

Figura III-7. Imatge d'un tall transversal d'una membrana de polisulfona. Imatge obtinguda per microscopia d'escombrat electrònic

Capa densa. Aquesta capa s'ha obtingut a partir de la polimerització de la diamina, 1,3-dimetil-fenilendiamina amb el triclorur d'àcid i es pot veure a la Figura III-8. En aquesta figura s'hi poden distingir les dues capes ben diferenciades, essent la capa de poliamida la més prima situada a la part superior. D'altra banda, una presa superficial es mostra a la Figura III-9. Aquesta, una membrana estàndard per a processos d'osmosi inversa, es veu molt més densa que la corresponent a la polisulfona (Figura III-6).

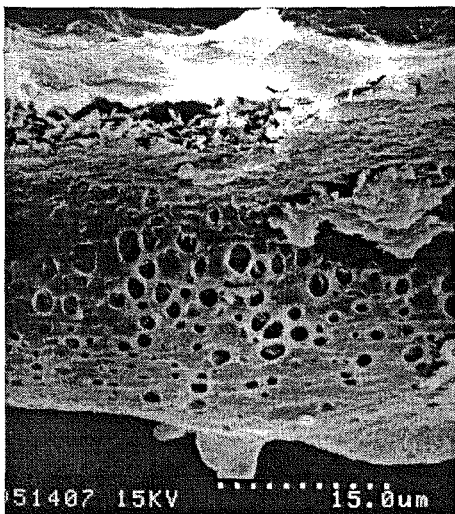


Figura III-8. Membrana compòsit activada amb DEHPA. Imatge obtinguda amb microscopia d'escombrat electrònic

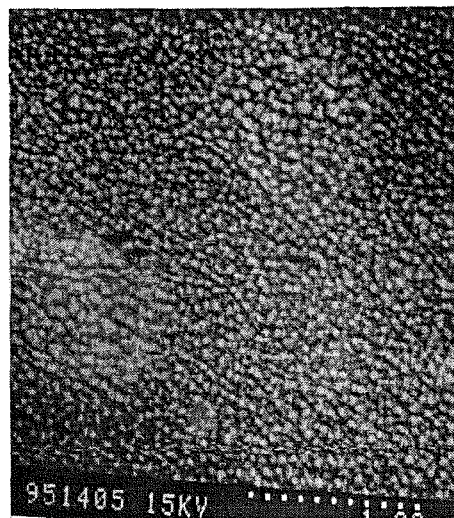
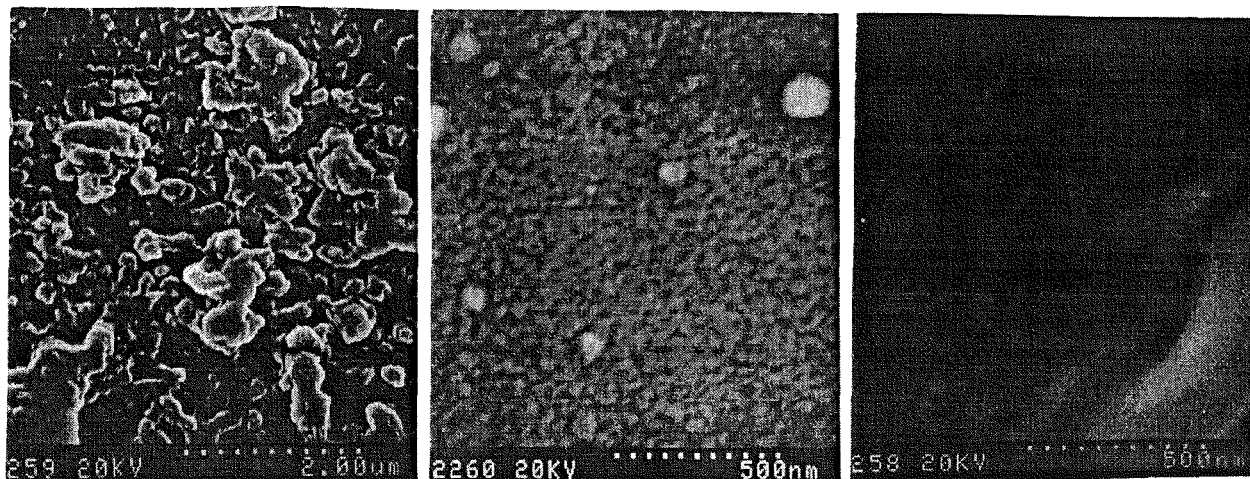


Figura III-9. Imatge de la superfície d'una membrana compòsit estàndard presa mitjançant microscopia d'escombrat electrònic

Aquest tipus d'escombrat SEM s'ha fet per a les diferents membranes activades. Es demostra que la capa densa segueix formant-se quan a la dissolució orgànica que conté el clorur d'àcid s'hi ha afegit una certa quantitat de l'agent transportador (DEHPA). L'evidència de que això és així, i que per tant no hi ha una interferència negativa, és el que es mostra a la Figura III-8, en ella s'hi pot veure de forma clara l'existència de la capa densa de la nova poliamida amb la possibilitat de que hi contingui DEHPA.

La influència de la concentració de DEHPA sobre la poliamida es va estudiar a partir de membranes preparades amb diferents concentracions de DEHPA a la dissolució orgànica mitjançant l'anàlisi per SEM. Els resultats que es mostren a les Figures III-10 posen de manifest una influència de la concentració de DEHPA en l'aspecte final de la capa densa.



A

B

C

Figura III-10. Imatges superficials obtingudes per microscopia d'escombrat electrònic. Membranes preparades amb les següents concentracions de DEHPA a la dissolució d'hexà: (A) 50 mM, (B) 100 mM i (C) 400 mM

Les fotografies de superfície mostren unes característiques prou diferenciades en funció de la concentració de DEHPA. S'observa un augment de la concentració de DEHPA (50, 100 i 400 mM) provoca una major compactació del polímer obtingut a la capa densa. Per a les concentracions més altes sembla que s'ha afavorit l'entrecreuament doncs la superfície és més llisa, amb la desaparició del granulat present als casos de menor concentració de DEHPA i també a la disminució en la presència d'irregularitats.

Aquests resultats, si bé posen de manifest una influència en la formació de la capa densa, no són suficient per a caracteritzar el tipus d'incorporació del transportador a la membrana o predir l'efectivitat del transport. Aquest aspecte es mostrarà més clarament amb els estudis de transport i les dades del contingut de fòsfor a la membrana.

Els estudis de contingut en fòsfor es presenten a la Taula III-1 expressats com a quantitat de DEHPA determinat en funció de la concentració de la fase orgànica utilitzada en la preparació.

Taula III-1. Contingut de fòsfor en la membrana en funció de la concentració d'agent transportador, DEHPA, utilitzada en la preparació

concentració de DEHPA en hexà (mM)	percentatge de DEHPA extret
200	2,0
500	4,0
1000	9,0

S'observa com realment el contingut en fòsfor determinat augmenta amb la concentració de DEHPA en la fase hexà i sembla doncs que la quantitat de l'agent que ha estat immobilitzada augmenti proporcionalment.

2) Estudi dels processos de transport

Efecte de l'osmosi. Els experiments s'han dut a terme tant amb una membrana d'osmosi inversa estàndard com amb membranes activades. Els resultats obtinguts demostren que quan hi ha una diferència de força iònica de l'ordre de 2,0-4,5 M (concentracions més elevades que les dissolucions aquoses utilitzades en el nostre cas, 1,0 M NaCl o 2,2 M HCl) i en experiments de 20 hores hi ha una evident presència de fenòmens d'osmosi. En tots els casos s'ha observat una disminució en el volum de la fase de dissolvent pur (aigua), mentre hi ha un augment de volum en la fase concentrada. S'han fet determinacions quantitatives per als dos tipus de membranes esmentades.

Pel cas de les membranes activades, s'ha determinat el transport en 24 hores, partint d'una diferència de 4,4 M en la força iònica entre les dissolucions receptora i de càrrega i amb una membrana de 4,4 cm de diàmetre efectiu (aquell que és en contacte amb les dissolucions). El volum d'aigua transportat ha estat de 17 mL, això ens dóna un cabal d'aigua important degut exclusivament a l'osmosi.

Els resultats obtinguts amb les membranes activades amb DEHPA han de donar un pas d'aigua menor que les d'osmosi inversa convencionals, degut al major grau de compactament d'aquestes respecte de les membranes estàndards per a osmosi inversa.

Transport d'ions metàl·lics. Per a determinar l'efectivitat de la immobilització es van fer una sèrie d'experiments de transport en la cel·la corresponent utilitzant membranes de (a) polisulfona, (b) osmosi inversa i (c) membranes activades preparades amb diferents concentracions de DEHPA.

(a) Polisulfona. Amb aquestes membranes es van obtenir els resultats presents a la Figura III-11. En aquest cas les dissolucions de partida van ser de 5 ppm Nd(III) a pH per la dissolució carregada i 1,0 M HNO₃ per a la receptora. La membrana va ser preparada amb una barra pel·liculadora de 150 micres, que en realitat dóna un gruix final de 60 micres. Aquest valor ha estat determinat per mesura sobre les fotografies obtingudes mitjançant la tècnica de microscopia SEM.

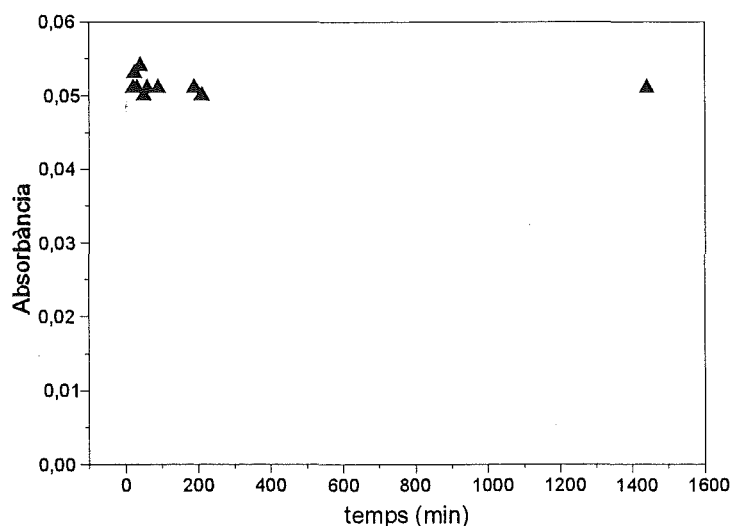


Figura III-11. Resultats del transport de neodimi a través d'una membrana de polisulfona. Mesura de l'absorbància corresponent en funció del temps de l'experiment

La membrana que es va fer servir no tenia el suport de no-teixit que es va treure abans de l'aplicació en el transport.

Els resultats mostren la no presència de transport de neodimi a l'interval de

temps estudiat (24 hores). El transport, en aquests experiments, havia de ser exclusivament per difusió i s'ha demostrat que aquest no té lloc o bé és tan lent que no es detecta.

(b) Membrana compòsit sense DEHPA. La membrana es va situar entre una dissolució de càrrega amb 5 ppm de neodimi a pH 3,2 i una dissolució receptora d'àcid nítric 0,1 M. Els resultats es poden veure a la Taula III-2. Dins l'interval de 20 hores no s'ha observat transport de neodimi. D'altra banda s'ha seguit el canvi de pH de la fase de càrrega i els resultats mostren una lleugera caiguda del pH en aquesta dissolució.

Taula III-2. Transport de Nd(III) a través d'una membrana compòsit sense DEHPA. Variació de l'acidesa de la dissolució de càrrega

t (min)	Absorbància	pH _{sol. càrrega}
0	0,058	3,19
3	0,056	3,19
18	0,057	3,14
60	0,058	3,13
120	0,057	3,11
165	0,057	3,10

Aquest fet es podria explicar per una difusió dels protons a través de la membrana.

Per tal de comparar resultats amb el que es va fer pel cas de les MLS (Capítol II), hem de realitzar experiments d'impregnació de les membranes compòsit sense activar, amb dissolució de DEHPA en kerosè o bé amb kerosè sol. Els resultats de transport en experiments en les mateixes condicions que en el cas anterior, es mostren a les Taules III-3 i III-4.

Taula III-3. Transport de neodimi amb una membrana compòsit sense activar impregnada amb kerosè

t (min)	Absorbància
2	0,060
15	0,060
64	0,060
103	0,060
270	0,063

Taula III-4. Transport de neodimi amb membrana compòsit sense activar impregnada amb 20 mM de DEHPA en kerosè

t (min)	Absorbància
2	0,065
10	0,061
20	0,059
40	0,058
75	0,058
160	0,058

Si més no, hi ha una disminució de la concentració del metall a la dissolució de càrrega que pot ser provocada per la complexació de metall per part de la dissolució orgànica amb DEHPA present sobre la membrana i no a un transport real. No s'ha detectat en aquests casos Nd^{3+} a la dissolució receptora. Pel cas de la impregnació amb kerosè no s'ha determinat cap canvi en la dissolució de càrrega.

D'altra banda, s'observa a simple vista una pobra impregnació de les membranes a, sens dubte degut a que la poliamida és poc impregnable i la polisulfona és hidrofílica, els resultats de la impregnació amb dissolució de DEHPA semblen mostrar un transport molt pobre.

(c) Membranes activades. Les diferents membranes assajades van ser preparades amb

Resultats

les següents concentracions de DEHPA a la dissolució d'hexà: 25 mM, 50 mM, 100 mM, 200 mM, 400 mM i 700 mM. Aquestes concentracions no tenen una relació immediata amb la concentració a la poliamida final, però com veurem a la Taula III-5 hi ha una relació entre aquesta dada i el valor del transport en els diferents experiments de transport.

Taula III-5. Resultats del transport de Nd^{3+} en funció del temps d'experiment. Les membranes s'utilitzen per defecte en sentit (+) (la cara amb poliamida vers la dissolució de càrrega) i amb suport no-teixit (a). En el cas (b) no hi havia suport, mentre que a (c) el sentit de la membrana era (-)

[DEHPA](mM)	$P Q/V$ (min^{-1})
0	0
25	0,00005
50	0,00023
100	0,00038
200 ^a	0,00106
200 ^b	0,00160
200 ^c	0,00013

La representació dels resultats dels experiments es pot veure a les Figures III-12 i III-13 a on es representa el pendent de la recta $-\ln C/C_0$ v.s. temps en funció de la concentració de DEHPA a la dissolució precursora en medi hexà.

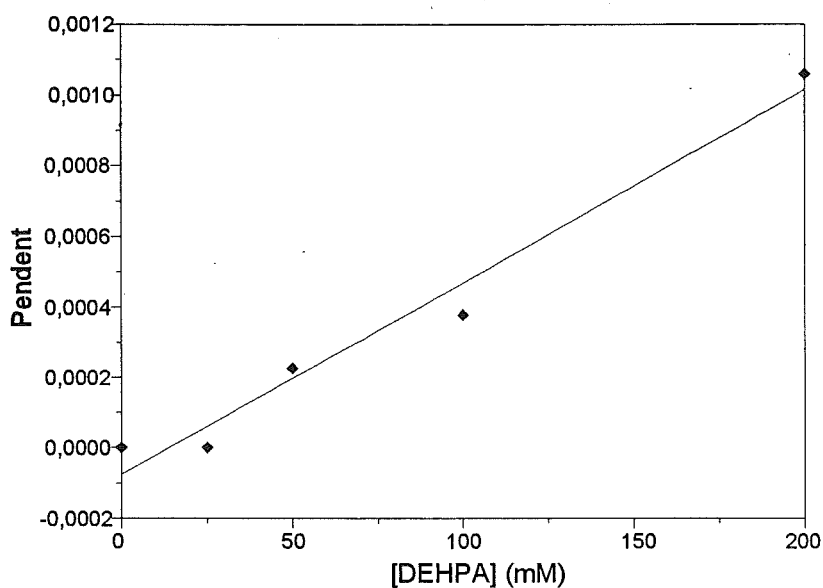


Figura III-12. Resultats de transport de neodimi en funció de [DEHPA] a la dissolució orgànica precursora. Dissolució de càrrega 5 ppm Nd(III). Dissolució receptora HCl 0,1 M

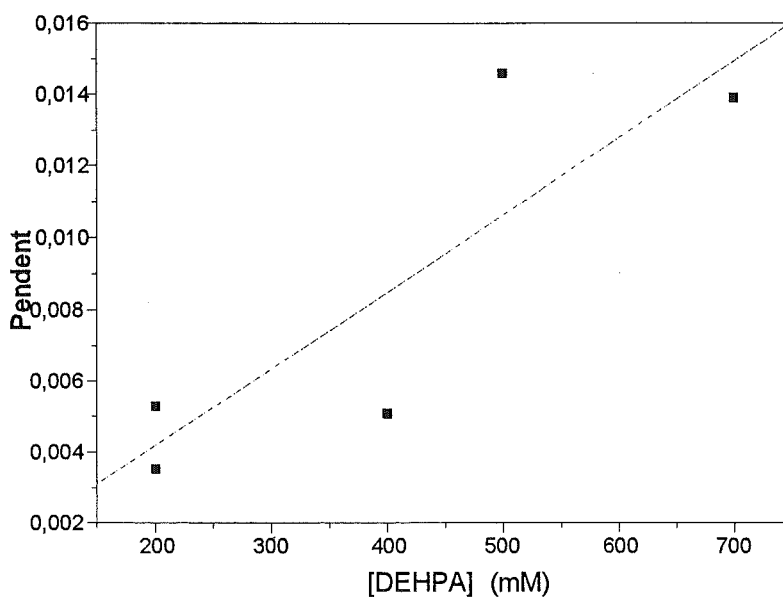


Figura III-13. Resultats del transport de neodimi en funció de la concentració de DEHPA a la dissolució orgànica precursora. Dissolució de càrrega de 10 ppm Nd(III). Dissolució receptora HCl 2,2 M

A les Figures III-12 i III-13 s'hi pot veure un augment del pendent en augmentar aquesta concentració, resultat que demostra l'existència de DEHPA a la membrana activada. Les determinacions de la concentracions de neodimi a la dissolució receptora mostren una velocitat lenta de transport del catió cap a aquesta fase.

