÓNICOS EN QUÍMICA ANALÍTICA	28
5.1. ELECCIÓN DE UN INTERCAMBIADOR IÓNICO	29
5.2. APLICACIÓN EN CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO	29
6. OBJETIVOS	31
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

**CAPÍTULO II: SEPARACIÓN DE Cu (II) Y Zn (II) EN AGUAS ÁCIDAS DE MINA
MEDIANTE RESINAS QUELATANTES**

1. INTRODUCCIÓN	37
1.1. EFLUENTES DE MINA	38
1.1.1. Áreas piríticas	38
1.1.2. Aguas ácidas de mina	38
1.1.2.1. Mecanismos químicos de oxidación	39
1.1.2.2. Mecanismos biológicos de oxidación	39
1.1.3. Contenido en iones metálicos	40
1.2. TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES DE MINA	41
1.2.1. Tratamientos de eliminación convencionales	41
1.2.1.1. Técnicas de precipitación	41
1.2.1.2. Técnicas de concentración	43
1.2.2. Tratamientos de recuperación	44
1.2.2.1. Extracción con disolvente	44
1.2.2.2. Procesos biológicos	46
1.2.2.3. Intercambiadores iónicos	48
1.2.2.4. Otros procesos de recuperación	51
1.2.3. Prevención y control de los efluentes ácidos	52
1.2.4. Área pirítica de Riotinto	53
2. EXPERIMENTAL	55
2.1. REACTIVOS Y DISOLUCIONES	55
2.1.1. Reactivos	55
2.1.2. Disoluciones	55
2.2. INSTRUMENTACIÓN	56
2.3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS EMPLEADAS	57
2.3.1. Determinación por espectroscopia de emisión atómica en plasma (ICP)	57
2.3.2. Valoración potenciométrica	57
2.4. CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE	58
2.5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	59
2.5.1. Comportamiento de los efluentes	59
2.5.1.1. Características ácido-base	59
2.5.1.2. Variación del contenido metálico con el pH	59
2.5.1.3. Efecto de la acidez sobre el potencial rédox	60
2.5.2. Acondicionamiento del sistema	60

2.5.2.1. Acondicionamiento de las resinas	61
2.5.2.2. Acondicionamiento de los efluentes	62
2.5.3. Separación en columna de los iones metálicos en estudio	62
2.5.4. Estudio termodinámico de las reacciones de intercambio iónico	63
2.5.5. Determinación de la capacidad de la resina	67
3. RESULTADOS Y DISCUSION	69
3.1. ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS ÁCIDO-BASE DE LOS EFLUENTES	69
3.2. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DEL CONTENIDO METÁLICO CON EL pH	70
3.3. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DEL POTENCIAL DE ÓXIDO-REDUCCIÓN CON EL pH	72
3.4. ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN CON LAS DISTINTAS RESINAS	74
3.5. ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE LA RESINA AMBERLITE IRC-718	78
3.5.1. Respecto al pH	78
3.5.2. Respecto a la velocidad de flujo lineal	79
3.6. ESTUDIO DE LAS RESINAS	79
3.6.1. Estudio del equilibrio del intercambio iónico metal-resina	79
3.6.2. Determinación de la capacidad para Amberlite IRC-718	83
3.6.2.1. Capacidad máxima	83
3.6.2.2. Variación de la capacidad con el pH	84
3.7. DESARROLLO DE UN DIAGRAMA DE FLUJO	86
4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
CAPÍTULO III: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS BIFUNCIONALES DE DOBLE MECANISMO. APLICACIÓN A LA SEPARACIÓN DE Cu (II) Y Zn (II)	
1. INTRODUCCIÓN	93
1.1. CLASE I DE DMBP: RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO/REDOX	96
1.1.1. Síntesis de resinas de intercambio iónico/redox	97
1.2. CLASE II DE DMBP: RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO/COORDINACIÓN	98
1.2.1. Síntesis de resinas de intercambio iónico/coordiinación	98
2. EXPERIMENTAL	100
2.1. REACTIVOS Y DISOLUCIONES	100

2.2. INSTRUMENTACIÓN	101
2.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	101
2.3.1. Síntesis de las resinas	101
2.3.1.1. Síntesis de la resina de ácido fosfínico	102
2.3.1.2. Síntesis de la resina de ácido fosfónico	103
2.3.1.3. Síntesis de la resina de éster fosfónico	104
2.3.1.4. Síntesis de la resina de ácido fosfónico/amina	105
2.3.2. Caracterización de las resinas	106
2.3.2.1. Determinación del tanto por ciento de sólido	106
2.3.2.2. Determinación de la acidez total	107
2.3.2.3. Análisis de fósforo elemental	107
2.3.2.4. Análisis de cloruro	108
2.3.2.5. Determinación de TAEC (<i>Total Anion Exchange Capacity</i>)	110
2.3.2.6. Caracterización mediante espectrofotometría IR	110
2.3.3. Estudio de las resinas para la separación de iones metálicos	110
2.3.3.1. Análisis de la capacidad de intercambio iónico para Cu (II) y Zn (II)	110
2.3.3.2. Determinación de la velocidad de adsorción de los iones metálicos	111
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	113
3.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS	113
3.1.1. Síntesis del polímero funcionalizado con ácido fosfínico	113
3.1.2. Síntesis del polímero funcionalizado con ácido fosfónico	114
3.1.3. Síntesis del derivado de éster fosfónico	115
3.1.4. Síntesis del derivado de ácido fosfónico/amina	116
3.1.5. Caracterización mediante espectrofotometría IR	117
3.2. DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO DE LAS RESINAS	119
3.2.1. Resina de ácido fosfónico	119
3.2.2. Resina de ácido fosfínico	120
3.2.3. Resina de éster fosfónico	121
3.2.4. Resina de ácido fosfónico/amina	122
3.3. DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE ADSORCIÓN DE LAS RESINAS	123
4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

CAPÍTULO IV: CROMATOGRAFÍA DE AFINIDAD POR IÓN METÁLICO INMOVILIZADO (IMAC). INMOVILIZACIÓN DE Pd (II) SOBRE RESINAS COMERCIALES Y SU ESTUDIO EN LA SEPARACIÓN DE AMINOÁCIDOS

1. INTRODUCCIÓN	131
1.1. LAS TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS	131
1.1.1. Clases de cromatografía	132
1.1.1.1. Cromatografía de adsorción	132
1.1.1.2. Cromatografía de reparto	133
1.1.1.3. Cromatografía de intercambio iónico	134
1.1.1.4. Cromatografía de exclusión molecular	134
1.1.1.5. Cromatografía por afinidad	134
1.2. CROMATOGRAFÍA DE AFINIDAD POR IÓN METÁLICO INMOVILIZADO (IMAC)	136
1.2.1. Principios básicos de IMAC	136
1.2.1.1. Proceso de adsorción	137
1.2.1.2. Proceso de elución	138
1.2.2. Preparación de las columnas cromatográficas	139
1.2.2.1. Elección del ión metálico	139
1.2.2.2. Elección del ligando quelatante	140
1.2.2.3. Elección de la matriz	143
1.2.3. Ventajas e inconvenientes de la técnica IMAC	144
1.3. RESINAS QUELATANTES CON AFINIDAD A IONES DEL PGM	145
1.4. DESCRIPCIÓN DE LAS RESINAS QUELATANTES UTILIZADAS EN EL ESTUDIO IMAC	155
1.4.1. Spheron® Oxine 1000	156
1.4.2. His•Bind™ Resin	157
1.5. SEPARACIÓN DE AMINOÁCIDOS	159
1.6. AMINOÁCIDOS EN ESTUDIO	162
2. EXPERIMENTAL	165
2.1. REACTIVOS Y DISOLUCIONES	165
2.2. INSTRUMENTACIÓN	166
2.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS	166
2.3.1. Determinación de Pd (II) en las disoluciones acuosas	166
2.3.2. Análisis espectrofluorimétrico de aminoácidos	167

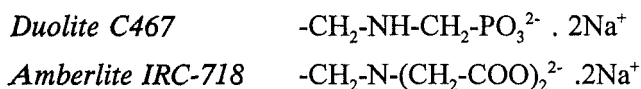
2.3.3. Determinación de cloruro	168
2.3.3.1. Análisis potenciométrico	168
2.3.3.2. Análisis elemental sobre el sólido	168
2.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	169
2.4.1. Inmovilización del ión metálico en la resina	169
2.4.2. Adsorción del aminoácido en la resina	169
2.4.3. Elución del aminoácido	170
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	171
3.1. INMOVILIZACIÓN DE Pd (II) SOBRE LAS RESINAS DESCRITAS	171
3.1.1. Inmovilización de Pd (II) sobre HBR	171
3.1.2. Inmovilización de Pd (II) sobre Spheron Oxine 1000	172
3.2. ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN DE Pd (II) POR SPHERON OXINE 1000	175
3.2.1. Descripción del sistema en fase homogénea	175
3.2.2. Estudio del contenido en cloruro en la adsorción de Pd(II)	181
3.3. ADSORCIÓN DE L-AMINOÁCIDOS SOBRE Pd (II) INMOVILIZADO EN SPHERON OXINE 1000	186
3.3.1. Adsorción de L-Triptófano	187
3.3.2. Adsorción de L-Fenilalanina	188
3.3.3. Adsorción de L-Tirosina	190
3.3.4. Adsorción de Glicina	192
3.4. ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN DE L-AMINOÁCIDOS MEDIANTE LA TÉCNICA IMAC	194
3.5. ELUCIÓN DE L-AMINOÁCIDO	196
3.5.1. Elución de L-Triptófano	197
3.5.2. Elución de Glicina	198
3.5.3. Interpretación termodinámica de la elución con ácido	200
4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	203
CONCLUSIONES	209

SUMMARY

Ion-exchange resins have been studied from different points of view including their preparation and characterization, applications to heavy metal removal and recovery from industrial wastes and for the design and thermodynamic characterization of chromatographic processes.

Ion exchange is a well-established technology that is specially suitable for treatment of effluents of low metal concentration. The related investigation included in this thesis provides a basic knowledge or some fundamental aspects of ion exchange chelating resins in their use to remove toxic and valuable metals from waste effluents, specially copper and zinc.

Mine effluents of Rio Tinto area (South Spain) with different level of metal content were studied to determine their chemical characteristics. The separation of Cu (II) and Zn (II) from the acidic effluents has been studied using two commercial chelating resins *Amberlite IRC-718* and *Duolite C467* which have functional groups of different chemical nature:



The results of our studies can be summarized as follows:

The metal content of the samples was observed to vary with pH. This sharpest decrease corresponds basically to the decrease of the Fe (III) concentration which, however, at pH=6, still remains in solution due to the presence of Fe (II).

The decrease of Cu (II) and Zn (II) may be due to a possible adsorption of these metals ions on the solid ferric hydroxide (a possible recovery of these adsorbed metals could be done by processing the solution resulting from thickening off the precipitate).

The efficiency of two resins have been studied to achieve selective adsorption of these metals. *Duolite C467* provides a metal uptake very poor under the experimental acidic conditions, while *Amberlite IRC-718* resin is very effective for the adsorption of both copper and zinc with an appropriate degree of selectivity. The adsorption process was characterized by determining the related reaction constants at pH 4 (conditional constants). These values were: $\log K_{\text{Cu}}^* = 3,8 \pm 0,1$ and $\log K_{\text{Zn}}^* = 3,0 \pm 0,1$, confirming that the affinity for copper is higher than for zinc. Respective metal capacities were obtained as mmols of metal/mL of resin, being 0,74 for Cu (II) and 0,54 for Zn (II).

The efficiency of that resin in continuous mode (column) has been determined with respect to the working pH and the linear flow rate. Thus variation of pH from 2 to 3 increase eight times Cu (II) adsorption. The increase of linear velocity from 2 to 3 cm/min decrease four times copper adsorption. This study is described in Chapter II.

On the other hand, we have synthesized *dual mechanism bifunctional polymers* to be used in copper and zinc separations. In that respect we have synthesized four different resins:

Phosphonic acid resin, phosphinic acid resin, phosphonic acid/phosphonate ester resin, and phosphonic acid/amine resin.

For the synthesis of phosphinic acid derivated resins we used polystyrene copolymer beads with 2 % divinylbenzene (DVB) as crosslinked agent, for others resins we used poly(vinylbenzylchloride) instead polystyrene.

The process of synthesis have shown to be very efficient, and the characterization of obtained polymers reveals that the degree of functionalization is appropriated and similar to well-established results.

Adsorption process of copper and zinc metal ions by the obtained resins have shown to be high for the phosphonic and phosphinic derivatives. For the other resins we have obtained a poor adsorption capacity. These results are explained in terms of chemical availability. On the other hand we have confirmed that bifunctionality of phosphinic acid resin is working in adsorption process in particular for cooper adsorption. In the case of zinc, this effect is much less observed probably due to its lower oxidant capacity.

Adsorption rate have been also studied to better characterization of the thermodynamic behaviour of these resins. In this sense, phosphonic acid resin and phosphinic acid resin have shown to be faster than the others and the experimental data can be explained by a first order reaction mechanism. In the same way, adsorption of zinc is faster than copper adsorption. These studies are described in Chapter III.

The results presented in Chapter IV concern with Immobilized Metal Affinity Chromatography (IMAC). IMAC is a highly versatile separation method based on interfacial interactions between molecules in solution and metal ions fixed to a solid support. In our case, we have carried out fundamental studies to develop IMAC technique by using the specific chemical interactions between Pd (II) loaded in a polymer matrix (chelating resin) and several amino acids.

In that study we have established the optimal loading conditions for Pd (II) onto the gel. The chelating gel used in this study is Spheron Oxine 1000 (a chelating ion-exchanger containing 8-hydroxyquinoline moieties bound via azo groups in the side chains of a modified hydroxyethyl methacrylate gel). We have found that maximum capacity for Pd (II) is about 0,65 mmols/g resin. The adsorption process can be explained by the reaction:

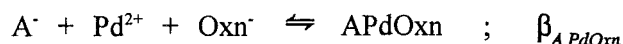


which stability constant has been determined to be: $\log K_1 = 1,96$.

Thermodynamic study have shown a 1:1 formation complex between Pd (II) and oxine, and the stoichiometry of the complex to be PdCl₂Oxine. The complex is formed by a direct coordination of palladium with the two donor atoms of oxine, with Cl⁻ occupying the other two positions of Pd (II).

Adsorption of several amino acids as L-Tyr, L-Tryp, L-Phe and Gly on the gel-loaded Pd (II) ion has been carried out. We have determined the adsorption capacity for all of them to be in the range of 0,24 to 0,31 mmols of amino acid/ g resin.

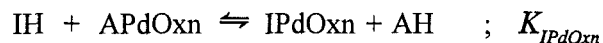
The adsorption of amino acid by the resin can be explained by the reaction:



The corresponding overall formation constant for each amino acid are in a narrow range between 30,14 and 30,83 of log $\beta_{APd(Oxn)}$.

Mechanism for elution process have been also proposed by considering results of amino acids elution by acid or imidazole aqueous solutions. These results show that concentration of H⁺ is determining the elution process as a results of the competitiveness between Pd²⁺ and H⁺ for the amino acid.

On the other hand, imidazole competes with amino acid to complex Pd²⁺ as follows:



where IH is imidazole and IPdOxn is the ternary complex.

The overall formation constant was determined to be log $\beta_{IPdOxn} = 36,20$, which explain the elution of amino acids at neutral acidity.

These results are of fundamental use to design chromatographic applications of this system via the IMAC technique.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN GENERAL

1. REFERENCIAS HISTÓRICAS
 2. RESINAS SINTÉTICAS DE INTERCAMBIO IÓNICO
 3. TIPOS DE RESINAS
 - 3.1. CLASIFICACIÓN SEGÚN LA ESTRUCTURA DE LA RED POLIMÉRICA
 - 3.2. CLASIFICACIÓN SEGÚN LA FUNCIONALIZACIÓN DE LA MATRIZ POLIMÉRICA
 4. TÉCNICAS GENERALES DE APLICACIÓN DE RESINAS
 - 4.1. TÉCNICAS DE APLICACIÓN EN EL LABORATORIO
 - 4.2. UTILIZACIÓN DE RESINAS EN LA INDUSTRIA
 5. LOS INTERCAMBIADORES IÓNICOS EN QUÍMICA ANALÍTICA
 - 5.1. ELECCIÓN DE UN INTERCAMBIADOR IÓNICO
 - 5.2. APLICACIÓN EN CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO
 6. OBJETIVOS
 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS
-

El término intercambiador iónico¹ no es muy antiguo. Los primeros productos inorgánicos sintéticos utilizados para reducir la alcalinidad de una disolución fueron denominados *permutites*, un término que fue utilizado durante mucho tiempo y que, incluso ahora, se emplea como sinónimo de intercambiador iónico.

El intercambio iónico es un fenómeno o proceso que implica el intercambio reversible de iones en disolución con los iones soportados en un material sólido, sin que se aprecien cambios en su estructura. Los más conocidos son los fenómenos de intercambio iónico en suelos y los procesos de intercambio iónico para el tratamiento del agua. También se utilizan en muchos otros procesos químicos, incluyendo separaciones simples o cromatográficas, en hidrometalurgia en la separación recuperación de metales, en la manufactura del azúcar, en farmacia y medicina, en bioquímica y biotecnología, así como en agricultura y en el procesado de alimentos.

Un *intercambiador iónico* o un material de intercambio iónico puede ser definido como una matriz insoluble conteniendo iones lábiles capaces de intercambiarse con otros iones del medio, sin ningún otro cambio físico que el de ocupar un lugar en esta estructura.² A estos polímeros también se les suele denominar *resinas*, y son los polímeros reactivos sintetizados más antiguos. Dentro de estos materiales podemos encontrar celulosa, dextrano y agarosa, y sus derivados; arcillas y materiales de arcilla, zeolitas y otros intercambiadores iónicos sin sílice; materiales basados en carbón y otros productos orgánicos naturales; intercambiadores iónicos sintéticos y membranas de intercambio iónico. Aunque todos estos productos, en mayor o menor escala, en mayor o menor utilidad, son importantes, los intercambiadores iónicos o las denominadas resinas sintéticas de intercambio iónico son las de uso más generalizado tanto en el laboratorio como en la tecnología química. Estos intercambiadores iónicos pueden ser preparados en el laboratorio (sintetizados), y también están al alcance comercialmente, éstos tienen capacidad de adsorción alta y son de gran interés tanto en el laboratorio como en aplicaciones industriales.

La presente memoria incluye la síntesis y el estudio de algunas de estas resinas sintéticas de intercambio iónico y, dada su importancia, son motivo de estudio en este primer capítulo.

Antes de pasar a describir los polímeros, intercambiadores iónicos o resinas, y la síntesis y aplicación de los mismos, es importante definir algunos términos y conceptos de fundamental importancia.³

En términos estrictos, un *polímero* es una *sustancia* compuesta por una sucesión de moléculas que poseen largas secuencias de uno o más átomos o grupos de átomos unidas entre ellas mediante enlaces, usualmente covalentes.

Aunque las palabras polímero y *macromolécula* se utilizan para definir el mismo término, *macromolécula* define estrictamente las moléculas de las cuales el polímero está compuesto.

Las macromoléculas están formadas por moléculas de *monómero* unidas entre sí mediante reacciones químicas, siendo el proceso por el que se consigue esta unión conocido como *polimerización*.

La definición formal de *copolímero* es un polímero derivado de más de dos especies de monómero.

Las reacciones de polimerización se pueden diferenciar básicamente en dos: *polimerización por condensación* y *polimerización por adición*. Las polimerizaciones por condensación son aquellas que dan lugar a polímeros con unidades repetitivas teniendo menos átomos que los presentes en los monómeros de partida. Esto se logra por reacciones químicas que implican la eliminación de moléculas pequeñas (p.ej. H₂O, HCl). Las polimerizaciones por adición son las que dan lugar a polímeros con unidades repetitivas que tienen la misma fórmula molecular que los monómeros de partida.

Matriz polimérica es la red molecular de una resina de intercambio iónico que soporta los *grupos ionogénicos* que son los grupos funcionales específicos enlazados o unidos a la matriz polimérica.

1. REFERENCIAS HISTÓRICAS

La primera observación real del fenómeno de intercambio iónico se atribuye a Thompson⁴ y Way⁵ en 1850. Thompson y Way observaron que en suelos de cultivo se podían intercambiar varias bases, tales como amoníaco, calcio o magnesio, de esta forma se introducía por vez primera el término intercambio de bases (*base exchange*). Este fenómeno fue interpretado años más tarde por Henneberg y Stohmann,⁶ y por Eichhorn⁷ en 1858, cuando confirmaron la reversibilidad de tales procesos de intercambio. En este período pueden citarse otros nombres, pero no fue hasta 1870, cuando Lemberg⁸ amplió el conocimiento del intercambio de bases en su estudio con las zeolitas. En 1877 van Bemmelen⁹ publicó la primera de una larga serie de publicaciones sobre absorción de sales por suelos. Posteriormente, se sucedieron una serie de autores que intentaron explicar el fenómeno del intercambio de base desde otro punto de vista que el que habían dado Eichhorn y Lemberg, debido principalmente

a la aparición de nuevos descubrimientos de fenómenos físico-químicos y de leyes, en todo el ámbito científico.

En 1905, Gans fue el primero en sintetizar intercambiadores iónicos inorgánicos, denominando a los mismos *permutites*.¹⁰ Esta modificación de productos naturales mostraba capacidades bajas, pero la velocidad de regeneración era rápida. Los materiales inorgánicos de intercambio iónico fueron utilizados cerca de catorce años hasta que se abandonó su uso debido a las limitaciones en las aplicaciones, aunque, desde 1950, se volvieron a utilizar debido al desarrollo de nuevos procesos en este campo.

Una etapa intermedia en el desarrollo de los intercambiadores iónicos está representada en el período que abarca desde 1905 hasta 1935, donde las propiedades de intercambio iónico fueron reconocidas en varios materiales orgánicos, como por ejemplo, los carbones sulfonados como intercambiadores catiónicos estables en forma de hidrógeno que fueron introducidos por Liebknecht¹¹ en 1934.

Tras el descubrimiento de Spence, Thompson y Way, la siguiente aportación más importante fue cuando, en 1935, Adams y Holmes¹² realizaron la síntesis de resinas orgánicas de intercambio iónico. Los materiales originales fueron productos de condensación de formaldehído, fenoles polihídricos o diaminas aromáticas, los cuales dan paso a las resinas de intercambio catiónicas o aniónicas. Posteriormente, Holmes produjo una resina catiónica fuerte a partir del ácido fenolsulfónico, y también consiguieron mejorar los intercambiadores aniónicos.

Los primeros intercambiadores iónicos obtenidos por policondensación reemplazaron a los productos de polimerización tras 1945, cuando D'Alelio consiguió éste propósito al incorporar grupos de ácido sulfónico en una resina entrecruzada de poliestireno.¹³ El uso de estos copolímeros de estireno y divinilbenceno como matrices para enlazar los grupos intercambiables produce una tremenda expansión de los procesos de intercambio iónico. En 1947, McBurney,¹⁴ se basó en la copolimerización de estireno con divinilbenceno, para producir lo que podríamos denominar las resinas aniónicas modernas. Estas resinas de intercambio iónico sintéticas unifuncionales se explotaron rápidamente en la producción de las resinas catiónicas y aniónicas convencionales. Un año más tarde, en 1948, Skogseid¹⁵ produce la primera resina específica para potasio. A partir de ese momento, los investigadores basaron sus esfuerzos en la síntesis de productos incorporando distintos grupos funcionales en la matriz de la resina.

La teoría y aplicación del intercambio iónico tiene unos 150 años de antigüedad, en los cuales se han producido investigaciones básicas y descubrimientos importantes, alternando con períodos de poco desarrollo. La Tabla I recoge algunos datos cronológicos de los desarrollos que se han producido.

Tabla I. Orden cronológico de los desarrollos producidos en intercambio iónico.

Año	Desarrollo	Investigadores
1845-52	Descubrimiento y descripción del intercambio de base en suelos	Spence, Thompson;
1858	Explicación del principio de intercambio de base como un proceso químico reversible	Way Eichhorn
1876	Reconocimiento de las zeolitas como portadores del intercambio de base en suelos	Lemberg
1901	Utilización de zeolitas para recuperación de potasio de jugos de azúcar	Harms, Rümpler
1901-02	Fabricación de carbón sulfonado	Majert, Halse
1906-10	Fabricación industrial de Permutite de sodio	Gans
1912-16	Síntesis de Permutite de gel de silicio	De Brüm, Rüdorff
1912-18	Explicación del intercambio de base por catión y por tanto como un proceso de intercambio iónico	Wiegner; Ramman, Spengel
1925	Sistemas coloidales como intercambiadores iónicos	Wiegner, Jenny
1934-39	Fabricación industrial de carbones sulfonados para descalcificación del agua	Liebkecht; Smit
1935	Primera síntesis de polímeros sulfonados y aminados por condensación	Adams, Holmes
1936-45	Desarrollo e introducción de intercambiadores iónicos comerciales por condensación	Holmes; Griessbach
1942	Primera síntesis de intercambiadores catiónicos sulfonados por polimerización	D'Alelio
1947	Primera síntesis de intercambiadores aniónicos aminados por polimerización	McBurney
1948	Preparación de una resina de intercambio catiónico quelatante de sodio	Skogseid
1949-56	Preparación por adición de polímeros carboxílicos como intercambiadores aniónicos débiles	Hale, Reichenberg, Topp, Thomas
1946-65	Desarrollo e investigación de polímeros de intercambio iónico	Bonhoeffer, Schloegl
1951-56	Nuevas zeolitas como filtros moleculares con propiedades de intercambio iónico	Barrer,; Breck et al.
1952-71	Primera síntesis y desarrollo de polímeros quelatantes	Gregor; Pepper; Morris
1956	Desarrollo de intercambiadores iónicos de celulosa	Peterson, Sober
1956-58	Preparación y estudios de intercambiadores inorgánicos sin sílice: sales insolubles, heteropoliácidos	Buchwald, Thistlewhaite
1957-59	Desarrollo de intercambiadores iónicos de dextrano	Porath, Flodin

Año	Desarrollo	Investigadores
1957	Síntesis de resinas de intercambio iónico macroporosas	Corte, Meyer, Kunin, Metzer, Bostnick
1958	Desarrollo de intercambiadores iónicos líquidos para aplicaciones analíticas y técnicas	Schindewolf; Brown, Coleman, Moore; Allen
1959	Desarrollo teórico para el tratamiento termodinámico de intercambio iónico.	Helfferich
1960	Invencción y desarrollo de intercambiadores iónicos isoporosos	Kressman, Millar
1961	Desarrollo de procesos de intercambio iónico en continuo	Higgins; Asahi Chem. Ind.
1961	Introducción del término <i> cromatografía por intercambio de ligando </i>	Helfferich
1964	Resinas de intercambio iónico térmicamente regenerables para desalinización de aguas	Weiss et al.
1967-70	Intercambiadores iónicos peculiares para uso cromatográfico	Horvarth et al.; Kirkland
1975	Desarrollo de intercambiadores basados en éteres corona como grupos reactivos	Blasius et al.
1975	Desarrollo de la cromatografía de afinidad basada en la inmovilización de metales en resinas (<i>IMAC</i>)	Porath et al.
1984	Resinas cromatográficas industriales en sistemas Dowex Monosphere	Dow Chemical Company

Esta tabla debe ser considerada más como una guía que como una completa representación de la historia del intercambio iónico y los intercambiadores iónicos.

2. RESINAS SINTÉTICAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Las resinas sintéticas de intercambio iónico consisten en un polímero reticulado por la acción de agentes entrecruzantes adecuados y con un cierto número de grupos funcionales. Los requerimientos esenciales de una resina son:

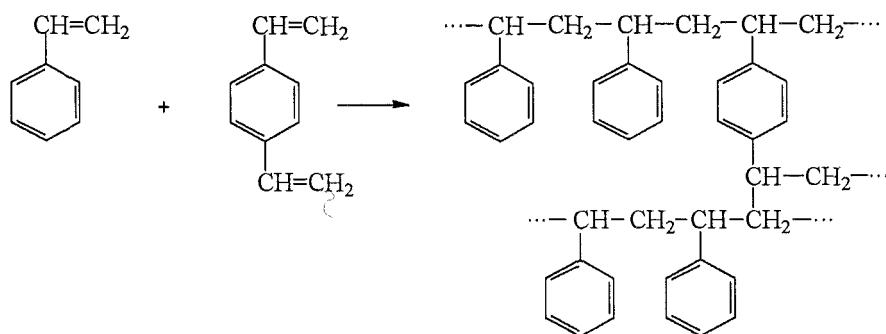
- estar lo suficientemente reticulada para ser insoluble en agua y otros líquidos y tener unas buenas propiedades térmicas y mecánicas;
- ya sea tipo gel o porosa, debe ser suficientemente hidrofílica para posibilitar la difusión de los iones a través de su estructura a una velocidad aceptable;
- debe tener un número adecuado de lugares de intercambio iónico accesibles para permitir una alta capacidad de intercambio;
- debe ser estable químicamente para evitar su degradación durante el uso;
- en su estado hinchado debe ser más densa que el agua.

Para la descripción y la comprensión de las resinas sintéticas de intercambio iónico hay tres factores decisivos:

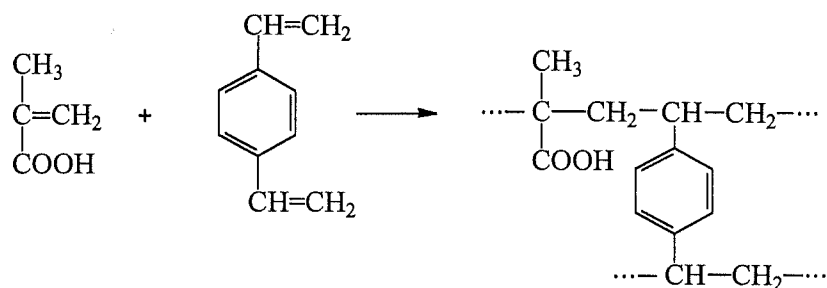
- La materia con la que se ha construido el esqueleto de la matriz
- Los agentes que han sido utilizados para el entrecruzamiento y la insolubilización
- El tipo y número de grupos funcionales.

El desarrollo de las resinas de intercambio iónico sintéticas, comenzó con la síntesis de las mismas utilizando polimerizaciones por condensación, posteriormente se produjeron materiales por polimerización por adición. Desde el punto de vista sintético hay dos métodos de sintetizar una resina de intercambio iónico. La primera ruta sería introducir los grupos funcionales en la resina durante la polimerización. La segunda consistiría en dos pasos, en primer lugar la formación del polímero y una vez formado se procede a la incorporación de los grupos funcionales en la estructura polimérica. La primera ofrece la ventaja de producir una resina homogénea, pero debido a las limitaciones que provoca la influencia del entrecruzamiento, esta vía sintética es menos adecuada que la segunda.

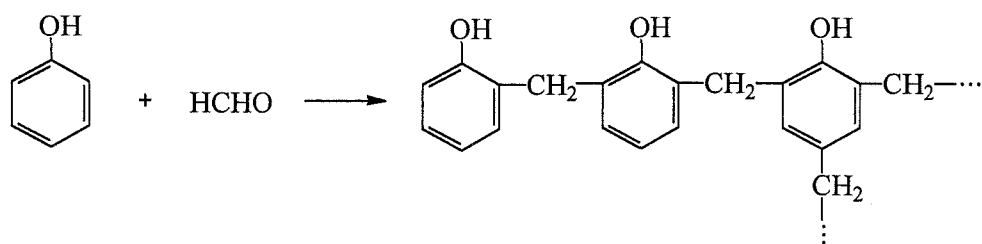
En la actualidad las resinas basadas en polimerización por adición han llegado a ser de mayor importancia que las resinas de policondensación, ya que poseen mayor estabilidad química y térmica. El estireno es el material más utilizado y prácticamente es exclusivo en intercambiadores de tipo fuertemente ácidos y fuertemente básicos, producidos a gran escala. El estireno es polimerizado con él mismo y en presencia de divinilbenceno se obtiene un polímero insoluble, según:



Por otro lado, las matrices para intercambiadores catiónicos débilmente ácidos, se suelen sintetizar a partir de divinilbenceno y ácido acrílico o metacrílico:



Por otro lado, en las resinas por policondensación, la matriz normalmente se construye a partir de fenoles y aldehídos



Las propiedades del intercambiador dependerán de la naturaleza de los fenoles, la proporción de material inicialmente utilizado, y los sustituyentes que tengan los productos de partida.¹⁶

Al efectuarse una síntesis polimérica, es prácticamente imposible obtener una uniformidad en la distribución del entrecruzamiento. El grado de homogeneidad de las estructuras de los intercambiadores iónicos dependen de la pureza, naturaleza y propiedades de los materiales de partida utilizados para su producción, así como las condiciones del proceso de síntesis. Por contra, a pesar de tener una estructura irregular de la matriz polimérica, es posible obtener una distribución regular de los grupos funcionales.¹⁷ El entrecruzamiento depende principalmente de la cantidad de divinilbenceno utilizado.

3. TIPOS DE RESINAS

Las resinas se pueden clasificar en base a dos criterios:

- 3.1. Estructura de la red
- 3.2. Funcionalización de la matriz

3.1. CLASIFICACIÓN SEGÚN LA ESTRUCTURA DE LA RED POLIMÉRICA

Con respecto a la estructura de la red de la resina sintética existen diferentes tipos que se distinguen como resinas de intercambio iónico tipo *gel*, *macroporosas* o *macroreticulares* e *isoporosas*. Estos términos se refieren a la parte orgánica polimérica de la resina y sus propiedades básicas se describen a continuación.

3.1.1. RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO TIPO GEL

Un gel tiene la estructura de una red que se produce durante el proceso de polimerización de reactivos tales como estireno y divinilbenceno, que forman el esqueleto de un intercambiador iónico. La característica fundamental es que este polímero, macroscópicamente, es una red homogénea de naturaleza elástica y que contiene al disolvente del proceso de síntesis. El término *resinas tipo gel* se refiere a matrices poliméricas que no contienen poros. Las propiedades de tales copolímeros o matrices pueden variar al cambiar las proporciones de los monómeros individuales utilizados durante la síntesis.