La dificultat en el transport ve determinada per les característiques de les membranes activades. Aquestes membranes tenen una important deficiència de líquid i aquest fet ja ens condiciona a tenir uns transports més lents que en els casos de membranes líquides convencionals. El fet de tenir una alta concentració de DEHPA afavoreix el transport, però la repetitivitat dels resultats obtinguts en el transport no és gaire bona, fet que sembla degut al gran nombre de factors que influeixen en la preparació de les membranes activades. Una automatització mecànica del procés de preparació ens donaria la possibilitat de reproduir millor la síntesi de la membrana, controlant els paràmetres més influents: velocitat d'evaporació del dissolvent, aplicació dels reactius a la polimerització interfacial, temps de contacte i neteja dels reactius en excés.

L'assaig de diferents dissolucions receptores van donar resultats de transport efectiu en determinar la presència efectiva de neodimi a la dissolució receptora. Es va provar una dissolució de HIBA com a dissolució receptora amb la intenció d'accelerar la velocitat de transport mitjançant la funció complexant d'aquest agent. El resultats es mostren a la Taula III-6.

Taula III-6. Dades sobre el transport de neodimi fent servir una dissolució receptora d'àcid clorhídric 2,2 M. Els valors analítics han estat determinats per HPLC.

(*) Membrana reutilitzada

Nd inicial(ppm)	[DEHPA] (mM)	Nd (ppm) (diss. carr.)	Nd (ppm) (diss. rec.)
5	200	0,52	9,96*
5	100	4,91	0
10	200	0	12,88*
5	200	0,21	3,41
10	500	0,14	-
10	200	0,23	3,65
10	700	0	1,59

Es pot observar que per a valors de DEHPA inferiors a 200 mM, el transport és molt pobre. En tots els casos, el nivell de retenció de Nd^{3+} a la fase receptora és força significatiu. Aquest fet sembla que es verifica en aquells casos de reutilització de membranes, obtenint-se quantitats més elevades de neodimi a la fase receptora que les corresponents a la dissolució de partida.

Un altre paràmetre del que es va estudiar la influència sobre el transport va ser del *gruix de la capa de polisulfona* en les membranes activades, si bé els resultats obtinguts no permeten establir cap influència efectiva sobre el transport mesurat a la dissolució carregada. Les condicions assajades foren de membranes de 150 i 200 micres de gruix teòric en membranes activades amb 200mM en DEHPA i dissolucions de càrrega de 5 ppm de neodimi a pH 3,0. Com a dissolucions receptores es van emprar dissolucions d'àcid nítric de concentracions 0,1 i 1,0 M (Taula III-7).

Taula III-7. Influència del gruix de la capa porosa i de la dissolució receptora en el transport. Pendent en min^{-1}

	200 micres		150 micres	
	pendent inicial* 10^4	pendent final* 10^4	pendent inicial* 10^4	pendent final* 10^4
HNO ₃ 1,0 M	59,8	8,8	23,7	1,6
HNO ₃ 0,1 M	41,7	11,3	23,2	4,0

A la taula es donen resultats de transport de neodimi en forma de pendents (-ln C/Co v.s. temps) de dues zones diferents, això és degut a que hi ha dues zones de pendents diferents. Una zona al principi dels experiments i un altre cap al final. Això és degut a que hi ha un primer període en el que la membrana es carrega de neodimi i arriba a una situació d'estat estacionari a on el pendent ha de venir determinat per l'alliberament del catió lantànid cap a la dissolució receptora. Aquest últim pas és més lent que el primer.

En aquest sentit, es va pensar que la baixa mobilitat dins la membrana era la culpable del transport lent. Així doncs, es van impregnar diferents membranes amb kerosè pur i amb dissolucions de DEHPA en kerosè i se'n va determinar el transport de neodimi en cada cas (Taula III-8).

Taula III-8. Pendent de la recta de transport de neodimi. Membrana amb 500 mM en DEHPA. Dissolució de càrrega amb 10 ppm de neodimi a pH 3,0 i la dissolució receptora d'HCl 2,2 M

Impregnació	Pendent (min^{-1})(P Q/V)
No	0,0183
kerosè	0,0012
500 mM DEHPA/kerosè	0,0156
500 mM DEHPA/hexà	0,0090

El valor més alt de transport correspon a la membrana sense cap impregnació però és del mateix ordre a la impregnada amb dissolució de DEHPA en kerosè. Això no és així per aquella impregnada amb kerosè sol. En aquest cas es pot dir que la baixada correspon a una solubilització del DEHPA immobilitzat en el procés d'impregnació i per això el transport és menor. Però pel fa als casos d'impregnació amb kerosè i DEHPA en kerosè, el valor de la concentració determinada a la dissolució receptora és clarament més alt, per la qual cosa es pot suposar que el kerosè impregna mínimament la membrana i dóna la mobilitat suficient per a tenir un efecte perceptible.

Estabilitat. Aquest va ser un dels objectius més importants en l'estudi del mètode de preparació de membranes activades. Aquest punt clau es va seguir mitjançant tres tipus d'experiments: mesura continuada del transport amb addició de metall a un experiment que s'ha esgotat el neodimi de càrrega, reutilització de membranes i utilització després d'un llarg temps de la seva preparació i magatzematge.

- *Mesura continuada del transport amb reajust de les condicions de pH i Nd a la fase de càrrega.* Es va comprovar un canvi del valor de pH a les dissolucions aquoses de càrrega durant l'experiment de transport, el que pot arribar a aturar el transport de neodimi. Per aquesta raó vàrem ajustar periòdicament les condicions de la dissolució de càrrega. A la Figura III-14 s'observa un exemple del tipus de resultats obtinguts.

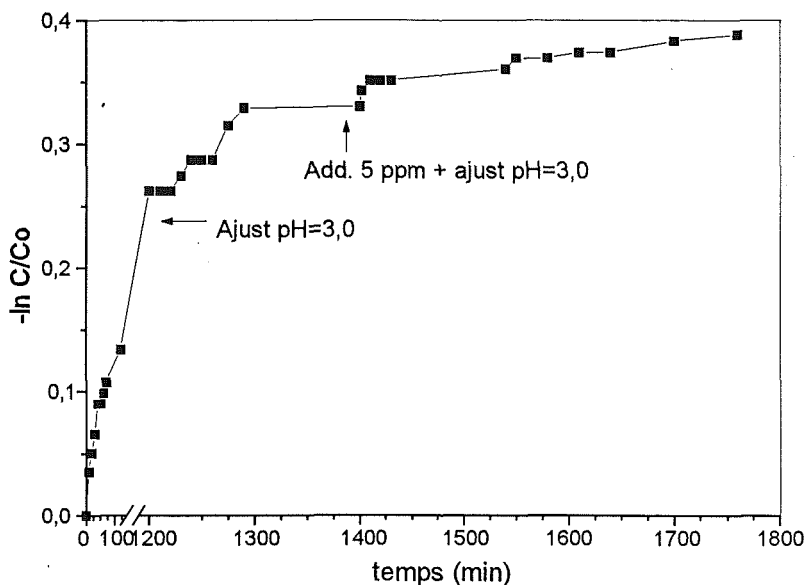


Figura III-14. Reactivació del transport per reajust de les condicions de la dissolució de càrrega. Dissolució receptora HCl 2,2 M

A la figura s'hi pot veure un ajust exclusiu del pH de la dissolució carregada i com a conseqüència la continuació del transport que ja havia caigut molt. El pH havia baixat de 3,0 fins a 2,93 a la dissolució carregada i de 1,0 fins a 0,96 a la receptora (0,1 M nítric). Després d'aquest temps es torna a aturar el transport i es repeteix la operació amb l'ajust ara tant de les condicions de pH com de concentració de neodimi. Els valors de pH havien passat a ser 2,97 i 1,01, valors que no han canviat massa. Amb l'addició de neodimi però el transport sembla que es torna a activar per un període curt de temps i després segueix tenint lloc però a una velocitat relativament lenta.

- *Reutilització de membranes.* La reutilització feta ha mostrat ser efectiva. Per a exposar aquests resultats es van triar experiments realitzats amb membranes que ja havien mostrat la seva efectivitat en primer experiment. El resultat representat a la Figura III-15 mostra el funcionament de la reutilització de la membrana amb DEHPA 400 mM entre dissolucions de càrrega de 10 ppm en neodimi a pH 3,0 i receptora 2,2 M HCl.

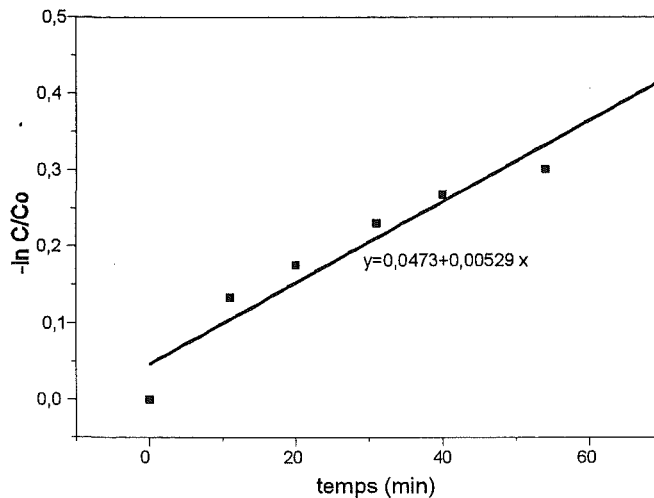


Figura III-15. Reutilització d'una membrana amb DEHPA 400 mM. Dissolució de càrrega amb 10 ppm Nd(III) a pH=3,0. Dissolució receptora HCl 2,2 M

En aquest gràfic es pot veure un comportament bastant lineal i un inici de caiguda cap al final. Aquesta caiguda realment té lloc i en aquest cas pot ser deguda a la caiguda del valor del pH de la dissolució de càrrega. La caiguda d'aquest pH quan la dissolució receptora d'àcid clorhídric 2,2 M ja s'ha determinat anteriorment.

- *Ús de membranes emmagatzemades un llarg període.* La utilització de membranes activades que han estat un cert temps emmagatzemades després d'ésser preparades un temps de fins i tot dos mesos, ha mostrat dades de transport similars a les aconseguides amb membranes acabades de preparar. D'aquest resultat es desprèn la seva estabilitat durant magatzematge sec en condicions normals.

Conclusions pràctiques

Els resultats que ara siguin obtinguts poden ser doncs de gran importància especialment pel que fa a la relació transport/estabilitat ja que aquest ha estat el gran punt feble dels dissenys de membrana líquida suportada. Si bé aquests dissenys *humits* presenten bons resultats pel que fa als paràmetres de transport, no és així per a la seva estabilitat, doncs el líquid que impregna el suport sòlid és, al cap d'un cert temps, desplaçat per forces tant físiques (pressions) com químiques (solubilitat en el medi aquós), provocant la desaparició del transport facilitat i per tant la fallida de la membrana. Al mateix temps, la senzillesa d'operació amb el nou disseny *sec* és també remarcable. Si bé amb les membranes líquides suportades, el muntatge de l'experiment comportava una sèrie de passos de laboratori que requereixen un cert nivell de perícia manual, especialment en tot el procés d'impregnació i d'engegat del sistema, ara això és molt més senzill. Amb les MLS calia la preparació i emmagatzemament de la fase orgànica, la seva posterior impregnació sobre el polímer porós i tenir molt de cura a l'hora d'assecar bé l'excés de fase orgànica després de la impregnació i abans del contacte amb les fases aquoses. Tot aquest delicat procediment és ara obviat, ja que les membranes un cop preparades en sèrie i d'una sola vegada, poden ésser emmagatzemades i utilitzades quan calgui. Així, a l'hora dels experiments de transport, només cal col·locar la membrana activada a la mateixa cel·la ja explicada pel cas de les membranes líquides suportades i després de posar-hi les dissolucions de càrrega i receptora als seus compartiments corresponents, posar en marxa l'agitació per a començar les mesures de transport.

CAPÍTOL IV

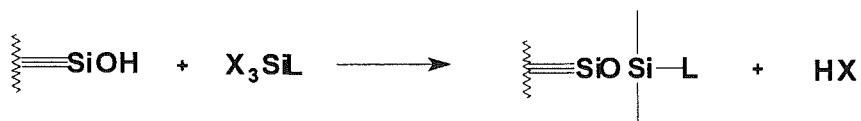
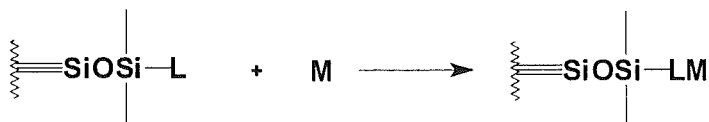
MATERIALS CROMATOGRÀFICS INORGÀNICS

INTRODUCCIÓ

Modificació de la sílica gel

La modificació de sílica gel amb àcids quelatants no és un camp absolutament nou, si bé el seu ús és menys freqüent que la utilització de polímers orgànics funcionalitzats per a separació de metalls. L'ús de materials polimèrics orgànics però presenta alguns desavantatges respecte dels òxids metàl·lics tals com la sílica gel o l'alúmina.¹⁵⁹ Així, aquests darrers presenten estructures més rígides amb millor resistència als atacs químics o a canvis de temperatura, contràriament, els polímers orgànics canvien més fàcilment de volum segons el medi.

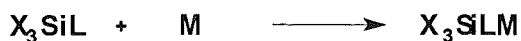
La immobilització de metalls d'interès sobre les superfícies d'òxids metàl·lics tals com la sílica gel presenta com a màxima dificultat la reactivitat dels grups hidroxil de la superfície del sòlid. Així doncs, en general la funcionalització no es porta a terme de manera directa sobre el grup hidroxil, si no que com a primer pas es porta a terme una activació mitjançant un *agent enllaçant* tipus silà.

**Sililació****Complexació**

A on X és un grup hidrolitzable (Cl, OR, RCOO) i L un lligant o grup susceptible d'ésser convertit en lligant.

El grup Si-O-Si presenta millor estabilitat tant tèrmica com química que el que obtindríem si ho féssim amb un alcohol (Si-O-C), així com millor estabilitat de l'enllaç que el que obtindríem amb el tractament de la sílica amb una cloració amb SiCl₂ i la següent reacció amb agents alquilants o amines (Si-O-C o Si-NH-C).

La funcionalització de la superfície de la sílica gel amb agents complexants de metalls es pot portar a terme després de l'activació de la superfície amb els agents silans, tal i com s'ha mostrat a la figura anterior. El procés es pot realitzar segons un mètode diferent. Si bé el primer dels mètodes implicava en primer lloc l'enllaç de l'agent silà a la superfície de la sílica i una posterior complexació del metall, l'altre mètode es duu a terme mitjançant la formació en primer lloc del complex metall-silà que posteriorment serà condensat directament sobre la superfície de la sílica, reacció que generalment es porta a terme en dissolvent sec tal com toluè o xilè i a temperatures tals com 80-140 C.