Uno de los factores más importantes a tener en cuenta es la influencia de la cantidad de agente entrecruzante usado durante la polimerización, ya que es un factor que afecta directamente a la importante propiedad de hinchado del polímero (swelling). En disolución acuosa, un intercambiador iónico tipo gel cuya matriz contenga baja proporción de divinilbenceno se hinchará mucho, abriendo su estructura ampliamente, con lo cual permitirá que los iones de grandes dimensiones penetren en la estructura de forma fácil y a velocidad relativamente rápida. Por el contrario, intercambiadores iónicos con una alta proporción de agente entrecruzante (> 10%) se hincharán en disolución acuosa en menor grado. Las estructuras de los polímeros tipo gel no tienen una porosidad apreciable hasta que son hinchados en un medio adecuado, ya sea con tolueno para el copolímero base durante la síntesis o agua una vez sintetizado. Esta porosidad puede ser medida en términos del aumento de volumen cuando se produce contacto con el disolvente. Otra propiedad básica que depende del grado de entrecruzamiento, es la resistencia mecánica que decrece al bajar la proporción de divinilbenceno, lo cual significa que un mayor entrecruzamiento provoca una mayor resistencia mecánica en el polímero.

Las resinas de intercambio iónico tipo gel se pueden caracterizar, en el caso que la resina esté en un disolvente, por unas regiones alternadas en donde la red está expandida o contraída. Este estado hinchado se caracteriza por una permeabilidad específica. Casi todos los grupos funcionales son accesibles a iones, sin embargo, en el caso de incrementar el grado de entrecruzamiento, los grupos funcionales pueden quedar apantallados y por tanto inaccesibles.

3.1.2. RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO MACROPOROSAS (MACRORETICULARES)

Los intercambiadores macroporosos son los tipos de resinas en los cuales se utiliza un disolvente durante la síntesis a partir de los monómeros, de tal forma que la matriz porosa se forma durante la polimerización, por acción de este disolvente que se interpone entre las distintas cadenas poliméricas y que, una vez formada la estructura rígida del polímero, se elimina.¹⁸ Estas estructuras macroporosas, con unas grandes superficies internas, son mucho más resistentes a la variación de presión osmótica, además de ser extremadamente uniformes en la forma externa y opacas, en contraste con las de tipo gel.

Para evitar el colapso y obtener una porosidad alta se utiliza una elevada proporción de agente entrecruzante. De esta forma se consiguen una serie de ventajas, tales como la pequeña diferencia de hinchado que se obtiene en disolventes polares y no polares, la pequeña pérdida de volumen durante el secado, alta resistencia a la oxidación, y la posibilidad de que moléculas de grandes dimensiones penetren con más facilidad en el interior. La economía de los intercambiadores iónicos macroporosos está limitada por sus bajas capacidades y altos costes de regeneración, pero su utilidad en materiales catalíticos es única.

Los intercambiadores iónicos macroporosos han sido desarrollados extensamente, y son de uso frecuente dadas sus ventajas.¹⁹ Las resinas de intercambio iónico macroporosas se distinguen por una considerable heterogeneidad, y se caracterizan por la presencia de regiones con alta y baja densidad de la matriz. Los canales resultantes, que tienen una gran área interna, existen también en estado "no-hinchado", con la propiedad de que cuando las resinas macroporosas se ponen en contacto con disolventes, su grado de hinchado no cambia significativamente. La existencia de regiones con alta densidad de matriz proporciona la considerable resistencia mecánica que poseen. La estructura de las resinas macroporosas consiste en aglomeraciones de forma casi esféricas con cavidades interconectadas entre ellas.

3.1.3. RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO ISOPOROSAS

Los intercambiadores iónicos isoporosos son un tipo de resinas en el cual el entrecruzamiento y la estructura porosa están modificados para la obtención de polímeros con un tamaño de poro uniforme. Esto se consigue considerando la posibilidad de formar puentes de metileno durante el proceso de clorometilación de las perlas de hidrocarburo preformadas.²⁰ Es decir, las perlas se preparan utilizando estireno junto a un agente reticulante temporal, el cual es inestable durante la clorometilación y se destruye. De esta forma se consigue que se formen nuevos estrechamientos, en un proceso que se realiza a baja velocidad, y que provoca un espaciado de los entrecruzamientos.

En aplicaciones prácticas, los intercambiadores iónicos isoporosos aniónicos, tienen una alta capacidad, una gran eficiencia en la regeneración y un bajo coste respecto a las resinas de intercambio iónico macroporosas.

Las resinas isoporosas se caracterizan por un incremento de la permeabilidad dado el tipo de red que tienen. Esto es cierto en el caso que, antes de producir los puentes de metileno, se haya provocado un entrecruzamiento de grandes dimensiones.²¹ Para todas las resinas isoporosas la alta permeabilidad se refleja en el hecho que tienen la capacidad de adsorber iones de alto peso molecular.

3.2. CLASIFICACIÓN SEGÚN LA FUNCIONALIZACIÓN DE LA MATRIZ POLIMÉRICA

Las propiedades de un intercambiador iónico vienen determinadas por el grupo funcional que está incorporado en la matriz polimérica. Dependiendo de la acidez o alcalinidad del grupo funcional se puede distinguir entre intercambiadores catiónicos (de ácidos fuertes y débiles) e intercambiadores aniónicos (de bases fuertes y débiles).

Un intercambiador que contenga un sólo tipo de grupo funcional es llamado intercambiador iónico *monofuncional*, si contiene dos tipos se le denomina *bifuncional*, aunque, en general, si contiene más de un tipo se le denomina *polifuncional*, según nomenclatura de la IUPAC. De esta forma, los intercambiadores catiónicos conteniendo dos grupos diferentes con la misma carga, tales como el ácido sulfónico y el ácido carboxílico, son conocidos, en la práctica, como polifuncionales. Además de los intercambiadores catiónicos y aniónicos, son anfóteros los que tienen grupos ácidos y básicos.

A continuación se describen las propiedades de este tipo de resinas.

3.2.1. INTERCAMBIADORES CATIÓNICOS DE ÁCIDO FUERTE (TIPO ÁCIDO SULFÓNICO)

Este es uno de los tipos más importantes desde que fueron utilizados industrialmente para descalcificación de agua. Se producen por sulfonación con ácido sulfúrico de la suspensión de las perlas del copolímero. Los grupos $-\text{SO}_3^-$, son los grupos iónicos que permiten la función del intercambio catiónico, colocados en posición *para*, ya que una doble funcionalización, posiblemente por impedimentos estéricos, es prácticamente imposible. Por tratamiento con una disolución de hidróxido de sodio, los intercambiadores se transforman en la forma sódica (Na^+), siendo ésta la forma en que se utilizan.

3.2.2. INTERCAMBIADORES CATIÓNICOS DE ÁCIDO DÉBIL (TIPO ÁCIDO CARBOXÍLICO)

En la mayoría de formas utilizadas, el grupo funcional está representado por el carboxilo presente en uno de los componentes del copolímero, principalmente el ácido acrílico o metacrílico que ha sido entrecruzado con divinilbenceno.

Con unas constantes de disociación entre 10^{-5} y 10^{-7} , son ácidos débiles que pueden pasar fácilmente de la forma sal a la forma ácida por la adición de ácidos fuertes. Los intercambiadores catiónicos de ácido carboxílicos se utilizan principalmente para la recuperación de cationes de disoluciones básicas, p.ej. son altamente selectivos para Ca^{2+} y Mg^{2+} .

3.2.3. INTERCAMBIADORES CATIÓNICOS CONTENIENDO FÓSFORO

Aunque este tipo de intercambiadores catiónicos no son de gran importancia en aplicaciones industriales, son de interés como intercambiadores ácidos de fuerza moderada debido a su selectividad y alta capacidad. Desde que una resina fosfónica conocida como Duolite ES-63 fue introducida comercialmente, se han desarrollado un gran número de rutas sintéticas para llevar a cabo resinas

conteniendo grupos de ácido fosfónico, fosfínico o fosfórico. Las resinas de ácido fosfónico son de una acidez intermedia entre las resinas sulfónicas y las carboxílicas. La demanda de este tipo de resinas ha sido pequeña debido, probablemente, al alto coste que comporta su síntesis.

Al estudio de este tipo de resinas conteniendo fósforo se dedica el Capítulo III de la presente memoria.

3.2.4. INTERCAMBIADORES ANIÓNICOS DE BASE FUERTE (TIPO AMONIO CUATERNARIO)

Estos intercambiadores se obtienen con un método relativamente sencillo a partir de la reacción de productos clorometilados de copolímeros de estireno-divinilbenceno con aminas terciarias. Los intercambiadores obtenidos son extremadamente estables y con una alta capacidad de intercambio. Como productos fuertemente básicos son capaces de intercambiar silicato y carbonato. Son fácilmente modificados de la forma cloruro a la forma hidroxilo por tratamiento con NaOH. Por conversión con trimetilamina se obtiene la más común de estas resinas. Recientemente, ha sido sintetizado un nuevo tipo basado en una matriz de acrilamina, con una alta capacidad comparada con la resina sintetizada de forma convencional.²²

3.2.5. INTERCAMBIADORES ANIÓNICOS DE BASE DÉBIL (TIPO AMINA)

Este grupo de resinas comprende un amplio rango de productos sintéticos debido a que la funcionalización de las mismas se puede realizar con grupos de amina primaria ($-NH_2$), secundaria ($-NHR$) y terciaria ($-NR_2$).

Además de los productos de condensación aminados del fenol y formaldehído, se han desarrollado tres tipos principales de resinas de base débil: productos de condensación de epíclorhidrina con aminas, polímeros acrílicos y copolímeros derivatizados de la metilación de estireno-divinilbenceno. Las resinas que se obtienen son capaces de adsorber ácidos fuertes con una buena capacidad, aunque en general son de una cinética lenta.

3.2.6. INTERCAMBIADORES IÓNICOS DE CELULOSA, DEXTRANO Y AGAROSA

La celulosa natural tiene propiedades de intercambiador iónico como resultado del pequeño número de grupos carboxilos que posee su estructura. Por oxidación de la celulosa se pueden obtener numerosos productos de reacción. Entre estos productos destaca la hidroxicelulosa con un 15% de grupos $-COOH$, la cual, en forma de polvo, puede ser considerada como un intercambiador iónico y se utiliza en procesos en columna.

El polisacárido dextrano, que se produce de la sucrosa por métodos microbiológicos, consiste en moléculas fibrosas que pueden hacerse reaccionar con epíclorhidrina y, como resultado de este entrecruzamiento, ser transformadas en polímeros de estructura tridimensional. Estos dextranos, pueden ser obtenidos como perlas a partir de un proceso de polimerización por suspensión, tienen una probada utilidad como filtros moleculares en filtración por gel y en separaciones cromatográficas basadas en el peso molecular. Se pueden conseguir en la forma estándar bajo el nombre comercial de *Sephadex*.

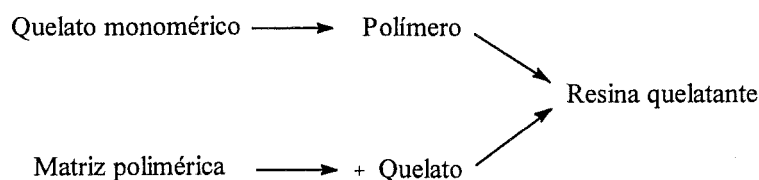
Los polisacáridos agar y agarosa fueron los primeros derivados utilizados en cromatografía y electroforesis por Porath *et al.*²³ en la aplicación de partículas de agarosa con una baja capacidad de adsorción.

3.2.7. INTERCAMBIADORES IÓNICOS QUELATANTES

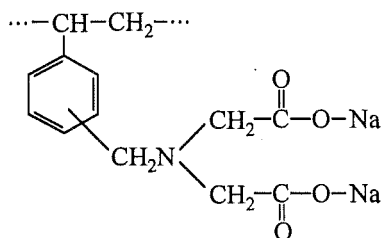
Sobre este tipo de resinas realizamos una descripción más amplia, dado que son las resinas que se han utilizado en la presente memoria.

En este tipo de resinas los grupos iónicos que se introducen tienen las propiedades de un reactivo específico. Las resinas quelatantes se obtienen al incorporar a un soporte polimérico un grupo funcional que forma quelatos selectivamente con algunos iones metálicos.²⁴

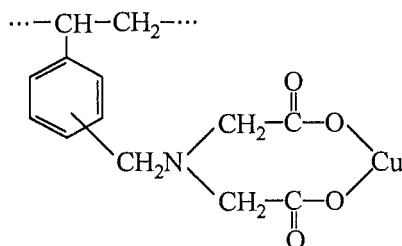
La síntesis de estas resinas se realiza generalmente por una de estas dos rutas:



La resina comercial más conocida de este tipo es el intercambiador iónico de iminodiacetato, *Dowex A-1*, en el cual los grupos de iminodiacetato están directamente unidos a la matriz de estireno



el cual puede fijar iones metálicos con una alta afinidad para la formación de complejos metálicos quelatantes



De este tipo de resinas se tiene constancia desde que apareció la publicación de Gregor *et al.*²⁵ en 1952 sobre la síntesis de un polímero quelatante. A partir de ese momento se han descrito métodos para síntesis de resinas de este tipo por parte de varios autores como Blasius *et al.*²⁶, Vernon²⁷ o Warshawsky.²⁸

La afinidad del grupo funcional para un ion en particular depende principalmente de la naturaleza del átomo del grupo quelatante.¹ De esta manera, los ligandos blandos como el azufre son afines a metales blandos como Cd (II) y Hg (II) y metales preciosos, mientras que su afinidad es menor a metales duros como Cu (II) o Fe (III).

Dentro de los grupos funcionales, los átomos dadores de electrones más usuales son: nitrógeno, oxígeno, azufre, fósforo o arsénico.

A continuación, se describen brevemente las resinas quelatantes conteniendo alguno de estos átomos dadores más frecuentes.

RESINAS QUELATANTES CON NITRÓGENO

Dentro de este grupo se encuentran las aminas poliméricas terciarias y cuaternarias que han sido producidas en gran cantidad.²⁹

Se ha observado una gran efectividad en algunos procesos particulares. El más notable es la recuperación de sulfato de uranilo o carbonato de uranilo de soluciones lixiviadas con ácido o álcali. Al mismo tiempo ofrecen alguna selectividad sobre los clorocomplejos de la primera serie de los metales de transición.

Jones y Grinstead³⁰ utilizaron derivados de etilendiamina para la separación de Fe (II) y Cu (II), observando que la incorporación de un grupo etilendiamina aumenta la estabilidad del complejo polimérico metal-ligando.

RESINAS QUELATANTES CON OXÍGENO

En este grupo se incluyen los intercambiadores fenólicos derivados de fenolformaldehído que fueron los primeros estudiados como polímeros de intercambio iónico.

Recientemente han sido descritos copolímeros de estireno-divinilbenceno incorporando azo sustituidos del cresol y ácido salicílico, catecol, hidroquinona y benzoquinona.

Polímeros del tipo quinona son selectivos para Hg (II), y resinas de catecol para Cr (VI). La complejación de sales metálicas por ligandos macrocíclicos neutros como éteres corona es otra de las áreas estudiadas. Éstos macrociclos son selectivos para iones alcalinos como K⁺, Cs⁺, Na⁺, Li⁺.³¹

RESINAS QUELATANTES CON NITRÓGENO Y OXÍGENO

Resinas de ácido aminodiacético han sido utilizadas comercialmente desde los años sesenta. Son útiles para la primera serie de los metales de transición, aunque su selectividad depende del pH. Entre la gran variedad de este tipo de resinas los polímeros de hidroxiaminas son muy significativos.

Como ejemplo muy conocido es el estudio realizado por Vernon y Eccles,³² que utilizaron polímeros tipo hidroxioxina para la separación de Fe (II) y Cu (II) a valores de pH muy bajos.

RESINAS QUELATANTES CON AZUFRE

Los polímeros típicos conteniendo azufre están basados en una red macroreticular de polimetacrilato conteniendo grupos mercapto. Son selectivos para Ag (I), Hg (II) y Au (III).²⁹

Resinas con tioglicolato se han utilizado para la separación de Ag (I), Bi (III), Sn (IV), Sb (III), Hg (II), Cd (II), Pb (II) y U (VI). Otras resinas importantes de este grupo son los ditiocarbamatos y sus derivados.

RESINAS QUELATANTES CON FÓSFORO

Resinas con ácido fosfórico, ésteres y óxidos de fosfina se han utilizado como extractantes muy efectivos para uranio, oro y la primera serie de los metales de transición. Se han comercializado un tipo de resinas conteniendo grupos aminofosfónico ligados a una matriz reticular de poliestireno.³³

Las propiedades de las resinas quelatantes pueden resumirse como sigue.^{24,34}

- Estabilidad química del grupo funcional y de la matriz ante condiciones hidrolíticas u oxidantes. La estabilidad química depende del método de polimerización y de la distribución del quelato en el polímero, así como el tipo de unión entre éstos. Por otro lado, se espera una mayor estabilidad en soportes de tipo aromático.
- Estabilidad de la matriz con respecto a fuertes cambios térmicos y osmóticos.
- Buena reversibilidad y cinética relativamente alta en las etapas de complejación y elución.
- Alta capacidad para metales de interés.
- Alta selectividad.
- Alta resistencia mecánica y dureza de las partículas.

4. TÉCNICAS GENERALES DE APLICACIÓN DE RESINAS

A continuación se describen las técnicas que se utilizan para las aplicaciones de las resinas de intercambio iónico, tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial, con una breve descripción de cada técnica.

4.1. TÉCNICAS DE APLICACIÓN EN EL LABORATORIO

Los sistemas de intercambio iónico tienen aplicaciones muy diversas en el laboratorio.^{2,35} Unos ejemplos de aplicación de los intercambiadores iónicos son:

- para el enriquecimiento de trazas de elementos sobre éstas resinas, tales como radioisótopos, enzimas, alcaloides, etc.
- como catalizadores para esterificación, saponificación, hidrolización, polimerización. inversión de azúcar, etc.

Cabe destacar que la aplicación más frecuente de los intercambiadores iónicos en un laboratorio, al margen de la investigación concreta que se realice con ellos, es para la desionización de agua. Podría considerarse suficiente la utilización de agua desmineralizada (agua destilada) obtenida por simple destilación para el uso frecuente en el laboratorio, (p.ej. limpieza de material de vidrio), sin embargo, para algunos casos concretos (ajuste de pH, preparación de disoluciones tampón, enzimología, etc.) esta purificación es insuficiente y se requiere un agua de mayor calidad (agua bidestilada o agua de alta pureza), al margen del ahorro de energía que comporta.

En las aplicaciones en el laboratorio las dos técnicas más usualmente empleadas son la *técnica en discontinuo* y la *técnica en columna*.

En las operaciones en discontinuo la resina es agitada mecánicamente en un recipiente con la disolución a tratar. Al final de la reacción la disolución es separada de la resina por decantación o filtración, posteriormente, la resina es transferida a una columna para ser regenerada. Las reacciones en discontinuo son muy eficientes, pero se requiere una gran cantidad de resina, por lo que las técnicas de columna son las más utilizadas en el laboratorio. En estas operaciones, la resina se coloca en una columna vertical a través de la cual fluye la disolución a tratar, la disolución de elución, posteriormente la disolución de regeneración y finalmente el agua de lavado. A continuación se describen más ampliamente cada una de estas etapas.

Empaquetamiento de la columna

Antes de utilizar la columna hay que asegurarse que la resina esta totalmente hidratada y la columna ya contiene algo de agua (las resinas que se han secado son fácilmente quebradizas e inservibles para posterior uso). Una vez garantizado este primer paso, la resina puede introducirse en la columna, procurando evitar la formación de bolsas de aire entre las partículas de la misma. De esta forma conseguimos tener un lecho uniforme.

Acondicionamiento de la resina

Una vez la resina ya está en la forma iónica requerida, la única condición necesaria antes de *cargar* la columna, es decir, de pasar la disolución a tratar, es realizar un lavado con agua destilada. En este paso libera al lecho de la resina de bolsas de aire que todavía pudieran permanecer y aparta los posibles desechos.

Cuando todas las bolsas de aire y los desechos se han eliminado y permiten a la resina asentarse de manera uniforme en el tubo, el exceso de agua destilada es desechado, pero el nivel de agua nunca debe ser inferior a la superficie de la resina, para evitar el secado de la misma.

En el momento en que la resina ya está en su forma correcta y se ha asentado correctamente, se puede medir el volumen de resina. Este volumen de resina que, por supuesto, incluye los pequeños huecos entre partículas, es llamado volumen de lecho (*Bed Volume*) o BV.

En las técnicas de laboratorio es común referir los volúmenes de líquido aplicados a la columna en términos de volumen de lecho y las velocidades de flujo se expresan como BV/minuto.

Etapa de carga

La etapa de carga es el proceso en el cual tiene lugar el intercambio de iones en la resina. Por supuesto, la concentración y valencia de los iones en la disolución aplicada a la columna afecta sustancialmente al intercambio iónico. Generalmente cuando iones multivalentes están implicados en el proceso de intercambio, la concentración máxima recomendada es de 0,1 N, para un intercambio cuantitativo.

La disolución conteniendo los iones de interés se introduce por la parte superior de la columna y se extiende gradualmente a través de la resina. La velocidad de flujo dependerá de la resina sin reaccionar que esté en la columna, así se consigue utilizar la mayoría de la capacidad de la resina.

Cuando el intercambio iónico entre la disolución a tratar y la resina no es completo, se produce una fuga, provocando una descarga de iones que aparece en el eluato.

La capacidad residual de la resina se observa algunas veces como una zona coloreada que se mueve a través de la columna durante el intercambio, finalmente aparece en el eluato si la disolución de carga continúa pasando.

Etapa de regeneración

Para regenerar una resina de intercambio iónico, una vez utilizada o convertirla en otra de diferente forma iónica, es necesario el proceso de regeneración. Cuando utilizamos un regenerante concreto los parámetros a considerar son básicamente tres: concentración de la disolución, volumen requerido y velocidad de flujo. En general suelen utilizarse concentraciones alrededor de 1,0 N.

En la práctica la relación miliequivalente de regenerante/miliequivalente de resina suele ser de 4, para intercambiadores catiónicos fuertemente ácidos y aniónicos fuertemente básicos. La relación es de 2 para intercambiadores catiónicos débilmente ácidos y aniónicos débilmente básicos. Las velocidades de flujo recomendadas son entre 0,05 y 0,1 BV/minuto.

4.2. UTILIZACIÓN DE RESINAS EN LA INDUSTRIA

La tecnología de intercambio iónico ha sido utilizada comercialmente en un amplio campo durante este último siglo.³⁶ Actualmente, prácticamente todas las industrias dependen de esta tecnología directa o indirectamente.

Esta tecnología ha proporcionado grandes innovaciones en el área de la medicina, mejorando la pureza y disminuyendo el coste de muchas drogas, rebajando el coste en energía eléctrica, y reduciendo el coste de muchos procesos de productos químicos y farmacéuticos. De todas formas, se debe destacar que existe una característica negativa en el uso de intercambio iónico, ya que al realizarse el proceso de regeneración se producen una serie de efluentes que provocan un incremento de los niveles de contaminación, lo que implica un coste adicional debido a la necesidad de utilizar energía eléctrica o térmica en el proceso de reciclado de estos efluentes.

La utilización del intercambio iónico en la industria ha sufrido un incesante aumento debido al aumento de las áreas de aplicación. Estas aplicaciones se comentan a continuación.

Tratamiento de aguas

Las aplicaciones referidas al tratamiento de aguas es muy extensa, ya que los procesos de intercambio iónico se utilizan para desionización del agua, desalcalinización; en la eliminación de hierro y manganeso, nitrato, materias orgánicas, bacterias y otras sustancias biológicas, etc..

Azúcares y alcoholes polihídricos

La tecnología de intercambio iónico en este campo de aplicación ha sufrido un lento pero constante progreso en la industria del refinado de azúcar. Se utiliza en la eliminación de calcio, decoloración y desionización de líquidos azucarados y jarabes. El ejemplo más relevante se refiere a la aplicación en la industria de cereales azucarados para purificación de glucosa y fructosa, resultante de la producción de jarabes de cereales de alto contenido en fructosa corrientemente reemplazados por sucrosa en la industria de bebida.

Purificación de productos farmacéuticos

La mayoría de las aplicaciones y continuos progresos en este campo se basa en el procesado de nuevos antibióticos y recuperación de aminoácidos de licores fermentados. Varios procesos de intercambio iónico y de adsorción se emplean actualmente en la producción de vacunas y enzimas inmovilizados. Últimamente se han producido algunos progresos sobre la síntesis de desinfectantes insolubles.

Catálisis

Los intercambiadores iónicos son conocidos en las industrias química y petroquímicas como excelentes catalizadores heterogéneos. Los progresos en este campo se basan en el uso comercial de resinas de intercambio iónico catiónicas del tipo ácido sulfónico para la producción de alcoholes de secundarios de isopropilo y de butilo, así como en la producción de *tert*-butil metil éter, un aditivo para gasolinas. También se utilizan comercialmente en reacciones de alquilación, esterificación e hidratación.

Medicina

Las aplicaciones en medicina son muy amplias, siendo las más destacables: control de pH, eliminación de potasio, tratamiento de la piel, hemodiálisis, y últimamente el tratamiento dental.

Agricultura

Los agricultores son los mayores usuarios de sistemas intercambiadores iónicos para la producción de cultivos. El suelo, por si mismo, es un gran sistema intercambiador de iones, con capacidad para calcio, magnesio, potasio, amonio, nitratos y fosfatos. El suelo de cultivable es un sistema regenerable con la aplicación de fertilizantes.

Purificación de disolventes

Uno de los nuevos usos en intercambio iónico se refiere al tratamiento de disolventes y para la purificación en la destilación de etanol, siendo usado como combustible en automóviles y en el tratamiento de procesos de corrientes orgánicas.

Hidrometalurgia

Debido a la decreciente actividad de las industrias de cobre y uranio, el progreso del intercambio iónico en hidrometalurgia está limitado básicamente a la recuperación de oro y al tratamiento de efluentes de industrias de refinado de metales.

Una de las aplicaciones más importantes de las resinas de intercambio iónico es la recuperación de iones metálicos o complejos metálicos iónicos.³⁷

Las recientes regulaciones y diversas leyes sobre el control de la polución se basan sobretodo en un control sobre los metales pesados. Éstos, en su forma iónica, son un serio problema para la salud debido a su toxicidad y su acumulación en los tejidos, que pueden dar lugar a enfermedades crónicas. La no biodegradación de estos metales hace inefectivo el tratamiento convencional del agua. Los procesos de dilución no son una opción muy aceptable para evitar el problema, ya que estos iones

metálicos pueden concentrarse en el sistema que los fije. El uso de intercambiadores iónicos ofrece una posible solución.

Como se describió con anterioridad, existe una gran diversidad de intercambiadores iónicos. A continuación se describirán los procesos de recuperación de cobre y zinc (ya que son motivo de estudio en la presente memoria) basados en resinas sintéticas que son las predominantes en este área de aplicación.

Con respecto a la eliminación o recuperación de cobre con el uso de resinas, existe mucha documentación donde cabe destacar un ejemplo importante referido a la industria de fibras de Rayón, en las que se utiliza un proceso a base de complejos de cobre con amoníaco que permite producir rayón de la celulosa. En este proceso se generan una serie de disoluciones de desecho conteniendo cobre a diferentes niveles de concentración y acidez. Para la recuperación del cobre se aplican resinas débilmente ácidas, que se reutilizan tras regeneración con ácido sulfúrico.

En baños de chapado de cobre, conteniendo sulfato o cloruro, se emplean resinas de intercambio iónico para la descationización o desionización del agua, así como lechos de carbón para contaminantes orgánicos. Sin embargo, para la recuperación de cobre, las resinas más utilizadas son las quelatantes, mostrando una alta afinidad por este ion metálico y que pueden ser regeneradas con ácido sulfúrico o amoníaco. A su vez, estas resinas muestran un alto rechazo al hierro y se pueden aplicar en algunos procesos hidrometalúrgicos.³⁸

En el proceso de producción de rayón también se utiliza cinc y se genera un efluente de desecho conteniendo ácido sulfúrico y sulfato de cinc con Zn^{2+} y Na^+ a niveles superiores a 540 mg/l y 10.000 mg/l, respectivamente. Para recuperar estos iones metálicos se utiliza una resina catiónica ácida. Para mejorar la posterior utilización de la resina se utiliza un proceso de regeneración en dos etapas, el cinc se eluye con H_2SO_4 al 10 %.³⁹

Tanto la descripción de las resinas quelatantes más comúnmente utilizadas como intercambiadores ácidos en la recuperación de diversos iones metálicos, como los procesos de tratamiento de aguas ácidas se detallarán en el Capítulo II de la presente memoria.

5. LOS INTERCAMBIADORES IÓNICOS EN QUÍMICA ANALÍTICA

La historia sobre el uso de los intercambiadores iónicos en química analítica comienza a partir del momento en que fue descrito el proceso de intercambio iónico y, sobretodo desde el momento en que fue obtenida la primera resina sintética.⁴⁰ La aplicación analítica de una resina sintética inorgánica fue llevada a cabo por primera vez por Folin y Bell,⁴¹ en 1917, utilizándola en la separación preliminar de iones amonio de orina.

A partir de esta publicación y básicamente desde el desarrollo de los intercambiadores iónicos basados en polímeros sintéticos orgánicos, la utilización de resinas de intercambio iónico es un método indispensable en la química analítica moderna.

El uso de las resinas ofrece mucha versatilidad, son útiles en la recuperación de iones, en purificación, preconcentración, separación de mezclas de multicomponentes, para perfeccionar la sensibilidad o selectividad en etapas de detección, etc., sin una apreciable contaminación del analito.

Los métodos de intercambio iónico utilizados en aplicaciones analíticas pueden ser clasificados en los tres grupos siguientes:⁴²

1. *Procedimientos de intercambio iónico basados en un intercambio total.* En este grupo se incluyen todos los procedimientos simples, donde los iones son intercambiados cuantitativamente para el enriquecimiento de trazas de metal o de otros iones o sustancias orgánicas no iónicas; o para cambiar la composición iónica de un electrólito, o para convertir una sal en un ácido o viceversa. Principalmente se utilizan técnicas en columna, aunque también pueden utilizarse las técnicas en discontinuo.
2. *Separación de componentes de comportamiento químico similar por cromatografía de intercambio iónico.* Aunque en algunos casos es difícil poder distinguir entre los procedimientos simples descritos anteriormente y los cromatográficos, las siguientes consideraciones pueden ser interpretadas como una regla. En los procedimientos clasificados en este grupo, el intercambio de ciertos iones es completo (o se espera como completo) y si se producen separaciones, éstas son altas. La cromatografía de intercambio iónico se utiliza para la separación de iones o moléculas de comportamiento similar, donde los factores de separación son bajos:
La técnica usualmente empleada es la cromatografía en columna, utilizándose también la cromatografía de capa fina o papel impregnado con intercambiadores iónicos.
3. *Intercambiadores iónicos utilizados como portadores.* Se emplean perlas, o polvos como soportes de ciertos reactivos. Hay métodos en los cuales el intercambiador iónico actúa como portador en donde tiene lugar una reacción esperada, por ejemplo, una reacción redox.

5.1. ELECCIÓN DE UN INTERCAMBIADOR IÓNICO

Para procedimientos de laboratorio, en general, pueden emplearse intercambiadores de ácido y base fuerte tipo gel convencionales con un entrecruzamiento medio. Para iones de gran tamaño, resinas de entrecruzamiento bajo; para adsorción de iones orgánicos (ácidos o bases), los preferidos son los intercambiadores iónicos basados en dextrano o celulosa; para enriquecimiento de trazas de metales las resinas convencionales, aunque para conseguir alta selectividad se usan adsorbentes de tipo quelatante. Para llevar a cabo separaciones cromatográficas en columna con una buena eficiencia se utilizan materiales de empaquetamiento en columna especiales.

La necesidad de la determinación de iones en disoluciones muy diluidas requiere métodos de preconcentración. En muchos casos, la técnica de intercambio iónico es muy útil, ya que provoca una contaminación mínima de la muestra analítica.

Las trazas de metal del aire, efluentes industriales, y muestras de extracciones biológicas, requieren en muchos casos de una etapa de preconcentración. Estas trazas de metal, pueden ser concentradas a través de la adsorción por resinas quelatantes, intercambiadores catiónicos o como aniones complejos sobre intercambiadores aniónicos. Como ejemplo, cabe destacar la determinación de multielementos⁴³ (Ba, Be, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb) que fue llevada a cabo con una precisión de 10 ppb tras una preconcentración realizada en una columna de intercambio iónico de Kelex 100.

En numerosas publicaciones pueden encontrarse ejemplos del uso de la técnica de intercambio iónico para procesos de preconcentración, como uranio en agua natural,⁴⁴ o Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn en agua de mar.⁴⁵

5.2. APLICACIÓN EN CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO

Los intercambiadores iónicos se utilizan como fase estacionaria en la separación de metales, complejos metálicos, péptidos, aminoácidos, proteínas, y compuestos no iónicos en cromatografía de intercambio iónico.⁴⁶ La técnica ha ido adquiriendo una importancia creciente a medida que se efectuaban progresos, tanto en sistemas de detección en cromatografía como en la producción de fases estacionarias con estos materiales de intercambio iónico.

La técnica es especialmente conveniente para la determinación de cationes y aniones a concentraciones muy bajas reduciendo el tiempo de separación de forma importante (p.ej. en el caso de separación de tierras raras⁴⁷ el tiempo se reduce de 9 h a 25 min).

También es usual en la separación de distintos compuestos como: ácidos orgánicos (tales como oxálico, tartárico, maleico con intercambiadores aniónicos); ácidos aromáticos (en el ciclo de Krebs, con intercambiadores catiónicos); aminoácidos, con el uso de materiales intercambiadores basados en sílice (este tipo de separación será comentada ampliamente en el Capítulo IV, especialmente en lo que se refiere al uso de resinas quelatantes y cromatografía de afinidad); proteínas y péptidos, mediante resinas macroporosas principalmente aniónicas; componentes de los ácidos nucleicos, como nucleótidos o nucleósidos, con intercambiadores tanto aniónicos como catiónicos; compuestos fenólicos en columnas aniónicas; carbohidratos, con el uso de poliestireno sulfonado entrecruzado con divinilbenceno y también con columnas aniónicas.

6. OBJETIVOS

Los trabajos que se describen en la presente memoria han tenido como objetivo principal el estudio y preparación de ciertas resinas quelatantes de iones metálicos para la separación de especies contaminantes y en el diseño de nuevos métodos cromatográficos.

Esta finalidad genérica se concreta en los objetivos más específicos que a continuación se resumen:

1. Caracterización de efluentes de aguas ácidas mediante la determinación de sus características ácido-base y la relación de estas propiedades con el contenido metálico del efluente.
2. Estudio sistemático de algunas resinas quelatantes comerciales (*Amberlite IRC-718* y *Duolite C467*), para la adsorción selectiva de Cu (II) y Zn (II) de las aguas ácidas de mina.
3. Caracterización cuantitativa de la influencia de distintos parámetros físicos y químicos en el comportamiento de la resina.
4. Diseño de un tratamiento integral de un efluente de mina a partir de los datos obtenidos en el presente estudio.

Estos objetivos han sido desarrollados en el Capítulo II de esta memoria.

Fundamentándonos en las probadas ventajas que ofrecen los extractantes líquidos basados en fósforo se han estudiado las propiedades que poseen los derivados del ácido fosfórico ligados covalentemente a poliestireno como intercambiadores iónicos. De esta manera, se ha llevado a cabo el estudio de polímeros bifuncionales de doble mecanismo (DMBP), donde, en general, dos ligandos diferentes están enlazados al soporte polimérico y actúan mediante dos mecanismos diferentes en la complejación del ion metálico.

Apyados en esta idea se han desarrollado los objetivos:

5. Síntesis y caracterización de resinas quelatantes que incorporan ácido fosfónico, ácido fosfínico, éster fosfónico y ácido fosfónico/amina.
6. Estudio sistemático de la adsorción de Cu (II) y Zn (II) por las resinas sintetizadas, incluyendo tanto la capacidad de adsorción de estos iones como la velocidad de este proceso.

El Capítulo III describe el desarrollo experimental de estos objetivos.

Finalmente, la creciente importancia de la cromatografía de afinidad en la determinación y purificación de compuestos de elevada importancia bioquímica, nos ha llevado al estudio fundamental de los procesos que tienen lugar en el desarrollo de la técnica IMAC (Cromatografía de Afinidad por Ión Metálico Inmovilizado) en su aplicación con paladio para la posible separación, purificación o determinación de diferentes aminoácidos naturales. De esta forma, se ha llevado a cabo un estudio sistemático utilizando las resinas comerciales *His•Bind resin* y *Spheron Oxine 1000*, en la inmovilización selectiva de Pd (II). Este estudio incluye:

7. Estudio termodinámico de los procesos de adsorción de Pd (II) por las resinas.
8. Estudio de la adsorción de L-aminoácidos sobre Pd (II) inmovilizado en las resinas incluyendo la modelización termodinámica de los mismos.
9. Caracterización de los procesos de elución de los diferentes L-aminoácidos.

Estos objetivos se han desarrollado a través de los estudios descritos en el Capítulo IV.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Dorfner, K., Introduction to Ion Exchange and Ion Exchangers, in *"Ion Exchangers"*, Dorfner, K. Ed., Walter de Gruyter & Co., New York, 7-189 (1991).
2. *"Ion exchange resins"*, BHD Chemicals Ltd., Sixth edition, (1981).
3. Young, R.J. and Lovell, P.A., *"Introduction to Polymers"*, Second Edition, Chapman & Hall, London (1991).
4. Thompson, H.S., *J. Royal Agricult. Soc. Engl*, **11**, 68 (1850).
5. Way, T.T., *J. Royal Agricult. Soc. Engl*, **11**, 313 (1850). Id. (1879), *Ibid.*, **13**, 123 (1852), *Ibid.*, **15**, 491 (1855).
6. Henneberg, W., Stohmann, F., *Ann. Chem Pharm*, **107**, 152 (1858).
7. Eichhorn, H., *Poggendorff Ann. Phys. Chem. Pharm.*, **105**, 126 (1858).
8. Lemberg, F., *Z. dtsh. geol. Ges.*, **22**, 355 (1870),. Id. , **28**, 519 (1870).
9. van Bemmelen, J.M., *Landw. Vers.-Stat.*, **21**, 135 (1878). Id. *Ibid.*, **23**, 265 (1879).
10. Gans, R., *Landesanstalt*, **26**, 179 (1905).
11. Liebknercht, O.. DR Pat. 763 936 (1934).
12. Adams, B.A. and Holmes, E.L., *J. Chem. Ind.*, **54**, 1 (1938). Id., *Chem. Age*, **38**, 117 (1935).
13. D'Alelio, G.F., US Pat. 2 366 007 (1944).
14. McBurney, C.H., US Pat. 2 592 573 (1952).
15. Skogseid, A., Cation-exchange substances. Diss. Oslo (1948). *Chem. Abs.* **42**: 1682a.
16. Vasilev, A.A., *Zh. Prikl. Khim.*, **41**, 1099 (1968). *Chem. Abs.* **68**: 30451u.
17. Saldadze, K.M., Paper presented at the Conference on Ion Exchange, London, July 1969.
18. Kunin, R., Metzger, E. and Bortnick, N., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 305 (1962).
19. Martinola, F.B., *Effl. Water Treatm. J.*, May/June (1966). Herz, G.P., Field experience with macroreticular resins, *Effl. Water Treatm. J.*, 453, Sept. (1965). Kunin, R. and Barrett, J., Twenty years of macroreticular ion exchange resins, *Proc. Int. Water Conf., Eng. Soc. West Pa. 40th*, 183 (1979).
20. Kressman, T.R.E., *Effl. Water Treatm. J.*, 119 (1966).
21. Dinaburg, V.A, Samsonov et al., *Zh. Prikl. Khim.*, **42**(1), 82-7 (1968). *Chem. Abs.* **70**: 97691g.
22. Martinola, F.B., *Vom Wasser*, **56**, 205 (1981). *Chem. Abs.* **98**: 40337v.
23. Porath, J. et al., *J. Chromatogr.*, **60**, 167 (1971).
24. Warshawsky, A., Chelating Ion Exchangers, in *"Ion Exchange and Sorption processes in Hydrometallurgy, Critical Reports on Applied Chemistry"*, Vol. 19, Society of Chemical Industry, 166-216 (1987).
25. Gregor, H, Taifer, M., Citarel, L., Becker, E.Z., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2834 (1952).

26. Blasius, E. and Brozio, B., "*Chelates in Analytical Chemistry*", Vol. 1; H.A. Flaschka and A.J. Barnard, Eds.; Marcel Decker, New York, (1967).
27. Vernon, F., *Chem. Ind.*, 641 (1977).
28. Warshawsky, A., "Ion Exchange and Absorption in Hydrometallurgy", Streat, M. and Naden, D., Eds.; Society of Chemical Industry. John Willey & Sons. Critical reports on Applied Chemistry, **19**, New York, (1984).
29. Streat, M. "*Ion Exchange Technology*". Streat, M. and Naden, D. Eds.; Society of Chemistry Industry. Ellis Horwood *et al.*, Chichester, (1984).
30. Jones, K.C. and Grinstead, R.R., *Chem. Ind.*, 637 (1977).
31. Warshawsky, A. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4249 (1979).
32. Vernon, F. and Eccles, H., *Anal.Chim.Acta*, **77**, 145 (1975).
33. González-Luque, S. and Streat, M., *Hydrometallurgy*, **11**, 207 and 211 (1983).
34. Tavlarides, L.L., Bae, J.H., Lee, C.K., *Sep. Sci. Technol*, **22**, 581-617 (1987).
35. Träger, H., Ion Exchange Systems in Homes, Laboratories and Small Industries, in "*Ion Exchangers*", Dorfner, K. Ed., Walter de Gruyter & Co., New York, 845-857 (1991).
36. Kunin, R., Ion Exchangers in Industry, in "*Ion Exchangers*", Dorfner, K. Ed., Walter de Gruyter & Co., New York, 677-683 (1991).
37. Fravel, H.G., jr. Electroplating Industry and Metal Recovery, in "*Ion Exchangers*", Dorfner, K. Ed., Walter de Gruyter & Co., New York, 903-919 (1991).
38. Grinstead, R.R., *Hydrometallurgy*, **12**, 387-400 (1984).
39. Bolto, B.A. and Pawlowski, L., *J. Eff. Water Treatment*, **23**, 157-167 (1983).
40. Inczédy, J., Ion Exchangers in Analytical Chemistry, in "*Ion Exchangers*", Dorfner, K. Ed., Walter de Gruyter & Co., New York, 1161-1168 (1991).
41. Folin, O. and Bell, R., *J. Biol. Chem.*, **29**, 329 (1917).
42. Inczédy, J., *Talanta*, **27**, 143 (1980).
43. Hartenstein, S.D., Ruzicka, J. and Christian, G.D., *Anal. Chem.*, **57**, 21 (1984).
44. Pakalns, P., *Anal. Chim. Acta*, **120**, 289 (1980).
45. Kingston, H.M., Barnes, I.L., Brady, T.J. and Rains, T.C., *Anal. Chem.*, **50**, 2064 (1978).
46. Bobleter, O. and Bonn, G.. Ion Exchange Chromatography, in "*Ion Exchangers*", Dorfner, K. Ed., Walter de Gruyter & Co., New York, 1161-1168 (1991).
47. Elchuck, S. and Cassidy, R.M., *Anal. Chem.*, **51**, 1434 (1979).

CAPÍTULO II

SEPARACIÓN DE Cu (II) Y Zn (II) EN AGUAS ÁCIDAS DE MINA
MEDIANTE RESINAS QUELATANTES

1. INTRODUCCIÓN

1.1. EFLUENTES DE MINA

1.2. TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES DE MINA

2. EXPERIMENTAL

2.1. REACTIVOS Y DISOLUCIONES

2.2. INSTRUMENTACIÓN

2.3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS EMPLEADAS

2.4. CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE

2.5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS ÁCIDO-BASE DE LOS EFLUENTES

3.2. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DEL CONTENIDO METÁLICO CON EL PH

3.3. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DEL POTENCIAL DE ÓXIDO-REDUCCIÓN CON EL pH

3.4. ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN CON LAS DISTINTAS RESINAS

3.5. ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE LA RESINA AMBERLITE IRC-718

3.6. ESTUDIO DE LAS RESINAS

3.7. DESARROLLO DE UN DIAGRAMA DE FLUJO

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. INTRODUCCIÓN

En las zonas piríticas o con alto contenido en piritas, la formación de los drenajes ácidos se debe principalmente a la presencia de sulfuros minerales, especialmente el disulfuro de hierro, cuya oxidación da lugar a la formación de especies que aumentan la acidez del efluente. Éste se convierte en un agente lixivante, es decir, participa en los procesos de disolución de los otros minerales de la mena, enriqueciéndose en sales metálicas.

El problema que crea la generación de estos efluentes es el efecto que provocan sobre el medio ambiente. Tanto su acidez como su contenido en metales pesados, afectan a las especies de los ecosistemas acuáticos que los reciben, llegando incluso a ser letales para algunos tipos de peces y otros organismos acuáticos.¹

A continuación se describen los procesos químicos y biológicos que sufren las aguas ácidas de mina, así como la formación de las mismas que tiene lugar en las áreas piríticas.

1.1. EFLUENTES DE MINA

1.1.1. ÁREAS PIRÍTICAS

Los efluentes de mina o las aguas en contacto con fuentes minerales están caracterizadas por su elevado contenido en iones metálicos y sus características ácido-base alejadas de los valores convencionales de las aguas naturales. Estas aguas así formadas se conocen como *aguas ácidas* de mina. De entre estos efluentes, tienen una situación singular los que provienen de zonas piríticas.

La composición mineral mayoritaria de estas zonas es el disulfuro de hierro, FeS_2 , o pirita de hierro.² Corrientemente se presenta como un mineral de color amarillo de latón, cristalizado en sistema cúbico.

Otros minerales de importante contenido son la calcopirita, CuFeS_2 , mineral muy parecido a la pirita, pero más blando y oscuro, y la esfalerita o sulfuro de cinc, ZnS .

Además, estas áreas piríticas se caracterizan por un alto contenido de óxidos, silicatos, carbonatos, y sulfatos de cobre y cinc principalmente, tales como: cuprita (Cu_2O), crisocola ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), azurita ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$), malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), smithsonita o calamina pura (ZnCO_3), calamina siliciosa ($\text{SiO}_4\text{Zn}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), franklinita ($\text{ZnMnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), etc.

En menor cantidad se hallan sulfuros, óxidos, sulfatos, etc., de otros elementos como oro, níquel, cobalto, plata, manganeso, antimonio y arsénico.

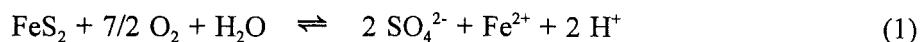
Las principales áreas piríticas se encuentran en Portugal (Neves-Corvo), España (Riotinto), Chile (Chuquicamata), Zaire (Katanga), y en el Oeste de Estados Unidos. El problema que resulta de la explotación de estas minas es la producción de aguas ácidas que afecta considerablemente al medio ambiente. Uno de los ejemplos más claros lo tenemos en la provincia de Huelva, en la *zona de Riotinto*, conocida así por el alto contenido de hidróxido de hierro que poseen sus aguas, obtenidas en la lixiviación pirítica y pilas de desecho de la mina.

1.1.2. AGUAS ÁCIDAS DE MINA

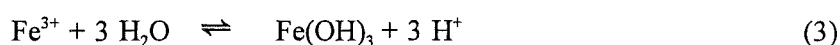
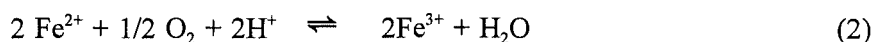
La generación de aguas ácidas a partir de sulfuros minerales es una consecuencia de los procesos redox, tanto químicos como biológicos, que a continuación se describen.

1.1.2.1. Mecanismos químicos de oxidación

La exposición de los sulfuros al oxígeno atmosférico y al contacto con el agua provoca la oxidación de la superficie del mineral.³

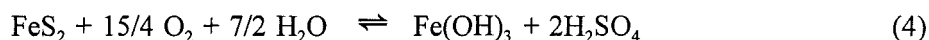


El ion ferroso es oxidado a ion férrico, que se hidroliza dando lugar a especies del tipo $\text{Fe}(\text{OH})_x$, al mismo tiempo que contribuye a la acidificación del medio.



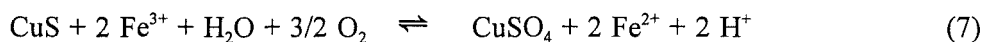
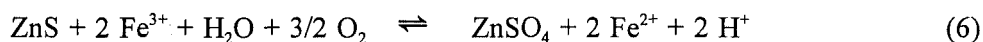
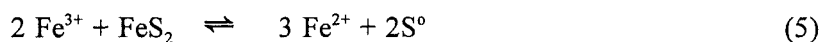
La presencia del hidróxido férrico es la que proporciona a estos efluentes ácidos su característico color rojo oscuro (tinto).

La reacción global sería:



En términos de masa, la oxidación de 1 gramo de piritita produce 1,6 gramos de ácido sulfúrico.

Por otro lado el ion férrico formado oxida otros sulfuros, favoreciendo la disolución de otros metales, según las reacciones:



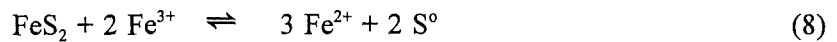
1.1.2.2. Mecanismos biológicos de oxidación

La oxidación de los sulfuros y su conversión a ácido sulfúrico se ve acelerada por la presencia de ciertas bacterias. Las más comunes son las pertenecientes a las especies *Thiobacillus Thiooxidans* y *Thiobacillus Ferrooxidans*.

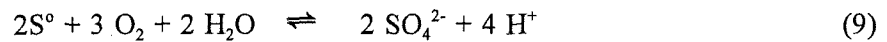
Ambas son aerobias y quimioautótrofas y obtienen la energía necesaria para su metabolismo de la oxidación del ion ferroso, del ion sulfuro o del azufre.⁴ Se desarrollan en ambientes muy ácidos,

siendo el rango óptimo de pH para su crecimiento entre 2 y 3,5. Este hecho unido a su resistencia a altas concentraciones de iones metálicos, hacen que los efluentes de zonas piríticas sean un medio excelente para su desarrollo.

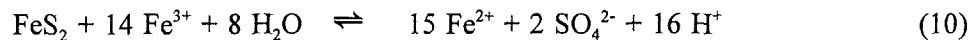
El proceso de oxidación en presencia de las bacterias y oxígeno, puede ser un proceso directo en el que las piritas son oxidadas directamente por bacterias fijadas a su superficie, según la ecuación (1), o indirecto, en el que el ion ferroso formado es oxidado a ion férrico por la *T. Ferrooxidans* suspendidas en las aguas y éste, a medida que se forma, oxida a su vez más pirita,³ según:



El azufre formado es oxidado a sulfato por cualquiera de las dos bacterias mediante la reacción:



El proceso de oxidación indirecta sería por tanto:



1.1.3. CONTENIDO EN IONES METÁLICOS

A pesar que la pirita es predominante en los depósitos de sulfuros, la *T. Ferrooxidans* actúa también sobre sulfuros de otros metales.⁵ Esta biolixiviación, junto con la que realiza el ion férrico, (reacciones (6) y (7)), son las responsables del contenido en metales de las aguas ácidas. Los más habituales son los que se recogen en la Tabla I.

Tabla I. Metales más frecuentes disueltos en efluentes ácidos de mina.

Antimonio	Cadmio	Hierro	Plata
Arsénico	Cinc	Manganeso	Plomo
Bario	Cobre	Mercurio	Selenio
Berilio	Cromo	Níquel	Talio

Otros componentes serían sulfatos, nitratos, y hidroxocomplejos de Fe (III), además de metales alcalinos y alcalinotérreos como potasio, calcio y magnesio.

Además, si en el proceso están implicadas aguas estancadas o colas de lixiviación, también pueden encontrarse sodio, cloruro y cianuro en concentraciones relativamente importantes.

1.2. TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES DE MINA

El objetivo de cualquier tratamiento es adecuar las características del efluente para que cumplan las normas vigentes sobre aguas residuales y minimizar, de esta forma, su efecto perjudicial sobre el medio ambiente.

Básicamente hay dos tipos de tratamiento: los que se limitan a eliminar los metales y otros contaminantes del efluente, y los que incluyen además métodos de aislamiento y recuperación de estas sustancias contaminantes.

Los primeros tienen el inconveniente de generar un residuo altamente contaminante. Éste tradicionalmente se ha dispuesto en vertederos con el consiguiente peligro de dispersión de los metales por acción de la erosión o por transformaciones químicas y/o biológicas. Los segundos serían más convenientes no sólo por razones medioambientales, sino también porque muchos de los metales susceptibles de recuperación son los mismos cuya demanda industrial excede las reservas naturales. De este modo se contribuye a la conservación de los recursos y se puede rebajar el coste del tratamiento.⁶

1.2.1. TRATAMIENTOS DE ELIMINACIÓN CONVENCIONALES

1.2.1.1. Técnicas de precipitación

Es el método más aplicado en el tratamiento de aguas residuales y el que mayor cantidad de residuos sólidos genera. Básicamente consiste en la precipitación de sales insolubles de los iones en disolución, sedimentación del residuo sólido formado, y decantación de la disolución restante.

El tratamiento por precipitación de las aguas ácidas consta generalmente de dos etapas, la neutralización de la acidez y la precipitación de los metales a diferentes condiciones de pH. El ion férrico no existe, a efectos prácticos, en disolución acuosa por encima de pH 3,5 mientras que el ion ferroso se halla en disolución hasta pH 8. Por tanto, la eliminación del hierro constaría de dos pasos: la oxidación del ion ferroso a férrico, (mediante oxígeno u otros agentes oxidantes o por acción bacteriana), y la precipitación de este último a pH superior a 3,5.

Para metales como Cu, Pb, Zn y Fe (II) la precipitación de sus hidróxidos se consigue a pH entre 9,5 y 10. Estos son solubles en otras condiciones de pH, de modo que pueden ser redissueltos por acción de la lluvia ácida o por generación de ácido en la zona donde se haya depositado el residuo.⁷

Los reactivos normalmente empleados en la neutralización de efluentes ácidos son: carbonato cálcico, hidróxido cálcico, carbonato sódico e hidróxido sódico. También pueden mezclarse en proporciones convenientes con otros efluentes de pH superior.⁸ El reactivo más usado es el CaO, aunque en algunos casos resulta ventajoso el uso de combinaciones de dos o más reactivos,⁹ ya que es posible la eliminación de mayor cantidad de sólidos en suspensión y se reduce el coste del tratamiento, como por ejemplo, la combinación de CaO/CaCO₃, añadiendo CaCO₃ hasta pH 6 y CaO para ajustar a pH 8, lo cual supone una reducción en el coste de reactivo con respecto al tratamiento con sólo CaO.

Coprecipitación

La concentración de metales pesados se reduce debido a la formación de sus hidróxidos insolubles y también a causa de la coprecipitación, es decir de la adsorción de especies solubles en la superficie del precipitado, o por oclusión en su interior. La coprecipitación es efectiva en la eliminación de metales como plomo, arsénico, selenio, etc. Para inducirla e incrementarla se recomienda añadir ion férrico, o sales poco solubles.

La precipitación y coprecipitación de los metales varía según el agua a tratar, dado que los metales pueden verse complejados por diferentes agentes, como por ejemplo ion amonio, ácidos húmicos y fúlvicos, surfactantes o floculantes. En estos casos puede llegar a requerirse la aplicación de tratamientos adicionales, como oxidación, uso de carbón activado o intercambio iónico.⁹

El tipo de residuo sólido que se genera en la neutralización de los efluentes ácidos varía según la composición del agua, del reactivo utilizado y del método de adición. En el medio de ácido sulfúrico tanto el Ca(OH)₂ como el CaCO₃ producen adicionalmente la precipitación de CaSO₄, lo que contribuye tanto a la eliminación de los metales por coprecipitación como a aumentar la densidad del residuo y favorecer su sedimentación.

Otros procesos de precipitación

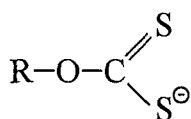
- Precipitación como sulfuros: Dado que la solubilidad de los sulfuros es menor que la de los hidróxidos, se considera el uso de esta técnica cuando hay una fuente de sulfuro disponible y barata. La eliminación de los metales pesados en aguas ácidas se realiza en dos pasos. En el primero se

neutraliza el efluente y se eliminan los hidróxidos férrico y de aluminio. El segundo consiste en la precipitación como sulfuros del resto de metales pesados.

Los reactivos usados son Na_2S , BaS , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y H_2S . Este último puede generarse in situ, mediante reducción de los sulfatos por acción bacteriana.¹⁰

El mayor inconveniente de este proceso es la necesidad de evitar la oxidación del residuo de sulfuros, ya sea por bacterias o por acción del oxígeno. Un modo de hacerlo sería mantener el residuo sumergido en agua.

- Uso de xantatos: Los xantatos son resultado de la reacción entre un alcohol y disulfuro de carbono para dar compuestos del tipo:



La precipitación usando xantatos permite reducir la concentración de metales hasta el nivel de los microgramos y produce un residuo resistente a la degradación. Para romper el complejo formado entre el metal y el xantato es necesaria la utilización de ácido nítrico o incinerar el residuo hasta la formación de los óxidos metálicos.

Un ejemplo sería el proceso *Mexico*¹¹ que consiste en la precipitación de metales como Cr, Cu, Pb, y Hg (II) con xantatos derivados del almidón. Del residuo producido se recuperan los metales mediante oxidación con una disolución de NaClO a pH 3 y tratamiento térmico a 600°C .

1.2.1.2. Técnicas de concentración

Una de las técnicas de concentración más importantes es la ósmosis inversa.⁸ El tratamiento de aguas ácidas mediante esta técnica permite mejorar su calidad ya que es altamente efectiva en eliminar casi todos los sólidos en suspensión. Se recupera el 95% del agua, y el 98% de los metales como Cd, Cu, Cr, Ni y Zn son concentrados en un pequeño volumen.

El inconveniente de este método es que la membrana puede obturarse por precipitación de sales, especialmente CaSO_4 , deposición de sólidos y coloides, (como hidróxidos de hierro) y la presencia de bacterias. Este problema puede solucionarse, en parte, en el caso de hierro trabajando a pH 3 y en el caso del CaSO_4 lavando la membrana con agua periódicamente.

Un proceso más sencillo sería la evaporación del agua del efluente por destilación. El principal inconveniente es el elevado gasto energético que supone el tratamiento de grandes cantidades de efluente, aunque existen varios diseños de destiladores para minimizar el coste del proceso.⁴

1.2.2. TRATAMIENTOS DE RECUPERACIÓN

1.2.2.1 Extracción con disolvente

El desarrollo de la técnica de extracción y separación de metales mediante una disolución orgánica como extractante tiene como objetivo la recuperación de éstos en un alto grado de pureza y a un bajo coste de la operación. Esta técnica puede aplicarse al tratamiento de soluciones diluidas como las aguas de mina, soluciones concentradas procedentes de los tratamientos hidrometalúrgicos de menas complejas, concentrados de metales y residuos sólidos procedentes de tratamientos de precipitación.

Las aguas ácidas de mina necesitan ser tratadas previamente a la extracción en sí con el objetivo de acondicionar sus características químicas a las propiedades de extracción selectiva del extractante. Algunos procesos a aplicar serían: oxidación, precipitación, ajuste de pH y clarificación y concentración de la disolución. Posteriormente es posible la extracción de metales como Cu, Cd, Ni, Zn, Co, etc.¹²

El proceso de recuperación consiste en la extracción del metal con un compuesto orgánico selectivo a éste bajo condiciones apropiadas, su reextracción de la fase orgánica con una disolución acuosa en condiciones adecuadas para romper el complejo formado en la fase orgánica y, finalmente, la obtención del metal puro mediante electrólisis, o de una sal mediante cristalización. La disolución de reextracción se recicla hasta que el contenido metálico es el adecuado para ser recuperado.¹²

La extracción del cobre se realiza con *agentes quelatantes* del tipo LIX (hidroxoximas), como LIX 64N o LIX-622, o con Kelex-100.¹³ El cinc se extrae con DEHPA (ácido di-(2-etilhexil) fosfórico) que también puede coextraer hierro y cadmio. Cinc y hierro son separados en la reextracción usando secuencialmente ácido sulfúrico para el cinc y ácido clorhídrico para el hierro. Si la concentración de cadmio es significativa, se puede eliminar por cementación sobre cinc en polvo previamente a la cristalización del sulfato de cinc.¹⁴

El uso de TBP (tributil fosfato) permite extraer selectivamente el cinc con respecto del cadmio.

La extracción del hierro se realiza preferentemente en estado de oxidación III y en medio cloruro mediante aminas secundarias como la Amberlite LA-2. También cetonas y éteres de cuatro o diez carbonos, son excelentes extractantes del tricloruro de hierro.¹⁵

Uno de los factores a considerar en todos los procesos de extracción es la pérdida de disolvente. Ésta se da por dos causas:

- Solubilidad del reactivo extractante en la fase acuosa,
- Degradación del reactivo debido a los continuos procesos de reciclado

Esta pérdida afecta a la economía del proceso y tiene un importante efecto medioambiental, ya que la mayoría de los compuestos orgánicos utilizados son tóxicos, lentos en biodegradarse y además pueden tener cierta cantidad del quelato metálico, cantidad que se añade al metal no extraído que permanece en la disolución acuosa. Debido a esto, aun cuando la concentración de disolvente esté dentro de los límites permitidos, la de metal puede superarlos ampliamente.¹² Así que es necesario tratar el efluente después de la extracción para eliminar las trazas de metales pesados y los restos de disolvente. En el primer caso pueden usarse intercambiadores iónicos que es probablemente el método más económico. También se usa carbón activo para eliminar y recuperar trazas de oro, molibdeno, vanadio y los restos de disolvente. Éstos incluso pueden ser recuperados y reciclados al proceso.

La extracción con disolventes tiene otros inconvenientes. Uno de ellos es la utilización de disolventes orgánicos, que por su volatilidad y ser fácilmente inflamables requieren instalaciones de seguridad que son costosas. La separación de las fases después de la agitación y el crecimiento de hongos y bacterias en la interfase entre la disolución orgánica y la acuosa, son otros inconvenientes de la técnica. La separación entre las fases tiene que ser rápida y completa, ya que lo contrario tiene un marcado efecto sobre los costes de operación. La separación está directamente relacionada con el método de mezcla siendo necesario optimizar la agitación para conseguir la mayor extracción posible compatible con la separación deseada. El crecimiento de bacterias y hongos contribuye a la formación de un crudo interfacial. Para evitar su desarrollo se utilizan bactericidas, siempre teniendo en cuenta que no afecten al proceso de extracción del metal.¹⁶

La extracción de metales mediante disolventes orgánicos es un método excelente para la obtención de disoluciones metálicas de alta pureza a partir de aguas residuales y de deshechos sólidos. En el tratamiento de efluentes ácidos su uso se ve limitado por el bajo contenido metálico del efluente y el gran volumen de éste a tratar .

De todas formas, la extracción con disolventes debe mejorar en ciertos aspectos como por ejemplo utilizar extractantes fácilmente biodegradables, y desarrollar un método efectivo para la eliminación y recuperación del disolvente de las aguas ya tratadas.

1.2.2.2. Procesos biológicos

Otro de los tratamientos más utilizados se basa en procesos biológicos. El biotratamiento de los efluentes de mina promete ser una de las mejores soluciones y, debido a ello, es una de las técnicas que más se han desarrollado en los últimos diez años. Estas técnicas biohidrometalúrgicas son importantes debido al hecho que consiguen simultáneamente recuperar económicamente el metal y proteger el medio ambiente.

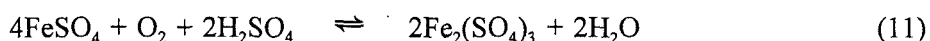
La biolixiviación, bioadsorción y otros tratamientos biológicos (wetlands) han sido consideradas como posibles alternativas a los procesos convencionales.

La biolixiviación se ha estudiado e implantado en diferentes industrias mineras. Por ejemplo, en una planta piloto de la mina de Neves-Corvo (Portugal), donde se ha implantado este tipo de tecnología con la nueva aplicación de colonias de microorganismos termofílicos sobre las colas del proceso de flotación de dicha mina.¹⁷

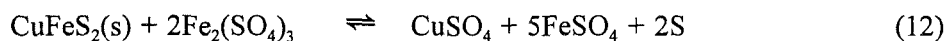
A continuación se describen los procesos de la *lixiviación directa* o *indirecta* de los sulfuros metálicos por parte de la bacteria.

Lixiviación indirecta

La reacción fundamental para la *lixiviación indirecta* es la oxidación microbiológica del ión ferroso en condiciones ácidas según la ecuación (11)

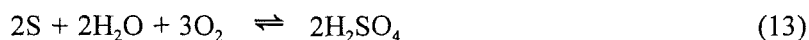


Consecutivamente el sulfato férrico generado puede oxidar minerales tales como la calcopirita,



El Fe, ahora reducido a estado ferroso, es reoxidado por los microorganismos según la ecuación (11).

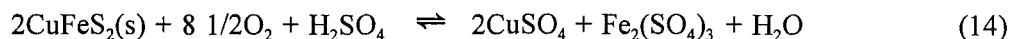
El sulfuro, que está frecuentemente presente como producto final de la solubilización del metal, puede también ser oxidado a ácido sulfúrico conservando los valores de pH a niveles favorables para la bacteria y es también un agente lixivante del metal de los sulfuros minerales, según:



Lixiviación directa

La lixiviación directa del metal tiene lugar sin ion férrico como oxidante. La pirita es oxidada directamente por los microorganismos según la ecuación (1). De esta reacción resulta la solubilización del hierro. El Fe (II) es de nuevo oxidado según la reacción (11).

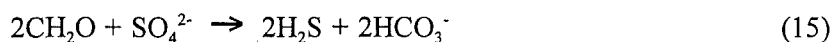
El Cu contenido en minerales tales como calcopirita puede ser lixiviado por un proceso directo, según:



En definitiva, la lixiviación microbiológica está basada en una interrelación química y bioquímica del proceso, donde juega un papel relevante el ciclo de oxidoreducción del hierro.

La mayoría del hierro queda en residuo sólido como óxido. El que está presente en el líquido puede ser precipitado tanto antes como después de la recuperación de cobre y otros metales (p.ej. por intercambio iónico, extracción con disolvente, electrólisis). El efluente ácido puede ser reciclado ya que contiene a los nutrientes de las bacterias utilizadas.

Recientemente, para conseguir disminuir la fuerte acidez de los efluentes se han intentado soluciones de tipo biológico. De esta forma, la reducción bacteriana del sulfato tiene lugar por oxidación de materia orgánica en un proceso anaeróbico que puede representarse según la ecuación:



La generación de HCO_3^- contrarresta la generación de ácido provocada por el proceso de biolixiviación. A este hecho se une la importante acción de precipitar los metales todavía presentes en el efluente, debido a la presencia de H_2S .

Otro de los métodos más actuales para solucionar el problema de estos efluentes es la aplicación de tensoactivos aniónicos (lauril sulfato sódico, SLS) y conservantes de alimentos (benzoato sódico y sorbato potásico, SBZ y PSB, respectivamente) lo cuales reducen la formación ácida.¹⁸

Estos compuestos orgánicos inhiben la actividad de la bacteria *T.ferrooxidans* previniendo así la oxidación del ión férrico de la pirita y como consecuencia de ello se puede reducir la formación ácida, por lo menos en un setenta por ciento.

El control del drenaje ácido de las minas por la aplicación de SLS, ácido benzoico y ácido sórbico han sido demostradas por varios autores como Onysko¹⁹ y el mecanismo de acción de estos compuestos orgánicos inhibiendo la actividad de *T.Ferrooxidans* por Singh y Bhatnagar.¹⁸

Una de las variantes del tratamiento de las aguas ácidas para posterior recuperación de los metales de interés es la realizada en Missouri, U.S..²⁰ Se realiza, como habitualmente, lixiviación mediante ácido sulfúrico para redissolver hidróxidos de metales a una disolución de pH=1,0-1,5. La extracción de hierro se realiza por precipitación de jarosita de potasio (un precipitado cristalino de hierro, $KFe_3(SO_4)_2(OH)_4$). Dicha precipitación se efectúa por adición de potasa cáustica y peróxido de hidrógeno a temperatura elevada. La disolución resultante se trata en un proceso de extracción con disolvente utilizando un agente quelatante comercial (LIX-622, Henkel Corp.) disuelto en Keroseno (15% LIX-622, 85% Keroseno). Finalmente el cobre se recupera en forma de sulfato de cobre mediante reextracción con ácido sulfúrico. Por otro lado, la extracción de cinc se realiza mediante una disolución orgánica de 40% de DEHPA (ácido di-(2-etilhexil) fosfórico) y 60% de Keroseno. El resto del proceso es similar al del cobre. En esta última etapa de extracción el hierro residual y el cadmio son coextraídos. El cadmio se reextrae junto con el cinc, en cambio, el hierro es reextraído en una etapa posterior con ácido clorhídrico. Si la concentración de cadmio es significativa, éste se separa por cementación con cinc metálico de la disolución de sulfatos.

El proceso descrito es de interés, sobre todo, desde el punto de vista económico del diseño de la planta, y de la protección del medio ambiente, debido a la facilidad de extracción y reciclaje de los metales pesados contaminantes.