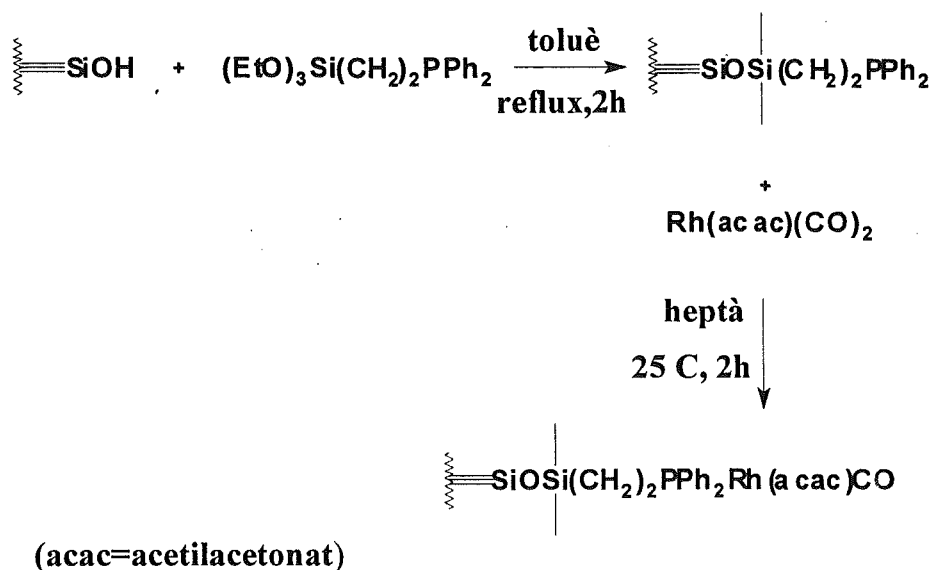


Complexació



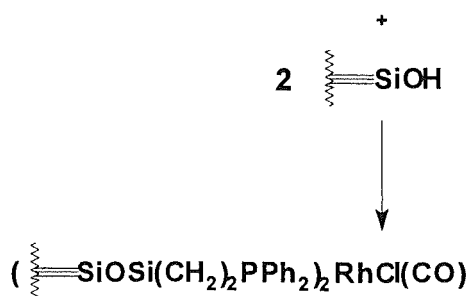
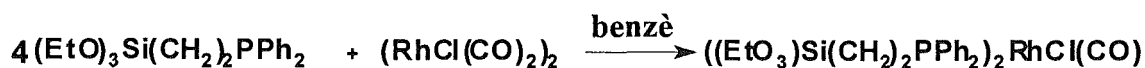
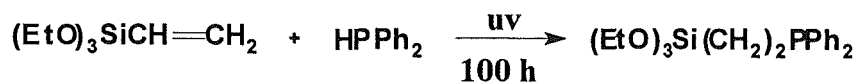
Sililació

Exemples concrets dels dos mètodes es poden trobar a la literatura i són avui en dia utilitzats per part de la indústria privada,¹⁶⁰ així trobem:



Exemple del primer mètode de modificació de la superfície

El mètode primer és l'anàleg al mètode utilitzat normalment per a polímers a l'hora de funcionalitzar-els amb complexants metàl·lics. Aquest mètode presenta com a limitació el fet de que es poden obtenir més d'un producte final si més d'un lligant és capaç de complexar al metall, degut a la heterogeneïtat en la distribució dels lligants. Tot i això, presenta alguns avantatges. Així doncs, el rang de lligants pot ésser ampliat mitjançant reaccions orgàniques estàndard que no són aplicables per altres mètodes que passen pel $X_3\text{SiR}$. Per exemple les reaccions que es poden dur a terme passant per la formació de silans amb grups cloropropil.¹⁶⁰ La reacció equivalent amb el silà trialcoxi no és possible degut a la reactivitat que tindrien els grups $\text{Si}(\text{OR})_3$.



Exemple del segon mètode de modificació de la sílica gel

Un altre avantatge és el que espècies no estables en solucions homogènies poden ser formades sobre la superfície mitjançant l'aïllament del centre actiu,¹⁶¹ amb aquest procediment es pot aconseguir un major control dels productes finals evitant els subproductes.

Finalment, una segona siliació dels grups OH encara presents a la superfície, es pot portar a terme amb un nou agent amb menor impediments estèrics, menys voluminos. Això permet la modificació de la polaritat de la superfície proporcionant per exemple un millor comportament en l'activitat catalítica del complex suportat.¹⁶² Aquesta segona limitació es coneix com a bloqueig dels grups silanol lliures ("end-capping").¹⁶³

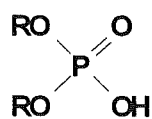
Aplicació

Pel que fa a l'**aplicació** dels materials obtinguts per aquests mètodes, tant el primer com el segon són utilitzats per a la preparació de catalitzadors immobilitzats. El primer mètode però, es fa servir també per a immobilització sobre la superfície de la sílica gel d'agents quelatants amb altres aplicacions. Així doncs tenim la formació de bescanviadors iònics a partir de sílica gel. En aquest cas la sililació es pot portar a terme de diferents formes segons s'utilitzin com a silans els monofuncionals, bifuncionals, trifuncionals o bé alcoxi-silans trifuncionals, emprant un o l'altre dels dos mètodes explicats.

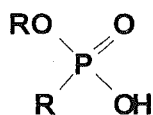
Taula III-1. Algunes aplicacions de les sililacions de síliques

complex sílica-metall	mètode emprat	aplicació catalítica
$CpTiCl_2(C_5H_4-SIL)$	B	hidrogenació ¹⁶⁴
$RhCl_3/PPh_2(CH_2)_2-SIL$	A,B	hidrosililació ¹⁶⁵
$H_2PtCl_6/NC(CH_2)_3-SIL$	A	hidrosililació ¹⁶⁵
$Pd(acac)_2/PPh_2(CH_2)_8-SIL$	A	carbonilació ¹⁶⁶
$Co(CO)_2(C_5H_4-SIL)$	A,B	hidroformilació ¹⁶¹

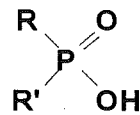
Per a l'aplicació concreta d'aquest tipus de materials en els processos de separació de lantànids cal que els grups immobilitzats siguin agents complexants d'aquests elements. Els compostos organofosforats són ben coneguts en aquest aspecte, àcids fosfònics, fosfínics, fosfòrics, òxids i sulfurs de fosfines, i fosfats. En molts treballs es presenta l'aplicació dels àcids fosfòrics per a la separació de lantànids,¹⁶⁷ la seva estructura es mostra a la següent figura. La utilització dels àcids fosfònics i fosfínics és tant o més estesa com la dels àcids fosfòrics.



Àcid fosfòric

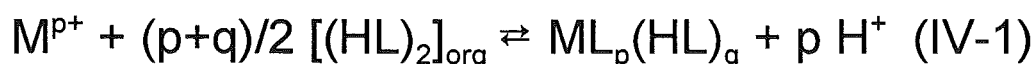


Àcid fosfònic



Àcid fosfínic

Es troben diversitat de treballs en els que la seva utilització per a la separació de lantànids mitjançant extracció ha estat satisfactòria.¹⁶⁸⁻¹⁷³



Desplaçant l'equilibri mostrat a l'equació anterior es pot tenir l'adsorció o bé la desorció dels ions lantànids, per acció de la concentració de protons ens els medis aquosos en contacte amb el sòlid. Serà doncs un bescanvi entre els cations lantànids i els protons. El material però tindrà un límit de càrrega en lantànids que dependrà de la seva capacitat en unes determinades condicions. El total de metall carregat sobre la columna es pot després eluir de forma ràpida per a obtenir una mostra concentrada i purificada de l'element lantànid.¹⁷⁵ Això es pot aprofitar per a la determinació de mostres a nivell traça amb concentracions per sota de la part per milió (ppm) de l'element analit. El procediment consisteix en realitzar la preconcentració en una columna de material amb capacitat per a l'analit i una posterior elució. Aquest eluat s'analitza en continu o per qualsevol mètode que tingui una sensibilitat i selectivitat adient. També, aquest tipus de material s'aplica en cromatografia de la que parlarem al següent capítol.

Els materials obtinguts per a la utilització com a bescanviadors iònics, per a l'aplicació en extraccions en fase sòlida han de ser caracteritzats per a poder entendre el seu comportament i permetre la seva predicció, així com per a determinar el seu camp d'aplicabilitat. Per a aquesta caracterització cal fer la determinació dels valors de constants d'acidesa dels materials, la concentració romanent de grups silanol lliures, la estabilitat, la capacitat i les característiques morfològiques dels materials.

EXPERIMENTAL

Reactius i dissolucions

Formiat de sodi p.a. Fluka (Suïssa), per a la dissolució reguladora 0,25 M, a un pH de 3,1-3,2.

Arsenazo III p.a. Fluka (Suïssa) per a la dissolució de determinació 0,2% en aquest reactiu, amb formiat de sodi 0,25 M i a un pH de 3,1-3,2.

Nitrat de neodimi p.a. Fluka (Suïssa), per a la preparació de dissolucions estoc de 5 ppm i per dilució la preparació de mostres de neodimi dins el rang 20-400 ppb a pH 2,2-3,5.

Les dissolucions d'elució van ser 0,1 M d'àcid nítric preparat per simple dilució de l'àcid concentrat al 60% Panreac (Espanya).

Instrumental

La detecció espectrofotomètrica es va realitzar gràcies a un espectrofotòmetre del visible Pharmacia model Novaspec II acoblat al sistema gràcies a una cel·la de flux Helmo igual que l'exposada al capítol II.

PROCEDIMENT

Bescanviadors iònics. ICAB'S

Tots els materials estudiats, obtinguts per **sililació** de la sílica-gel o bé per **deposició** sobre la seva superfície de l'agent complexant, contenien finalment algun grup àcid fosforat, en alguns casos fosfòric, fosfínic o fosfònic. Tots ells sobre una sílica gel Aldrich de 70-270 mesh (40-170 micres).

Aquests materials han estat anomenats com a:

Taula IV-2. Materials ICAB provats per a la adsorció/desorció de lantànids

Nom clau	Grup actiu
ICAB(A)	àcid fosfòric (dipositat amb vapor)
ICAB(B)	àcid fosfònic (covalent)
ICAB(C)	àcid fosfòric (" ")
ICAB(D)	àcid fosfínic (" ")

Amb cadascun dels materials es van fer proves d'afinitat vers als lantànids, prenent com a mostra d'aquests ions, per a aquests experiments el **neodimi**.

Aquests materials es van desenvolupar al grup del Professor L.L. Tavlarides del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat de Syracuse, Syracuse, N.Y., i els detalls de preparació estan pendents de patent.

L'estudi experimental realitzat amb els diferents bescanviadors es pot estructurar com:

- 1) *Extracció sòlid-líquid*
- 2) *Separació en columna bescanviadora d'ions*
- 3) *Caracterització físico-química dels materials ICAB's*
- 4) *Aplicació d'ICAB(B) en la detecció de lantànids*

- 1) *Extracció sòlid-líquid*

En primer lloc es va portar a terme un estudi sistemàtic de la extracció sòlid líquid emprant cadascun dels materials objectes d'estudi i que es recullen a la Taula IV-2. Partint d'un pes de bescanviador, d'1,000 gr, que es disposava en un vas de precipitats que contenia també la mostra de neodimi (25 mL d'una dissolució de 200 ppm en neodimi a pH 5,0-5,5 en medi acètic/acetat). A continuació es procedia a l'agitació de la mescla durant un temps determinat, després del qual es procedia a l'anàlisi del metall contingut a la dissolució aquosa emprant el mètode espectrofotomètric amb Arsenazo III.¹⁷⁹

Efecte del pH. Per a aquests estudis es van fer variacions de les condicions del medi aquós. En alguns casos es van regular les dissolucions aquoses amb tampó acètic/acetat i en d'altres casos no, per tal d'observar l'efecte corresponent sobre els resultats d'extracció. Al mateix temps, les mostres no tamponades es varen tractar de dues formes diferents, una amb un control i ajust del pH durant la extracció i un segon tipus d'experiments a on no es va ajustar el pH durant el procés però s'en va determinar el seu valor un cop finalitzat l'experiment d'extracció.

També en aquest sentit es va determinar el bescanvi entre protons i neodimi quan es feia servir ICAB(A). Per això es determinaren diferents valors de $\log D$ a diferents valors de pH del medi. La representació d'aquestes dades té com a resultat una línia recta, el pendent de la qual ens determinarà el valor de l'estequiometria de l'intercanvi.

Temps d'equilibració. Per a determinar el temps necessari per tal d'arribar a l'equibri en les extraccions sòlid-líquid, es van dur a terme uns experiments seguint les condicions experimentals ja explicades tot determinant la concentració de neodimi periòdicament. Aquests experiments es van fer amb el material ICAB(C) pres com model (suposant un comportament similar per a la resta) doncs el pas lent per a l'adsorció és degut als processos de difusió i aquest és el mateix per a tots els casos ja que la sílica emprada com a base dels materials és la mateixa en tots ells.

2) *Separació en columna*

Un cop coneguts els resultats de la extracció sòlid-líquid es determinen quins dels materials són els més escaients per a la seva utilització com a bescanviador iònic pel neodimi en el seu posterior disseny en columna. En aquests experiments es van emprar columnes de vidre de mides 20x1 cm, que van ser reblertes de forma manual amb 3 grams de material bescanviador. Per aquestes columnes es feien passar les dissolucions d'elements lantànids que eren objecte del tractament. Per la sortida de la columna es recollien periòdicament mostres de volums iguals, en les que posteriorment es determina el contingut en neodimi.

El tractament en columna seguia el mètode convencional. En primer lloc una etapa de preparació del material amb l'objectiu d'eliminar l'excés de grups sense reaccionar en el procés de derivatització, el que s'aconseguia tot fent passar un volum important d'aigua bidestil·lada (25 mL). A continuació es far passar la mostra. Després de la mostra es renta la columna amb aigua altra vegada 25 mL per tal de treure tota la mostra que no s'ha adsorbit. Es passa posteriorment a l'elució del metall amb una dissolució diluïda d'algun àcid mineral. La columna es renta finalment amb aigua bidestil·lada per tal d'eliminar l'excés d'àcid que d'altra manera quedaria en contacte amb la fase sòlida.

Les mostres emprades per a aquesta primera part contenien 200 ppm de neodimi en un mitjà tamponat d'acètic/acetat a pH entre 5 i 5,5, condicions aquestes determinades per part del grup del Professor L.L. Tavlarides per a una sèrie de dissolucions iòniques en estudi mitjançant els materials bescanviadors de característiques similars als aquí estudiats i preparats als seus laboratoris de la Universitat de Syracuse.

Amb les columnes preparades es va determinar les *capacitats per a neodimi* en les condicions de càrrega (dissolució de Nd(III) entre 80-200 ppm a pH entre 5,0 i 5,5 en acètic/acetat 0,1 M), mitjançant la realització de les corbes de fixació de les columnes (*breakthrough curves*). Aquestes corbes consisteixen en la representació de les dades de relació de concentracions (actual i inicial) C/C_0 de l'ió en estudi en funció del volum de mostra tractada i el seu aspecte es pot veure a la Figura IV-1.

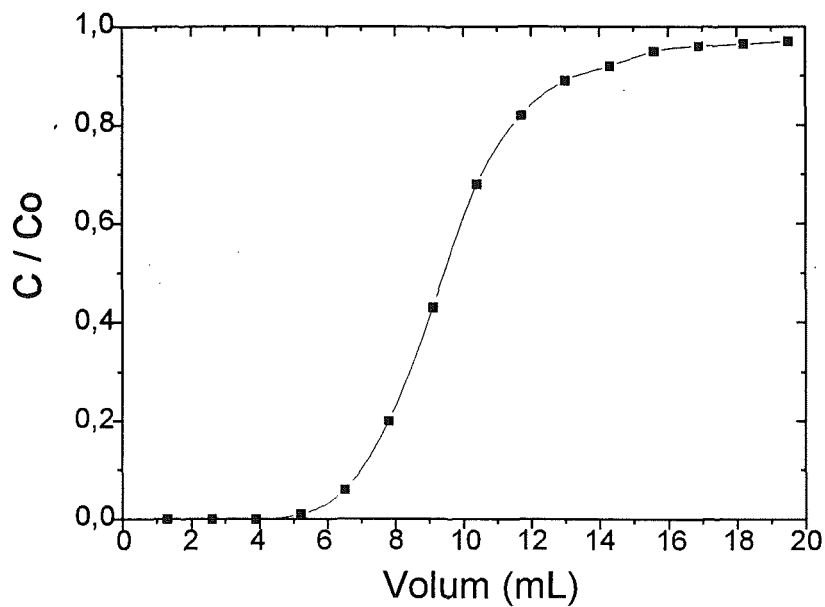


Figura IV-1. Corba de fixació genèrica

A aquesta figura es pot observar com en un primer moment la dissolució eluïda, no presenta l'ió neodimi (III). En aquesta zona es pot afirmar que la columna s'està carregant de neodimi amb una bona efectivitat de l'intercanvi. A mesura que anem avançant en l'experiment ens trobem amb una presència de neodimi a l'eluat, presència que augmenta fins a arribar a un plató corresponent a la relació de concentracions $C/Co=1$. En aquest moment tot el catió que entra a la columna de bescanvi, travessa tota la seva llargària i surt pel fons sense variació a la seva concentració, diem que la columna es troba *saturada* en neodimi, per a les nostres condicions de treball. La part de la corba a on hi ha la pujada sobtada se l'anomena zona de *trencament o saturació* i és la zona a on la columna deixa d'ésser efectiva pel a l'adsorció de Nd(III). Aquest tipus d'experiment es va realitzar de forma i sistemàtica per a cadascun dels materials en estudi (ICAB(A), (B) i (C)) i se'n van determinar les capacitats per neodimi en les condicions de càrrega esmentades.

Disseny en continu. El disseny experimental es va automatitzar de forma parcial per a la utilització dels materials ICAB(A) i (B), que van mostrar millor comportament en els experiments previs. Igualment al que es va fer en la primera part, es prenen pesos perfectament coneguts (1,5 i 2,0 gr) de material bescanviador i en col·locaven en un suport en forma de columna, però en aquest cas es va fer servir unes columnes que permetien la seva connexió a un sistema de determinació en continu mitjançant una bomba peristàltica. El model de columna emprada va ser BioRad 737-1011 Econocolumn 10x1 cm, una bomba peristàltica impulsava les mostres que circulaven dins tub de tefló de 0,5 mm d.i. fins a la columna tot essent recollides a la sortida fent servir la mateixa bomba, mantenint així el mateix cabal d'entrada.

Sistemes de monitorització de la corba de fixació. La mostra de sortida de la columna es va analitzar de dues formes diferents. D'una banda es van emprar sistemes de determinació en continu amb injecció (Figura IV-2) amb els que es van obtenir les corbes de cal·libració 1 i 2 (Figura IV-4).

D'altra banda es va fer la determinació amb un sistema en continu sense injecció tal com es mostra a la Figura IV-3. Amb aquest sistema es obtenir la corba de cal·libració 3 que es mostra a la Figura IV-4. En aquesta figura s'observa clarament un major rang lineal per al sistema 3.

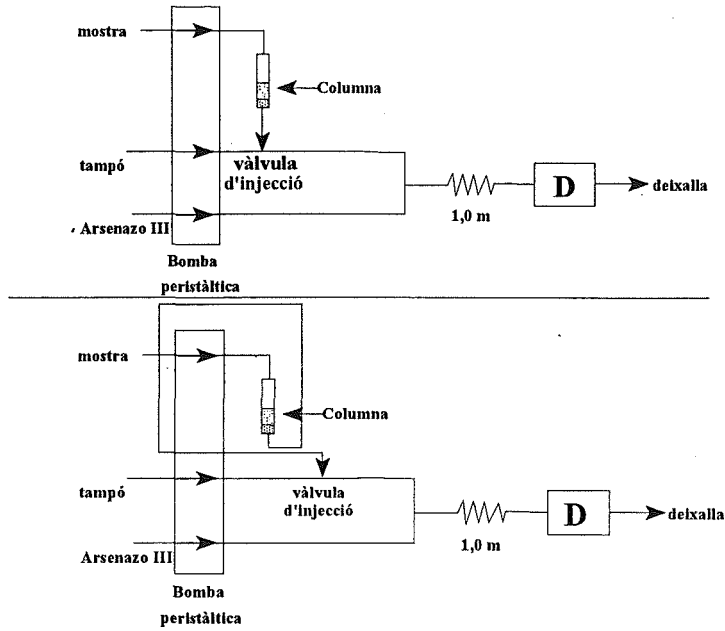


Figura IV-2. Esquemes FIA 1 i 2 corresponents als calibrats 1 i 2, acoblat a una columna de preconcentració. (Sistemes 1 i 2).

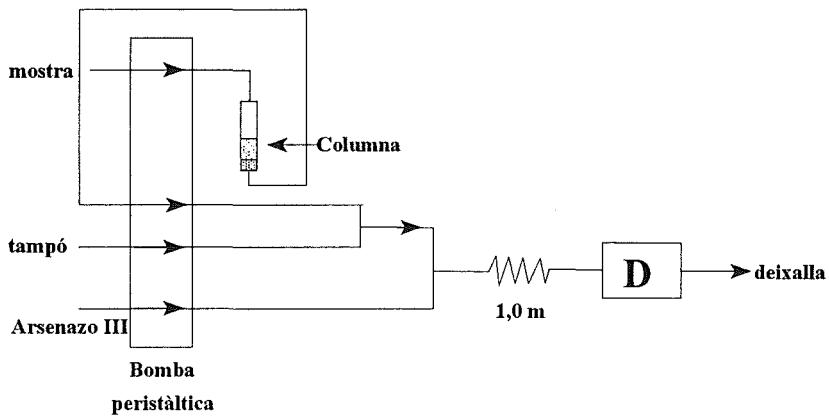


Figura IV-3. Esquema del sistema de determinació en continu acoblat a la columna de preconcentració. (Sistema 3).

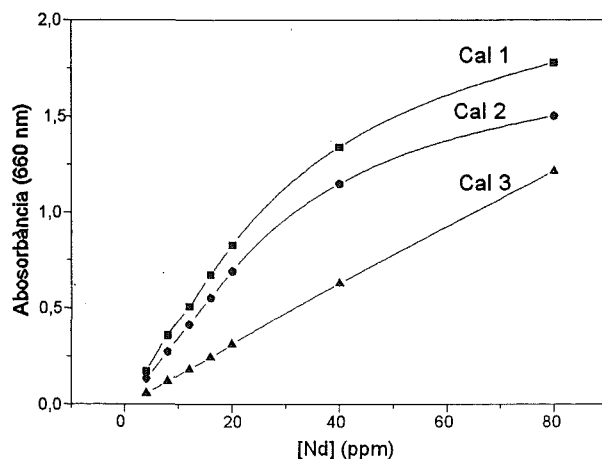


Figura IV-4. Corbes de cal·libració obtingudes amb diferents sistemes de determinació en continu

La *operació* de càrrega i descàrrega es va fer en passos consecutius, amb la simple acció d'una clau de pas que realitzava el canvi de l'origen de l'entrada al sistema. Els passos són els mateixos ja explicats de condicionament, càrrega i descàrrega, amb un rentat amb aigua bidestil·lada entre aquestes operacions i al final del procés.

ICAB(A). Per a aquest cas es va prendre 2,000 gr del material ICAB(A) i es va posar dins la columna BioRad esmentada. Els cabals utilitzats en el disseny experimental van ser de 1,0 i 0,7 mL/min decidint com a millor el segon degut a la formació de bombolles d'aire amb el cabal més alt. Es va carregar la columna utilitzant dissolucions de 80 ppm de neodimi en un medi regulador d'acètic/acetat 0,1 M a pH 5,5. Es van realitzar corbes de fixació tant per al material fresc com per al que ja havia estat emprat per a varis experiments en els que s'hi havia assajat diferents eluents àcids (níttric, clorhídric i sulfúric).

ICAB(B). Emprant el mateix disseny experimental en continu que en el cas anterior, es va omplir la columna amb 1,500 gr de material ICAB(B). Les mostres tractades eren de

20-100 ppm en neodimi a pH 4,0 sense tamponar (per tal de minimitzar les possibles interaccions de Nd(III)-dissolució reguladora). Les dissolucions d'elució emprades van ser les mateixes que s'havien assajat amb el material anterior.

Eluents. Per a la determinació de la quantitat de l'ió metàl·lic retingut als materials en estudi vàrem realitzar la seva elució de manera que el 100% de neodimi sigui eliminat de la columna. Això és necessari per a la determinació de la capacitat i també és absolutament imprescindible per a la regeneració de la columna. Per a optimització de l'elució es van provar diferents dissolucions àcides: 0,1M àcid nítric, 0,1 o 0,5 o 1,0M sulfúric i 0,1 o 2,0 M àcid clorhídric. La determinació de la capacitat es pot fer també per integració de la corba de fixació (Figura IV-1).

Els valors obtinguts per una i altra metodologia han de coincidir per a un correcte funcionament dels processos d'adsorció-desorció.

3) *Caracterització d'ICAB's*

El material que millors resultats va donar, ICAB(B), es va caracteritzar tot seguint els estudis següents:

- a- determinació de propietats àcid-base, constants d'acidesa*
- b- estudi de l'estabilitat del material, eliminació del grup actiu*
- c- distribució de la mida de partícula del material ICAB(B) Aldrich*

a- propietats àcid-base. Per a la seva determinació es van realitzar un conjunt de valoracions potenciomètriques del material ICAB(B). Per a aquestes valoracions en dues fases es va fer servir un valorador automàtic Radiometer amb bureta ABU 12 i amb pH-metre PHM 26 (Copenhagen, Dinamarca), emprant com a elèctrodes un de vidre G 202B i un calomelans K-401 (Radiometer ambdós). La dissolució de valoració

doncs es van fer experiments de càrrega-descàrrega de neodimi sobre la columna abans i després del tractament de rentat explicat anteriorment. Les condicions de càrrega assajades van ser variades 2-20 ppm Nd(III) a pH 3,0-5,0, mentre que la dissolució d'elució era 0,1M en àcid nítric. Es realitzava la saturació de la columna i se'n determinava la capacitat. Aquestes determinacions es van tornar a fer de forma periòdica fins un nombre superior a 60 experiments amb el mateix material.

Tanmateix, el material va ser tractat amb tamitzadors per tal de fer una distribució de mida de partícules, dins un rang operable ja que es va dur a terme de forma manual. D'aquesta manera es va classificar el material per rangs de mida de partícula i al mateix temps es va evitar treballar amb partícules massa grans i amb les més petites, "fines". Per a fer-ho es van prendre 4,980 gr de material ICAB(B) catalogat com a Aldrich de mesh 70-270 (40-170 micres), amorf i indicat per a cromatografia en columna. El material es va posar a la part més alta d'un conjunt de tamitzadors de mida de porus 200-100-71-50-45-40 micres. El conjunt es va agitar durant un llarg període de temps (4-5 hores) de forma manual i ajudat amb un pinzell que es feia passar per sobre del material suaument de forma esporàdica i per a permetre una major agilitat en la separació de les partícules. Les porcions resultants es van pesar i es va obtenir la distribució present en el material.

4) Aplicació d'ICAB(B) en la detecció de lantànids

Amb els resultats obtinguts als apartats 1,2 i 3 anteriors es va pensar en la possibilitat de determinar neodimi a nivells de concentració molt baixos, sub-ppm, pels quals els mètodes d'anàlisi existents són complicats i cars, tot i que el nostre mètode presentarà certes limitacions respecte de mètodes més sofisticats com l'anàlisi per ICP, en interferències i freqüència de mostreig.

Procediment.

Aprofitant la informació obtinguda en les experiències fetes en columna de forma contínua, en la qual es feia la determinació sense injecció del neodimi, es va muntar el sistema de determinació per a baixes concentracions de neodimi. L'esquema del sistema es pot veure a la Figura IV.4.

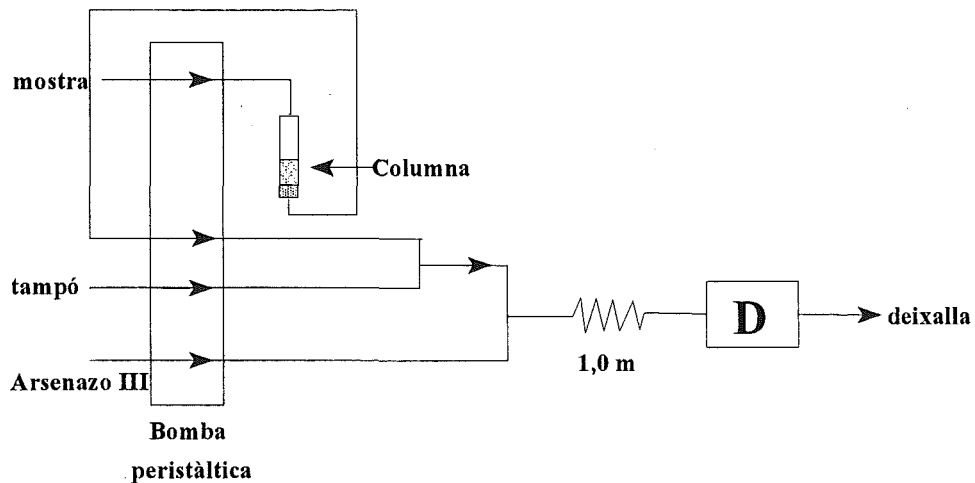


Figura IV-4. Sistema de determinació de neodimi en continu per a concentracions subppm

En l'esquema es pot observar com el canal anomenat *M*, de mostreig, després de passar per la bomba peristàltica condueix directament a la columna *pre-concentradora* i la seva sortida és conduïda fins al canal tamponador *B*. Una vegada tamponada, la mescla s'uneix al canal d'Arsenazo III, passa pel coil de reacció i arriba al detector. Amb aquest esquema es van estudiar totes les variables que podien tenir influència sobre l'anàlisi que es volia fer. Aquestes variables foren: pH de les mostres i temps de càrrega. Amb la seva optimització es determinarà la idoneïtat de les rectes de calibració.

Acidesa de les mostres.

Per a la determinació de la influència d'aquest paràmetre es van ajustar els valors de pH de dissolucions de 200 ppb en neodimi. Les mostres es feien entrar en el sistema de determinació a un cabal de 1,3 mL/min durant un temps de 5 minuts. Aquest temps és el temps durant el qual es pren mostra que passa al llarg de la columna, es pren un temps de compromís pel que no hi ha d'haver problemes de saturació del bescanviador. Passat aquest temps, es renta la columna amb aigua, també durant 5 minuts. A continuació es porta a terme l'elució del metall amb l'eluent, que en el nostre cas era una dissolució 0,1 M en àcid nítric. El paràmetre que s'observa és la absorbància resultant de la reacció entre el neodimi i l'Arsenazo III i el valor que es pren és el del màxim del pic d'elució.

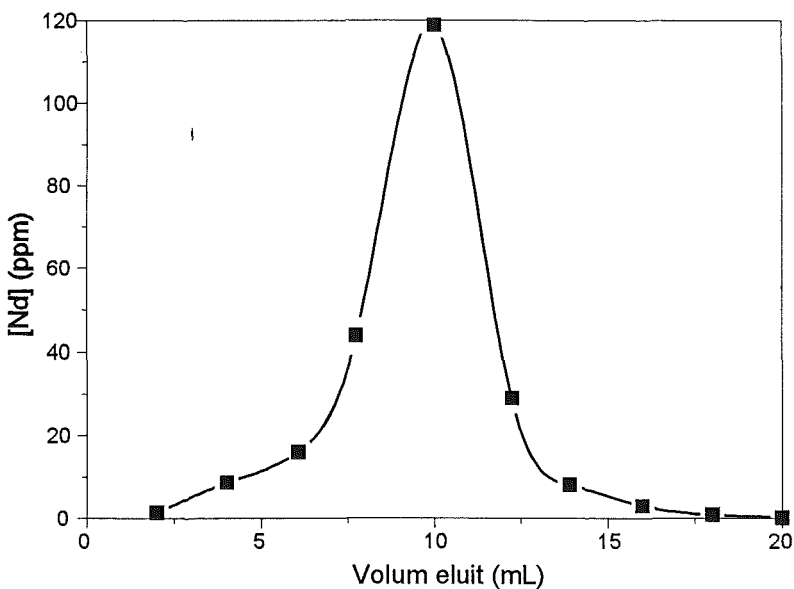


Figura IV.5. Pic d'elució genèric

Es representen les dades d'alçada màxima de pic d'elució respecte del pH de la mostra analitzada. Els valors de pH estudiats van ser compresos en el rang 2,2-3,4, valors dintre dels quals no hi ha possibles problemes de precipitació, ja que no hi ha tamponament de mostres que permet pH més elevats però es guanya en senzillesa.

Temps de càrrega

Es prenen mostres de 200 ppb en neodimi a pH 4,0, encara fora del seu valor de precipitació. Les mostres són introduïdes dins el sistema durant diferents temps que es van variar entre 5 i 15 minuts. A continuació es renta amb aigua durant el mateix temps i amb el mateix cabal (1,3 mL/min). Finalment s'elueix el neodimi amb HNO₃ 0,1 M determinant-ne les corbes d'elució i el seu màxim. Aquest valor es representava en funció del temps de càrrega i se'n determinava el valor òptim.

Finalment es va determinar la *inèrcia* inherent al sistema. Aquesta es determina comparant les corbes de càrrega i d'elució quan dins de la columna BioRad hi tenim: res, sílica-gel o bé ICAB(B). La presència d'aquest factor és deguda al disseny experimental del sistema de columna, en el que hi ha sempre un volum de líquid a sobre de la columna bescanviadora. Aquest volum líquid fa d'amortidor en els canvis de dissolucions i provoca que en la corba de càrrega hi hagi un desplaçament cap a temps més alts. A aquest fet l'he anomenat com a *inèrcia del sistema*.

RESULTATS

1) Extracció sòlid-líquid.

En primer lloc vam determinar el temps necessari per a arribar a l'equilibri d'extracció. Com s'observa a la Figura IV-6, aquest temps va ser inferior als 10 minuts i va ser independent del material en estudi.