1.2.2.3. Intercambiadores iónicos

El intercambio iónico es una técnica bien establecida principalmente en el tratamiento de la dureza del agua y en la eliminación de trazas de metales de efluentes procedentes de otros tratamientos, como precipitación, extracción con disolventes, electrodeposición, etc. Algunos metales recuperados y purificados por procesos de intercambio iónico²¹ están recogidos en la Tabla II.

Tabla II. Algunos metales recuperados y purificados por intercambio iónico.

Uranio	Cromo
Torio	Cobre
Tierras Raras	Cinc
Oro	Niquel
Plata	Cobalto
Grupo del platino	

El comportamiento químico de los diferentes tipos de resinas es el siguiente:

- Resinas catiónicas ácido fuerte: En su forma sódica se utilizan para eliminar cationes como Ca y Mg. En su forma ácida pueden eliminar todos los cationes.
- Resinas catiónicas ácido débil: En su forma ácida pueden eliminar todos los cationes asociados a aniones alcalinos.
- Resinas quelatantes: El proceso de intercambio de las resinas quelatantes es más lento que en los intercambiadores iónicos ordinarios y parece estar controlado por la difusión de las especies iónicas en disolución. A pesar de ello para tratamientos de recuperación y purificación de metales, las resinas quelatantes son superiores debido a su selectividad. Otra desventaja de estas resinas es que suelen ser más caras aunque el valor del metal recuperado puede reducir los gastos.

En el tratamiento de aguas ácidas de mina empleando resinas de intercambio iónico se han descrito varios procesos, como el proceso *Sul-bisul*, el *Desal* y el *Desal modificado*.²²

El proceso *Sul-bisul* consiste en un sistema de dos o tres lechos. El primero es una resina fuertemente ácida que elimina todos los cationes de la disolución. El segundo es una resina fuertemente básica que elimina tanto el sulfato como la acidez del medio.

El proceso *Desal* usa tres lechos, que consisten en una resina débilmente básica en la forma bicarbonato para eliminar los aniones, una resina ácido débil en la forma ácida para eliminar los cationes, y otra resina básica débil que elimina el ácido carbónico de la disolución por reacción con los grupos hidroxilo de la resina, convirtiéndola a la forma carbonatada, de modo que ahora pasaría a ser éste el primer lecho de la etapa siguiente. Este proceso es apropiado para aguas alcalinas que no contienen hierro.

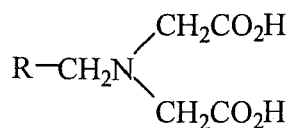
El proceso *Desal modificado* se aplica a aguas ácidas de mina y consiste en una resina básica débil en la que se eliminan el ion sulfuro y la acidez de la disolución. El efluente se airea para eliminar el dióxido de carbono y se precipitan los hidróxidos metálicos con hidróxido cálcico. El residuo producido se separa por filtración, consiguiéndose un agua de alta calidad.

Los intercambiadores iónicos están muy limitados para la recuperación selectiva de metales. Sus selectividades relativas a los cationes metálicos son muy similares, de modo que en una mezcla no distinguen entre ellos y los eliminan todos. Por esta razón se ha incrementado el interés en la investigación y síntesis de resinas quelatantes y sus posibles aplicaciones.

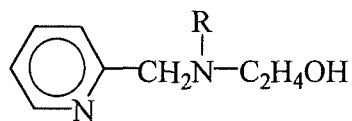
Las resinas quelatantes se han utilizado para la extracción de metales como mercurio y uranio del agua del mar, donde se hallan a una concentración de 10 y 3 microgramos/litro respectivamente.²³ Se usan también en la recuperación de metales de aguas procedentes de procesos hidrometalúrgicos:

- Resinas con el grupo iminodiacético como grupo quelatante se usan para la separación de trazas de Fe (III) de metales preciosos, y en la recuperación de cobre de efluentes cuya concentración está por debajo del rendimiento de los extractantes orgánicos convencionales.²⁴
- Resinas conteniendo el grupo aminofosfónico extraen uranio del ácido fosfórico utilizado en la producción de abonos.²⁴
- Resinas con grupos 2-aminometilpiridina (picolilamina), fabricadas por la compañía *Dow Chemical*, permiten separar el níquel del cobalto. Estas son útiles también para recuperar cobre de sus lixiviados, en los que la mayor impureza es el ion férrico dado que esta resina es muy poco afín a este ion.²⁵
- Resinas con el grupo ditiocarbamato como quelatante fijan el Cd (II).
- Resinas con grupos tiourea S-sustituida permiten separar metales base de metales preciosos en el proceso *Lonrho*.²⁴ A pH mayor que 4, el grupo se halla en su forma básica y fija todos los metales. A pH más bajos se protona el grupo y libera los iones de metales base. La elución de metales preciosos se realiza con tiourea.

Las estructuras de los grupos funcionales que se mencionaron anteriormente son los siguientes:



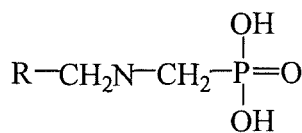
Ácido iminodiacético



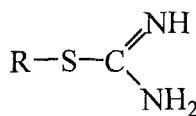
N-(2-hidroxietil)-picolilamina



Ácido ditiocarbámico



Ácido amino fosfónico



Isotiourea

1.2.2.4. Otros procesos de recuperación

Basados en los procesos de extracción con disolvente, se ha desarrollado en los últimos años la técnica de membranas líquidas.²⁶ Una membrana se define como una barrera semipermeable entre dos fases, que restringe el movimiento de partículas o especies químicas por su tamaño, carga eléctrica, diferencias de solubilidades y/o coeficiente de difusión. Cuando el material activo de la membrana es un líquido, la barrera semipermeable se denomina membrana líquida. Las membranas líquidas consisten típicamente en una disolución orgánica que separa dos disoluciones acuosas, la cargada y la receptora. El transporte de materia a través de la membrana se realiza mediante procesos acoplados de extracción y reextracción que tienen lugar simultáneamente a ambos lados de la membrana.

El uso de membranas líquidas en procesos de recuperación de metales tiene varias ventajas,²⁷ como son el transporte en contra del gradiente de concentración del metal, alta selectividad al metal en cuestión, posibilidad de usar extractantes más caros y por tanto más selectivos, dado que se consumen cantidades muy pequeñas del mismo, costes de operación bajos y la posibilidad de concentrar los elementos recuperados mediante el uso de pequeños volúmenes de fase acuosa receptora frente a grandes volúmenes de fase acuosa cargada.

Las membranas líquidas pueden usarse bajo distintas configuraciones: membranas líquidas de volumen (MLV), membranas líquidas soportadas (MLS) y membranas líquidas tensoactivas (MLT).²⁶

Las MLV consisten en un volumen de fase orgánica que contiene el extractante, que separa las dos fases acuosas del sistema y desempeña la función de membrana líquida. Esta configuración sólo es aplicable en el laboratorio.

Las MLS consisten en inmovilizar el extractante en un soporte microporoso lipofílico inerte que se interpone entre las dos fases acuosas. Su empleo presenta dos problemas principales: las pérdidas de disolvente y extractante y posibles reacciones irreversibles dentro de la membrana que detienen el proceso de extracción.

Por último, las MLT, que consisten en una emulsión formada entre la disolución orgánica y la fase acuosa receptora, que, posteriormente, es dispersada en la fase acuosa cargada. El problema principal de este último tipo de membrana líquida es la estabilidad de la emulsión ya que debe resistir la agitación necesaria durante la extracción y permitir su posterior ruptura para recuperar la fase acuosa interna.

La aplicación de la técnica de membranas líquidas ha sido estudiada en la eliminación y recuperación de cromo de baños electrolíticos por Nichols et al., y en la extracción de cobre y cinc de soluciones de ácido sulfúrico por Fujinawa y Hozawa.²⁸

Los problemas principales hallados en la aplicación de esta técnica son la vida de la membrana, las pérdidas de reactivo orgánico por elución en la fase acuosa y la baja tolerancia que presentan en el tratamiento de disoluciones "sucias" procedentes de tratamientos metalúrgicos.

En la aplicación de cualquiera de las técnicas de recuperación descritas es importante tener en cuenta además de las características químicas del efluente, el nivel de concentración de las especies a recuperar y el volumen o caudal a procesar. La Figura 1 representa esquemáticamente las condiciones bajo las cuales la aplicación de cada una de las técnicas descritas es más apropiada.²⁹

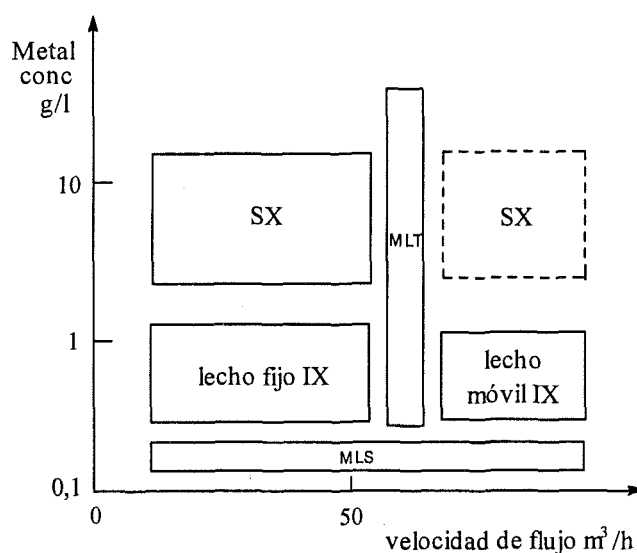


Figura 1. Esquema sobre la aplicación de las diferentes técnicas: IX Intercambio Iónico, SX Extracción con disolventes, MLT Membranas Líquidas tensoactivas, MLS membranas líquidas soportadas. El eje Y es logarítmico.

1.2.3. PREVENCIÓN Y CONTROL DE LOS EFLUENTES ÁCIDOS

La producción de efluentes ácidos es un problema importante no sólo por el efecto que producen sobre el medio ambiente, sino también por el gasto económico que supone su tratamiento y la regeneración de las zonas afectadas por ellos. Esto ha llevado a desarrollar una serie de técnicas para prevenir o disminuir la formación de aguas ácidas, las cuales se basan en eliminar los factores que favorecen la oxidación de las piritas y la consiguiente formación de ácido.³⁰

1.- Restricción del oxígeno: Las técnicas utilizadas para minimizar la penetración del oxígeno se basan en recubrir el área donde el efluente se forma y fluye.³¹ Estas cubiertas pueden ser vegetales, físicas o químicas. La implantación de vegetación tanto directamente como sobre una cubierta física pretende controlar la erosión producida por el viento y el agua, y, gradualmente, convertir el suelo en anaerobio (depósitos de humus) constituyendo así una barrera natural para el oxígeno. Las cubiertas físicas pueden ser de arcilla, plástico, asfalto, etc. Éstas no aseguran una total ausencia de oxígeno en el interior debido a su porosidad y a estar sometidas a procesos de erosión. Las cubiertas químicas consisten en materiales que interaccionan con partículas de minerales en suspensión en el efluente, agrupándolas para formar una gruesa capa que no permite la penetración del oxígeno.

Otro método consiste en elevar el nivel de las aguas subterráneas sumergiendo la roca lo suficiente para minimizar la oxidación. El problema radica en asegurar la permanencia del nivel de agua.

2- Restricción del agua.^{31, 32} Las filtraciones de agua procedentes de sistemas fluviales cercanos o de la lluvia son también responsables de la generación de las aguas ácidas. Se intentan controlar desviando las aguas superficiales de su curso y aplicando cubiertas de tipo similar a las empleadas en el caso del oxígeno, exceptuando lógicamente las de tipo químico.

3- Uso de bactericidas.^{30, 33} Muchos compuestos orgánicos han sido probados como inhibidores de la actividad oxidante de las bacterias quimiolitótrofas. Entre ellos cabe destacar el lauril sulfato sódico, que inhibe la fijación de éstas en la superficie de la pirita. El uso de "sprays" bactericidas es muy efectivo, reduce la formación de ácido y la solubilización de los metales, con lo que se mejora la calidad de las aguas, se minimizan los tratamientos de éstas y el coste económico que lleva consigo. Además el tratamiento con bactericidas cambia la microbiología del lugar ya que favorece el establecimiento de bacterias heterótrofas facilitando el desarrollo de vegetación.

4- Control del pH.³⁰ La actividad de la *T. Ferrooxidans* se ve disminuida a pH elevados, lo cual puede conseguirse con aplicaciones periódicas de carbonato o hidróxido cálcico.

1.2.4. ÁREA PIRÍTICA DE RIOTINTO

El área de Riotinto, Huelva, es una de las principales áreas piríticas del mundo. Las minas son ricas en yacimientos de piritas de hierro, cobre y manganeso y uno de los mejores ejemplos de producción de aguas ácidas. Su mismo nombre, *Riotinto*, se debe al espectacular color rojizo del río debido al alto contenido en hidróxidos de Fe (III), producidos en la oxidación de la pirita.

Durante siglos fueron explotadas para la obtención de hierro, cobre, plata y oro. Actualmente sólo se continúa con el tratamiento del mineral de gossan, (Ag y Au). Probablemente son las minas más antiguas del mundo que todavía continúan en activo.

La producción de las aguas ácidas es independiente de la actividad minera. Aunque ya no se explotan las menas piríticas, éstas siguen generando aguas ácidas a un nivel medio de 700.000 m³ anuales.

Estas aguas ácidas fluyen al río Tinto, que tienen su nacimiento en la zona pirítica y desembocan en la ría de Huelva. El impacto ambiental de los efluentes ácidos generados en las minas de Riotinto es evidente y su tratamiento necesario. En este caso, dado el elevado volumen de efluente a tratar, no es adecuado el tratamiento de precipitación dado que requiere grandes cantidades de reactivo y genera residuos sólidos difíciles de eliminar.

Dentro de la zona de Riotinto, la compañía RÍO TINTO MINERA S.A. es una de las más activas. En las propiedades de esta compañía los efluentes se pueden someter a procesos de biolixiviación más exhaustivos que los naturales en reactores de película bacteriana soportada.³ De este modo se oxida toda la pirita y otros sulfuros en suspensión y se enriquece el efluente en metales. Posteriormente se elimina el Fe (III) por precipitación con hidróxido cálcico. El paso siguiente es la recuperación de los metales que es precisamente la principal aplicación que nos proponemos con el desarrollo del presente trabajo. En la elección del proceso de recuperación se ha de considerar el volumen de disolución a tratar y la concentración de sales metálicas y sólidos en suspensión. Basándonos en estos dos factores y teniendo presente los datos que se representan en la Figura 1, hemos elegido la técnica de intercambio iónico en resina de lecho fijo IX para el estudio y aplicación de los procesos de recuperación.

La técnica de extracción con disolvente no es apropiada dado que es aplicable a concentraciones de metal por encima de 10 g/l, cuando en los efluentes de Riotinto la concentración media de cobre y cinc es de 100 y 1500 mg/l (ppm) respectivamente. Del mismo modo, la técnica de membranas líquidas soportadas es teóricamente competitiva y podría aplicarse según los datos del diagrama, pero tanto los inconvenientes de la técnica antes descritos, como la situación actual de riesgo industrial en la inversión de cualquier nueva técnica, nos desaconsejaron un estudio de ésta.

El uso de intercambiadores iónicos parece el más adecuado tanto por el rango de concentración de metal como por la velocidad de flujo. Uniendo este hecho a la necesidad de una recuperación selectiva, la elección de las resinas de intercambio iónico quelatantes para llevar a cabo el tratamiento de estos efluentes parece la más ventajosa. El método también tiene inconvenientes, como la pérdida de capacidad intercambiadora con el tiempo, la posibilidad de que la resina sea irreversiblemente dañada por componentes del efluente, y su precio, mayor a mayor selectividad.

2. EXPERIMENTAL

2.1. REACTIVOS Y DISOLUCIONES

2.1.1. REACTIVOS

- Hidróxido de sodio (NaOH), 97 % riqueza, Panreac, p.a., España.
- Sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sólido, Carlo Erba, r.s., Italia.
- Sulfato de cinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) sólido, Probus, r.a., España.
- Sulfato ferroso amónico ($(\text{SO}_4)_2 \text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Sal de Mohr), Probus, r.a., España.
- Etilendiaminotetraacético (EDTA) Sal disódica ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Panreac, p.a., España.
- Indicador Fast Sulphon Black F., (FSBT) ($\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Na}_3\text{O}_{11}\text{S}_3$), Gurr, r.a., Alemania.
- Indicador Fenolftaleina ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$), Merck, p.a., Alemania.
- Indicador Negro de Eriocromo T., (NET) ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$), Merck, p.a., Alemania.
- Biftalato de potasio ($\text{C}_6\text{H}_4\text{COOHCOOK}$), Panreac, p.a., España.
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4), 96 % riqueza, Panreac, p.a., España.
- Alcohol etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 96 % v/v, Panreac, p.a., España.
- Sulfato sódico ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) sólido, Probus, r.a, España.
- Acetato de cinc ($\text{Zn}(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sólido 99.5 %, Merk, p.a., Alemania.
- Naranja de xilenol ($\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_{13}\text{N}_2\text{S Na}_4$) sólido, para complexometría, Panreac, España.
- Acetato de sodio ($\text{CH}_3\text{COO}2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) sólido, Panreac, p.a., España.
- Amoniaco (NH_4OH) 30 %, Panreac, p.a., España.
- Ácido acético (CH_3COOH) 96 %, Panreac P.A, España.

2.1.2. DISOLUCIONES

- Disolución tampón de acético/acetato 0,25 M preparada a partir de dos disoluciones 0,5 M de ácido acético y acetato sódico y diluyendo de forma apropiada.
- Disolución de amoniaco al 4 % preparada a partir de amoniaco al 30 %.
- Disolución de naranja de xilenol 5×10^{-5} M disuelto en tampón acético/acetato
- Disolución de EDTA a la concentración de 0,1 M. Se estandarizó siguiendo las referencias [34] y [35].
- Disolución del indicador Fast Sulphon Black F.³⁶
- Disolución del indicador Negro de Eriocromo T.³⁷
- Disolución del indicador Fenolftaleina.³⁸

- Disolución patrón de Cu (II) de 22 ppm.
Estandarizada mediante una dilución de la disolución de EDTA descrita anteriormente e indicador Fast Sulphon Black.³⁹
- Disolución patrón de Zn (II) de 20 ppm.
Estandarizada mediante EDTA descrito anteriormente e indicador Negro de Eriocromo T.³⁴
- Disolución patrón de Fe (II) de 24 ppm.
Preparada por pesada directa de Sal de Mohr, ya que la concentración de Fe (II) no debe ser necesariamente rigurosa.
- Disolución de H₂SO₄ a la concentración de 2 M.
Preparada por dilución de la disolución concentrada 18 M.
- Disolución de hidróxido de sodio de concentración 0,7 M estandarizada mediante biftalato de potasio (previamente desecado) como reactivo de referencia y fenoftaleina como indicador.⁴⁰

Todas las disoluciones fueron preparadas utilizando agua bidestilada.

2.2. INSTRUMENTACIÓN

En los distintos experimentos se utilizaron los equipos siguientes:

- Bomba peristáltica de 4 canales, GILSON Minipuls 3.
- Potenciómetro Modelo digilab 517, Crison instruments, S.A..
- ICP, ARL Modelo 3410, (minitorch).
- Electrodo de referencia de doble unión marca Orion 90-02-00.
- Electrodo de vidrio Ingold 10 405 4405.
- pHmetro Crison modelo 507
- Espectrofotómetro VIS Novaspec II, LKB, Pharmacia
- Agitador rotatorio Cenco

2.3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS EMPLEADAS

2.3.1. DETERMINACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA EN PLASMA (ICP)

La espectroscopia en plasma de acoplamiento por inducción, ICP (Inductively Coupled Plasma), es una técnica de emisión atómica que utiliza como fuente de excitación un plasma generado mediante la acción de una corriente inducida por radiofrecuencia.⁴¹

El ICP es, por tanto, una técnica espectroscópica de emisión atómica en la que los procesos de vaporización, atomización, excitación y ionización de la muestra, se realizan aprovechando las altas temperaturas proporcionadas por el plasma.

Para el análisis de muestras se utilizó la línea de emisión, límite de detección y rango lineal para el cobre, hierro y cinc que se describen a continuación, según las especificaciones del instrumento, como describe la Tabla III.

Tabla III. Especificaciones analíticas de los iones metálicos determinados por la técnica de ICP.

	Cu	Fe	Zn
Línea de emisión (nm)	324,75	240,49	213,86
Límite de detección (ppm)	0,001	0,003	0,003
Rango lineal (ppm)	0,020-200	0,030-200	0,010-100

2.3.2. VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA

En diversos análisis de las disoluciones de estudio se utilizó la técnica de valoración potenciométrica. De esta forma se llevó a cabo la caracterización ácido-base de muestras de aguas ácidas, así como el estudio de las relaciones acidez-potencial redox.

En el primer caso se utilizó el electrodo de vidrio como electrodo indicador mientras que en segundo caso se utilizó tanto el electrodo de vidrio como una lámina de platino que constituyó el electrodo para la medida del potencial redox.

Se realiza el seguimiento del potencial de óxido-reducción del sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ a medida que aumenta el pH.

En el caso de las medidas redox, se introduce una lámina de platino en la disolución que contiene los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} , los cuales generan el potencial de óxido-reducción correspondiente. Este potencial puede ser medido frente a un electrodo de referencia como el de hidrógeno, calomelanos o plata. En nuestro caso utilizamos un electrodo de referencia de Ag/AgCl, formado por un hilo de plata introducido en AgCl que está sumergido en una disolución de KCl 1 M. Ambos electrodos estaban conectados a dos potenciómetros (resolución: $\pm 0,1$ mV y $\pm 0,001$ de pH) donde se registraban simultáneamente las medidas del potencial redox y del pH.

2.4. CARACTERIZACION DEL EFLUENTE

En el presente trabajo se utilizaron dos efluentes de mina, proporcionados por Río Tinto Minera S.A. (R.T.M. S.A.), los cuales muestran una composición mayoritaria de iones metálicos como hierro, cinc y cobre.

La composición de dichos efluentes, denominados *Muestra 1* y *Muestra 2*, es similar aunque proceden de diferentes efluentes.

La muestra 1 es de color rojo con tonalidades amarillas y corresponde a la toma del drenaje interior de la mina, y está sensiblemente más concentrada en los iones metálicos mayoritarios.

La muestra 2 es un poco más clara que la anterior y corresponde a la toma del río.

Las concentraciones de los iones metálicos para las dos muestras se recogen en la Tabla IV.

Tabla IV. Composición de los efluentes de la zona de Riotinto (Huelva) proporcionadas por R.T.M. S.A.. Las concentraciones de las Muestras 1 (drenaje de la mina) y 2 (toma del río) están expresadas en ppm.

	<u>Muestra 1</u>	<u>Muestra 2</u>
Fe (III)	3600	1300
Fe (II)	4700	1800
Cu	250	140
Zn	1800	520
Al	620	700
Mn	90	60
Pb	10	10
As	25	20

2.5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental incluye fundamentalmente tres etapas:

2.5.1. Comportamiento de los efluentes.

2.5.2. Acondicionamiento tanto de las disoluciones como de las resinas.

2.5.3. Separación de los iones metálicos mediante las resinas.

2.5.1. COMPORTAMIENTO DE LOS EFLUENTES

El primer paso es determinar las características de los dos efluentes ácidos:

1. Características ácido-base.
2. Variación del contenido metálico con el pH.
3. Efecto de la acidez sobre el potencial redox.

2.5.1.1. Características ácido-base

La determinación de estas características se llevó a cabo mediante valoraciones ácido-base, cuyos resultados se representaron en las correspondientes curvas de valoración. Dado el alto contenido de Fe (III) de estas disoluciones y la lenta cinética de hidrólisis de este metal, las valoraciones se llevaron a cabo a distintos tiempos de lectura (1 y 5 minutos) después de cada adición. Utilizamos siempre 50 mL de muestra (ya sea Muestra 1 o Muestra 2).

2.5.1.2. Variación del contenido metálico con el pH

En esta serie de experimentos se determinó la variación del contenido de los metales Fe, Cu y Zn para distintos valores del pH de valoración (2, 3, 4, 5 y 6).

En este caso la determinación de los metales se realizó de forma simultánea mediante medidas de ICP sobre alícuotas de la disolución que se valoraba. Al preparar dichas soluciones se forma un precipitado que se filtra con jeringas utilizando membranas de celulosa "Millipore" de tamaño de poro de 0,4 micras.

Conociendo la concentración aproximada de los iones metálicos de interés en las dos muestras, de estas cinco soluciones a los pH referidos, se realizan las diluciones convenientes para que la concentración de los diferentes metales sea tal que entre dentro del rango de linealidad de la recta de

calibrado.

Para realizar la recta de calibrado se utilizaron disoluciones estandarizadas de los metales que se prepararon mediante valoración con EDTA y el correspondiente indicador.³⁴⁻³⁹

2.5.1.3. Efecto de la acidez sobre el potencial redox

Para determinar esta característica de las muestras se realiza una valoración potenciométrica según el siguiente procedimiento:

Se introducen aproximadamente 250 mL de muestra en un vaso de precipitados, en dicha disolución se coloca un electrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl que medirán el potencial de óxido-reducción de la muestra que vendrá determinado fundamentalmente por la relación $[Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$. Del mismo modo se coloca un electrodo de vidrio combinado que medirá la variación del pH en la disolución.

El primer punto obtenido es el pH y el potencial de óxido-reducción que tiene el efluente de mina sin ser modificado (p.ej. Muestra 1: pH=1,95, E=405 mV). A partir de este punto realizamos una valoración con NaOH de concentración 0,5 M, siguiendo los valores tanto de pH como del potencial redox. Una vez se han estabilizado dichos valores (ya que existe fluctuación temporal de los mismos) volvemos a adicionar hidróxido sódico y a registrar nuevamente los valores medidos con los potenciómetros. Operamos así hasta el valor de $pH \approx 7$ donde observamos que el valor de potencial redox ha descendido considerablemente.

Así pues, con los valores del potencial (E) y del pH podemos representar la curva pE frente a pH que nos dará el efecto de la acidez sobre el potencial redox.

2.5.2 ACONDICIONAMIENTO DEL SISTEMA

Antes de llevar a cabo la separación de los dos iones de interés pasando por la columna los efluentes ácidos, se deben acondicionar tanto dichos efluentes, como las resinas.

Los pasos previos son, por tanto:

2.5.2.1. Acondicionar la resina para el paso de los dos efluentes.

2.5.2.2. Adecuar los efluentes ácidos a las características de separación de las resinas para conseguir la mayor eficacia y selectividad del proceso de separación.

2.5.2.1. Acondicionamiento de las resinas

La separación de Cu (II) y Zn (II) se estudió utilizando dos resinas quelatantes comerciales diferenciadas por los respectivos grupos funcionales activos:

$-\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{PO}_3^{2-} \cdot 2\text{Na}^+$	DUOLITE C467 (resina básica fuerte)
$-\text{CH}_2\text{-N-(CH}_2\text{-COO)}_2^{2-} \cdot 2\text{Na}^+$	AMBERLITE IRC-718 (resina básica débil)

Las dos resinas fueron proporcionadas por Rohm and Haas Company y sus características fundamentales se describen en la Tabla V.

Tabla V. Características de las resinas en estudio.

	DUOLITE C467	AMBERLITE IRC-718
Tamaño de partícula	0,13-1,0 mm	0,13-1,0 mm
Capacidad de intercambio catiónico	1,0 meq/mL	1,0 meq/mL
pH recomendado para retener Cu^{2+}	2,0	3,0

Una cierta cantidad de resina, que posteriormente se introducirá en la columna, se coloca en un vaso de precipitados con unos pocos mililitros de agua bidestilada. Dentro de la disolución se coloca un electrodo de vidrio conectado a un pHmetro con el fin de seguir el valor de pH de la resina.

Con agitación constante, proporcionada por un magnetoagitador, se observa que la resina está en su forma básica, teniendo un pH alrededor de 10. Ya que debemos tener la resina en condiciones de pH ácido tenemos que neutralizar esta basicidad añadiendo cuidadosamente ácido sulfúrico, hasta el pH indicado anteriormente para cada una de las resinas en estudio.

Una vez la resina ya está en la forma requerida se introduce dentro de la columna (bureta de 25 mL ALCO, ref. 010310) donde previamente se ha colocado lana de vidrio en su parte inferior. Seguidamente se hace pasar agua bidestilada por la columna con el fin de evitar la formación de bolsas de aire o los comúnmente llamados "camino preferenciales", que son los pequeños canales de aire que se forman entre las partículas de resina cuando éstas no están perfectamente asentadas en la columna. Finalmente se elimina el agua en exceso, pero conservando el nivel de agua por encima de la superficie de la resina, evitando así que ésta quede seca. De esta manera tenemos la resina en la columna en condiciones para el paso de la disolución a tratar.

2.5.2.2. Acondicionamiento de los efluentes

Los efluentes ácidos se acondicionan basificándolos utilizando NaOH 0,5 M para precipitar el Fe (III) como hidróxido (y otros metales posibles interferentes). De esta forma se aumenta la eficiencia de las resinas para la separación selectiva de Cu (II) y Zn (II). La cantidad necesaria de hidróxido sódico para conseguir reducir la acidez de los efluentes hasta un intervalo de pH de 4-6, es fácil de deducir a partir de las Figuras 1 y 2 (ver más adelante).

El procedimiento es el siguiente:

Se pipetea exactamente 150 mL de muestra y se añade con una bureta la cantidad necesaria de hidróxido sódico para conseguir obtener un valor de pH final de aproximadamente 5,5. Así, se consigue precipitar mayoritariamente el Fe (III) en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. El precipitado se filtra y de la disolución resultante se pipetea 100 mL. Posteriormente se añade ácido sulfúrico hasta conseguir un pH final dependiendo de si dicho efluente se trata con la resina Duolite C467 o la resina Amberlite IRC-718. Si se trata con la resina Duolite C467 el efluente se lleva hasta un $\text{pH} \approx 2$, por el contrario, si se trata con la resina Amberlite IRC-718, el $\text{pH} \approx 3$.

Estos, aproximadamente, 100 mL de disolución (ya que ahora existe mayor volumen, debido al H_2SO_4 añadido) serán los que se pasarán por la columna donde se encuentra la resina acondicionada al valor de pH correspondiente.

2.5.3. SEPARACIÓN EN COLUMNA DE LOS IONES METÁLICOS EN ESTUDIO

Una vez los efluentes ácidos y las resinas se han acondicionado, procedemos a la separación de los iones metálicos.

La disolución es introducida en la columna mediante una bomba peristáltica a una velocidad de flujo de 4 mL/min. Se hace pasar un volumen determinado de efluente (habitualmente 100 mL) y se recogen alícuotas cada 2,5 min, es decir, cuando han pasado exactamente 10 mL de muestra por la columna. Una vez hemos pasado todo el volumen de muestra, se eluyen los iones retenidos en la columna (básicamente Cu (II)) con H_2SO_4 de concentración 2 M. Finalmente, tanto las alícuotas recogidas, como el eluyente, se diluyen y analizan por la técnica de ICP, determinando simultáneamente la concentración de los iones Cu (II) y Zn (II).

La regeneración de la resina se realiza con ácido fuerte, por tanto esta elución con H_2SO_4 2 M implica una regeneración de la resina, aunque ésta debe reacondicionarse para el siguiente paso de las muestras tal como se describió anteriormente.

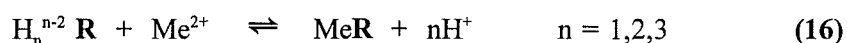
Con el objeto de caracterizar los procesos de intercambio iónico así como fundamentar el comportamiento de las resinas que generan este intercambio iónico, hemos llevado a cabo dos tipos diferenciados de estudios que nos han determinado:

- Valores termodinámicos de la adsorción del metal
- Capacidad de las resinas

2.5.4. ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LAS REACCIONES DE INTERCAMBIO IÓNICO

Con este estudio se pretende determinar los parámetros termodinámicos que se concretan en las constantes del equilibrio de complejación de Cu (II) y Zn (II) por parte de la resina Amberlite IRC-718, que como se verá más adelante fue, de las dos resinas en estudio, la que manifestó unas mejores condiciones en el proceso de separación. Estos parámetros fundamentan la optimización de un proceso aplicado a la separación de los metales correspondientes.

La adsorción del metal por parte de la resina se puede representar de un modo sencillo por la ecuación (16).



Donde **R** representa la resina en la forma: P-CH₂-N-(CH₂-COO⁻)₂

La constante de equilibrio de esta reacción depende de la concentración total de especies iónicas (fuerza iónica de la disolución), como serían en nuestro caso, el ion sulfato principalmente y otros iones que contribuyen en menor proporción. Un modo de solucionar esta dependencia es fijar la concentración de sulfatos. Si además fijamos el pH, la constante se puede determinar con datos relativamente simples. Naturalmente esto significa que la constante está condicionada por la fuerza iónica y el pH de determinación.

En los experimentos realizados se ha fijado la fuerza iónica a 1 M mediante sulfato sódico 0,3 M y se ha mantenido el pH a 4,0 mediante la adición necesaria de NaOH 0,70 M, también a fuerza iónica 1 M. En este caso, además de la medida de pH, se realizaba la medida del ion metálico en disolución (Cu (II) o Zn (II)). El procedimiento seguido se describe a continuación.

Previamente a cada experimento, la resina es acondicionada a pH 4,0 de la manera siguiente; una cantidad de resina se coloca en un vaso de precipitados con unos mililitros de agua bidestilada y con agitación magnética. Se sumerge en la disolución un electrodo de vidrio conectado a un pHmetro y se añade lentamente hidróxido sódico 0,1 M a la resina Amberlite IRC-718 hasta alcanzar el pH deseado, se filtra al vacío en un embudo de placa filtrante procurando que no quede totalmente seca y, con ayuda de una espátula, se introduce en el vaso de precipitados.

A una cantidad de resina ya acondicionada en contacto con la disolución de sulfato sódico descrita, se añade una cantidad de metal determinada y se deja que se alcance el equilibrio (aproximadamente 3-4 horas). Se considera que el sistema está en equilibrio cuando el pH del sistema no desciende y la concentración de metal entre dos medidas tomadas con una hora de diferencia no varía. El pH se mantiene a 4,0 añadiendo NaOH 0,70 M con una bureta. El equilibrio se desplaza mediante pequeñas adiciones de metal. Dado que cada vez la resina tiene menos grupos funcionales libres se observa un progresivo aumento de la concentración de metal en disolución hasta que la resina está totalmente saturada.

En el caso del Cu (II) se utilizan 6 mL de resina Amberlite IRC-718 (medidos con una probeta de 10 mL), acondicionada a pH 4,0, a los cuales se les añaden 25 mL de sulfato sódico 0,3 M y 19 mL de CuSO_4 0,2 M también a pH 4,0. El equilibrio se desplaza mediante adiciones de 0,5 mL de la misma disolución de sulfato de cobre (II).