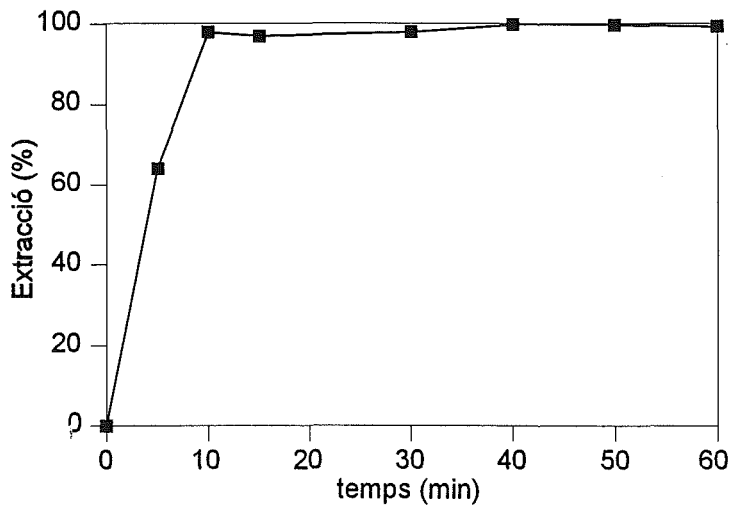


Figura IV-6. Percentatge d'extracció usant ICAB(C) en funció del temps

Els resultats obtinguts per a la extracció de neodimi en les condicions expressades anteriorment són reflectides a la Taula IV-2.

Taula IV-2. Extracció de neodimi amb ICAB's, dissolució carregada a pH 6,5

Material	% Extracció
ICAB(A)	99,8
ICAB(B)	37
ICAB(C)	99,7
ICAB(D)	26,5

Els resultats de la retroextracció amb 25 mL d'àcid nítric 0,5 M es mostren la Taula IV-3.

Taula IV-3. Retroextracció de neodimi amb HNO_3 0,5 M

Material	% retroextracció
ICAB(A)	65,1
ICAB(B)	99,9
ICAB(C)	63,7
ICAB(D)	26,4

Segons els resultats que es mostren a les taules anteriors es pot veure que els quatre materials assajats mostren una certa capacitat pel neodimi sota les condicions experimentals de l'estudi. S'observa que les capacitats més altes les donen els materials A i C. Pel que fa a la retroextracció, el material B sembla el que millor comportament demostra, amb una recuperació del 99,9 % del metall que havia adsorbit. El material ICAB(D) és el que mostra les propietats més pobres per a l'aplicació que ens proposem desenvolupar.

La capacitat d'extracció que mostren els materials està relacionada amb la naturalesa del derivat de la sílica gel. Així, el derivat fosfòric observa propietats similars tant si és dipositat amb vapor (ICAB(A)) o bé unit químicament (ICAB(C)).

D'altra banda, els resultats de retroextracció posen de manifest un diferent grau de reversibilitat de la reacció d'adsorció sota les condicions experimentals. Així, el grup que mostra unes característiques més adients per a aquest procés és el fosfònic.

Es va observar experimentalment la importància de l'acidesa als experiments d'extracció, així a pH entre 5,0 i 5,5 els resultats obtinguts donen una capacitat de 0,6 mg Nd/gr ICAB(B) quan la dissolució no era tamponada (pH d'equilibri 2,8). Per a la dissolució tamponada es va obtenir una capacitat de 1,1 mg Nd/gr ICAB(B). Aquest resultat posa de manifest la importància del pH en l'adsorció de Nd(III) que l'intercanvi iònic que produeix la reacció implica un bescanvi de tres protons per cada catió Nd^{3+} .

2) Experiments en columna

Eluents

Es van provar diferents dissolucions d'àcids minerals com a eluents: àcid nítric 0,1 M (Figura IV-7) i 0,5 M, àcid clorhídric 0,1 M (Figura IV-8) i àcid sulfúric 1,0 i 0,1 M (Figura IV-9).

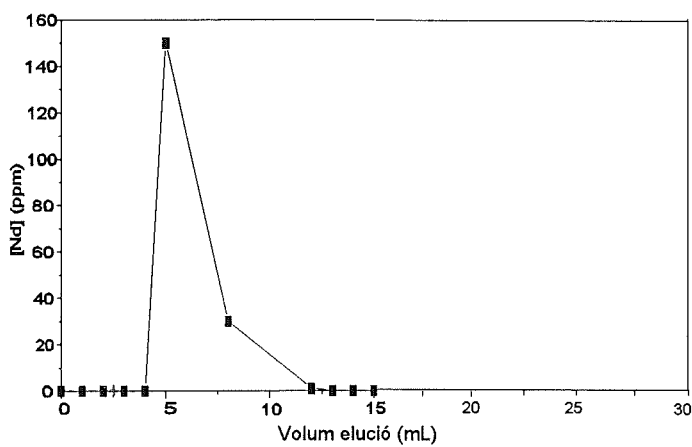


Figura IV-7. Elució amb àcid nítric 0,1 M

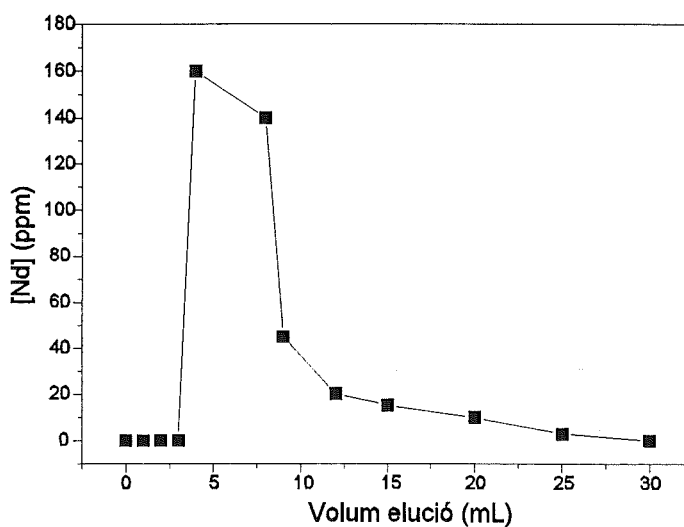


Figura IV-8. Elució amb àcid clorhídric 0,1 M

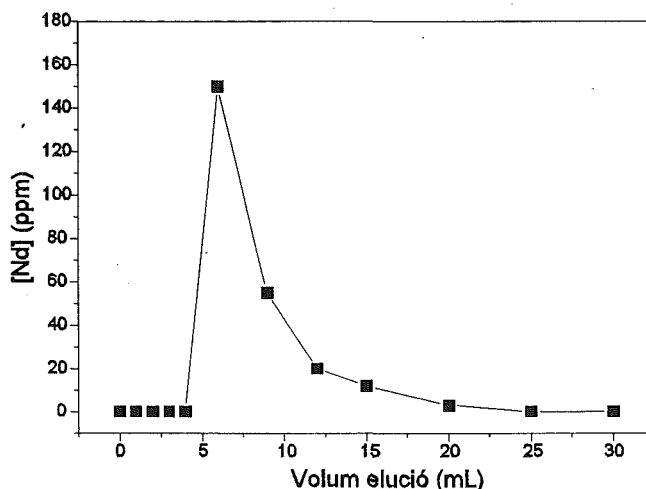


Figura IV-9. Elució amb àcid sulfúric 0,1 M

Dels resultats obtinguts, força similars, sembla que la dissolució 0,1 M d'àcid nítric aconsegueix la millor elució. Aquest resultat podria ésser degut a la diferent lipofilitat dels anions dels corresponents àcids. En el capítol següent explicarem els resultats obtinguts amb altres eluents menys agressius per la columna que les dissolucions d'àcids forts.

ICAB(A). Aquest és l'únic dels nous materials que no es va preparar mitjançant l'establiment d'un enllaç covalent. En aquest cas es va fer una deposició per vapor d'un àcid fosfòric sobre la sílica (Aldrich de mesh 70-270). Així doncs, s'esperava que aquest material fos el més inestable, fet que es va comprovar amb successives determinacions de la capacitat, tal com s'explica a continuació.

La corba de fixació corresponent al material fresc, rentat amb 50 mL d'aigua, es mostra a la Figura IV-10.

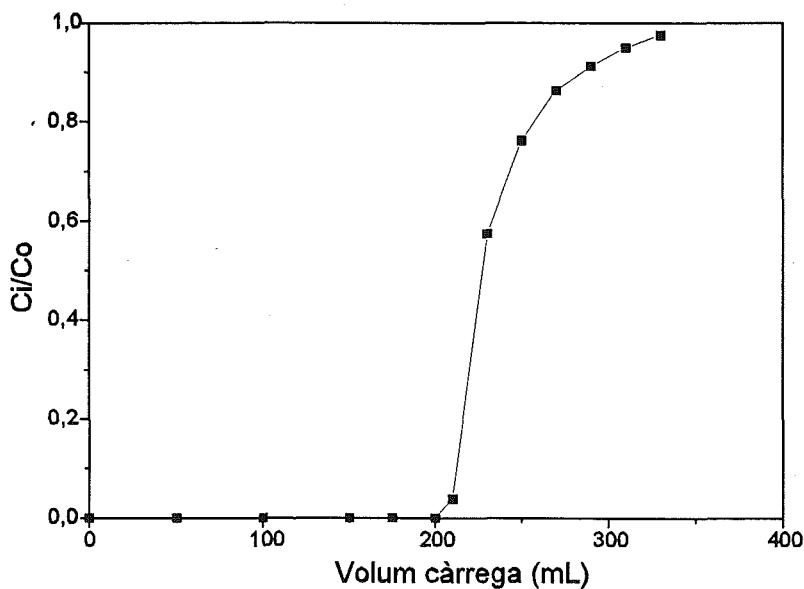


Figura IV-10. Corba de fixació per ICAB(A) fresc, amb dissolució de 80 ppm en Nd(III)

Hi veiem el punt de trencament (o saturació) al voltant de 200 mL de dissolució de càrrega, la capacitat resultant és de 9,49 mg Nd/gr ICAB(A). Aquesta capacitat es pot determinar tant per la realització d'un balanç de massa com per la integració de la corba de càrrega.

Per a la determinació de l'estabilitat del material es va realitzar una altra càrrega controlada de la columna, amb la qual s'havien fet ja 10 cicles de càrrega-descàrrega. Es van utilitzar les mateixes condicions que en el primer experiment i el resultat va ser una capacitat de 1,23 mg Nd/gr ICAB(A).

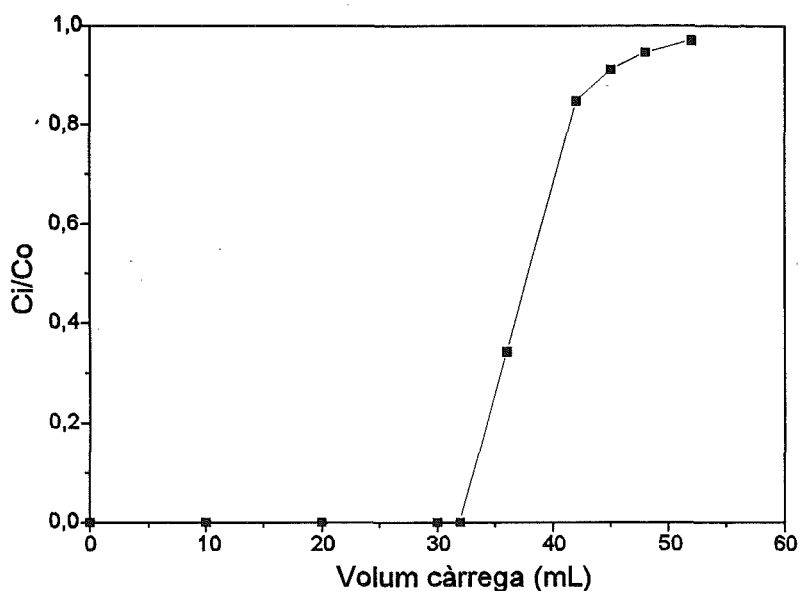


Figura IV-11. Corba de fixació amb dissolució de 80 ppm en Nd(III) per ICAB(A) usat

En aquest cas sembla que la columna perd la seva activitat en una gran proporció en pocs experiments, arribant a una capacitat gairebé 10 vegades menor que la inicial. Aquest decreixement era previsible degut al tipus de material, en el que el grup actiu es troba dipositat sobre la sílica gel. L'acció dels àcids poden rentar de la superfície inorgànica l'àcid fosfòric. Tot i això, el resultat de capacitat a la que s'arriba no és dolent per a la seva utilització. Una d'aquestes podria ser la realització d'experiments amb mostres de baixa concentració de neodimi (5 ppm). La càrrega va ser total. Per a l'elució es va provar l'àcid sulfúric en concentracions 1,0 i 0,5 M. Amb totes dues dissolucions d'elució es van aconseguir mostres de fins a 70 ppm en neodimi, això vol dir una capacitat de concentració de fins a 14 vegades.

ICAB(B).

La capacitat determinada en el primer experiment va ser de 0,8 mg Nd/gr ICAB(B). En aquest cas es va utilitzar com a eluent una dissolució 0,05 M d'àcid sulfúric. Després de repetir aquest cicle 5 vegades, en les que la capacitat decreixia de forma ràpida, la columna va perdre la capacitat d'adsorció. Es va comprovar que l'eluent era poc eficient i es va fer un tractament amb àcid nítric 0,1 M, obtenint d'aquesta manera l'elució de neodimi i la columna va tornar a presentar capacitat pel neodimi en el següent experiment de càrrega. Així doncs, sembla que la dissolució d'àcid nítric és més efectiva que la d'àcid sulfúric. Emprant la columna regenerada es va procedir a fer més experiments de càrrega-descàrrega de neodimi. Després de 15 experiments des de l'inici es va determinar la capacitat, aquest valor va resultar ser de 0,1 mg Nd/gr ICAB(B).

La determinació de la capacitat es va repetir després de 60 experiments, obtenint-se el mateix resultat de 0,1 mg/gr ICAB(B). Aquest resultat no indica encara que el material actiu sigui l'ICAB(B), si no que podria ser degut a la capacitat de la sílica base, hi ha referències bibliogràfiques d'aquesta capacitat en certes condicions de pH.¹⁷⁷ Per tal de comprovar aquest aspecte, es va preparar una columna emprant com a rebliment sílica gel igual a la utilitzada per a la preparació dels ICAB's. Fent servir les mateixes condicions experimentals que anteriorment es va determinar la capacitat de la sílica com pràcticament insignificant.

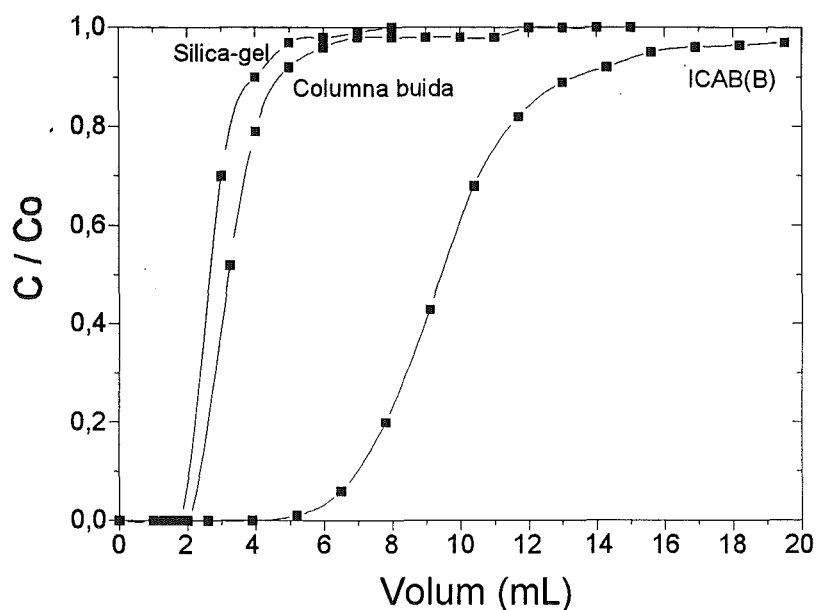


Figura IV-12. Corbes de fixació per al sistema de determinació sub-ppm per a neodimi

De la figura de la corba de fixació (Figura IV-12) se'n desprèn una capacitat insignificant per a la sílica gel. Això és així ja que es compara amb un experiment en el qual no hi ha cap material dins el suport columna. Si s'observa la figura anterior es veu que les corbes per aquests dos experiments són molt lluny de la corresponent a l'ICAB(B). D'altra banda, l'elució en el cas de la sílica va demostrar una certa presència de neodimi, molt minsa comparat al resultat de l'ICAB.

A partir d'aquests resultats podem afirmar que la capacitat obtinguda en el cas del nou material en estudi no és la corresponent a la sílica, base del material, ans el contrari, la capacitat és deguda als grups incorporats mitjançant sililació amb grups fosfònics, demostrant una estabilitat del material que el fa utilitzable per a certes aplicacions tot i el petit valor de la capacitat pel neodimi en les condicions assajades. El fet del decreixement en la capacitat des de la primera utilització fins al valor estable pot ser degut a la pèrdua de grups actius per efecte d'agressions de les dissolucions que hi entren en contacte.

ICAB(C)

Es van fer experiments emprant ICAB(C) en columna i s'hi van determinar les corbes d'elució amb una dissolució 0,5 M d'àcid clorhídric. La columna (3,000 gr ICAB(C)) es va carregar amb 25 mL de dissolució de 200 ppm en neodimi en medi acètic/acetat 0,1M a pH 6,5.

Taula IV-4. Elució en discontinu amb àcid nítric 0,5 M

Volum eluit (mL)	[Nd] (ppm)
2	1,4
4	8,7
6	16,1
8	43,9
10	118,8
12	29,0
14	8,2
16	3,1
18	1,0
20	0,2

Els resultats de càrrega no semblen del tot satisfactoris, la capacitat resultant és de 0,3 mg/gr ICAB(C), valor que es considera baix per al primer ús del material. Els valors de l'elució (Taula IV-4) són també dolents, amb una recuperació menor al 50 %, vàrem decidir emprar els provar els altres materials abans d'aprofundir en aquest.

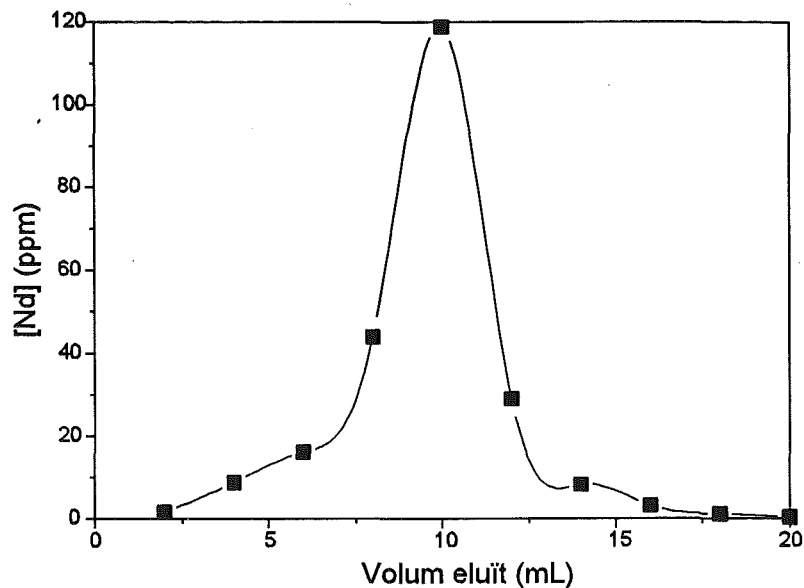


Figura IV-13. Elució amb nítric 0,5 M. Dades corresponents als de la taula IV-4

3) Caracterització ICAB's

Els resultats obtinguts dins els estudis de caracterització corresponent als experiments de:

- àcid-base (ICAB(B))
- estabilitat del material (ICAB(B))
- mida de partícules (ICAB(B))

a- Estudis àcid-base. Diferents tipus de materials tipus ICAB(B) van ser valorats amb dissolucions de NaOH descarbonatada. Les mostres foren ICAB(B) preparat amb sílica gel Aldrich de mesh 70-270, amb el que s'havia treballat fins al moment, i una nova preparació de material ICAB(B) de 10 micres de mida de partícula, basat en sílica de la casa Grace-Davison. Aquest segon material es va estudiar per a ser emprat en la preparació de columnes de cromatografia líquida d'alta resolució.

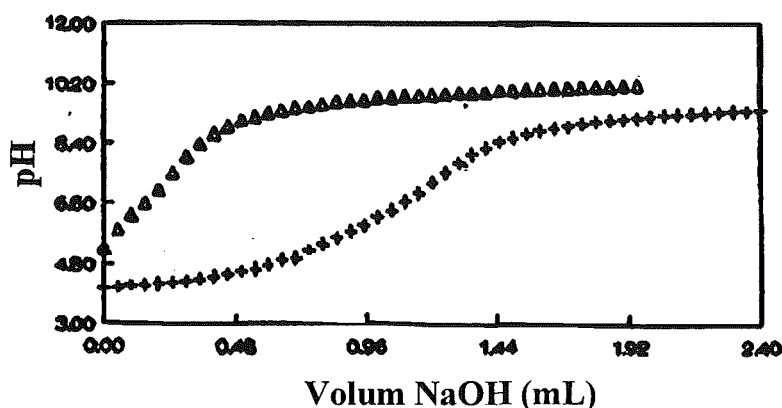


Figura IV-14. Corbes de valoració per a ICAB(B) Grace-Davison(+) i ICAB(B) Aldrich (Δ)

Del tractament de les corbes de valoració (Figura IV-14) es van obtenir els resultats que es mostren a la Taula IV-5.

Taula IV-5. Resultats de les valoracions potenciomètriques dels materials ICAB(B) preparats i de sílica gel Aldrich. Els valors de concentració s'expressen en mols àcid/ gr material

		Sílica Aldrich	ICAB(B) Aldrich	ICAB(B) Grace-Davison
àcid fosfònic	pK	-	4,2	6,4
	concentració	-	0,00010	0,00014
àcid silícic	pK	10,1	-	10,4
	concentració	0,0017	-	0,0025

Els resultats de la taula mostren que pel cas de valoració de la sílica el valor trobat de pK és dins del lògic esperat per a l'àcid silícic amb una concentració determinada que té concordància amb els valors donats a la literatura.¹⁷⁸ D'altra banda per al primer tipus d'ICAB(B) es troba un valor de pK corresponent a un àcid fosfònic i un valor de concentració molt menor al de l'àcid silícic trobat a la sílica pura.¹⁶⁷ Aquest resultat era

d'esperar doncs no es poden derivatitzar tots els grups silanols de la sílica. Al mateix temps, el baix valor de la concentració pot indicar que el silà emprat era relativament voluminós, el que provocaria una limitació de la concentració del fosfònic per impediments estèrics sobre la superfície de la sílica. Finalment, amb la sílica Grace-Davison s'obtenen uns resultats de valors de pK diferents per a l'àcid fosfònic. El producte final ve fortament marcat per la sílica de la que es parteix, que en aquest cas podria significar la pèrdua d'acidesa de l'àcid fosfònic per formació de ponts d'hidrogen intermoleculars a la superfície de la sílica gel. D'altra banda, els valors de concentracions trobats coincideixen amb els obtinguts per a la sílica Aldrich, igualment els valors de pK dels silanols lliures restants són molt semblants al de la primera sílica.

Tots els valors mostrats van ser obtinguts per tractament numèric de les corbes de valoració amb el programa ESAB.¹⁷⁶

b-Estabilitat i del material ICAB(B). Els resultats de l'estudi de l'estabilitat del material es van concretar en la determinació tant de la capacitat d'adsorció com de la pèrdua de grup quelatant.

Pel que fa a la pèrdua del grup quelatant, les mostres obtingudes van ser analitzades per Espectroscòpia d'Emissió en Plasma. En aquestes es determinava el contingut en fòsfor de les mostres i les dades es mostren a la Figura IV-15.

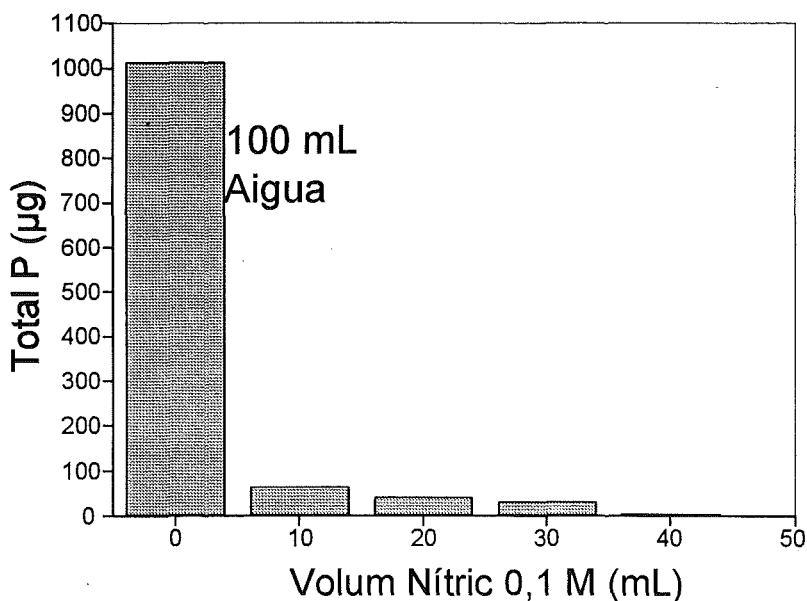


Figura IV-15. Pèrdua de fòsfor de l'ICAB(B) Aldrich

Es pot veure com el total de fòsfor eliminat de la columna amb el tractament seguit és de 0,000149 mols per gram de material. Si consideréssim una estequiometria de 3:1, fosfònic: Nd el total eluït correspondria a una capacitat de 6,7 mg de Nd/g ICAB(B), valor més de 6 vegades superior al que hem determinat com a capacitat per al material fresc. Això vol dir que la major part del fosfònic determinat es trobava dipositat a sobre del material i que amb un rentat com el que fem abans de cada càrrega de neodimi deixa el material llest per a la seva utilització. D'altra banda, a aquest material se li ha determinat una capacitat, després del procediment explicat, de 0,1 mg Nd/gr ICAB(B), resultat ja repetit anteriorment i que sembla ser el valor característic per a aquest material.

c- Mida de les partícules. Les porcions resultants de la tamització feta es van pesar i es va determinar el percentatge en pes de cadascuna de les mides determinades.

Les dades es representen a la Figura IV-16. En ella s'hi observa una distribució de mida del tipus gausià essent la porció més gran la corresponent a 71-100 micres.

Aquest resultat ens dóna informació i ens limita l'aplicabilitat del material en cromatografia líquida.

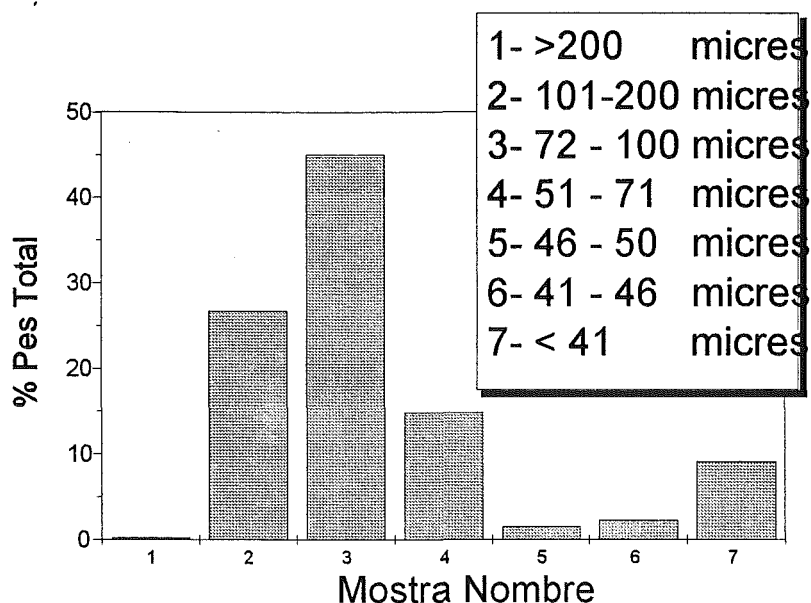


Figura IV-16. Distribució de mida de partícula al material ICAB(B) Aldrich

Si bé el material es pot utilitzar en estudis de baixa resolució previs, no és adequat per a la optimització d'un sistema cromatogràfic. La primera de les raons és la mida de partícula, aquest és massa gran per a aquesta utilització ja que implicaria la utilització de columnes grans amb suficients plats teòrics per a dur a terme una bona separació de components. En segon lloc hi ha la gran diversitat de mides, tot i que aquest punt es pot solucionar amb una tamització i separació adequada. Finalment, la forma de les partícules no és esfèrica, tal i com seria desitjable per a la òptima aplicació. Aquest punt tampoc és tant crític com el primer.

Tot i la no idoneïtat del material, una part del mateix es va aplicar a la separació cromatogràfica de lantànids. Per això es van prendre les porcions de dimensions 51-71 i 72-100 micres, es van mesclar i es van tornar a tamitzar per a tenir una quantitat suficient de material de mida 51-81 micres. Amb aquest material es va empaquetar en

sec una columna de 15 cm de llargària per 3 mm de diàmetre intern. Utilitzant un disseny amb dues bombes de pressió i una detecció colorimètrica mitjançant una reacció amb Arsenazo III, es va realitzar una cromatografia líquida. Els resultats s'expliquen al Capítol V.

4) Aplicació en la determinació de traces de neodimi en continu

Els resultats obtinguts en aquesta aplicació els concretem en la influència de tres paràmetres diferents sobre la determinació: acidesa de les mostres, temps de càrrega i capacitat de la columna. Fent servir el sistema experimental ja mostrat a la Figura IV-4. L'estudi de les variables s'ha fet obtenint els resultats d'absorbància obtinguts al colorímetre del sistema.

Acidesa de les mostres. A la Figura IV-17 es representa els màxims dels pics d'elució (màxim d'absorbància) en funció del pH de les mostres entrades.

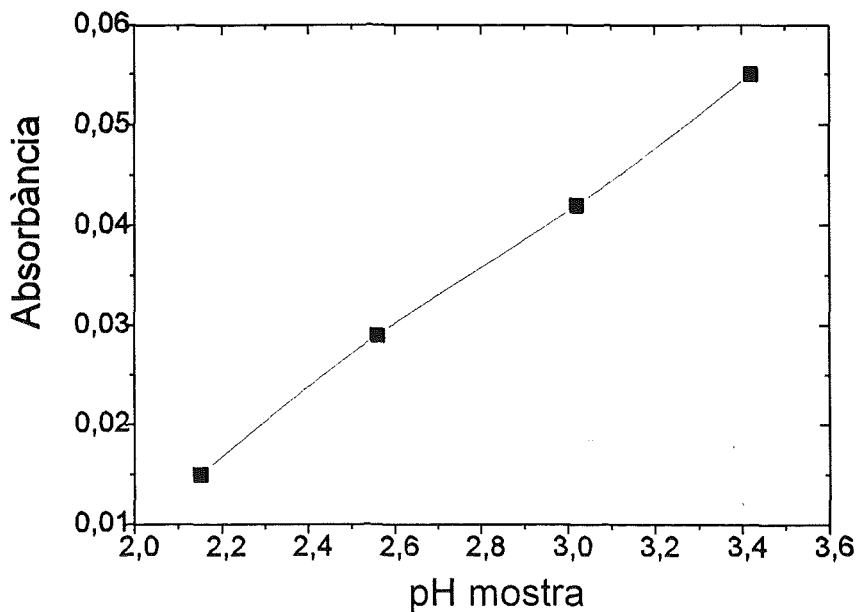


Figura IV-17. Influència del pH de la mostra sobre màxim dels pics d'elució

Es pot veure un augment lineal del senyal en funció del pH d'entrada, sense arribar-se a cap màxim dins del rang estudiat. Aquest és un resultat esperat ja que la menor competència dels protons afavoreix la captació del neodimi. El fet de treballar per sota de les condicions de saturació de la columna fa que el senyal tingui una relació sempre creixent amb el pH de la mostra. Segons això, sembla que els valors més adients són els més alts (en el nostre cas 3,4) tot tenint en compte les limitacions de la possible hidròlisi del Nd^{3+} .

Temps de càrrega. Degut a que es pretén una preconcentració del catió metàl·lic per tal d'augmentar-ne la sensibilitat en la determinació de dissolucions diluïdes i que aquest procés depèn del total del catió que es retingui a la columna, el temps durant el qual hi fem entrar mostra al sistema serà un paràmetre de vital importància. Les mostres emprades van ser de 200 ppb en neodimi, a un pH de 3,4. Els temps de càrrega assajats van ser dins el rang 5-15 min a un cabal de 1,3 mL/min. Els resultats es mostren a la Figura IV-18.

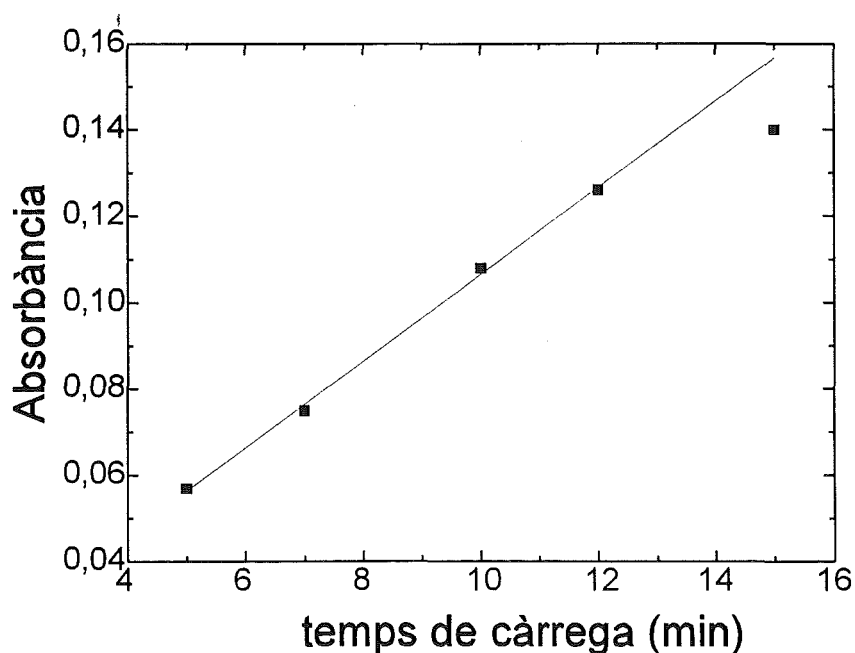


Figura IV-18. Influència del temps de càrrega sobre el senyal

Resultats

A la Figura IV-18 es pot veure una clara relació lineal fins a temps de càrrega de 12 minuts i un valor per a 15 minuts ja fora d'aquesta línia recta. Aquest resultat es pot interpretar com que per a 15 minuts ja som massa prop de les condicions de saturació de la columna. Així doncs hem de prendre temps més baixos als 15 minuts per a l'aplicació correcte del mètode. Per a demostrar aquest fet, hem dut a terme calibracions del sistema d'anàlisi a dos temps de càrrega diferents, a 10 i a 15 minuts. A cadascun dels casos s'han fet passar mostres de diferents concentracions dins el rang 20-400 ppb.