La variación de la concentración de cobre en disolución debido a la extracción, se controla mediante la Técnica de Análisis por Inyección en Flujo, FIA,⁴² basada en la determinación colorimétrica del complejo diamín-cobre (II). El sistema, representado en la Figura 2, consta de tres canales, de tubo de teflón de diámetro interno 0,5 mm por los cuales circula la muestra, una disolución tampón acético/acetato 0,25 M, y finalmente el reactivo, NH_3 al 4 %. El caudal que circula por cada uno de los canales es 1,3 mL/min.

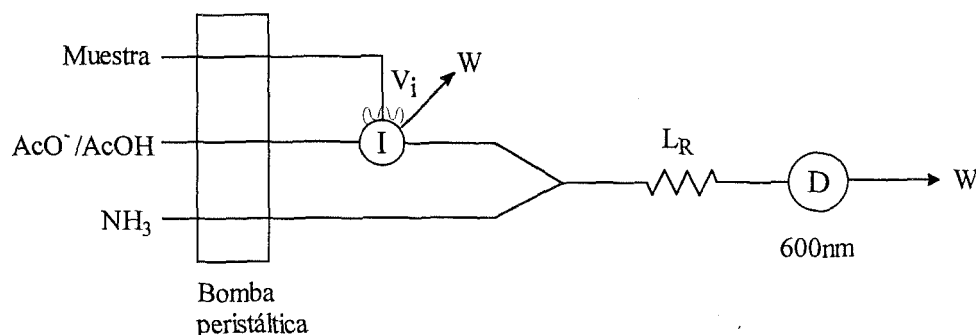


Figura 2. Esquema del sistema de análisis por inyección en flujo, FIA, para la detección del cobre.

Un volumen de 72 μL (V_i) de muestra se inyecta sobre el canal de disolución tampón que posteriormente se encuentra con el canal de amoníaco. Seguidamente y tras pasar por un tubo de reacción de 2 m (L_R), llega al detector. La detección⁴³ se lleva a cabo midiendo la absorbancia a 600 nm del complejo diamín-cobre formado.

Se determinó que el sistema sigue la Ley de Beer en el rango de concentración entre 0 y 0,08 M. (ver Figura 3).

En la toma de muestra se utiliza un filtro a fin de evitar que en el canal de muestra se introduzcan partículas de resina que pudieran obturarlo.

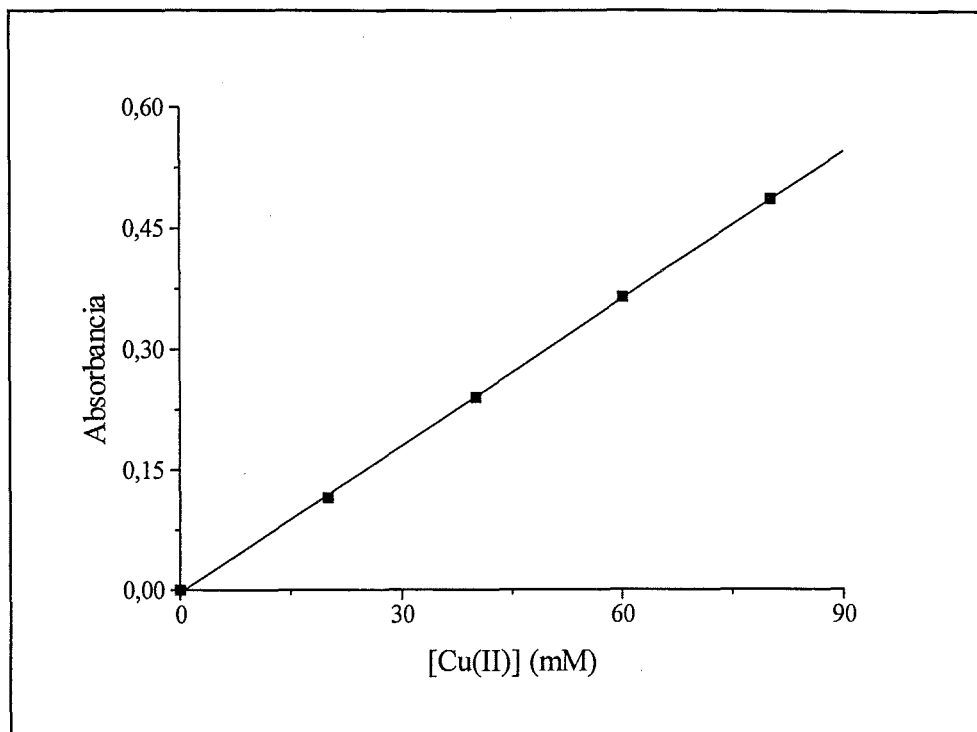


Figura 3. Calibrado del sistema FIA desarrollado para la determinación de Cu (II).

En el caso del Zn (II), igualmente se utilizan 6 mL de resina Amberlite IRC-718, 15 mL de sulfato sódico 0,3 M y 14 mL de $ZnSO_4$ 0,2 M. El equilibrio se desplaza, mediante adición de 0,5 mL de la misma disolución de sulfato de cinc.

La concentración de cinc se determina mediante un sistema colorimétrico FIA⁴⁴ cuyo sistema está representado en la Figura 4.

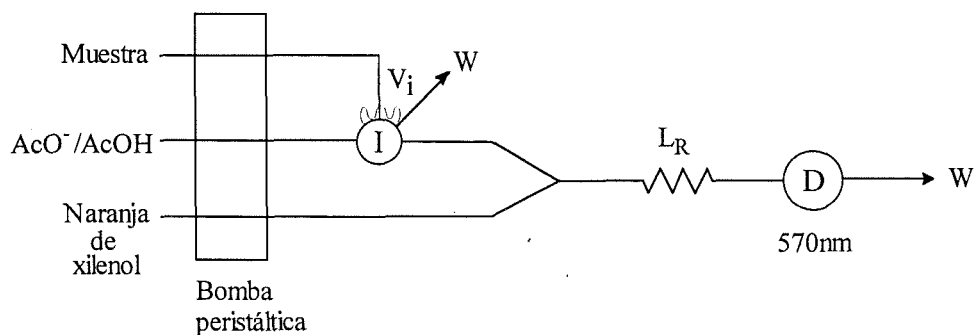


Figura 4. Esquema del sistema de análisis por inyección en flujo, FIA, para la determinación de Zn (II).

El sistema de detección consta de tres canales, de tubo de teflón de 0,5 mm de diámetro, por los que circula la muestra, una disolución tampón acético/acetato 0,25 M y el reactivo, Naranja de xilenol $5,5 \times 10^{-5}$ M, disuelto en el mismo tampón. El caudal de reactivo es 1,4 mL/min, el de disolución tampón 2,2 mL/min y el de muestra 1,0 mL/min.

Sobre el canal de disolución tampón se inyectan $53 \mu\text{L}$ (V_i) de muestra, que se encuentra con el canal de reactivo y pasa luego por un tubo de reacción (L_R) de 286 cm antes de llegar al detector. La absorbancia del complejo formado entre el cinc y el Naranja de xilenol se mide a 570 nm.

Dado que la ley de Beer se cumple en un rango de concentración (1 a 9 ppm),⁴⁴ inferior al de trabajo, las muestras han de diluirse previamente a la medida. Para ello se utilizan dos canales más, conectados a otra válvula de inyección, por los que pasan la muestra directamente tomada de la disolución en contacto con la resina, y agua bidestilada. Sobre este último canal se inyectan $60 \mu\text{L}$ de muestra que se recogen en un matraz de 10 mL (ver Figura 5).

Los patrones también se diluyen del mismo modo. En la Figura 6 se puede ver la recta de calibrado, donde la absorbancia se representa respecto la concentración original del patrón.

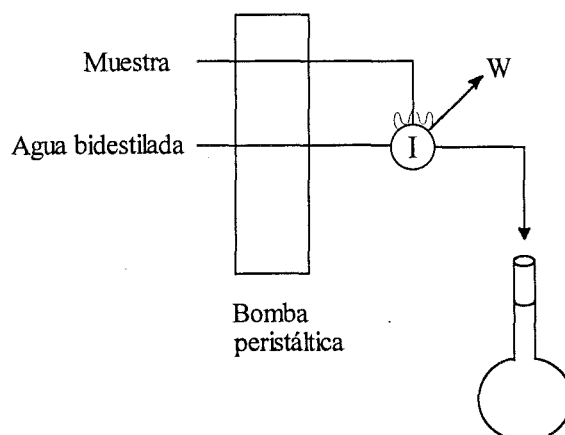


Figura 5. Dilución de las muestras de cinc mediante un sistema de inyección en flujo.

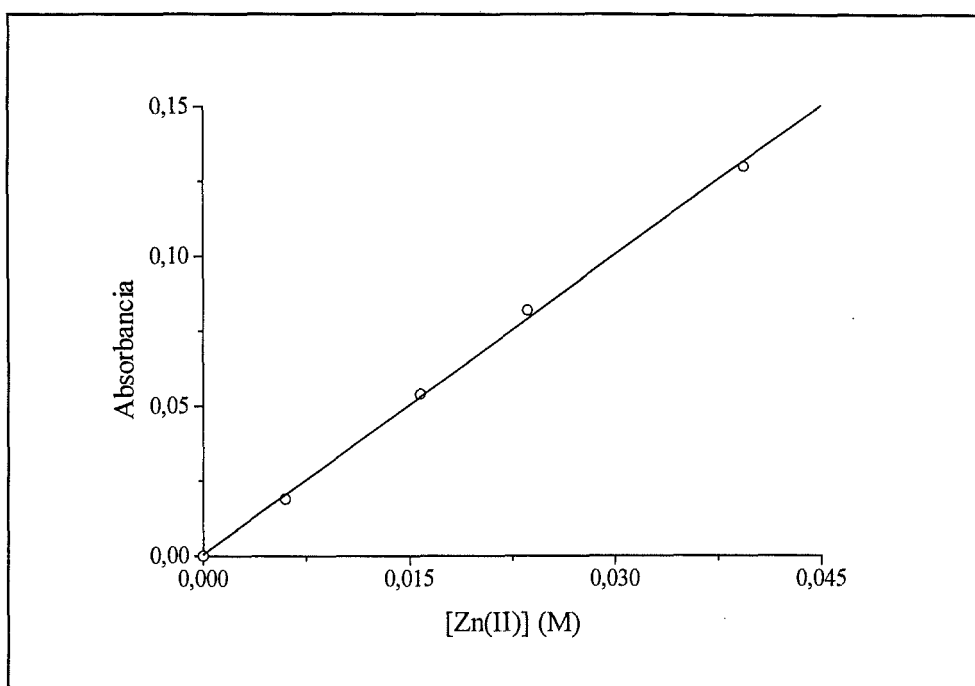


Figura 6. Calibrado del sistema FIA desarrollado para la determinación de Zn (II).

2.5.5. DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE LA RESINA

La capacidad de adsorción de una resina por un metal se define como:

$$\text{Capacidad (Me}^{n+}\text{)} = \frac{\text{mmoles Me}^{n+} \text{ absorbidos}}{\text{gramos o volumen de resina utilizados}} \quad (17)$$

Los moles de metal adsorbidos se conocen por la diferencia entre las cantidades total y remanente en disolución, por tanto es necesario tener presente en la disolución una cantidad de metal superior a las posibilidades de adsorción de la resina, de esta forma se consigue la saturación de la misma, lo que determina su capacidad de adsorción. A esta capacidad se suele denominar *capacidad útil*.

Se ha estudiado la capacidad de adsorción de las resinas para los dos metales de interés, Cu (II) y Zn (II).

Según la ecuación (16), la reacción de intercambio iónico varía con el pH de tal forma que una disminución de la acidez supone un incremento en la adsorción. Según esto la capacidad de la resina depende del pH, por lo que es muy importante determinar esta dependencia para poder proceder a la optimización del sistema. Los valores de pH se limitaron a 4,5 ya que a pH superiores se da la formación de hidroxocomplejos tanto de cobre como de cinc y la precipitación de algunas sales básicas de estos hidroxocomplejos.⁴⁵

Se realizaron dos tipos de experimentos distintos:

Por un lado se trabajó a pH 4,5 con tampón de acético/acetato 0,5 M utilizando tubos de 50 mL de capacidad donde se introducen 6,0 mL de resina Amberlite IRC-718, previamente acondicionada al mismo pH. Se añaden 40 mL de disolución tamponada de CuSO_4 o de ZnSO_4 y se dejan en agitación rotatoria durante 48 horas. El contenido metálico de las disoluciones inicial y final se determina mediante análisis por emisión en plasma (ICP-AES). Con este procedimiento se determina la *capacidad máxima de la resina*.

Por otro lado, y para determinar la *dependencia capacidad-pH*, se realizan de forma separada, experimentos en célula potenciométrica del mismo tipo que los descritos anteriormente (ver Figura 3), sólo que ahora las condiciones químicas son distintas.

En el caso del Cu (II), la resina se acondiciona a pH 1 con ácido sulfúrico 10 %, una vez filtrada se coloca en un vaso de precipitados y se le añaden 20 mL de disolución de sulfato sódico 0,3 M (I=1 M) y 30 mL de CuSO_4 0,2 M a pH 1, la cantidad de resina es de 6 mL. La cantidad de cobre añadido se ha calculado de modo que sea ligeramente superior a la capacidad máxima calculada en el experimento descrito anteriormente. En esta disolución se sumerge el electrodo de vidrio para controlar el descenso de pH, debido al proceso de extracción del metal. El sistema disolución-resina, provisto de agitación magnética, se lleva hasta el equilibrio, lo cual suele tardar unas 3 h. A continuación, este equilibrio es desplazado mediante adición de NaOH 0,70 M llevando la disolución a pH 2; 2,5; 3; 4 y 4,5 sucesivamente.

La fuerza iónica del sistema (disolución de cobre y de hidróxido sódico) está fijada a 1 M con sulfato sódico 0,3 M. Con ello se intenta reproducir la situación de la resina cuando está en contacto con las muestras del efluente de mina, cuya concentración media de sulfatos oscila entre 11 y 26 g/l.

En el caso de Zn (II), se lleva a cabo del mismo modo y con la misma cantidad de resina. A ésta se le añade 100 mL de sulfato sódico 0,3 M (I=1 M) y 25 mL de ZnSO_4 0,2 M. Se aumenta el volumen total de disolución con respecto al experimento anterior ya que de este modo la concentración de cinc está dentro del rango lineal del calibrado. El pH inicial tanto de la resina como de las disoluciones es 2,5, a diferencia del cobre, debido que la especificación de la resina indica que por debajo de este pH el Zn (II) no es fijado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS ÁCIDO-BASE DE LOS EFLUENTES

Siguiendo el procedimiento experimental antes explicado, en una serie de experimentos se varió entre 1 y 5 minutos el tiempo de lectura del pH después de cada adición de valorante para cada efluente:

Los resultados obtenidos para la muestra 1 se representan en la Figura 7, y para la muestra 2 en la Figura 8, expresados en forma de pH frente al cociente de mililitros de NaOH añadidos y mililitros de muestra utilizados para dicha valoración.

De esta forma se puede determinar directamente el volumen necesario de NaOH 0,5 M para conseguir alcanzar un valor de pH concreto. Como puede verse en las figuras, la respuesta del sistema es relativamente rápida, ya que la variación del pH para la muestra 1 es menor de 0,4 unidades, y de 0,1 unidades para la muestra 2, durante 5 minutos.

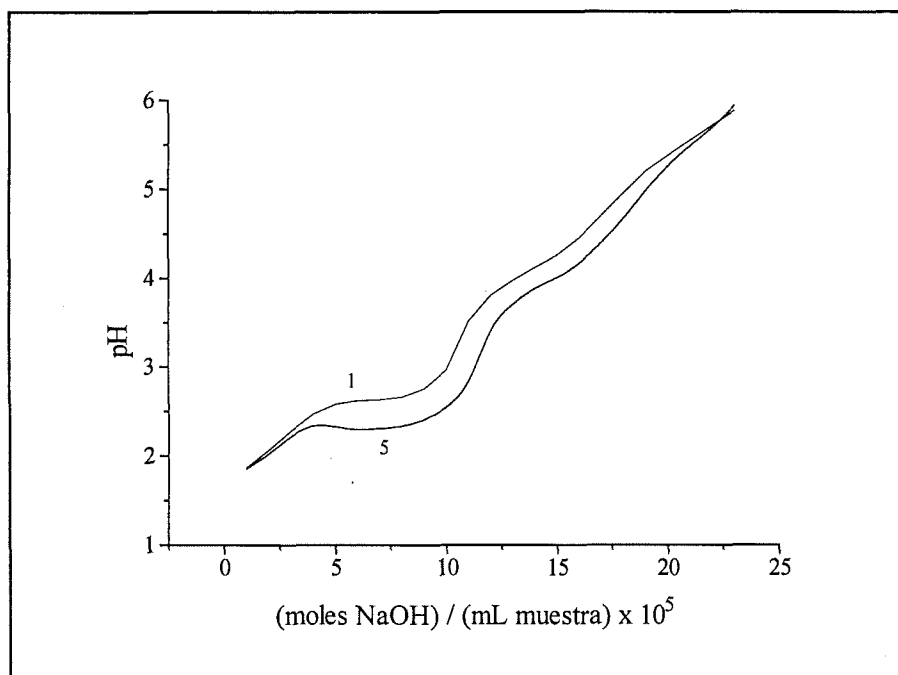


Figura 7. Valoraciones ácido-base de la muestra 1 a diferentes tiempos de medida (1 y 5 minutos entre adición y medida del pH).

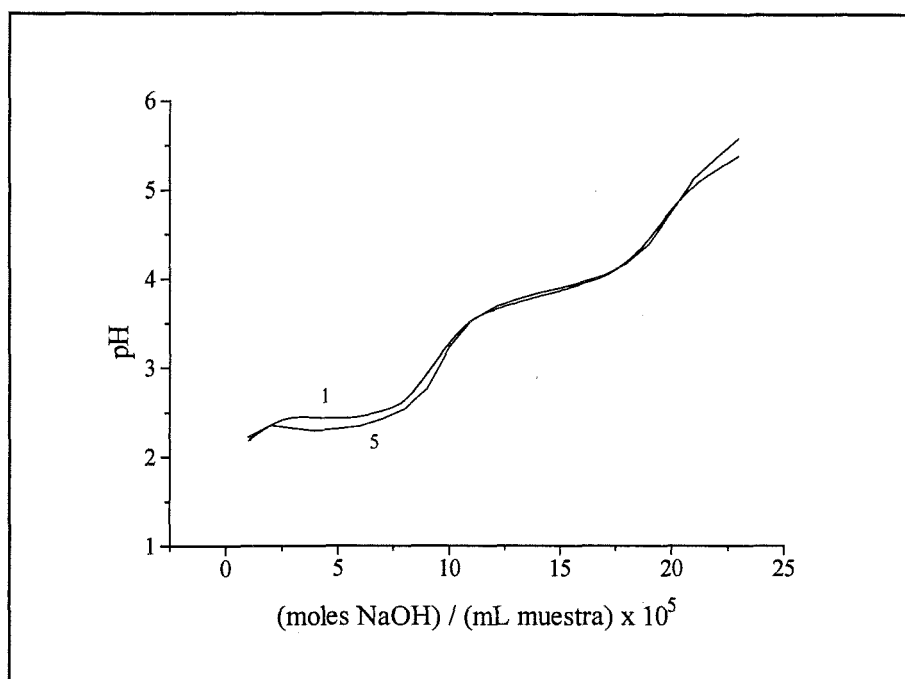


Figura 8. Valoraciones ácido-base de la muestra 2 a diferentes tiempos de medida (1 y 5 minutos entre adición y medida del pH).

3.2. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DEL CONTENIDO METÁLICO CON EL pH

En esta serie de experimentos se determinó la variación que sufren los iones metálicos al variar el pH. El rango de pH de trabajo al que se realizaron los análisis fue de 2 a 6.

Los resultados obtenidos están representados en las Figuras 9, 10 y 11, representando la concentración total (ppm) de un ión metálico determinado a un pH concreto, frente a este pH. De esta manera sabemos cual es la concentración de un ión metálico a un pH concreto.

En las Figuras 9 y 10 la pequeña disminución de cobre y cinc que se observa (menos de un 10 %) puede atribuirse a la adsorción de estos iones metálicos sobre el precipitado de hidróxido férrico.

En la Figura 11, como era de esperar, existe una disminución brusca (sobre todo entre pH 2 y 3) debido a la disminución de la concentración de Fe (III) por formación del precipitado pardo-rojizo de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, estable en medios alcalinos. A pH superiores a 3 la concentración de hierro corresponde a la concentración de Fe (II) en solución.

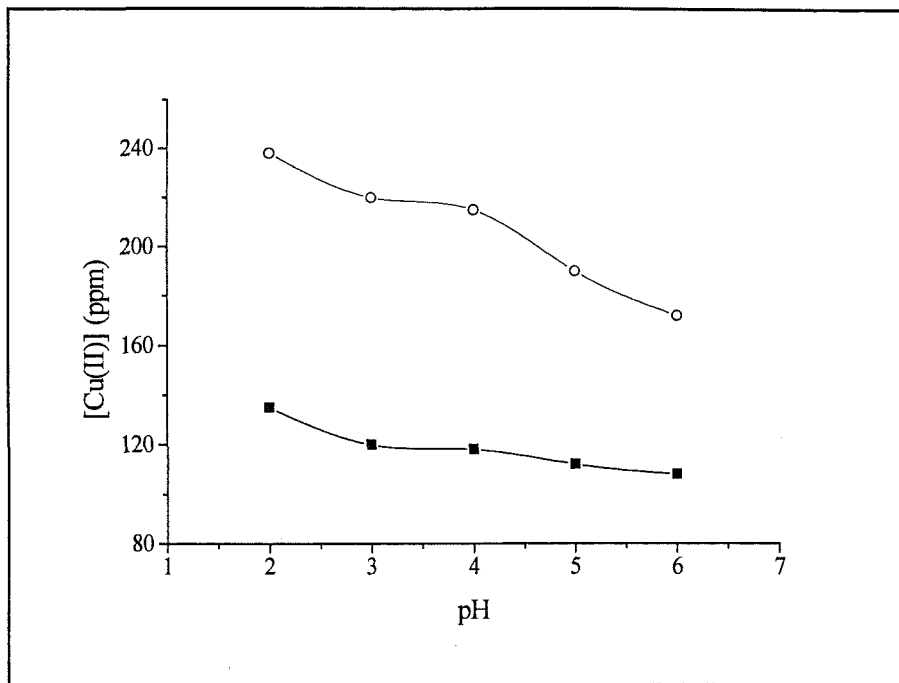


Figura 9. Efecto del pH sobre la concentración de Cu (II).

- Muestra 1
- Muestra 2.

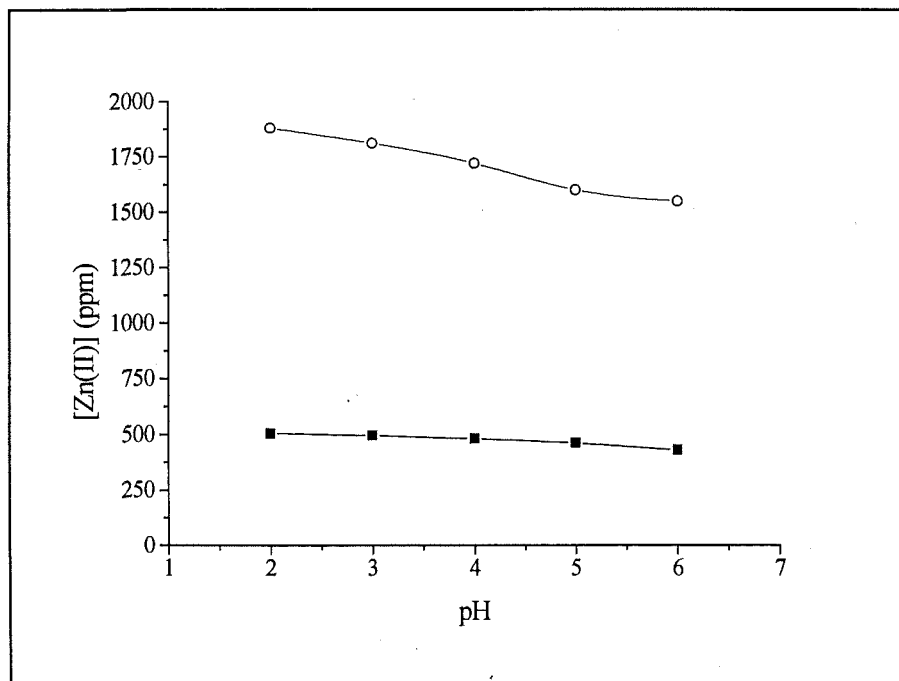


Figura 10. Efecto del pH sobre la concentración de Zn (II).

- Muestra 1
- Muestra 2

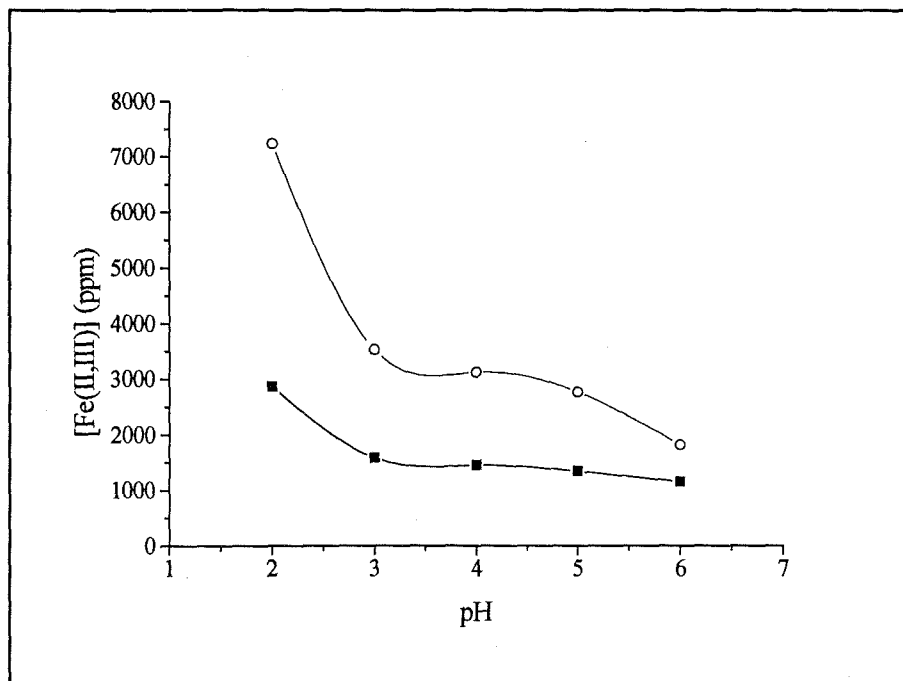


Figura 11. Efecto del pH sobre la concentración de Fe (III) y Fe (II).

- Muestra 1
- Muestra 2

3.3. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DEL POTENCIAL DE ÓXIDO-REDUCCIÓN CON EL pH

En este experimento se estudió el efecto del pH sobre el potencial de óxido-reducción del sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Los resultados obtenidos están representados en la Figura 12, expresados en forma de pE frente al pH. En dicha figura, las diferencias observadas entre las muestras 1 y 2 son debidas a la diferente proporción de Fe (III)/Fe (II) en las dos muestras. Para la muestra 1, la disminución de pE, entre pH 2 y 3 es de 0,3 unidades, en cambio para la muestra 2, en este intervalo de pH, la disminución es de 0,6 unidades.

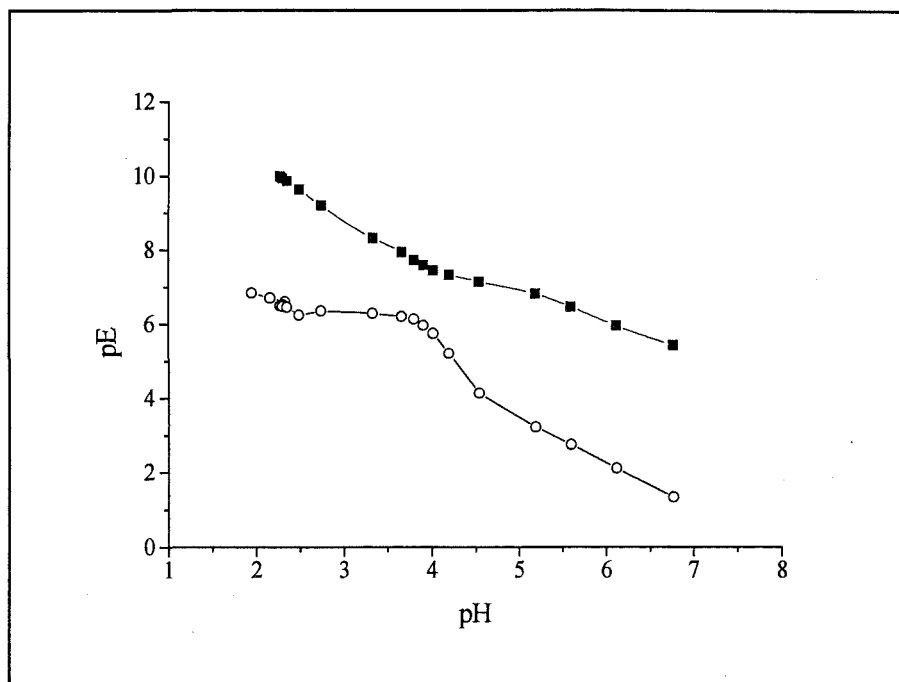


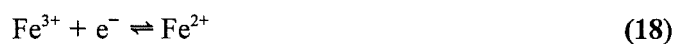
Figura 12. Evolución de las propiedades óxido-reductoras (pE) de las muestras 1 y 2 con el pH.

○ Muestra 1

■ Muestra 2

Si comparamos los resultados obtenidos en los apartados 3.2 y 3.3, se puede observar que la disminución de pE (Figura 12) sigue la precipitación de Fe (III) al aumentar el pH de la solución (Figura 10). Este hecho se explica a continuación.

Si en la disolución que estudiamos tenemos la semireacción:



la ecuación de Nernst en este caso será:

$$E = E^{\circ} + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (19)$$

siendo pE definido como:

$$pE = \frac{E}{0,059} \quad (20)$$

entonces la ecuación (19) nos queda como sigue:

$$pE = pE^{\circ} + \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (21)$$

con lo cual si el potencial de óxido-reducción disminuye entonces pE disminuye.

Por lo tanto, para que esto ocurra $\log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ debe disminuir; esto significa que $[Fe^{3+}]$ disminuye más rápidamente que $[Fe^{2+}]$.

Así pues, la disminución de pE es consecuencia de la disminución de la concentración de Fe (III) en solución por formación del precipitado de hidróxido férrico.

Un dato cuantitativo que posibilita este razonamiento es el siguiente, a pH=2,33 el valor de pE es de 6,61, a pH=3,3 el valor es pE=6,30. Así pues entre pH 2 y 3 la diferencia es de 0,3 unidades de pE. En la Figura 11, a pH= 2 tenemos un valor de Fe (II,III) de 7236,2 ppm que equivale a un valor de $\log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ de 3,86. A pH=2 tenemos 3527,7 ppm y este valor es de 3,55. Así pues, la diferencia de pE entre pH 2 y 3 es de 0,31, y podemos afirmar que la diferencia observada en el seguimiento potenciométrico viene determinada por la precipitación de Fe (III) como hidroxocomplejo.

3.4. ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN CON LAS DISTINTAS RESINAS

En esta serie de experimentos, que son la base de este Capítulo, se estudió la separación de Cu (II) y Zn (II) de las muestras 1 y 2, mediante las dos resinas que hemos descrito anteriormente.

Los datos correspondientes a este proceso se expresaron en forma de tanto por ciento de metal no adsorbido frente al volumen de lecho (BV), siendo este último término definido como el cociente entre el volumen de solución tratada y el volumen de resina ($BV=V_s / V_r$). Dichos resultados están representados en las Figuras 13 a 17.

En las Figuras 13 y 14 se recogen los resultados obtenidos con la resina *Duolite C467* correspondientes a las muestras 1 y 2 respectivamente. Como puede verse, la separación es muy pobre ya que el tanto por ciento de metal no adsorbido tiene un valor elevado. Las diferencias que se observan entre las dos muestras sólo se deben a los diferentes contenidos de metal que existen en cada una de ellas. Estos resultados nos determinaron la no inclusión de la resina *Duolite C467* en los siguientes estudios de separación de Cu (II) y Zn (II).

Las Figuras 15 y 16 muestran los resultados obtenidos utilizando la resina Amberlite IRC-718 sobre las muestras 1 y 2 respectivamente. En este caso la separación de cobre y cinc es muy efectiva y selectiva. La separación es efectiva en más de un 99 % para ambas muestras y no existen diferencias importantes entre las dos muestras.

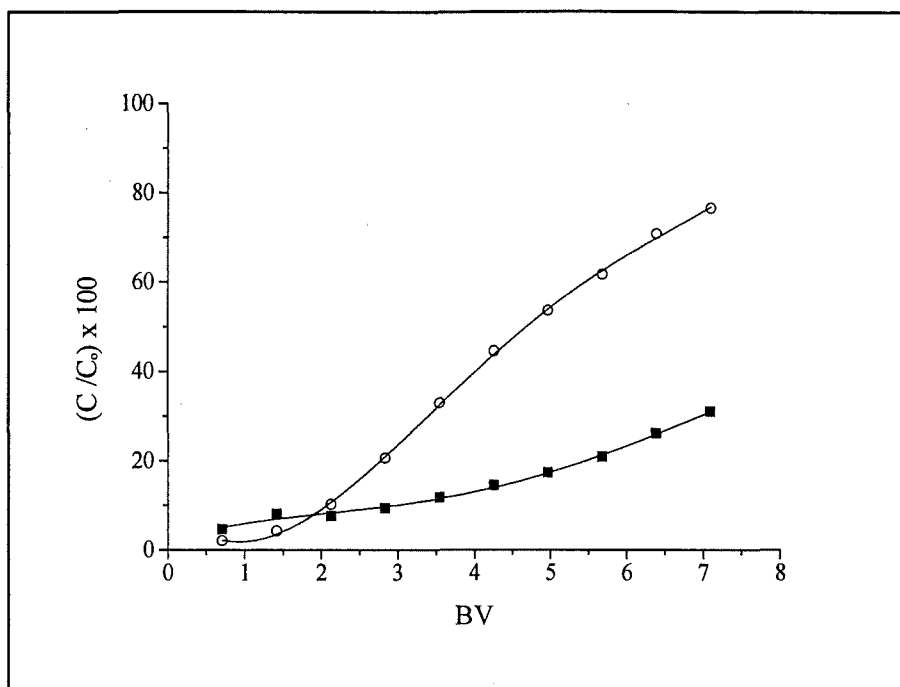


Figura 13. Resultados obtenidos con la resina Duolite C467. Tratamiento de la muestra 1. ○ [Zn (II)]; ■ [Cu (II)].