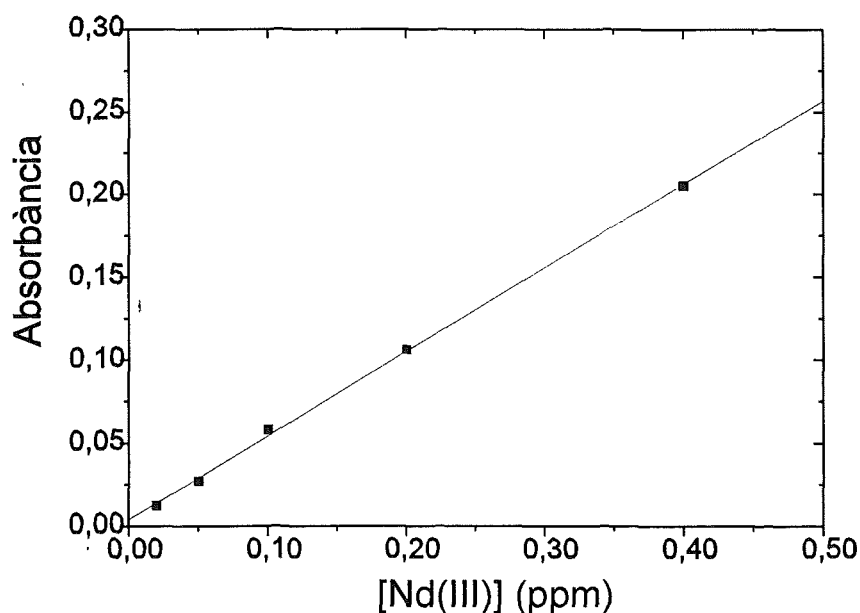


Figura IV-19. Calibració del sistema sub-ppm amb 10 min de temps de càrrega

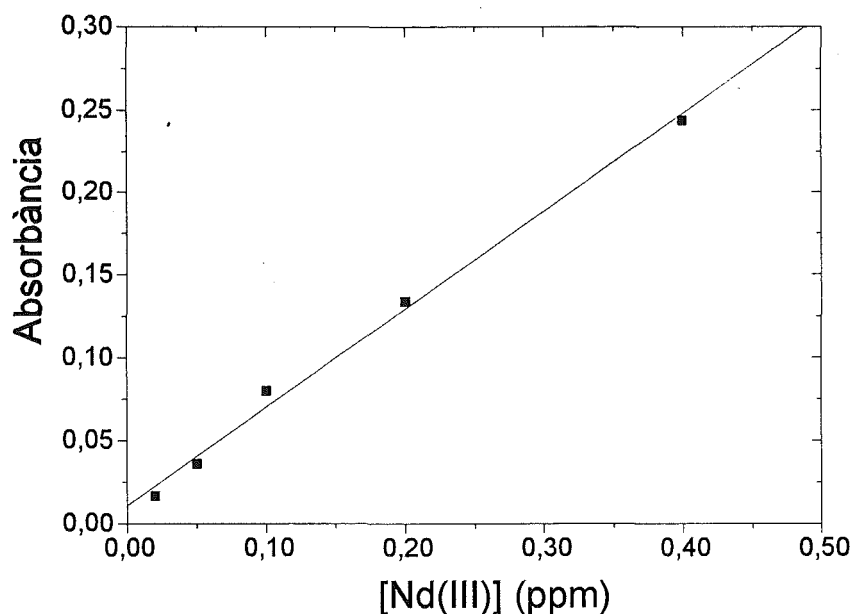


Figura IV-20. Calibració del sistema de determinació sub-ppm amb 15 min de temps de càrrega

Del tractament s'observa en primer lloc una millor linealitat pel cas de 10 minuts. En segon lloc, el límit de detecció resulta ser de 8 ppb pel de 10 minuts, mentre que pel cas de 15 minuts és de 23 ppb. Aquests valors ens indiquen un millor funcionament pràctic si fem servir el mètode amb 10 minuts de temps de càrrega, si bé amb 15 minuts de temps de càrrega s'obté una més alta sensibilitat.

Capacitat. Pel que fa a la capacitat del material, després de 60 determinacions de neodimi, s'ha determinat en 0,1 mg Nd(III)/ gr ICAB(B). Aquesta capacitat és la mateixa que al principi de l'aplicació. Per aquesta capacitat hi podem calcular el volum de mostra de 200 ppb necessària per a la saturació completa. El resultat correspon a 100 mL de dissolució, és a dir una mica més d'una hora de temps de càrrega sota les condicions de treball, per a la saturació completa. Per a 15 minuts de temps de càrrega semblava que teníem un principi de saturació, però segons el que acabem de dir, l'allunyament del comportament lineal a la Figura IV-18 podria ser més degut a la detecció amb el reactiu colorimètric que a un problema de saturació de la columna. El

Resultats

temps de càrrega de 15 minuts es troba a només un 25% del necessari per a la saturació. Pel contrari, el valor d'Absorbància obtingut per als pics de 15 minuts dona prou alt com per estar prop del límit del rang de resposta lineal del sistema d'Arsenazo III, seria doncs una limitació de la detecció i no pas de la columna preconcentradora, la que provocaria que 15 minuts de temps de càrrega siguin excessius.

CAPÍTOL V

SEPARACIÓ DE LANTÀNIDS PER

CROMATOGRÀFIA LÍQUIDA D'ALTA RESOLUCIÓ

INTRODUCCIÓ

La separació cromatogràfica de lantànids és el millor mètode per a la seva discriminació i per tant per les aplicacions relacionades amb la seva purificació, preconcentració o determinació.¹⁸¹ Les cromatografies abasten tot un ampli espectre de metodologies que van des de la cromatografia en paper, passant per la de capa prima, en columna, de gasos, etc. De totes elles, les cromatografies líquides són les d'ús més extens degut als bons resultats aconseguits. D'aquestes, la cromatografia en paper va ser una de les primeres emprades però avui en dia ja no és un objecte d'estudi¹⁸¹. De més actualitat és la cromatografia de capa prima utilitzant tot tipus de fases estacionàries (especialment derivades de la sílica gel). La realització de la cromatografia en capa prima d'alta resolució permet la separació individual de les terres rares.¹⁸²

Però sense dubte, el nostre màxim interès se centra en les *cromatografies líquides en columna* tals com la cromatografia d'extracció, la cromatografia en fase reversa de parell iònic, la cromatografia iònica i les aniòniques.

En primer lloc, degut a la seva popularitat, es troben aquelles metodologies que fan servir columnes bescanviadores de cations. Entre aquestes es troben les resines orgàniques tals com Dowex AG 50W-X8 i X12,¹⁸³⁻¹⁸⁷ poliestirè sulfonat¹⁸⁸ i d'altres^{189,190}, però també aquelles síliques modificades de les que hem fet esment al capítol d'introducció. La cromatografia iònica aprofita les diferències en estat d'oxidació, radi del catió trivalent hidratat i les diferències en les constants de formació de complexos entre els elements i els possibles additius presents a les fases mòbils. L'aplicació de fases mòbils massa àcides provocaria problemes en els materials emprats i per tant es fa necessària la utilització de complexants dels elements a separar en les fases mòbils líquides. D'aquests, el més efectiu sembla ser l'àcid α -hidroxiisobutíric (HIBA)^{188,191} amb una aplicació en forma de gradient de concentració.

La cromatografia líquida de parell iònic en fase reversa és una de les més investigades. En aquests treballs el HIBA és també l'agent més utilitzat per a la fase mòbil en combinació amb sulfats orgànics^{192,193,194} com ara el sulfat de dodecilamoni

(DDS). També es troben treballs que usen àcid làctic i sulfonats.¹⁹⁵ Una varietat de la metodologia explicada és la cromatografia líquida micel·lar (MLC) que utilitza igualment agents tensoactius però per sobre del punt crític en el que ja es formen micel·les.^{196,197}

La cromatografia iònica amb l'ús de doble columna o una sola columna (supressió i separació o només separació) ha estat relativament emprada fent servir fases mòbils de baixa força iònica i bescanviadors catiònics adients.

Finalment, la cromatografia líquida d'extracció és bàsicament una tècnica de partició líquid-líquid a on la fase estacionària és un extractant líquid que és adsorbit sobre un suport porós i hidrofòbic (sílica, politetrafluoretilè, entre d'altres). Els extractants poden ser qualsevol dels utilitzats per a les extraccions en dissolvent que ja hem comentat.

La cromatografia líquida en columna pot ésser convencional (LC) o bé d'alta resolució (HPLC, en la seva accepció anglesa més estesa). En la LC les columnes són més grans i amb mides de partícula dels rebliments també més grans que per al disseny d'alta resolució. Per a LC els rebliments tenen una mida de partícula de 200-400 unitats de malla (de 60 a 130 micres de mida de partícula), i es treballa amb baixes pressions sobre aquestes. Els temps necessaris per a la separació són molt llargs, de l'ordre de 5-6 hores¹⁹⁸. Per altra banda, a la HPLC la tecnologia necessària és de major sofisticació ja que el material ha de suportar pressions altes que han de ser subministrades per part de les bombes. Aquestes, doncs, cal que siguin molt precises per tal de permetre un cabal constant oposant-se a una resistència al flux elevada, per la qual cosa es necessita treballar a pressions elevades. En aquest cas (HPLC), les columnes estan reblertes amb materials de petites dimensions, 3-10 micres. La quantitat de rebliment i el mida de la columna serà petit per a les analítiques i gran per a les preparatives.

A totes les cromatografies esmentades se'ls hi acobla un sistema de determinació per a lantànids. Els sistemes de detecció més estesos són aquells que es basen en una reacció cromogènica el màxim selectiva per al grup. Reactius com Arsenazo III,¹⁰ Taronja de Xilenol,⁸ PAR¹¹ i d'altres,^{12,13} són ben coneguts per aquesta aplicació. Altres acoblaments més específics es poden fer mitjançant la unió de sistemes cromatogràfics amb detectors de més alta selectivitat com ara els

d'espectrofotometria d'absorció o d'emissió en flama (AA i ICP), entre d'altres, si bé pel cas dels lantànids l'aplicació de l'absorció atòmica (AA) no és aconsellable degut a la baixa sensibilitat que s'aconsegueix.

En aquest capítol mostrarem el desenvolupament i la optimització d'un sistema de cromatografia líquida d'alta resolució per a lantànids fent servir els materials estudiats als capítols anteriors. Així, com a fase mòbil es va prendre una dissolució de HIBA, després d'uns assajos previs amb citrat o lactat. La detecció colorimètrica es va fer utilitzant una reacció post-columna amb Arsenazo III. La novetat del sistema es basa en el material de rebliment de la columna, una sílica gel covalentment modificada amb la incorporació de grups d'àcid fosfònic, ICAB(B) Grace-Davison. La mida i la forma de les partícules va ser determinada per microscopia electrònica d'escombrat.

EXPERIMENTAL

Reactius i dissolucions

Arsenazo III (Fluka, p.a., Suïssa), sals dels diferents lantànids (nitrats, p.a., Fluka, Suïssa), HIBA (p.a., Fluka, Suïssa) i àcid cítric (p.a., Fluka, Suïssa). Bromur de Cetil Piridini (Lachema, República Txeca) i Bromur de tetrabutilamoni (p.a., Fluka, Suïssa) es van fer servir com a additius de les fases mòbils.

Per a les columnes es va emprar tant ICAB(B) basat en sílica gel Grace-Davison amorfa de 10 micres de mida mitja de partícula, com ICAB(B) basat en sílica gel Aldrich de tamany de partícula d'entre 51-81 micres. Totes dues síliques de característiques amorfes.

Instrumental

Per al muntatge del sistema de cromatografia líquida d'alta resolució (veure Figura IV-1) es van fer servir dues bombes Shimadzu model LC-9A, un detector Espectrofotomètric U.V.-Vis. Shimadzu SPD-6AV i enregistrator Chromatopac C-R6A (Shimadzu).

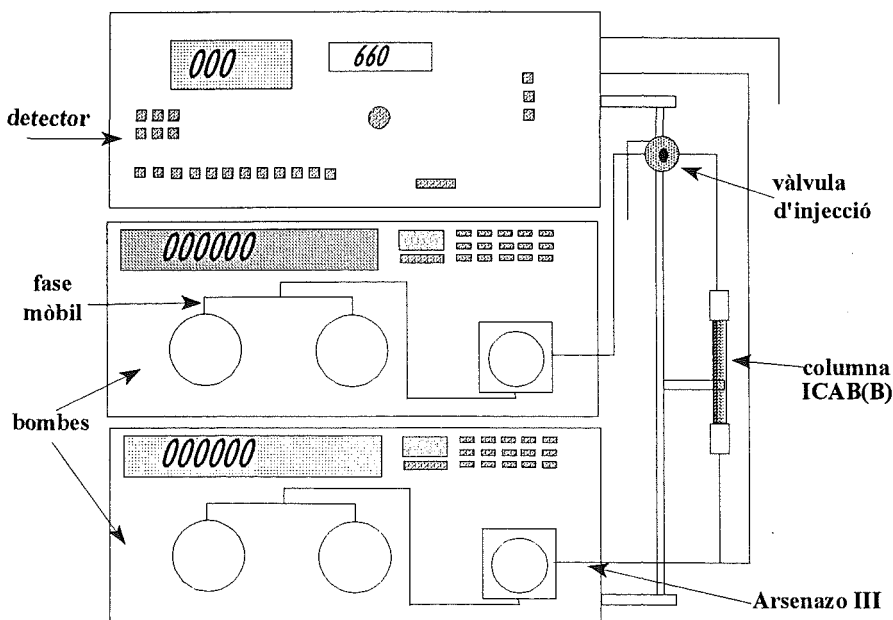


Figura V-1. Sistema de HPLC Shimadzu emprat

Per a preparar les fases mòbils es va fer servir un bany ultrasònic Branson 1200 que connectat a una trompa de buit es va fer servir per a la desaireació de totes les dissolucions a entrar al sistema, un pH-metre Crison amb elèctrode combinat es va fer servir per al control de pH de les diferents dissolucions i un sistema de filtració Millipore amb filtres de PVDF (Millipore) de 20 µm de mida de porus per al filtrat de les dissolucions a emprar.

Procediment

1) Eluents

Per tal de trobar eluents addients al sistema de cromatografia líquida es van assajar eluents no-agressius diferents als àcids minerals emprats en els sistemes d'extracció en fase sòlida als experiments d'adsorció-desorció descrit al capítol anterior. Per a aquests experiments és va prendre 0,250 gr d'ICAB(B) Aldrich de 51-81 micres que es van posar dins una columna convencional. Després de rentar el material a la columna fent-hi passar 100 mL d'aigua bidestil·lada es carregava la columna amb neodimi. La dissolució de càrrega contenia 2,8 ppm en neodimi a pH 3,5. En tots els casos es va saturar la columna amb aquesta dissolució fent-hi passar 20 mL. Seguidament es van fer passar 10 mL d'aigua bidestil·lada a pH 5,5. Finalment es van aplicar les dissolucions d'elució per tal d'alliberar el neodimi des de la columna.

Els eluents assajats van ser l'àcid cítric i el HIBA. L'elució amb cítric es va fer mitjançant l'ús d'una dissolució 0,2 M de l'àcid ajustant el seu pH al valor de 3,0. Es van fer passar a través de la columna un total de 20 mL d'aquesta dissolució. Pel cas del HIBA es va assajar una dissolució 0,23 M a pH 3,0, fent-hi passar un total de 10 mL de dissolució eluent sobre la columna carregada. També es va pensar en la utilització de l'àcid tartàric com a agent eluent però l'aparició de precipitats a les condicions de pH desitjades ho van desaconsellar.

Les dissolucions amb les que es tractava la columna es recollien i analitzaven per a fer el balanç de masses corresponent a cada cas.