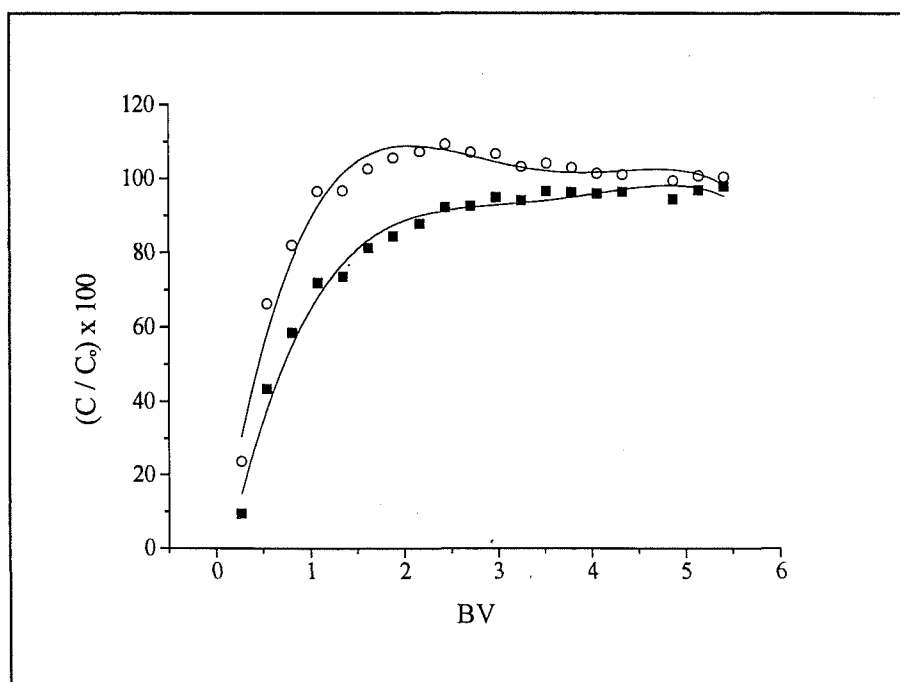


Figura 14. Resultados obtenidos con la resina Duolite C467. Tratamiento de la muestra 2. ○ [Zn (II)]; ■ [Cu (II)].

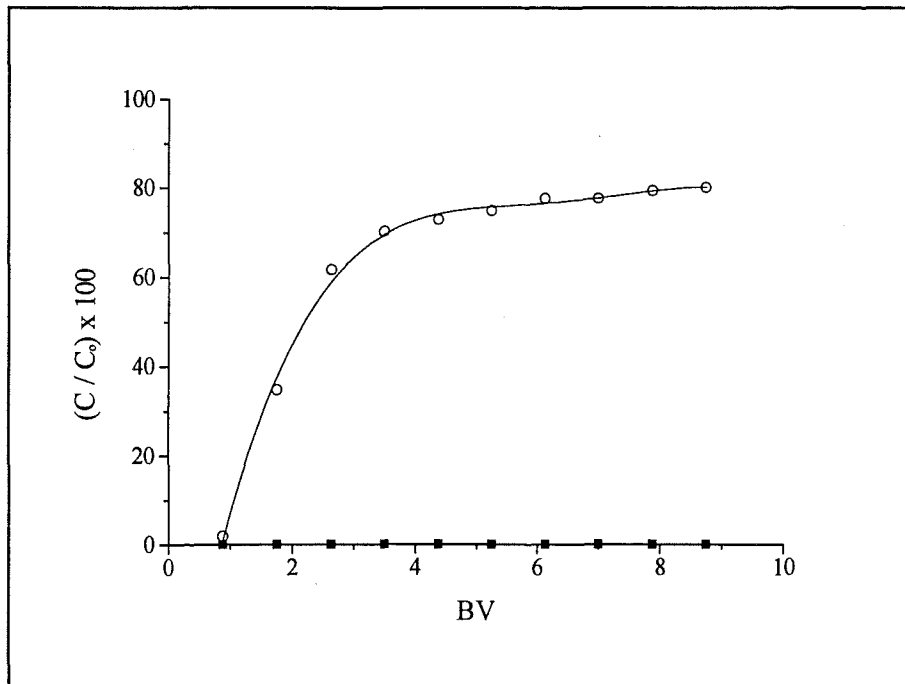


Figura 15. Resultados obtenidos con la resina Amberlite IRC-718. Tratamiento de la muestra 1. \circ [Zn (II)]; \blacksquare [Cu (II)].

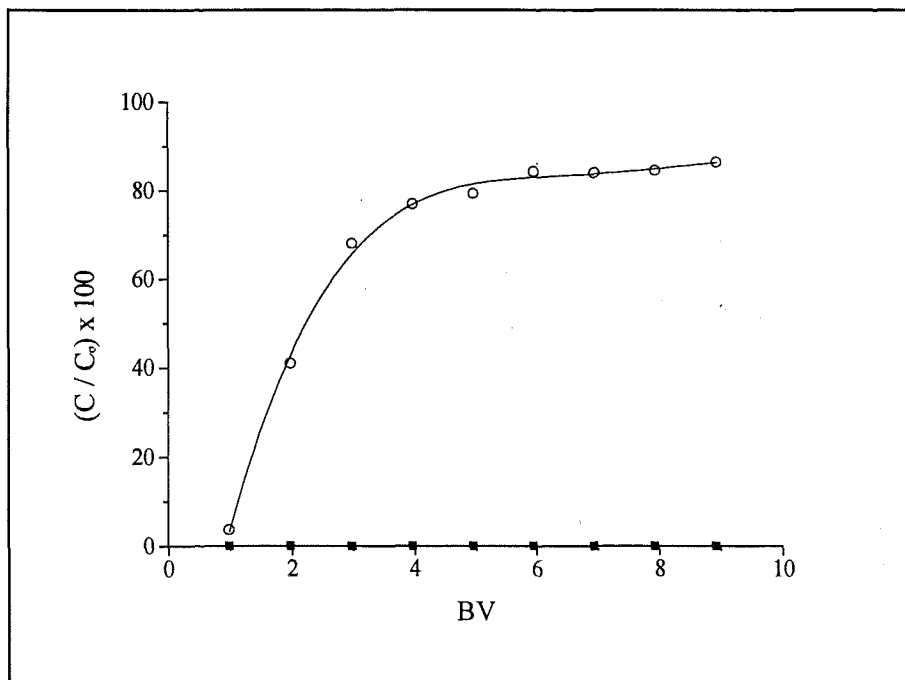


Figura 16. Resultados obtenidos con la resina Amberlite IRC-718. Tratamiento de la muestra 2. \circ [Zn (II)]; \blacksquare [Cu (II)].

La capacidad dinámica de la resina se determinó en forma de volumen de muestra que satura la adsorción de metal en la resina (Break Through Volume, BTV). Este valor corresponde al BV para el cual el Cu (II) comienza a aparecer en la disolución de salida de la columna. La Figura 17 muestra los resultados de este experimento, que se llevó a cabo pasando 2500 mL de muestra 2 por la resina Amberlite IRC-718.

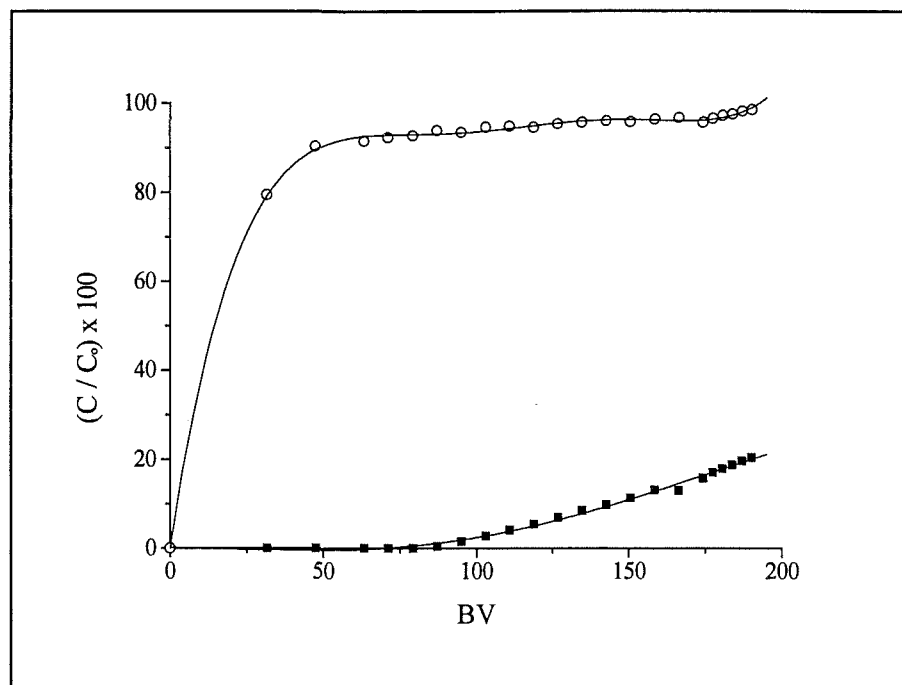


Figura 17. Resultados obtenidos con la resina Amberlite IRC-718. Tratamiento de la muestra 2. \circ [Zn (II)]; \blacksquare [Cu (II)].

Como se puede ver, hasta el valor de BV alrededor de 80 el Cu (II) es adsorbido en la columna, a partir de este punto el Cu (II) pasa por la columna sin ser adsorbido.

La capacidad dinámica determinada es de 0,17 mmol Cu (II)/mL resina.

3.5. ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE LA RESINA AMBERLITE IRC-718

A partir de los resultados obtenidos anteriormente la eficiencia de la resina se estudió respecto a dos importantes parámetros: el pH de trabajo y la velocidad de flujo.

3.5.1. RESPECTO AL pH

Los resultados se expresaron en forma de BTV frente al pH (siendo BTV el valor de BV para el cual el metal empieza a no ser adsorbido por la resina, como se vio en la Figura 17). Los resultados están representados en la Figura 18.

Como se observa, la eficiencia de la resina es muy sensible al pH, ya que el valor de BTV pasa de aproximadamente 5 a cerca de 40 tan sólo aumentando una unidad de pH.

De esta manera el control de este parámetro es extremadamente importante para la recuperación de cobre.

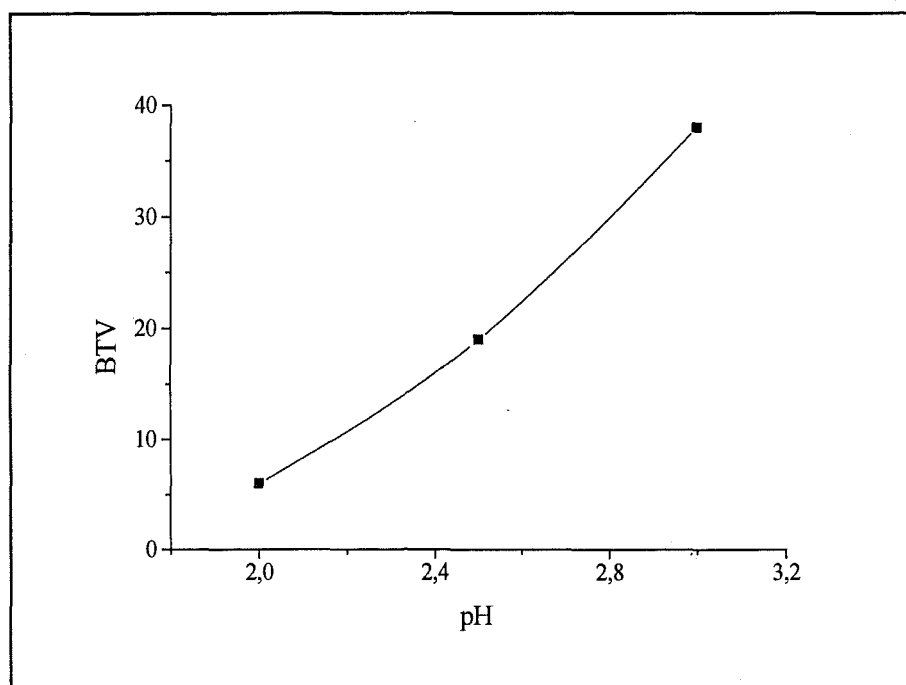


Figura 18. Efecto del pH sobre BTV. Tratamiento de la muestra 1.
■ [Cu (II)].

3.5.2. RESPECTO A LA VELOCIDAD DE FLUJO LINEAL

Los resultados están representados en la Figura 19, en forma de BTV frente a la velocidad de flujo lineal.

Como puede verse la velocidad de flujo tiene un efecto muy importante sobre el BTV ya que este aumenta cuatro veces al disminuir la velocidad aproximadamente un 35 %.

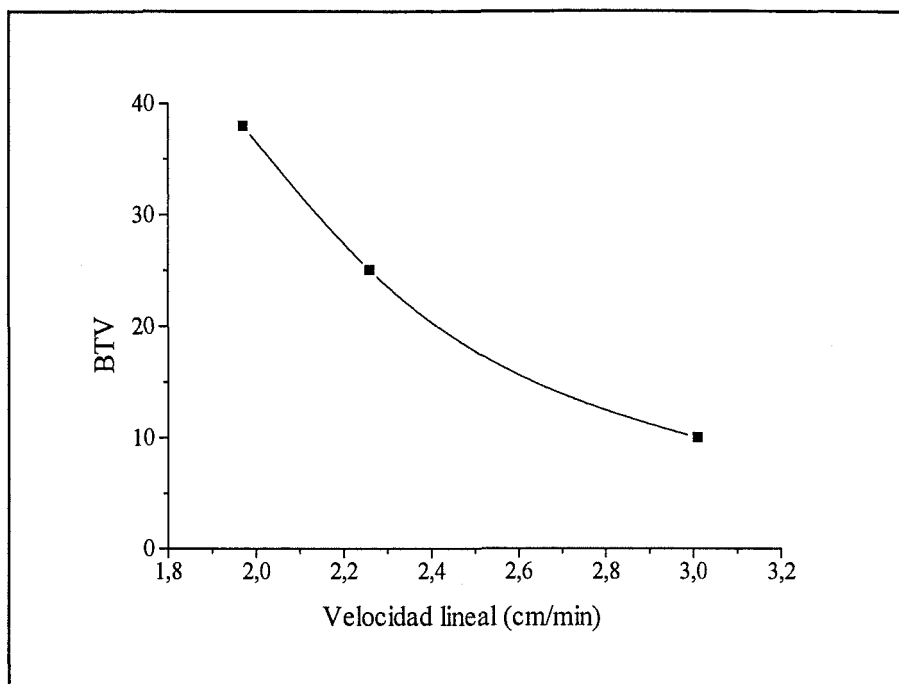
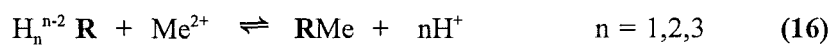


Figura 19. Influencia de la velocidad de flujo lineal sobre BTV.
Tratamiento de la muestra 1 con la resina Amberlite IRC-718. ■ [Cu (II)].

3.6. ESTUDIO DE LAS RESINAS

3.6.1. ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DEL INTERCAMBIO IÓNICO METAL-RESINA

Teniendo en cuenta la reacción (16),



siendo la constante de equilibrio

$$K = \frac{[RMe][H^+]^n}{[Me^{2+}][RH_n^{n-2}]} \quad (22)$$

definimos entonces,

$$K^* = \frac{K}{[H^+]^n} = \frac{[RMe]}{[Me^{2+}][RH_n^{n-2}]} \quad (23)$$

en donde,

[RMe] concentración de metal en la resina, definido como moles de metal por litro.

[Me²⁺] concentración de metal en la disolución, definida como moles/L.

[RH_nⁿ⁻²] resina libre, definida como moles/l.

El cociente entre la concentración de metal en la fase resina y la concentración de metal en disolución determina el coeficiente de distribución del metal entre las dos fases, D.

$$D = \frac{[RMe]}{[Me^{2+}]} \quad (24)$$

De modo que la expresión (24) quedaría:

$$K^* = \frac{D}{[RH_n^{n-2}]} \quad (25)$$

La concentración de resina libre [RH_nⁿ⁻²] no es más que la diferencia entre la capacidad máxima de la resina, a, y la concentración de resina cargada [RMe].

$$[RH_n^{n-2}] = a - [RMe] \quad (26)$$

Substituyendo (24) en (25) llegamos a la expresión:

$$K^* = \frac{D}{a - [RMe]} \quad (27)$$

Operando:

$$K^*a - K^*[RMe] = D \quad (28)$$

y reordenando los términos nos queda la expresión:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{a} [Me] + \frac{1}{K^*a} \quad (29)$$

De esta forma y representando la inversa del coeficiente de distribución, $1/D$, frente a la concentración de metal en disolución, obtenemos una función lineal que origina una recta cuya pendiente determina el valor de la capacidad máxima de la resina y la ordenada en el origen, la constante de equilibrio bajo las condiciones experimentales.

Este tratamiento lo aplicamos para las reacciones de cobre o cinc a partir de los datos de experimentos específicos en cada caso.

Los valores de concentración de metal tanto en la disolución como en la resina se calculan del siguiente modo:

[Me]: Medida mediante los sistemas FIA que se describieron anteriormente.

[MeR]: Se calcula como diferencia entre la concentración total de metal presente, y el metal que queda en disolución una vez se ha alcanzado el equilibrio.

Los resultados para Cu (II) y Zn (II) se recogen en las Figuras 20 y 21, respectivamente, en las que se ha representado el valor $1/D$ respecto a la concentración de ion metálico.

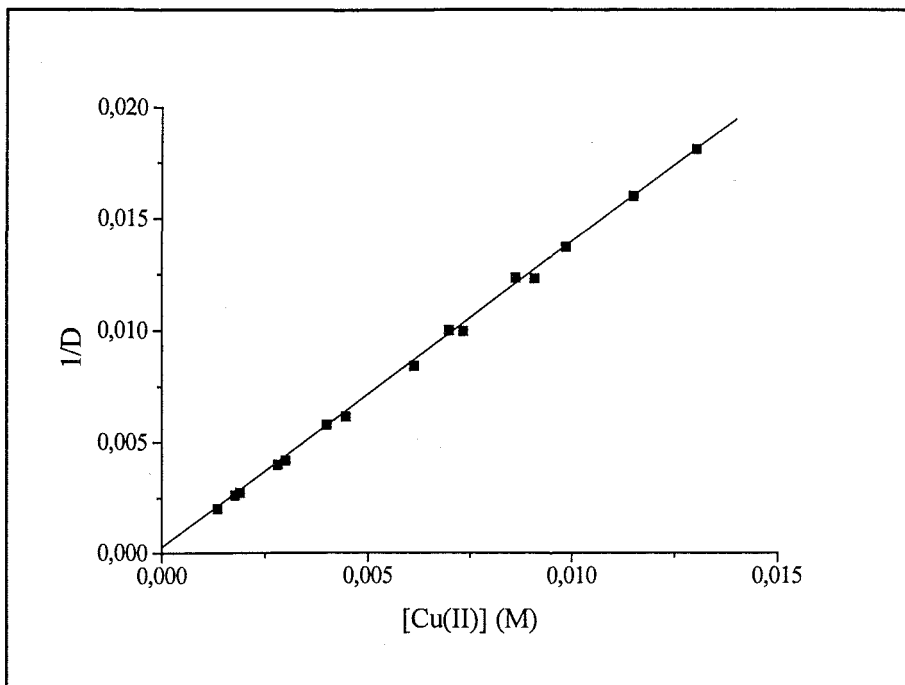


Figura 20. Representación de los datos para la adsorción de Cu (II) por la resina Amberlite IRC-718.

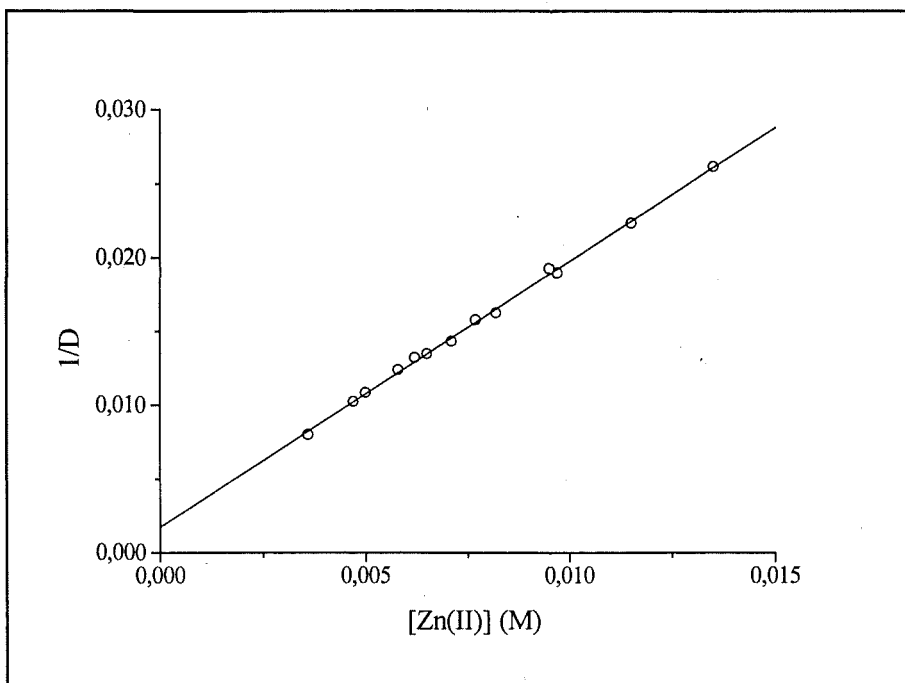


Figura 21. Representación de los datos para la adsorción de Zn (II) por la resina a Amberlite IRC-718.

Como puede observarse los resultados obtenidos cumplen la linealidad esperada. A partir de los valores de la pendiente se calcula la capacidad máxima y, de la ordenada en el origen, la constante de equilibrio. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla VI.

Tabla VI. Resultados obtenidos de constante de equilibrio y capacidad máxima para Cu (II) y Zn (II) utilizando la resina Amberlite IRC-718. Los resultados de capacidad se expresan en mmoles/mL.

Resina	Metal	log K*	Capacidad máxima
Amberlite IRC-718	Cu (II)	$3,8 \pm 0,2$	$0,74 \pm 0,01$
Amberlite IRC-718	Zn (II)	$3,08 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,01$

Por la diferencia de valores entre las constantes de extracción del cobre y del cinc se comprueba que el complejo formado con el cobre es más estable que el formado con el cinc.

3.6.2. DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD PARA AMBERLITE IRC-718

3.6.2.1. Capacidad máxima

Los resultados de la determinación en discontinuo de la capacidad máxima de Amberlite IRC-718, obtenida a pH 4,65 de acético/acetato, están recogidos en la Tabla VII.

Tabla VII. Resultados obtenidos en la adsorción de Cu (II) y Zn (II) por la resina Amberlite IRC-718 a pH=4,75.

Metal	Resina (mL \pm 0,1)	mmoles iniciales	mmoles finales	mmoles adsorbidos	Capacidad (mmoles/mL)
Cu (II)	6,0	$7,55 \pm 0,04$	$2,15 \pm 0,01$	$5,40 \pm 0,04$	$0,90 \pm 0,02$
Zn (II)	6,0	$6,79 \pm 0,05$	$2,65 \pm 0,02$	$4,14 \pm 0,05$	$0,69 \pm 0,01$

3.6.2.2. Variación de la capacidad con el pH

La influencia del pH en el proceso de adsorción determina la variación de la capacidad de la resina para adsorber el Cu (II) y el Zn (II). El rango de pH estudiado para el cobre ha sido entre 1 y 4,5 y para el cinc entre 2,5 y 4,5.

La cantidad de metal adsorbido se ha calculado por diferencia entre los moles inicialmente añadidos y los que restaban en disolución una vez se alcanzaba el equilibrio según la expresión:

$$C = \frac{[Me]_o \cdot V_o - [Me]_e \cdot V_e}{\text{volumen de resina}} \quad (30)$$

Siendo V_e el volumen de la disolución en cada determinación en el equilibrio:

$$V_e = V_o + V_{NaOH} \quad (31)$$

El comportamiento de la capacidad con respecto del pH para ambos metales queda reflejado en la Figura 22. La capacidad se ha representado frente al pH de la disolución en equilibrio con la resina.

Todos los datos de capacidad para la resina Amberlite IRC-718 están referidos al volumen inicial, medido con la resina acondicionada a pH 4,5.

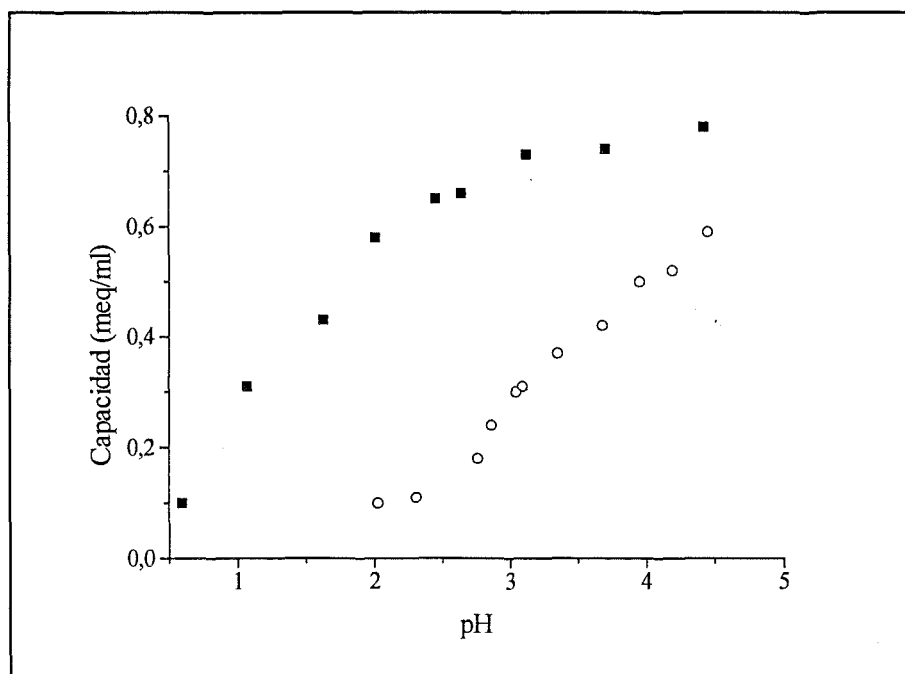


Figura 22. Representación de la variación de la capacidad de la resina Amberlite IRC-718 para la adsorción de Cu (II) y Zn (II) con el pH. ○ [Zn (II)]; ■ [Cu (II)].

Se observa una buena concordancia entre los resultados obtenidos en los experimentos realizados para cada metal.

La capacidad al cobre aumenta progresivamente con el pH hasta que, alrededor de pH 3,5, comienza a tender asintóticamente a un valor, aproximadamente 0,8 mmoles/mL para la Amberlite IRC-718 ya que la resina está alcanzando la saturación de su capacidad máxima.

La capacidad al cinc también aumenta con el pH pero siempre con valores por debajo que los del cobre. Además la tendencia a alcanzar un valor estable de capacidad, en el rango de pH estudiado, no es tan clara como en el caso del Cu (II). Esta diferencia de comportamiento ante los dos metales se debe a la mayor afinidad que tienen la resina por el cobre, lo cual hace que se sature de este metal a valores de pH más bajos.

A partir de estos resultados determinamos el pH óptimo de adsorción de estos metales, que para el caso del cobre es entre 3 y 3,5 y para el cinc, entre 4,5 y 5. Dada la diferencia de capacidad entre estos metales a pH 3,5 predecible una buena separación de ambos en el proceso de adsorción del cobre. Los experimentos se detuvieron a pH 4,5 ya que se observaba la formación de un precipitado azul pálido, en el caso del cobre, y blanco, en el caso del cinc.

Este puede corresponder a las sales básicas de los cationes CuOH^+ y ZnOH^+ . Este precipitado era retenido por el filtro con el que se toma la muestra, con lo que se observaba un descenso de la concentración que se traducía en un valor de capacidad más alto que la correspondiente adsorción por la resina.

A continuación comparamos las capacidades máximas obtenidas en las tres series de experimentos: en discontinuo (con disolución tampón), en el estudio de la influencia de la variación del pH y a partir del estudio del equilibrio condicional. Estos resultados se recogen en la Tabla VIII.

Tabla VIII. Valores de capacidad para la resina Amberlite IRC-718 obtenidos en las tres series de experimentos. Los resultados de capacidad se expresan en mmoles/mL.

Resina	Metal	Capacidad en tampón (pH 4,65)	Capacidad	Capacidad a pH 4 (K^+)
Amberlite IRC-718	Cu (II)	$0,90 \pm 0,01$	pH 4,42 $0,78 \pm 0,01$	$0,74 \pm 0,01$
Amberlite IRC-718	Zn (II)	$0,69 \pm 0,01$	pH 4,45 $0,59 \pm 0,05$	$0,55 \pm 0,01$

3.7. DESARROLLO DE UN DIAGRAMA DE FLUJO

Basado en los resultados obtenidos se sugiere un diagrama de flujo que recoge un tratamiento integral de las aguas ácidas de los efluentes de mina estudiados.

El diagrama de flujo está representado en la Figura 23.

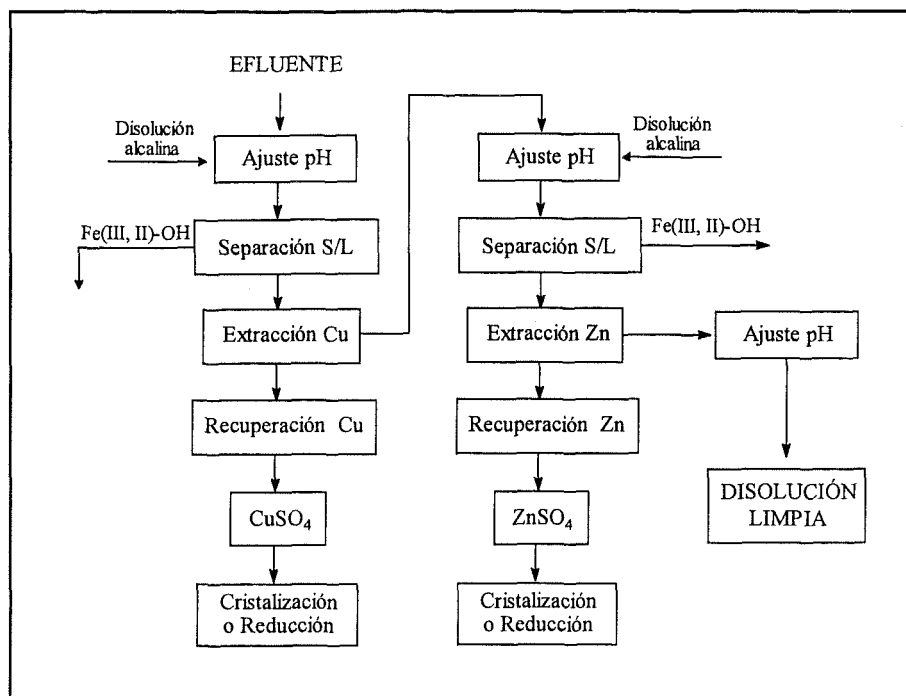


Figura 23. Diagrama de flujo sugerido para la separación y recuperación de cobre y cinc de los efluentes de mina del área de Riotinto.

Como se observa en las dos columnas principales se siguen una serie de pasos similares para la separación tanto de cobre como de cinc. El proceso sugerido es el siguiente:

Se inicia con un ajuste del pH del efluente utilizando Ca(OH)_2 , seguido de una separación sólido/líquido del precipitado de hidróxido férrico, el tercer paso es la extracción de cobre o cinc.

La extracción de los iones metálicos se consigue utilizando la resina Amberlite IRC-718 tanto para el cobre como para el cinc.

La recuperación es la última etapa, ésta se lleva a cabo por elución con ácido fuerte y posterior cristalización del correspondiente sulfato o reducción electrolítica del metal.

El proceso descrito es técnicamente factible aunque no existe ninguna evaluación económica del mismo.

En el momento actual, nuestro grupo de investigación está desarrollando el sistema en continuo para llevar a cabo este tratamiento. La mejora del mismo y su evaluación económica, es objeto de un estudio detallado.

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ritcey, G.M., *"Tailings Management, problems and solutions in the mining industry"*, Elsevier, cap. 10, 257 (1989).
2. Van Arsdale, G.D., *"Hidrometalurgia de metales comunes"*, Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana (UTEHA), cap. I y II, (1965).
3. Ritcey, G.M., *"Tailings Management, problems and solutions in the mining industry"*, Elsevier, cap. 10, 258-269 (1989).
4. García, M.J., *"La oxidación biológica en continuo del ion ferroso en reactores de película bacteriana soportada"*, Tesis Doctoral, Sevilla, (1992).
5. Gama Xavier, A., Environmental-Biochemical aspects of heavy metals in acid mine water, in *Proceedings of the Symposium of Acid Mine water in Pyritic Environments*, Lisboa, Portugal, September (1990).
6. Patterson, J.W., Metals separation and recovery, in Patterson, J.W. and Passino, R., *"Metals Speciation, separation and recovery"*, Lewis Publishers, Inc., 63-93, (1987).
7. Ritcey, G.M., *"Tailings Management, problems and solutions in the mining industry"*, Elsevier, cap. 11, 435-469 (1989).
8. *Ibid*, 484 (1989).
9. *Ibid*, 446 (1989).
10. *Ibid*, 469-477 (1989).
11. Tiravanti, G. et al, Heavy Metals Removal: Pilot Scale Research on the advanced México Precipitación Process, in Patterson, J.W. and Passino, R., *"Metals Speciation, separation and recovery"*, Lewis Publishers, Inc., 665-686 (1987).
12. Ritcey, G.M. and Ashbrook, A.W., *"Solvent Extraction, principles and applications to process metallurgy"*, Part II, Elsevier, cap. 7, 605-613 (1979).
13. *Ibid*. cap. 4, 196-228 (1979).
14. *Ibid*. cap. 4, 533-541 (1979).
15. *Ibid*. cap. 4, 253-261 (1979).
16. *Ibid*. cap. 8, 637-642 (1979).
17. Duarte, J.C. and Estrada, P., Biotreatment of tailings for metal recovery, in *Proceedings of the Symposium of Acid Mine Water in Pyritic Environments*, Lisboa, Portugal, 193-206, September 1990.
18. Singh, G. and Bhatnagar, M., Environmental management of acid water problems in mining areas. *Ibid.*, 113-131 (1990).
19. Onysko, S.J., Kleinmann, R.L. and Erickson, M., *Appl. Environ. Microbiol.*, **40**, 229-231 (1984).

20. Ball, R.O., Verret, G., Buckingham, L. and Mahfood, S., Economic feasibility of a state-wide hydrometallurgical recovery facility, in *Proceedings of the International Symposium on Metals Speciation, Separation, and Recovery*. Lisboa, Portugal, September 1990.
21. Streat, M., Ion Exchange Processes in Hydrometallurgy, in *"Ion Exchangers"*, Dorfner, K., Ed., Walter de Gruyter & Co., 1061-1072 (1990).
22. Ritcey, G.M., *"Tailings Management, problems and solutions in the mining industry"*, Elsevier, cap. 11, 491-494 (1989).
23. Warshawsky, A., Chelating Ion Exchangers, in *"Ion Exchange and Sorption processes in Hydrometallurgy, Critical Reports on Applied Chemistry"*, Vol. 19, Society of Chemical Industry, 166-216 (1987).
24. Hudson, M.J., *Analysis*, 16(1), (1988).
25. Grinstead, R.R., "Copper Selective Ion-Exchange Resin with Improved Iron Rejection", Dow Chemical U.S.A., *Journal of Metals*, March 1979.
26. Noble, R.D., and Way, J.D., Editors, *"Liquid Membranes. Theory and Applications"*, ACS, Washington (1987)
27. Högfeldt, E., Liquid Ion Exchangers, in *"Ion Exchangers"*, Dorfner, K., Ed., Walter de Gruyter & Co., 573-594 (1990).
28. Ritcey, G.M., *"Tailings Management, problems and solutions in the mining industry"*, Elsevier, cap.11, 515 (1989).
29. Muhammed, M., Department of Inorganic Chemistry. The Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suecia, (1986). Private communication.
30. Ritcey, G.M., *"Tailings Management, problems and solutions in the mining industry"*, Elsevier, cap. 10 y 11, 275-282 y 413-432 (1989).
31. *Ibid*, cap. 13, (1989)..
32. Carvalho, P., Richards, D.G., Fernandez Rubio, R. and Norton, P.J., Prevention of acid mine drainage at Neves-Corvo Mine, Portugal, in *Proceedings of the Symposium of Acid Mine water in Pyritic Environments*, Lisboa, Portugal, September 1990.
33. Sobek, A.A., Rastogi, V. and Benedetti, D.A., Prevention of water pollution problems in mining: The bactericide technology, in *Proceedings of the Symposium of Acid Mine water in Pyritic Environments*, Lisboa, Portugal, September 1990.
34. Vogel, A.I. *"A text-book of Quantitative Inorganic analysis including elementary instrumental analysis"*, Third Edition, Longman group limited, 433 (1961).
35. Laitinen, H.A., Harris, W.E. ,*"Análisis Químico"*, Ed. Reverté, S.A., 567-603 (1982).
36. Vogel, A.I. *"A text-book of Quantitative Inorganic analysis including elementary instrumental analysis"*, Third Edition, Longman group limited, 427 (1961).
37. *Ibid.*, 425 (1962).
38. *Ibid.*, 57 (1962).

39. *Ibid.*, 441 (1962).
40. *Ibid.*, 243 (1962).
41. Moore, G.L., *"Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry"*, Elsevier Science Publishers B.V., Analytical Spectroscopy Library - Vol. 3, Amsterdam (1989).
42. Ruzicka, J. and Hansen, E.H., *"Flow Injection Analysis, Principles and Trends"*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1981).
43. Marczenko, Z., Horwood, E., *"Separation and Spectrophotometric Determination of Elements"* Ellis Horwood Limited Series in Analytical Chemistry, (1986).
44. Barbier, R., *"Estudio de la extracción de Zn mediante la técnica de membranas líquidas"*. Trabajo de Investigación, (1985).
45. Burriel, F., Lucena, F., Arribas, S., Hernández Méndez, J., *"Química Analítica Cualitativa"*, Ed. Paraninfo, Madrid, (1985).

CAPÍTULO III

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS BIFUNCIONALES

DE DOBLE MECANISMO

APLICACIÓN A LA SEPARACIÓN DE Cu (II) Y Zn (II)

1. INTRODUCCIÓN

1.1. CLASE I DE DMBP: RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO/REDOX

1.2. CLASE II DE DMBP: RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO/COORDINACIÓN

2. EXPERIMENTAL

2.1. REACTIVOS Y DISOLUCIONES

2.2. INSTRUMENTACIÓN

2.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS

3.2. DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO DE LAS RESINAS

3.3. DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE ADSORCIÓN DE LAS RESINAS

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. INTRODUCCIÓN

La separación selectiva de especies moleculares e iónicas de disoluciones acuosas es de suma importancia en muchos procesos, tales como separaciones de iones metálicos,¹ separaciones de isómeros ópticos² y bioseparaciones.³

Algunos agentes extractantes soportados en polímeros forman unos substratos ideales para tales separaciones dada su facilidad para operar bajo condiciones de recuperación en continuo. En los procesos de extracción con disolvente los polímeros están jugando cada vez un papel de mayor relevancia, sobretodo desde que se ha producido una combinación de las técnicas de síntesis de polímeros con procesos de recuperación de metales mediante el uso de extractantes líquidos.

Así pues, la síntesis de polímeros con extractantes soportados específicos para iones metálicos ha sido objeto de numerosas contribuciones.⁴

Existe una amplia variedad de extractantes poliméricos que se han utilizado para la recuperación de iones metálicos:⁵ hidroxioximas para la recuperación de cobre,⁶ ácido bis(2-etil-hexil) fosfórico para la recuperación de cobalto,⁷ tricapriliamina para la recuperación de tungsteno,⁸ y tributilfosfato para la recuperación de cromo,⁹ por citar tan sólo alguno de ellos.

Las clásicas resinas de intercambio iónico pueden ser consideradas como el prototipo de las resinas con un extractante soportado en un polímero. La resina más sencilla es la producida en la reacción del poliestireno con el ácido sulfúrico para obtener la resina de intercambio catiónico fuertemente ácida,¹⁰ de demostrada efectividad en la recuperación de iones metálicos. Esta resina ha sido utilizada en el tratamiento de efluentes en la recuperación de cinc,¹¹ sin embargo, tiene la desventaja de no ser lo

suficientemente selectiva en la adsorción de cationes dada su naturaleza de ácido fuerte, por ejemplo, no es posible la recuperación de uranio de minerales de baja calidad debido a que adsorbe hierro, aluminio y otros metales presentes.¹²

Una recuperación selectiva es efectiva para algunos metales que pueden formar complejos aniónicos, tales como el dianion uranil sulfato y el anion dicianooro, gracias al uso de resinas aniónicas de di- o trimetilamonio,¹³ aunque esta vía sea de limitada aplicabilidad.

Las resinas acrílicas débilmente ácidas (carboxílicas) disponibles comercialmente muestran un incremento de la selectividad para iones multivalentes más que para los univalentes,¹⁴ pero debido a su alta afinidad por el protón requieren que el intercambio iónico que tiene lugar sea llevado a cabo en un rango de pH por encima del requerido en el uso de las resinas sulfónicas.¹⁵

Los agentes complejantes ideales soportados en los polímeros deben ser selectivos para determinados iones metálicos en un amplio rango de condiciones experimentales. También es importante que puedan ser preparados fácil y rápidamente, y mostrar alta capacidad para los iones metálicos tanto a alto como a bajo pH. Los ligandos iónicos son preferibles para incrementar la hidrofiliidad del soporte y, por tanto, la accesibilidad de las especies iónicas.

Una vez comentadas las ventajas e inconvenientes descritos anteriormente para las resinas sulfónicas y las carboxílicas, las resinas basadas en fósforo pueden ser utilizadas como extractantes selectivos. En la química de la extracción con disolvente,¹⁶ se han utilizado extensamente multitud de extractantes líquidos basados en fósforo. El ligando de ácido fosfórico es menos ácido que el de ácido sulfónico, lo que le confiere propiedades más selectivas como intercambiador iónico en disoluciones de bajo pH.¹⁷ También se observa una importante ventaja respecto a las resinas de ácido carboxílico ya que, dada su naturaleza débilmente ácida, a pH bajo muestra una baja capacidad como intercambiador iónico. Por tanto, los polímeros soportando extractantes basados en ligandos con ácido fosfórico pueden mostrar un alto grado de selectividad para diferentes iones metálicos en disoluciones ácidas. En la literatura están descritos estudios de las propiedades como intercambiador iónico del ácido fosfórico ligado covalentemente a poliestireno,¹⁸ polivinil alcohol,¹⁹ poli(2-hidroxietil metacrilato),²⁰ polietileno,²¹ y resinas de fenol-formaldehído.²² Estos estudios han puesto de manifiesto el gran potencial que tienen los polímeros basados en ligandos de ácido fosfórico en separaciones de iones metálicos.

El intercambio iónico no es la única reacción que pueden llevar a cabo los iones metálicos. Otras reacciones pueden ser más específicas, permitiendo a su vez una recuperación más rápida del metal.

Nuestro estudio se ha basado en la aplicación de resinas en las cuales la reacción de intercambio iónico está asociada con otra reacción adicional por el enlace de dos grupos funcionales distintos en el soporte polimérico. El concepto principal es el de utilizar un determinado soporte polimérico que incorpore al mismo tiempo un grupo iónico intercambiador y una molécula conocida que muestre una favorable energía libre de reacción con determinados iones metálicos, lo que permitirá la recuperación selectiva de dichos iones.

Esta categoría de resinas se conoce con el nombre de *polímeros bifuncionales de doble mecanismo* (DMBP), donde dos ligandos diferentes están enlazados al soporte polimérico y actúan mediante dos mecanismos diferentes en la complejación del ion metálico. Un ligando actúa por intercambio iónico, el segundo ligando varía su forma de actuar de acuerdo con la reacción que se pretende, de esta forma, podemos definir cada una de las clases dentro de esta categoría.

La primera clase de resinas dentro de la categoría de resinas DMBP es la que actúa mediante intercambio iónico y mecanismo redox, a través de ligandos (primario y secundario) de ácido fosfínico. Estas *resinas de intercambio iónico/redox* permiten la recuperación de metales puros de disoluciones de sus iones.

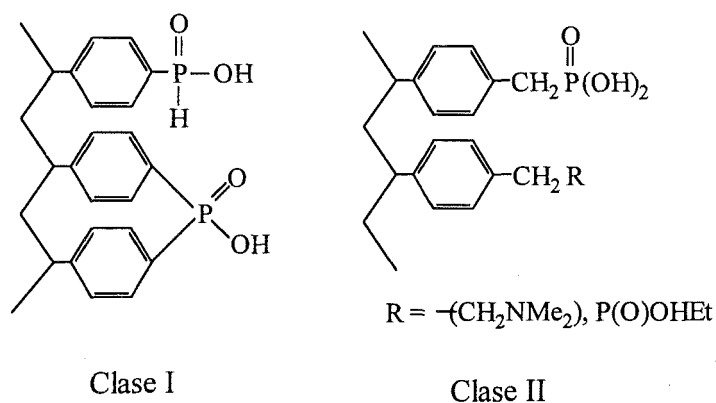
La segunda clase de resinas es la que combina el mecanismo de intercambio iónico con el mecanismo de coordinación. Las *resinas de intercambio iónico/coordinación* pueden recuperar mayores cantidades de iones metálicos que la cantidad que cabría esperar basándonos en la capacidad de extracción de cada ligando utilizado por separado, debido principalmente al fenómeno sinérgico de extracción.²³

Finalmente, la tercera clase de resinas integra al mecanismo de intercambio iónico la reacción de precipitación. Las *resinas de intercambio iónico/precipitación* pueden recuperar sales de metales insolubles de disoluciones con múltiples iones debido a la interacción sinérgica entre ambos ligandos.

Nuestro estudio se ha basado únicamente en las dos primeras clases. Estas dos clases de DMBP se resumirán a continuación con ejemplos representativos de cada una de ellas. Todas poseen una estructura de soporte de poliestireno dada la versatilidad y estabilidad de este polímero. En todos los casos, el ligando que efectúa el mecanismo de intercambio iónico es el ácido fosfórico debido a la alta selectividad frente al ácido sulfónico, que posee en disoluciones altamente ácidas, como ya se comentó anteriormente.

Las resinas de intercambio iónico/redox (Clase I), consisten en grupos de ácido fosfínico primarios y secundarios. El intercambio iónico tiene lugar a través del -OH ácido, mientras que la reacción redox sucede a través del enlace no ácido P-H.

Las resinas de intercambio iónico/coordinación (Clase II), consisten en grupos de ácido fosfónico donde tiene lugar el intercambio iónico, mientras que bien sean los grupos de ester fosfónico - (P(O)OH_{Et}) o de amina terciaria -(CH₂NMe₂) actúan por coordinación neutra.



A continuación se realiza una descripción más detallada de las dos clases de DMBP que se han estudiado.

1.1. CLASE I DE DMBP: RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO/REDOX

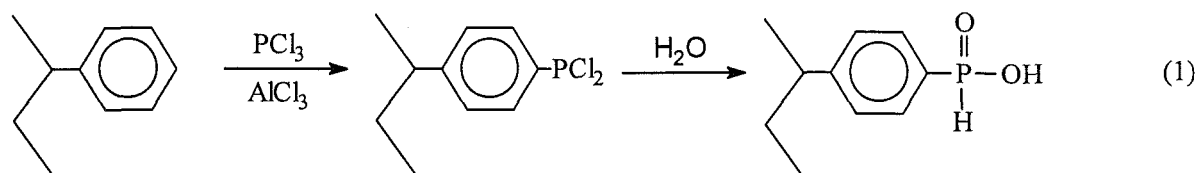
El ligando de ácido fosfínico primario monobásico monosustituido, R-PH(O)OH, es el más simple de ligandos de ácido fosfínico, que puede ser unido covalentemente a un soporte polimérico.

La capacidad del hidrógeno ácido para el intercambio iónico puede ser evidenciada por el efecto de un grupo adicional -OH en el fósforo, o mediante el efecto estérico de un grupo alquilo en el mismo fósforo.

Respecto al hidrógeno enlazado al fósforo, el enlace P-H es de una importancia primordial en la reactividad de la resina dada su capacidad para reducir iones metálicos. El ácido fosfínico, H_3PO_2 , es un reductor inorgánico con un potencial de oxidación de +0,50 V.²⁴ El enlace covalente del ligando primario de ácido fosfínico sobre el poliestireno puede esperarse que produzca una resina hidrofílica que intercambie iones en la disolución y pueda reducir a los mismos.

1.1.1. SÍNTESIS DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO/REDOX

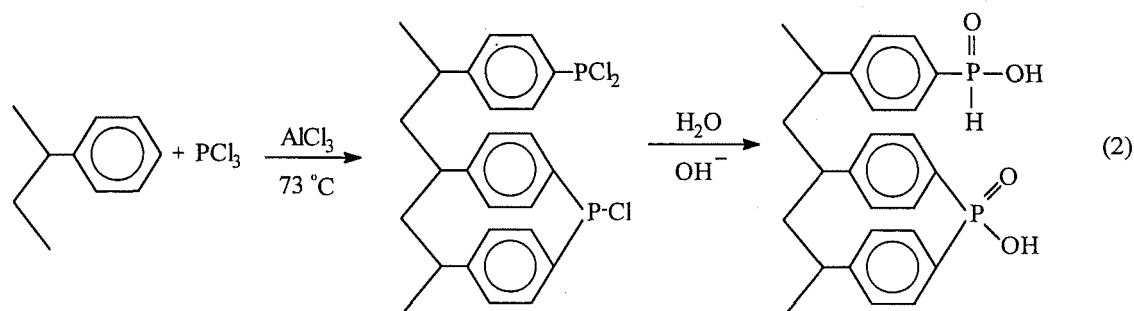
La síntesis de las resinas basadas en fósforo de intercambio iónico/redox se describe en la ecuación (1).*



La sustitución aromática electrofílica por parte del PCl_3 sobre los anillos de fenilo de las perlas de gel de poliestireno entrecruzado con un 2 % de divinilbenceno (DVB) está catalizada por AlCl_3 . La reacción se completa tras un reflujo a 73°C durante 4 h. Seguidamente la hidrólisis del intermedio de clorofosfina lleva al aislamiento de la resina de ácido fosfínico.^{25,26}

En esta serie de estudios realizados por Alexandratos et al. demuestran que la funcionalización total de la resina para obtener la mayor capacidad ocurre a 73°C y a niveles de la relación de moles AlCl_3 /(moles de unidades de estireno) mayores de 0,77. Bajo estas condiciones la resina final que se obtiene es una mezcla de grupos fosfínicos primario y secundario,²⁷ tal como se muestra en la ecuación (2). En realidad, tenemos una resina de ácido fosfínico sustituida con ligandos de fósforo, en la cual todos los lugares activos muestran el mecanismo de intercambio iónico y la mitad de ellos muestran el mecanismo redox.

En la literatura²⁶ pueden encontrarse valores de capacidad de fósforo para una típica resina de 2 % DVB de aproximadamente 4,6 mequiv/g, y prácticamente el mismo valor al realizar el análisis de la acidez total.



* Cabe destacar que esta ecuación y en las distintas donde se muestra la formación de ligandos secundarios, se ha realizado una simplificación de la síntesis ya que realmente, y debido al entrecruzamiento de la cadena lineal de poliestireno, se forman multitud de enlaces internos.

1.2. CLASE II DE DMBP: RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO/COORDINACIÓN

En estas resinas, la reacción de coordinación es la reacción adicional a la de intercambio iónico lo que incrementa la interacción con los iones metálicos, permitiendo una recuperación selectiva que depende de esta interacción metal-ligando.

Esta coordinación la pueden proporcionar grupos tipo amina o también derivados de fósforo. Las aminas y sus derivados constituyen una importante clase de extractantes líquidos que han sido utilizados en soportes poliméricos.²⁸ Las aminas más importantes que se han utilizado en extracción son Amberlita LA-1 (amina secundaria),²⁹ quinolina,³⁰ trilaurilamina³¹ (amina terciaria) y Primene JM-T (amina primaria),³² las cuales se han aplicado en el estudio de multitud de metales. También se han estudiado compuestos de organofósforo incluyendo tributilfosfato,³³ y óxido de trioctilfosfina.³⁴

Esta conocida naturaleza de las aminas y compuestos organofosfóricos como extractantes de coordinación pueden ser explotados como ligandos en soportes poliméricos asociados con ligandos de intercambio iónico. De esta forma se determinará si la interacción entre grupos neutros y ácidos beneficia la selectividad para determinados iones metálicos.

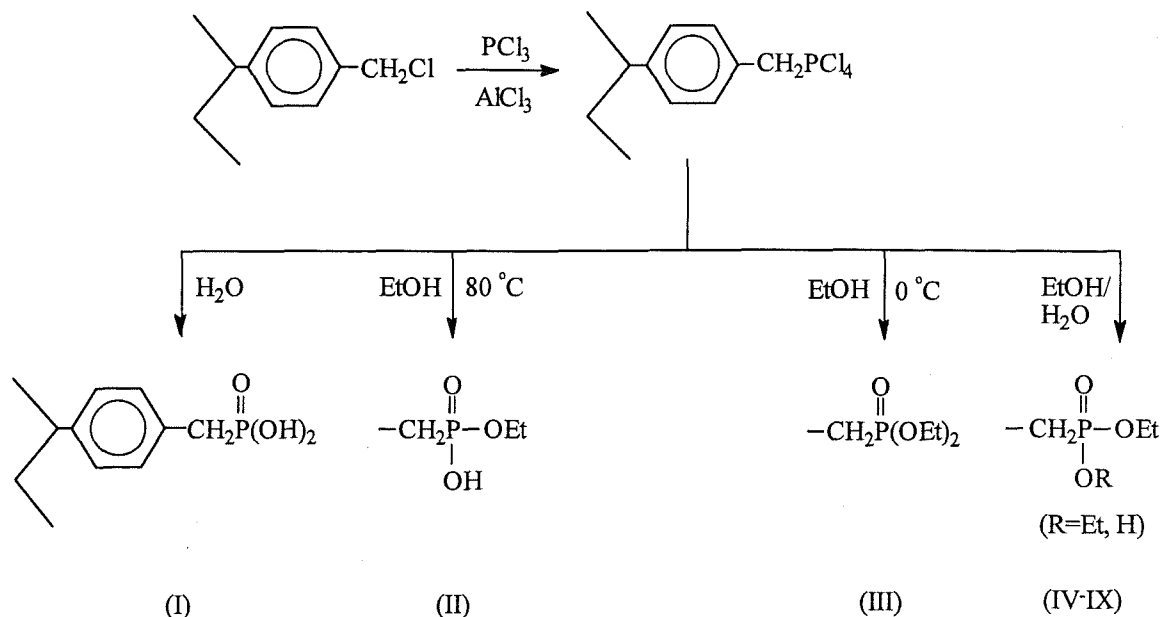
1.2.1. SÍNTESIS DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO/COORDINACIÓN

En esta clase de resinas el ligando que actúa con el mecanismo de intercambio iónico es el grupo de ácido fosfónico, el ligando coordinante es, o bien el ester fosfónico, o bien una amina. En el diseño de la síntesis se utiliza cloruro de polivinilbencilo entrecruzado con un 2 % de DVB (polímero de Merrifield), ya que este soporte polimérico tiene la ventaja de la tendencia que posee el grupo metileno a reaccionar con nucleófilos.

Las síntesis llevadas a cabo incluyen la resina de ácido fosfónico/ester fosfónico y la resina de ácido fosfónico/amina.

La síntesis de la resina de ácido/ester contiene cantidades variables de tres posibles ligandos (diester/monoester/diácido). La cantidad de uno u otro depende del control de la relación molar de etanol/agua en la etapa de solvólisis.

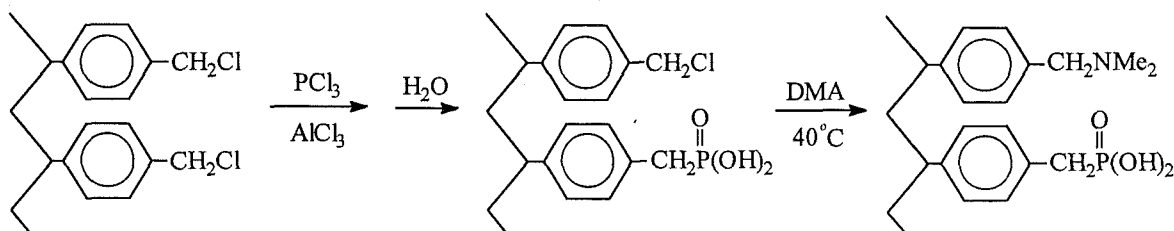
La principal ventaja de esta ruta sintética es que permite la preparación de cualquiera de las resinas indicadas mediante un simple ajuste de las condiciones de solvólisis en la reacción del intermedio. La hidrólisis del intermedio da lugar directamente a la resina de ácido fosfónico pura (I). La etanólisis da lugar, bien a la resina de ester monofosfónico (II) o bien la de ester difosfónico (III), dependiendo de la temperatura de reacción (80°C y 0°C, respectivamente).



Las resinas de diester/monoester (IV-IX) tienen diferentes concentraciones de los dos ligandos que pueden ser preparados por adición de varias cantidades de agua o etanol.

En la bibliografía³⁵ pueden encontrarse valores de capacidad de fósforo, donde puede observarse que todas las resinas de este tipo, excepto la de diester, muestran una capacidad de fósforo de aproximadamente 3,5 mequiv/g indicando que el polímero está funcionalizado en un 70-80 %. La resina de diester, tan sólo lo está en un 50 % (1,88 mequiv P/g).

La síntesis de la resina de ácido fosfónico/amina se lleva a cabo con un control de las condiciones de funcionalización con PCl_3 que permite que, aproximadamente la mitad de las moléculas de CH_2 , permanezcan inactivas para la subsiguiente aminación. Como se realizó en la síntesis de la resina de diester puro (III), manteniendo un nivel de 0,77 moles de AlCl_3 /moles de grupos CH_2Cl y manteniendo la temperatura a 40°C , se consigue la resina deseada.



2. EXPERIMENTAL

2.1. REACTIVOS Y DISOLUCIONES

- Tricloruro de fósforo, PCl_3 , 98% pureza,, Aldrich, Estados Unidos.
- Cloruro de sodio, NaCl , Aldrich, Estados Unidos.
- Tricloruro de aluminio, AlCl_3 , 98% pureza,, Aldrich, Estados Unidos.
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , Aldrich, Estados Unidos.
- Ácido clorhídrico, HCl , Aldrich, Estados Unidos.
- Ácido nítrico, HNO_3 , Aldrich, Estados Unidos.
- Tricloruro de hierro, FeCl_3 , 98% pureza,, Aldrich, Estados Unidos.
- Tolueno, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, 99% pureza,, Aldrich, Estados Unidos.
- Alcohol etílico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 99% pureza, Aldrich, Estados Unidos.
- Alcohol metílico, CH_3OH , 99% pureza, Aldrich, Estados Unidos.
- Piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 99% pureza, Aldrich, Estados Unidos.
- 1,4-dioxano, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, 99% pureza, Aldrich, Estados Unidos.
- Fenolftaleína, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$, reactivo, A.C.S., Aldrich, Estados Unidos.
- Naranja de metilo, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3$, reactivo, A.C.S., Aldrich, Estados Unidos.
- Ácido perclórico, HClO_4 , 70-72% pureza, Aldrich, Estados Unidos.
- 2, 4- Diaminofenol (Amidol), $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl}$, 98% pureza, Aldrich, Estados Unidos.
- Molibdato de amonio (IV) tetrahidratado, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, reactivo A.C.S., Aldrich, Estados Unidos.
- Dimetilamina, 40% en agua, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, Aldrich, Estados Unidos.
- Xileno, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, mezcla, reactivo, A.C.S., Aldrich, Estados Unidos.
- Sodio metálico, Na , reactivo, A.C.S., Aldrich, Estados Unidos.
- Cromato de potasio, K_2CrO_4 , A.C.S., Aldrich, Estados Unidos.
- Nitrato de plata, AgNO_3 , estándar volumétrico, 0,1M en agua, Aldrich, Estados Unidos.
- Nitrato de sodio, NaNO_3 , reactivo A.C.S., Aldrich, Estados Unidos.
- Sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sólido, Carlo Erba, r.s., Italia.
- Sulfato de cinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) sólido, Probus, r.a., España.
- Disoluciones de Cu (II) y Zn (II) de diferente concentración, obtenidas a partir de una dilución patrón de 250 ppm.
- Las perlas de copolímero de estireno/DVB fueron obtenidas por polimerización por suspensión a partir de estireno, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$, 99%, Aldrich, Estados Unidos, y divinilbenceno, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, (55,4% *m* y *p*-DVB), Dow Chemical Co..
- Cloruro de polivinilbencilo, ($\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}$), Dow Chemical Co..

2.2. INSTRUMENTACIÓN

La determinación de la concentración de Cu (II) y Zn (II) en las diferentes disoluciones acuosas se realizó mediante Espectroscopia de emisión atómica en plasma inducido (ICP-AES) para lo que se utilizó un Espectrómetro ICP-AES, ARL modelo 3410 (minitorch), (Estados Unidos).

Para el análisis del contenido en fósforo de las resinas se utilizó un Espectrofotómetro Bausch and Lomb Spectronic 21, (Estados Unidos) y para la realización de los espectros de infrarrojo de las resinas se utilizó un Espectrofotómetro FT-IR Perkin-Elmer modelo PC16, (Estados Unidos).

2.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental consta de tres etapas bien definidas:

1. Síntesis de las resinas
2. Caracterización de las resinas
3. Estudio de las resinas para la separación de iones metálicos

2.3.1. SÍNTESIS DE LAS RESINAS

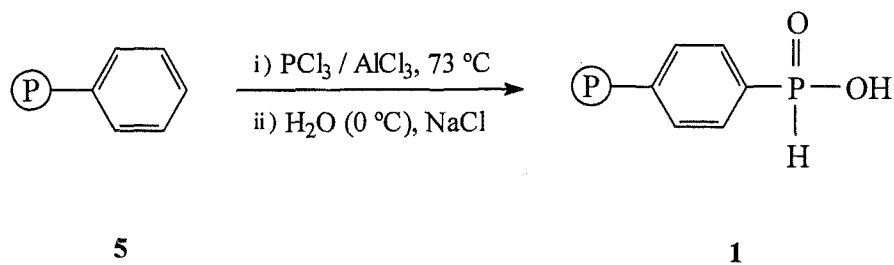
Este estudio se basó en la síntesis de polímeros funcionalizados para su posterior aplicación a la separación de metales.

Se realizó la síntesis de cuatro tipos de polímeros diferenciados por su grupo funcional, los grupos son:

- ácido fosfínico (1)
- ácido fosfónico (2)
- éster fosfónico (3)
- ácido fosfónico y amina (4)

A continuación se describe el procedimiento de síntesis para cada uno de ellos.

2.3.1.1. Síntesis de la resina de ácido fosfínico



La funcionalización con ácido fosfínico se realiza sobre soporte polimérico de poliestireno (5) entrecruzado con un 2 % de divinilbenceno de (-40 +60) mesh.

En un balón de 3 bocas de 250 mL de capacidad, provisto de agitación mecánica, termómetro y refrigerante de reflujo se introducen 20 g (0,192 moles) de polímero, y 260 mL (2,98 moles) de PCl_3 y se deja una hora en contacto para provocar un hinchado del polímero. Se añaden 19,71 g (0,148 moles) de tricloruro de aluminio, de esta forma la relación molar entre AlCl_3 y el polímero es de 0,77:1. Para definir esta relación consideramos el polímero como el monómero estireno (C_8H_8).

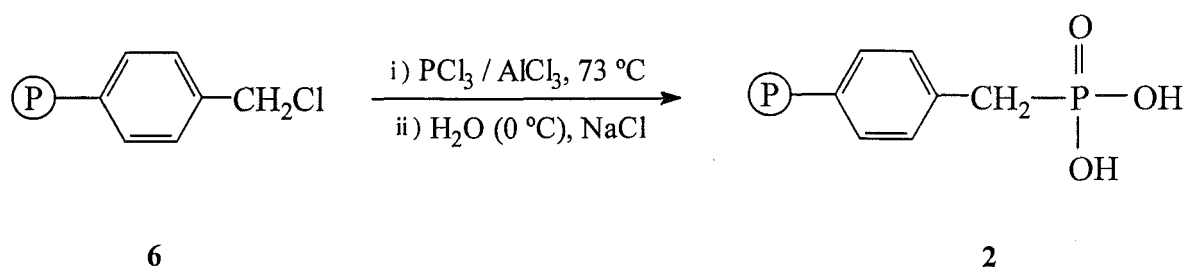
La mezcla se calienta durante una hora hasta alcanzar 73°C y se deja a reflujo durante 4 h. Las perlas de gel adquieren un color pardo, en comparación con el color blanco que poseen en un principio. Una vez frío, el producto de la reacción se vierte muy lentamente sobre una cubeta de plástico de unos 3 L, donde se han colocado previamente sucesivas capas de hielo y NaCl . Para facilitar la mezcla se agita con una barrilla de vidrio. A esta disolución se la denomina *de apagado*.

En este paso se produce una reacción violenta que disminuye a medida que la agitación se acelera. Una vez añadido todo el producto se sigue agitando vigorosamente hasta que se observa un cambio en el aspecto de las perlas, pasando de color pardo a amarillo. Finalmente, se deja reposar unos minutos.

La resina se lava con H_2O hasta pH neutro y se coloca en un tubo de placa porosa para realizar el acondicionamiento. Este acondicionamiento se lleva a cabo con sucesivas pasadas de 1 litro de H_2O , NaOH 1 M y HCl 1 M, a una velocidad de elución de 1 L/h cada una. Esta secuencia de eluyentes se repite una vez más.

IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3396, 2924, 2366, 1600, 1128, 970, 824, 702.

2.3.1.2. Síntesis de la resina de ácido fosfónico



La funcionalización con ácido fosfónico se realiza sobre soporte polimérico de cloruro de polivinilbencilo entrecruzado con un 2 % de divinilbenceno (polímero de Merrifield) (6) de (-40 +60) mesh.

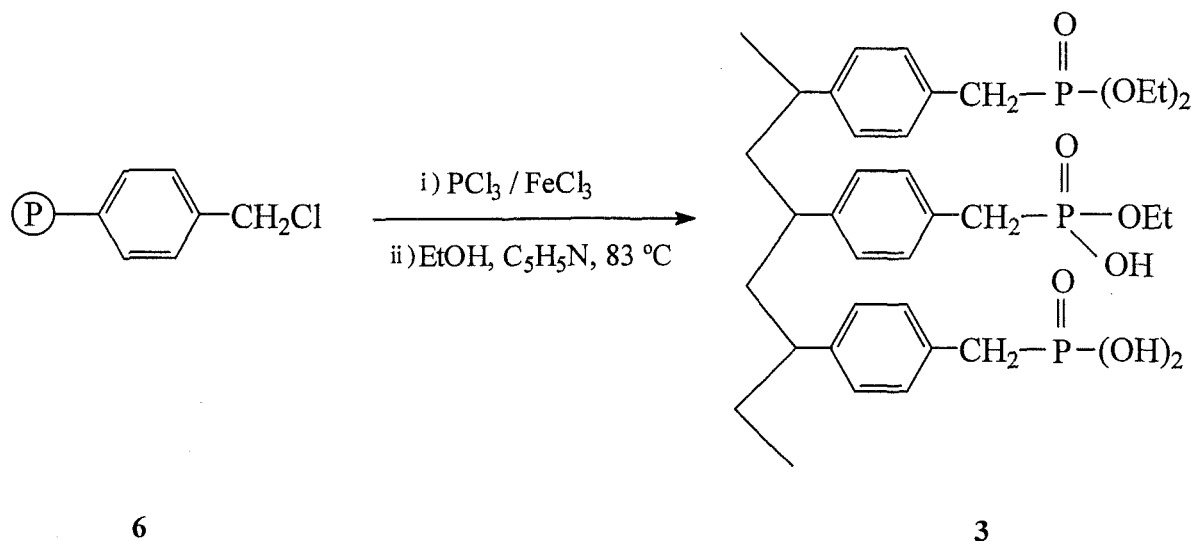
En un balón de 3 bocas de 250 mL de capacidad, provisto de agitación mecánica, termómetro y refrigerante de reflujo se introducen 20 g (0,131 moles) de polímero, y 160 mL (1,83 moles) de PCl_3 y se deja una hora en contacto para provocar el hinchado del polímero.

Se añaden 21,44 g (0,160 moles) de tricloruro de aluminio, de esta forma la relación molar entre AlCl_3 y el polímero es de 1,2:1. Para definir esta relación consideramos el polímero como el monómero VBC, ($\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}$).

El proceso que se sigue a partir de este momento es idéntico al caso de síntesis de derivados fosfínicos incluyendo la etapa de acondicionamiento.

IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3420, 2920, 1604, 1126, 998, 936, 704.

2.3.1.3. Síntesis de la resina de éster fosfónico



La síntesis tiene lugar en dos etapas, la primera se basa en la síntesis de la resina de ácido fosfónico, la segunda funcionaliza un grupo del soporte polimérico con el éster.

Dicha síntesis se realiza sobre soporte el polímero de Merrifield (6) de -40 +60 mesh, al igual que en el caso de la síntesis de la resina de ácido fosfónico.

En un balón de 3 bocas de 250 mL de capacidad, provisto de agitación mecánica, termómetro y refrigerante de reflujo se introducen 20 g (0,131 moles) de polímero, y 160 mL (1,83 moles) de PCl_3 y se deja una hora en contacto para provocar el hinchado del polímero.

Se añaden 42,5 g (0,262 moles) de tricloruro de hierro, de esta forma la relación molar entre FeCl_3 y el polímero es de 2:1. Para definir esta relación consideramos el polímero como el monómero VBC, ($\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}$).

La mezcla se calienta durante una hora hasta alcanzar 73°C y se deja a reflujo durante 4 h. Las perlas de gel adquieren un color pardo, en comparación con el color blanco que poseen en un principio.

En el mismo balón, y una vez se alcanza la temperatura ambiente, el producto se limpia de la disolución sobrenadante de la mezcla $\text{PCl}_3/\text{FeCl}_3$, extrayendo dicha mezcla con una pipeta Pasteur. Con la ayuda del agitador mecánico, la resina se limpia con 150 mL de tolueno durante 30 min. La operación se repite dos veces para finalmente adicionar 200 mL de tolueno y dejar en agitación durante 16 h.

Pasado este tiempo, se realizan tres lavados más con 150 mL de tolueno de 30 min cada uno, se añaden 50 mL de tolueno para que la resina tenga fluidez y se coloca el balón en un baño de hielo hasta que la disolución alcanza la temperatura comprendida entre 0 y 10°C . Entonces, se adiciona

gota a gota una disolución de 64,5 g de etanol y 110,7 g de piridina. La adición debe ser lenta, (aproximadamente 4-5 h), controlando que la temperatura de la disolución no sobrepasa los 10°C. Una vez finalizada la adición se deja en agitación durante 1 h. Finalmente se lleva a reflujo de 83°C durante 16 h.

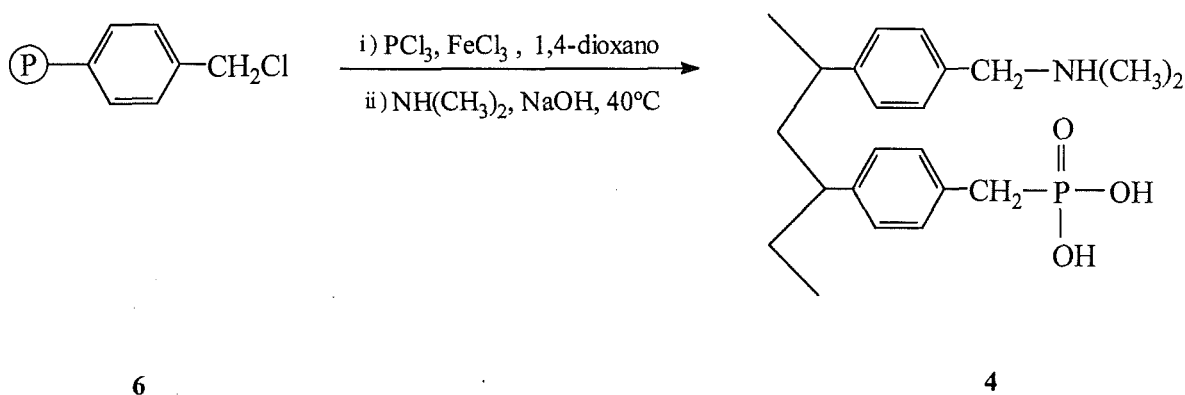
La disolución sobrenadante se aspira y se realizan sucesivos lavados que consisten en:

- 4 lavados con 200 mL de etanol al 95 % durante 15 min.
- 8 lavados con 200 mL de etanol al 50 % durante 5 min.
- 3 lavados con 200 mL de agua durante 3 min.

Posteriormente se coloca en un tubo de placa porosa y se realiza el acondicionamiento. Este acondicionamiento se realiza con sucesivos lavados utilizando 1 L de H₂O, otro de NaOH 1 M y otro de HCl 1 M, a una velocidad de flujo de 1L/h. Esta secuencia de eluyentes se repite una vez más.

IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3446, 2982, 1604, 1488, 1466, 1236, 1180, 1026, 962, 806, 706, 522.

2.3.1.4. Síntesis de la resina de ácido fosfónico/amina



La síntesis tiene lugar en dos etapas, la primera se basa en la síntesis de la resina de ácido fosfónico, la segunda funcionaliza un grupo del soporte polimérico con la amina.

Dicha síntesis se realiza sobre el polímero de Merrifield (6) de (-40 +60) mesh, al igual que en el caso de la síntesis de la resina de ácido fosfónico.

En un balón de 3 bocas de 250 mL de capacidad, provisto de agitación mecánica, termómetro y refrigerante de reflujo se introducen 20 g (0,131 moles) de polímero, 160 mL (1,83 moles) de PCl₃ y 160 mL (1,88 moles) de 1,4-dioxano dejándose una hora en contacto para provocar el hinchado del polímero.

Se añaden 16,36 g (0,101 moles) de tricloruro de hierro, de esta forma la relación molar entre FeCl_3 y el polímero es de 0,77:1. Para definir esta relación consideramos el polímero como el monómero VBC, ($\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}$).

La mezcla se agita durante 2 h y se calienta hasta alcanzar 40°C , la temperatura se mantiene durante 1 h y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Finalmente se realiza el *apagado* de la reacción como en las dos primeras síntesis descritas.

La resina de ácido fosfónico se acondiciona utilizando la secuencia descrita, se analiza y se pasa a efectuar la segunda etapa de síntesis.

En la segunda etapa de esta síntesis se realiza la aminación de la resina.

La resina obtenida anteriormente se seca en un Buchner y se colocan 10 g de la misma en un balón de tres bocas. Se adicionan 80 mL de disolución acuosa de dimetilamina al 40 % y se efectúa una adición lenta de 10 gotas de NaOH al 25 %. Posteriormente se calienta hasta alcanzar la temperatura de $40\text{-}50^\circ\text{C}$ y se deja a reflujo durante 17 h.

El acondicionamiento de la resina se lleva a cabo utilizando la secuencia de elución descrita para la resina de éster fosfónico.

IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3446, 2922, 1636, 1476, 1124, 1052, 950, 794, 706.

2.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS RESINAS

Una vez sintetizadas las diversas resinas descritas anteriormente se realiza la caracterización de las mismas, basada en una serie de métodos analíticos que se describen a continuación.

Tras el proceso de acondicionamiento, la resina se filtra en un Buchner., y se realiza un secado en el propio Buchner a 720 mmHg de presión durante 5 min.

2.3.2.1. Determinación del tanto por ciento de sólido

La determinación sigue el proceso que se describe:

- Un pequeño frasco de vidrio se seca en la estufa y se coloca en un desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente.
- El frasco se pesa en una balanza analítica.
- Se pesan con exactitud entre 1 y 1,5 g, de la resina secada en el Buchner, colocándola en el frasco de vidrio que se ha tarado previamente.
- El frasco conteniendo la resina se coloca en la estufa a 110°C durante 16 h.

e) Tras dejar enfriar en el desecador se pesa el frasco y la resina seca.

El porcentaje de sólido viene determinado por el resultado que se obtiene al dividir el peso de resina seca entre el peso de resina húmeda y multiplicar por cien.

$$\% \text{ Sólido} = \frac{\text{g resina seca}}{\text{g resina húmeda}} \cdot 100$$

2.3.2.2. Determinación de la acidez total

Esta determinación se basa en una valoración por retroceso, como sigue:

- Se pesa una cantidad exacta de la resina secada en el Buchner (entre 1,0 y 1,5 g) en un erlenmeyer de 250 mL .
- Se adicionan 200 mL de una disolución 0,1 M de NaOH, dejándose en agitación durante 12 h.
- Se pipetea 50 mL de la disolución de NaOH y se valora con una disolución 0,1 M de HCl utilizando fenolftaleína como indicador.

El valor del análisis se determina mediante cálculo con la expresión:

$$\text{Tot}(\text{OH}^-) = \frac{(V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}) - 4(V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4})}{\text{g resina seca}}$$

2.3.2.3. Análisis de fósforo elemental

Se realiza la determinación espectrofotométrica del fósforo incorporado a la resina previa disolución en una mezcla de HNO₃ y HClO₄. El procedimiento es el siguiente:

- Se pesan 20 mg de resina secada en la estufa y se colocan en un erlenmeyer de 125 mL. Se añaden 5 mL de HNO₃ concentrado y 10 mL de HClO₄ 70-72 %.
- Muy lentamente se calienta en una placa calefactora hasta que la disolución pasa a ser transparente y no se observan fragmentos de resina.
- Una vez frío, la disolución se traspara del erlenmeyer a un matraz de 100 mL y se enrasa con agua destilada.

- d) Se pipetea una alícuota de 5 mL y se introduce en un matraz de 50 mL. En el siguiente orden, se añaden 3,5 mL de HClO₄ 70-72 %, 4,5 mL de la disolución de amidol y 3,5 mL de la disolución de molibdato de amonio. Se enrasa con agua destilada y se espera 30 min antes de realizar el análisis.

Al mismo tiempo se prepara un blanco conteniendo todas los componentes mencionados con excepción de la muestra.

- e) Se realiza medida espectrofotométrica a una longitud de onda de 700 nm. Para ello se utilizó un espectrofotometro Bausch and Lomb Spectronic 21 (Estados Unidos) y la capacidad de fósforo se determina utilizando la pendiente obtenida al representar gráficamente una serie de estándares de KH₂PO₄ siguiendo la ley de Beer.

El valor del análisis se determina mediante el cálculo con la expresión:

$$P_{capac} = \frac{\text{Absorbancia} \cdot 10}{(\text{pendiente}) (\text{g resina seca}) (30,974)}$$

2.3.2.4. Análisis de cloruro

El análisis de cloruro se realiza mediante la fusión con sodio siguiendo el siguiente procedimiento.

- a) Se pesan entre 0,3 y 0,4 g de resina secada en la estufa y se introducen en un tubo de pirex (ver Fig. 1, Tubo 1), seguidamente se humedece con 1 mL de xileno y se añaden de 2 a 3 g de sodio metálico sobre la muestra.
- b) En el Tubo 2, se adicionan aproximadamente 0,5 g de sodio metálico y 0,3 mL de xileno. Los tubos se conectan mediante otro tubo de vidrio delgado (7 mm), el cual atraviesa un tapón de goma que tapa la salida de gases del Tubo 1, dejando el Tubo 2 sin tapar. Antes de conectar los dos tubos se funde el Na^o del Tubo 2.
- c) El Tubo 1 se calienta fundiendo primeramente el Na^o, observando que el xileno se evapora pasando por el tubo que une los Tubos 1 y 2. Finalmente se descompone la muestra (2-4 min). Durante este proceso, en el Tubo 2, se desprenden vapores que se queman con la ayuda del mechero Bunsen.

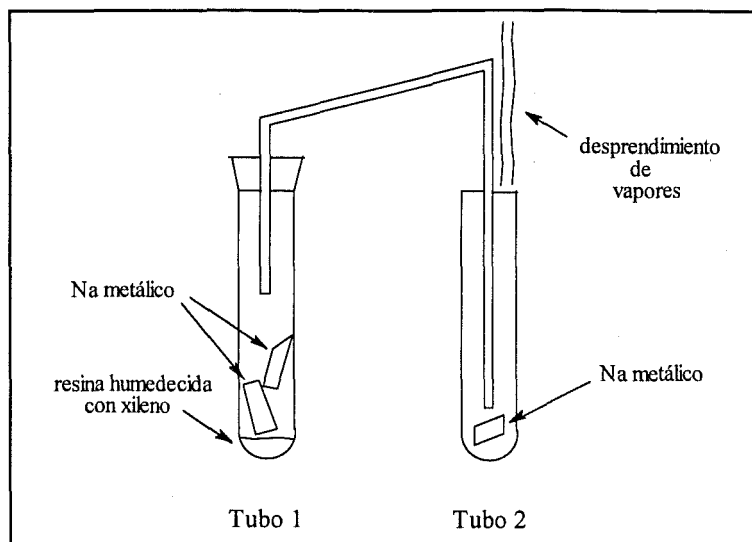


Figura 1. Esquema del montaje para la determinación de cloruro mediante fusión con sodio metálico.

- d) Una vez se observa que ya no salen más vapores, el Tubo 1 se deja calentando fuertemente durante 15 min. Se deja enfriar y todo el material de vidrio utilizado se rompe y se coloca en un vaso de precipitados de 500 mL. Se adicionan unos 100 mL de metanol que luego se evaporan en una placa calefactora. El sólido se disuelve en agua destilada y se filtra (para separar la disolución del vidrio) colocando esta disolución en un matraz de 250 mL que se enrasa con agua bidestilada.
- e) Se pipetea una alícuota de 50 mL de esta disolución y se acidifica con HNO_3 hasta punto final rojo con naranja de metilo. Se neutraliza con NaOH 0,3 M hasta color amarillo y se adicionan 2 mL de disolución K_2CrO_4 al 5 % (que se utiliza como indicador). A continuación el contenido de Cl^- se valora con AgNO_3 0,05 M.

El cálculo con la expresión siguiente nos determina el valor analítico:

$$\text{meq Cl}^- = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \cdot C_{\text{AgNO}_3} \cdot 5}{\text{g de resina seca}}$$

2.3.2.5. Determinación de TAEC (*Total Anion Exchange Capacity*)

La determinación de la capacidad de intercambio aniónico total de la resina se lleva a cabo según el procedimiento que se describe a continuación. Esta determinación se realizó únicamente para la resina bifuncional con un grupo fosfónico y un grupo amina.

- a) Una vez acondicionada la resina bifuncional como se ha descrito anteriormente se carga en la columna con un litro de disolución de HCl 1 M que se pasa durante una hora, luego se lava con 1L de agua destilada y se procede a realizar la determinación del tanto por ciento de sólido, a una determinada cantidad de la misma.
- b) El resto de la resina se pesa y se coloca en un tubo con placa porosa al cual se le hace pasar una disolución de NaNO_3 1 M.
- c) La disolución eluída se recoge en un matraz de 1 L y se determina el contenido de cloruro por valoración con AgNO_3 0,05 M, tal y como se indicó en el apartado (e) de la descripción anterior.
- d) Posteriormente, a la resina que contiene el tubo se le pasa una secuencia de disoluciones: NaOH 1 M, H_2O y NaNO_3 1 M.
- e) Esta última disolución de elución se recoge en un matraz de 1 L y se determina la alcalinidad total por valoración con H_2SO_4 tal y como se indicó en el apartado (c) de la determinación de la acidez total.

2.3.2.6. Caracterización mediante espectrofotometría IR

Siguiendo técnicas convencionales se determinó el espectro IR de los distintos polímeros sintetizados. Estos espectros se comparan con los correspondientes polímeros que actúan como matriz de la resina funcionalizada.

2.3.3. ESTUDIO DE LAS RESINAS PARA LA SEPARACIÓN DE IONES METÁLICOS

2.3.3.1. Análisis de la capacidad de intercambio iónico para Cu (II) y Zn (II)

Para determinar la capacidad de intercambio iónico de las diferentes resinas sintetizadas previamente, se pesa una determinada cantidad de resina que se coloca en el interior de un tubo de extracción. La cantidad de resina utilizada se mantuvo constante e igual a un miliequivalente, con lo cual, dependiendo de la resina que se utiliza, el peso de la misma es diferente. De esta forma conociendo la capacidad de cada resina, el peso de la misma variará, siendo en cada caso el siguiente:

en el caso de la resina SD1 el peso es de 0,2141 g, para SD3 el peso es de 0,1923 g, para la resina SD12 el peso es de 0,3040 g, y finalmente para la resina SD14 el peso es de 1,0310 g. Para todos los casos, la cantidad de resina se puso en contacto con 25 mL de disolución de Cu (II) o Zn (II) a pH=4,75 obtenido con tampón HAc/Ac⁻ y fuerza iónica constante e igual a 0,5 M, la concentración inicial de Cu (II) o Zn (II) en la fase acuosa se varió entre 20 y 120 mM. Los tubos eran agitados durante 24 h y 48 h en un agitador rotatorio. Finalmente se recogen muestras de los tubos y se determina la concentración del ion metálico por análisis en ICP.

2.3.3.2. Determinación de la velocidad de adsorción de los iones metálicos

La determinación de la constante de velocidad de adsorción de las resinas, se llevó a cabo de manera semejante al método utilizado para determinar la capacidad de intercambio iónico.

Tras pesar una determinada cantidad de resina se pone en contacto con la disolución de Cu (II) o Zn (II), y se mantienen en agitación con ayuda de un agitador rotatorio. En este caso, y conociendo los valores obtenidos anteriormente, la cantidad de resina debe estar en exceso frente a la concentración inicial del ion metálico concreto, dado que en esta ocasión nos interesa determinar cual es la velocidad de adsorción del metal por parte de la resina

A diferentes tiempos (1,5 - 2 min) se extrae 1 mL de la disolución correspondiente. Las muestras recogidas son analizadas por ICP determinando la concentración del ion metálico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS

A continuación se exponen y discuten los resultados obtenidos en la síntesis de los polímeros.

3.1.1. SÍNTESIS DEL POLÍMERO FUNCIONALIZADO CON ÁCIDO FOSFÍNICO

Siguiendo la descripción experimental se realizaron, de forma sistemática, una serie de experimentos donde se sintetizó y se caracterizó el producto obtenido.

En todas las síntesis realizadas, la cantidad de soporte polimérico se mantuvo constante e igual a 20 g.

Los resultados obtenidos en la caracterización de los polímeros como: tanto por ciento en sólido, análisis de acidez total (que es la capacidad del ácido, total OH⁻) y capacidad de fósforo (P_{cap}) se muestran en la Tabla I.

Tabla I. Resultados obtenidos en la síntesis de la resina de ácido fosfínico. Los valores que se dan suponen una incertidumbre de $\pm 0,01$ % respecto al tanto por ciento en sólido, $\pm 0,02$ mequiv OH⁻/g resina y $\pm 0,05$ mequiv P/g resina.

Resina	% DVB	% Sólido	Total OH ⁻	P _{cap}
SD7	2	29,17	4,56	4,40
SD3	2	32,03	5,21	4,41
SD9	2	31,22	5,38	4,33
SD4	10	33,44	3,03	2,50

Estos resultados muestran una gran concordancia con los obtenidos por el grupo del Profesor S.D. Alexandratos.²⁶ La elección de un copolímero funcionalizado en un 2 % de DVB y del catalizador AlCl₃ a una relación molar de 0,77 moles de AlCl₃/(moles de copolímero) se basó en pruebas previas, realizadas en dicho grupo de trabajo, donde se demostró que al incrementar el nivel de entrecruzamiento se obtenían resinas con una funcionalización menor de fósforo. Del mismo modo al pasar de una relación molar de AlCl₃ de 0,2 a 0,77 la funcionalización de la resina respecto a la capacidad de la misma en fósforo se incrementa alrededor de un 50 %.

Para comprobar este efecto, se sintetizó una resina de ácido fosfínico entrecruzada con un 10 % de DVB con una relación molar de 0,2. Los resultados se muestran en la Tabla I (resina SD4) y se

puede observar este hecho. El efecto más importante, que afecta al descenso de la capacidad de fósforo, se debe a la disminución de la relación molar existente entre el AlCl_3 y el copolímero. Por contra, en el caso de aumentar el nivel de entrecruzamiento se impide la mejor accesibilidad del reactivo al polímero, con el consiguiente descenso de la capacidad. Pero este efecto es mucho menor comparado con el descrito anteriormente, según ya ha sido puesto de manifiesto por Alexandratos y colaboradores.²⁶

3.1.2. SÍNTESIS DEL POLÍMERO FUNCIONALIZADO CON ÁCIDO FOSFÓNICO

Los resultados de la caracterización del polímero obtenido referidos a tanto por ciento en sólido, acidez total y capacidad de fósforo se muestran en la Tabla II.

Tabla II. Resultados obtenidos en la síntesis de la resina de ácido fosfónico. Los valores que se dan suponen una incertidumbre de $\pm 0,01$ % respecto al tanto por ciento en sólido, $\pm 0,02$ mequiv OH^-/g resina y $\pm 0,05$ mequiv P/g resina.

Resina	% DVB	% Sólido	Total OH^-	P_{cap}
SD1	2	48,47	8,46	4,67
SD2	2	47,9	8,13	4,54
SD11	2	52,67	8,03	4,56
SD19	2	64,43	1,54	1,28
SD20	2	62,40	3,60	3,47

Estos resultados también se aproximan a los esperados, ya que esta resina posee dos grupos hidroxilos, con lo cual el número de miliequivalentes de OH^- deberá ser el doble que el número de miliequivalentes de fósforo. En este caso, y debido a los resultados anteriores el grado de entrecruzamiento se mantuvo siempre constante al 2 %, únicamente se efectuaron dos síntesis adicionales para comprobar el efecto del catalizador. Los resultados de las mismas se muestran en la Tabla II (resina SD19 y SD20). La resina SD19 se sintetizó con una relación molar de 0,2 y la resina SD20 con una relación molar de 0,77.

Los resultados vuelven a estar en concordancia con lo esperado, es decir, se observa un aumento en la capacidad de fósforo a medida que la cantidad de catalizador aumenta.

3.1.3. SÍNTESIS DEL DERIVADO DE ÉSTER FOSFÓNICO

Se realizaron, de forma sistemática, una serie de experimentos donde se llevó a cabo dicha síntesis y la caracterización del producto obtenido.

Como ya se ha descrito, la síntesis tiene lugar en dos etapas:

- síntesis de la resina de ácido fosfónico,
- funcionalización de otro grupo del soporte polimérico con el éster.

La primera etapa de síntesis se sistematiza al igual que para la síntesis anterior, con la diferencia importante que se utiliza triclورو de hierro en lugar del AlCl_3 y la relación molar entre FeCl_3 y el polímero es de 2:1. El uso de triclورو de hierro se fundamenta en el hecho de que este catalizador es más suave que el triclورو de aluminio. Esta reacción menos drástica es fundamental para el objetivo sintético que se propone.

En esta serie de experimentos se realizó la síntesis sobre soporte macroreticular utilizando 2 moles de FeCl_3 /(mol de copolímero) manteniendo la temperatura a 73°C . Los resultados de la capacidad de ácido y los análisis de la capacidad de fósforo se muestran en la Tabla III.

Tabla III. Resultados obtenidos en la síntesis de la resina de éster fosfónico. Los valores que se dan suponen una incertidumbre de $\pm 0,01$ % respecto al tanto por ciento en sólido, $\pm 0,02$ mequiv OH/g resina y $\pm 0,05$ mequiv P/g resina.

Resina	% DVB	% Sólido	Total OH ⁻	P _{cap}
SD12	2	55,27	1,13	3,29
SD13	2	59,52	1,81	3,84

Los resultados son los esperados teniendo en cuenta la bibliografía.³⁴ En este caso concreto de la resina SD12 hemos sintetizado una resina de éster fosfónico con una capacidad de fósforo cercana a los valores que nos dan la seguridad de encontrarnos ante cualquiera de las resinas de éster fósónico, con excepción de la de diéster, ya que el valor de capacidad en ese caso debiera ser la mitad del obtenido.

Al analizar los resultados obtenidos para la capacidad ácida, debemos notar que tampoco hemos sintetizado la resina de monoéster, ya que en ese caso este valor sería muy similar al obtenido para la capacidad de fósforo. Así pues debemos concluir que hemos obtenido una resina mixta de éster fosfónico, es decir cualquiera de las posibilidades que se describieron en la parte introductoria del presente capítulo para las resinas IV-IX.

El porcentaje total de esterificación se calcula mediante el análisis de la acidez total, dividiendo la mitad de este valor por el valor de capacidad de fósforo y restando este valor a la unidad. El porcentaje total de esterificación es, en este caso del 82,8 %.

Para la resina SD13, las deducciones anteriores son igualmente válidas, aunque en este caso los valores son superiores, cualitativamente tenemos igualmente una resina mixta de éster fosfónico con un porcentaje total de esterificación del 76,4 %.

3.1.4. SÍNTESIS DEL DERIVADO DE ÁCIDO FOSFÓNICO/AMINA

Se realizaron, de forma sistemática, una serie de experimentos donde se llevó a cabo dicha síntesis y la caracterización del producto obtenido.

Del mismo modo que anteriormente, la síntesis tiene lugar en dos etapas:

- síntesis de la resina de ácido fosfónico,
- funcionalización de otro grupo del soporte polimérico con el éster.

La primera etapa de síntesis se sistematiza al igual que para la primera etapa de la síntesis anterior, con la diferencia importante que además se utiliza 1,4-dioxano dejándose una hora en contacto para provocar el hinchado del polímero. En este caso además, la relación molar entre FeCl_3 y el polímero es de 0,77:1.

Tabla IV. Resultados obtenidos en la síntesis de la resina bifuncional de ácido fosfónico/amina. Los valores que se dan suponen una incertidumbre de $\pm 0,01$ % respecto al tanto por ciento en sólido, $\pm 0,2$ mequiv OH/g resina, $\pm 0,1$ mequiv P/g resina, y $\pm 0,2$ mequiv N/g resina.

Resina	% DVB	Total OH ⁻	P _{cap}	Cl ⁻	N _{cap}
SD14A	2	2,14	1,07	3,99	----
SD14B	2	1,26	0,97	0,16	2,41
SD16A	2	2,24	1,27	4,11	----
SD16B	2	1,28	1,25	0,20	2,43

Los valores obtenidos con las resinas señaladas con la A, son los análisis de la resina en su primera etapa de síntesis, es decir, una vez se ha completado la fosforilación.

En base a datos bibliográficos,³⁴ los resultados son los esperados. En el caso de las dos resinas, ya que los valores son muy similares, en la primera etapa de síntesis se ha funcionalizado con una capacidad de fósforo de aproximadamente 1 mequiv de P/g resina y el doble de mequiv de OH/g

resina, lo que determina el hecho de que realmente hemos obtenido la resina funcionalizada con el grupo $-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$. La funcionalización se ha llevado a cabo en un 20-25 %.

Al analizar los resultados obtenidos en la segunda etapa de síntesis, debemos notar que no hemos sustituido totalmente los grupos cloruro con el grupo $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

En el caso del análisis ácido, no es de extrañar que el valor obtenido sea de aproximadamente 1,25 mequiv OH^-/g resina, ya que la valoración no determina el segundo protón del grupo $-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, ya que es muy poco ácido y muy difícil de neutralizar.

3.1.5. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA IR

A partir de los espectros de IR obtenidos para los diferentes polímeros funcionalizados, se confirmaron las diversas sustituciones realizadas sobre el polímero base, observando la presencia de las bandas características de los grupos funcionales así como la desaparición de alguna banda del polímero base. Como ejemplo, se muestran los espectros obtenidos del polímero de Merrifield y de su derivado de éster fosfónico.

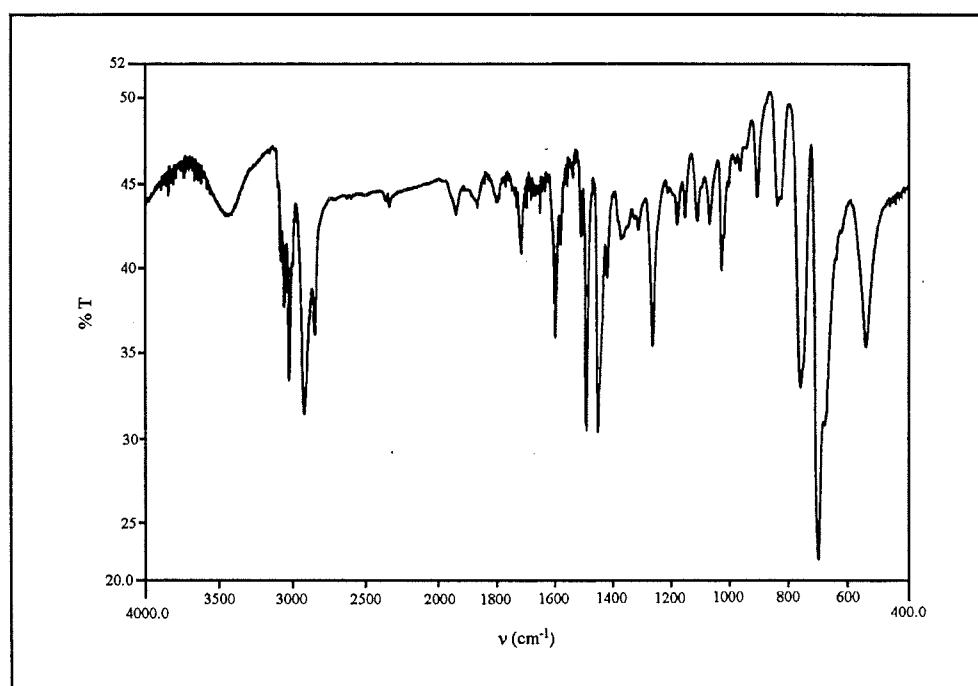


Figura 2. Representación del espectro IR del polímero de Merrifield.

El IR representado en la Figura 2 nos muestra el espectro del polímero de Merrifield donde cabe destacar la banda situada a 1265 cm^{-1} correspondiente al *stretching* C-Cl.

IR (KBr): $\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 3058, 2924, 1722, 1602, 1490, 1448, 1265, 1026, 906, 836, 758, 702, 540.

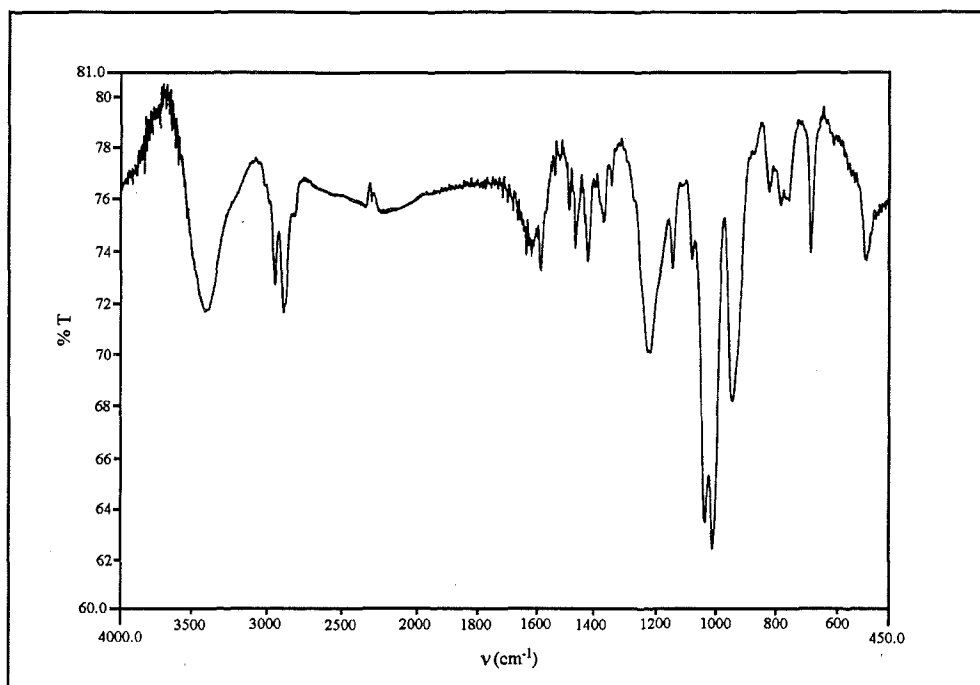


Figura 3. Representación del espectro IR del derivado de éster fosfónico.

El IR representado en la Figura 3 nos muestra el espectro del polímero del derivado de éster fosfónico donde cabe destacar las bandas situadas a 962, 1026, 1180 y 1236 cm^{-1} correspondientes a los *stretching* P-O, P=O y P-O-C y la desaparición de la banda característica del polímero de Merrifield, 1265 cm^{-1} , lo cual nos indica su funcionalización.

Estos resultados confirman el análisis elemental realizado con anterioridad.

3.2. DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO DE LAS RESINAS

3.2.1. RESINA DE ÁCIDO FOSFÓNICO

Los valores obtenidos mediante análisis por ICP de las muestras recogidas tras un tiempo de contacto de la resina con disoluciones de Cu (II) o Zn (II), para la resina de ácido fosfónico, SD1, se recogen en la Tabla V.

Tabla V. Resultados obtenidos para la capacidad de intercambio iónico de la resina de ácido fosfónico a diferentes concentraciones de ion metálico inicial. Datos obtenidos a 24 y 48 h de contacto. Los valores de capacidad se dan con una imprecisión de $\pm 0,001$ mmoles Cu (II) o Zn (II) adsorbidos/mequiv de resina.

Concentración (mM)	Cu (II)		Zn (II)	
	24 h	48 h	24 h	48 h
20	0,1233	-----	0,2580	-----
30	0,6257	-----	0,6682	-----
40	0,7995	0,7778	-----	0,8041
80	0,8206	-----	0,8519	0,8994
120	1,0830	1,1560	1,2350	1,3000

A la vista de los resultados obtenidos con la resina de ácido fosfónico sintetizada cabe destacar que hay una mayor afinidad por la adsorción de Zn (II) que por Cu (II), (aprox. entre un 10-12 %).

Por otro lado, se observa una variación de la adsorción dependiendo de la cantidad de ion en disolución. Este hecho nos indica que el equilibrio químico alcanzado no supone un desplazamiento total hacia la formación del correspondiente compuesto metal-resina. Además, los valores de capacidades obtenidos para Cu (II) y Zn (II) superan la unidad en el caso de la disolución de concentración 120 mM. Este hecho, unido a la observación anterior, se interpreta considerando que la matriz polimérica también contribuye a la adsorción del metal. El tipo de adsorción que se establece entre la matriz polimérica y el metal en cuestión no ha sido objeto de identificación en este estudio, pero es probable que esta sea la contribución que supone el exceso de adsorción observado.

Otra posibilidad que puede justificar los resultados obtenidos es la incorporación del metal a través del complejo correspondiente Me (II)-acetato. Esta incorporación podría entenderse como el intercambio de los hidrógenos fosfónicos por el correspondiente compuesto Me (II)-acetato, dando lugar a lo que supondría la incorporación de más de un ión Me (II) por cada grupo fosfónico.