2) Cromatografia líquida

Per a l'aplicació dels nous materials en cromatografia líquida, en primer lloc es va provar una columna de mida de partícula de 51-80 micres i de característiques amorfes. La seva preparació s'ha explicat al Capítol IV. Aquest material va ser empaquetat en un suport de columna de vidre tancada pels seus extrems, dissenyada pel seu ús en sistemes de cromatografia líquida d'alta resolució. L'empaquetament del material es va fer en sec, de forma molt lenta i amb especial atenció en la homogeneïtat del compactament del material. Aquest procés d'empaquetament de columnes es pot dur a terme només quan les partícules són de mida prou gran per a que es dipositi. El procés consisteix en l'assentament del material bescanviador dins el suport columna evitant les heterogeneïtats en la disposició del material. L'altre procediment és el que es fa mitjançant la obtenció de fangs amb els materials bescanviadors. Aquest procediment s'explica a l'apartat dedicat a la cromatografia líquida d'alta resolució i és l'únic possible per a materials de mida de partícula molt petita (3-10 micres).

La columna de material de 51-80 micres va ser emprada per a la separació de lantànids. En aquest sentit es va determinar els temps de retenció de lantànids, injectats de forma individualitzada, per a diferents condicions de la fase mòbil.

La columna es va emprar per a l'assaig de fases mòbils compatibles amb el sistema de bescanvi catiònic i de detecció colorimètrica amb Arsenazo III. Els components assajats per aquesta fase van ser: HIBA i àcid cítric, agents que ja han demostrat ser bons eluents en els experiments preliminars.

El sistema de cromatografia líquida que es pot veure a la Figura V-1 va ser emprat per fer les primeres separacions cromatogràfiques d'elements lantànids, en concret per a la separació de neodimi i erbi.

Àcid cítric. Per tal d'esbrinar el poder de resolució d'una fase mòbil basada en aquest àcid com a agent eluent, es van provar diferents condicions tant de concentració de l'àcid com de pH de la dissolució. Les fases mòbils assajades van ser 0,2 M, 0,02 M, 0,006 M, i 0,002 M en àcid cítric, totes elles a pH $3,5 \pm 0,1$. També es va provar una fase mòbil 0,01 M a pH 4,1. En el sistema cromatogràfic es van injectar mostres individuals dels lantànids esmentats a una concentració de 0,3 ppm, concentració triada per tal

d'evitar la saturació de la columna amb la injecció de mostres molt concentrades.

HIBA. Fent servir el sistema cromatogràfic mostrat a la Figura V-1 es van provar diferents fases mòbils basades en l'àcid α -hidroxiisobutíric (*HIBA*) variant-ne la seva concentració i pH de la dissolució. Les fases mòbils assajades foren les següents:

- a) 0,03 M *HIBA* a pH 1,48, 2,56, 3,56, 4,56
- b) a pH 3,56 i concentracions de *HIBA* 0,03 M, 0,05 M, 0,07 M

3) Cromatografia Líquida d'Alta Resolució (HPLC)

Es va muntar el sistema de cromatografia d'alta resolució (Figura V-1). En el sistema s'hi va intercalar una columna d'ICAB(B). Degut a que la mida de partícula per a aplicacions en cromatografia líquida d'alta resolució ha de ser igual o inferior a 10 micres, es va procedir a la obtenció de material ICAB(B) basant-se en una sílica-gel Grace-Davison de 10 micres de diàmetre de partícula i derivatitzada per sililació amb un grup d'àcid fosfònic. Aquest material va ser caracteritzat durant la meua estada a la Universitat Masaryk de Brno (República Txeca) amb la col·laboració dels Professors A.Hrdlička, J.Havel segons s'explica al capítol anterior. Al material se'l va valorar amb NaOH i se'n van obtenir les constants d'equilibri àcid-base del grup actiu, tal i com s'ha explicat anteriorment per als altres materials. Posteriorment i amb la col·laboració d'investigadors de l'Acadèmia de Ciències Txeca es va procedir a l'empaquetat de les columnes amb disseny apropiat per a la seva aplicació en HPLC, aquestes són fetes en vidre i tenen unes dimensions de 3x150 mm, pel que fa al diàmetre intern i la llargària. L'empaquetament es fa mitjançant la formació de suspensions del material en un medi aquós, això és la formació de fangs. Aquesta suspensió és bombada cap a l'interior de la columna de vidre gràcies a una bomba d'alta pressió utilitzada en els sistemes de cromatografia d'alta resolució. La fase estacionària es va dipositar dins el suport de forma lenta i gradual fins aconseguir omplir tota la columna i part d'un reservori que es col·loca a sobre de la columna a forma de perllongació d'aquesta. Les parts se separen i la columna es tanca per la seva part superior amb una membrana porosa que permet el pas de les fases mòbils i impedeix el buidat de la columna.

Abans del seu primer ús, la columna s'ha de rentar amb aigua bidestil·lada durant 10 hores a un flux de 1 mL/min per tal de treure les possibles restes dels reactius utilitzats en la preparació del material, especialment l'excés d'àcid fosfònic que no ha reaccionat. Aquest rentat s'ha caracteritzat en estudis previs fets amb l'ICAB(B) Aldrich, i ara l'apliquem per a aquest nou material.

L'estudi dels paràmetres a optimitzar es va portar a terme variant-ne de forma individualitzada les diferents condicions, tant físiques com químiques del sistema.

Les **variables estudiades** són: cabal, acidesa de la fase mòbil, concentració de HIBA i additius de la fase mòbil.

Cabal. Es van provar diferents cabals per a la fase mòbil i per al reactiu colorimètric. En algun experiment es va fer servir un cabal variable però la fase mòbil utilitzada va ser sempre isocràtica, és a dir, que les seves condicions químiques no variaven durant la seva aplicació.

El sistema de cromatografia constava de dues bombes de doble pistó . Una d'elles per a impulsar la fase mòbil i l'altra per a la d'Arsenazo III. Les bombes emprades permeten l'ajust del cabal desitjat modulant de forma automàtica la pressió necessària per al manteniment del cabal.

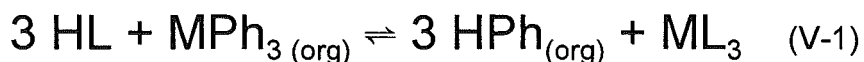
Amb la variació sistemàtica de cabal es van observar diferents paràmetres com ara la forma i amplada dels pics obtinguts, la resolució dels cromatogrames, el temps corresponent al volum mort del sistema i el temps d'anàlisi.

Fase mòbil. Es va estudiar la influència de la concentració de HIBA i del pH de la dissolució. La concentració de HIBA, degut al seu comportament com a agent complexant de les terres rares, té un efecte directe sobre els bescanvis iònics dels lantànids i per tant sobre els cromatogrames obtinguts. Així doncs, si només considerem aquest efecte, el resultat seria que quan més gran fos la concentració de HIBA, més alta seria l'afinitat de la fase mòbil vers als lantànids i per tant menor serà el temps de retenció dels metalls. Es farà necessària la optimització d'aquesta concentració per tal de tenir uns temps de retenció raonables, prou grans com per a

tenir una separació dels diferents lantànids, però prou petits com per a fer possible la obtenció de cromatogrames no massa llargs en el temps.

L'**acidesa de la fase mòbil** no té un efecte tan fàcilment explicable sobre els cromatogrames obtinguts. Si la consideréssim de forma aïllada, degut a que la reacció d'intercanvi dels lantànids es fa per protons, quan més alta sigui la concentració de protons a la fase mòbil, menor hauria de ser el temps de retenció dels lantànids. Així, en condicions fortament àcides (pH 1,0) els lantànids no han de ser retinguts teòricament. Si més no, la presència dels equilibris de complexació amb el HIBA i dels grups de la fase estacionària com els silanols de la sílica gel i els grups fosfònics fan complex la influència del pH sobre el temps de retenció.

Així, hem de tenir en comte totes les reaccions que es poden donar en el nostre sistema, tant els d'acidesa com les complexacions dels ions metàl·lics per part dels grups fosfònic de la fase estacionària per part de l'àcid α -hidroxi-isobutíric (HIBA) de la fase mòbil. El conjunt dels equilibris portaran com a conseqüència uns determinats comportaments respecte del pH de la fase mòbil.



En l'equació de l'equilibri global que es mostra, L representa l'anió del HIBA, Ph el de l'àcid fosfònic i M els ions metàl·lics de la sèrie lantànida. Per a l'obtenció de l'expressió s'han tingut en comte la constant d'acidesa del HIBA (k_{aH}), la constant de complexació dels lantànids per part d'aquest àcid, $\beta_{3\text{H}}$, i les constants corresponents per un àcid fosfònic ($\beta_{3\text{P}}$ i k_{aP}).^{158,199}



Experimental

Per combinació de les reaccions obtenim la reacció global del bescanvi amb una constant d'equilibri obtinguda com es mostra a continuació:

$$K = \frac{3k_{aH} \cdot \beta_{3H}}{3k_{aP} \cdot \beta_{3P}} \quad (V-2)$$

Si agafem valors de la bibliografia, corresponents a un àcid fosfònic i el HIBA¹⁹⁹, tant per l'equilibri amb els protons com amb els lantànids, podem obtenir les constant d'equilibri global tal i com es mostra a la Taula V-1.

Taula V-1. Constants globals d'un l'equilibri del mateix tipus que el present en el sistema cromatogràfic desenvolupat

	log K _{global}
Er(III)	5,8
Gd(III)	4,8
Eu(III)	4,5

Els valors donen més alts com més pesants són els ions metàl·lics, fet que s'haurà de posar de manifest amb els resultats experimentals pel que fa a l'ordre d'elució.

Es demostrarà doncs que la separació es du a terme per una elució gradual que permet la combinació dels equilibris esmentats, però la resolució pot ésser augmentada variant-ne els paràmetres cromatogràfics.

Els valors de concentració de la fase mòbil es van variar entre 50 i 120 mM mentre que el pH es va variar entre 2,5 i 5,0.

L'amplada dels pics és un altre paràmetre que cal optimitzar per tal de

maximitzar la resolució de la separació. Amb aquest objectiu es va provar d'afegir **additius a la fase mòbil**. Aquests van ser sals d'amoni (orgàniques i inorgàniques) i bromur de cetilpiridini (tensoactiu). Tot i que quan parlem d'additius a la fase mòbil fem referència a un conjunt d'agents que o bé s'addicionen a la fase mòbil o formen part de l'acondicionament de la columna previ a l'aplicació de la fase mòbil sense d'additiu.

Dodecil sulfat sòdic (DDS). Es va fer servir de les dues formes esmentades. En el pretractament de la columna amb l'aplicació de 75 mL d'una dissolució 5 mM en DDS a un cabal de 0,5 mL/min, o bé com a additiu es va fer emprant una fase mòbil 5mM en DDS, 80 mM HIBA i pH 5,0 de forma directa, és a dir, sense pretractament.

Sals d'amoni quaternari. La utilització de sals d'amoni quaternari és un mètode prou conegut per al bloqueig dels grups silanols encara presents al material covalent procedent de la sílica-gel. La presència dels silanols no es pot eliminar del tot però es pretén minimitzar la seva interferència sobre el sistema que es reflecteix en un empitjorament de la resolució. El pretractament de la columna es va fer fent passar una dissolució de bromur de tetrabutilamoni de concentració 0,001 M durant 24 hores a un cabal de 0,2 mL/min. A continuació es va rentar amb aigua durant 4 hores a un cabal de 0,5 mL/min i finalment es feia circular la fase mòbil seleccionada. També es va fer el tractament en un sol pas amb la fase mòbil 0,001 M de bromur de tetrabutilamoni, 80 mM HIBA a pH 3,5.

Es va provar també l'efecte d'una sal inorgànica d'amoni. El nitrat d'amoni es va afegir a la fase mòbil de concentració 80 mM en HIBA per a tenir concentracions de 20 i 50 mM en amoni i valors de pH entre 2,5 i 4,0.

4) Observació microscòpica

Degut als resultats poc satisfactoris pel que fa als cromatogrames dels lantànids, amb bandes massa amples, es va fer una observació del material a escala microscòpica per tal de veure tant la geometria de les partícules del material com la distribució de mida de partícula de l'ICAB(B) preparat per a aquesta aplicació. Aquests

dos aspectes del material poden ser tant definitius com els aspectes purament químics. Així doncs, la mida de partícula pot definir el nombre de plats teòrics d'una separació concreta, de manera que com més petita és la partícula més gran és el nombre de plats teòrics i per tant millor pot ser la resolució. Aquesta va ser la raó per la qual es va preparar un ICAB(B) de 10 micres, més petit que l'inicialment preparat.

També la distribució de mides de partícula té un enorme pes en la resolució. La dispersió d'aquests valors provoca l'existència de zones diferenciades dins una mateixa columna, el que tindrà un reflex en l'aparició de *camins preferencials*. Aquests camins fan que un mateix analit vagi a dues (o més) velocitats diferents al llarg de la columna quan per consideracions basades en la dinàmica de la reacció química i de la difusió d'espècies, fa que el pic d'un analit surti ample i per tant empitjori la resolució cromatogràfica. Aquest efecte pot ser també provocat per la irregularitat en la geometria de les partícules. La forma ideal seria esfèrica i totes de la mateixa mida.

El material contingut en una de les columnes emprades va ser tret del suport i va ser analitzat per *Microscopia d'Escombrat Electrònic*. Per això, una certa quantitat del material es va posar sobre un suport adient i es va metal·litzar amb pols d'or. Se'n van fer fotografies de diferents parts de la mostra escollides a l'atzar. Amb aquestes imatges es podrà determinar la forma de les partícules, la mida i la distribució de les mides de les partícules fotografiades.

RESULTATS

1) Eluents

Els estudis previs corresponents als diferents complexants de terres rares que es van fer aportaren resultats del comportament dels àcids cítric, i α -hidroxibutíric com a possibles eluents al sistema cromatogràfic.

Àcid cítric. La capacitat determinada a partir del total de neodimi eluit amb la dissolució d'àcid cítric va ser de 0,14 mg Nd/ gr ICAB(B). Això ens torna a demostrar que aquesta també és una bona dissolució per a l'elució del neodimi.

Taula V-2. Balanç de massa de la càrrega de 0,250 gr ICAB(B) i l'elució amb àcid cítric 0,2 M a pH 3,0

<i>Nd carregat (micrograms)</i>	56
<i>Nd no adsorbit (micrograms)</i>	23
<i>Nd eluit (micrograms)</i>	38
<i>Nd total balanç (micrograms)</i>	61

HIBA. En les condicions de l'experiment (0,23 M HIBA a pH 3,0) la recuperació de lantànid va ser de 19 μ g, el que vol dir una capacitat de la columna de 0,1 mg Nd/ gr ICAB(B) (0,08), resultat que es correspon al ja determinat anteriorment. Això ens indica que la dissolució emprada és adient per a la seva aplicació d'aplicar-la com a eluent.

Taula V-3. Balanç de massa de la càrrega de 0,250 gr de columna d'ICAB(B) i elució feta amb HIBA 0,23 M a pH 3,0

<i>Nd carregat (micrograms)</i>	48
<i>Nd no adsorbit (micrograms)</i>	31
<i>Nd eluit (micrograms)</i>	19
<i>Nd total balanç (micrograms)</i>	50

Aquests resultats junt amb el fet de que tant un com l'altre àcid permeten la determinació amb Arsenazo III, ens permeten de plantejar sistemes cromatogràfics basats en aquests àcids com a fases mòbils.

2) Cromatografia líquida (LC)

La primera aplicació del material ICAB(B) en cromatografia líquida de lantànids va ser la que es va fer emprant una columna preparada amb aquest material de mida de partícula (o gra) de 51-80 micres. Amb aquest sistema es van assajar les fases mòbils solucions de HIBA i de cítric.

Àcid cítric Els resultats obtinguts per a les fases provades es mostren a continuació.

Taula V-4. Sistema LC amb fase mòbil d'àcid cítric

Cítric (M)(pH=3,5)	Temps de retenció (min sec)	
	Yb	Er
0,200	0:00	0:00
0,010(pH=4,1)	5:00	5:00
0,006	6:20	6:00
0,002	sense pic	sense pic

Dels resultats obtinguts amb l'àcid cítric se'n desprèn que per al nostre sistema no obtenim una resolució adient. El millor resultat sembla l'aconseguit per a una fase mòbil 0,006 M de cítric, però ni en aquest cas tenim una bona separació entre els dos cations. Cal recordar que la columna emprada és de mida de partícula molt gran i per tant en una columna per HPLC els resultats podrien ser més bons, inclús amb la utilització del cítric com a component principal de la fase mòbil.

HIBA Es van provar fases mòbils dins els rangs de pH i de concentració de HIBA que uns estudis previs havien mostrat com a bones per a la separació. Per a establir les

millors condicions per a la fase mòbil es va estudiar sistemàticament la influència dels dos paràmetres per a tres lantànids: iterbi, erbi i neodimi.

La influència del pH de la fase mòbil sobre la retenció i resolució es mostra a la Figura V-2.

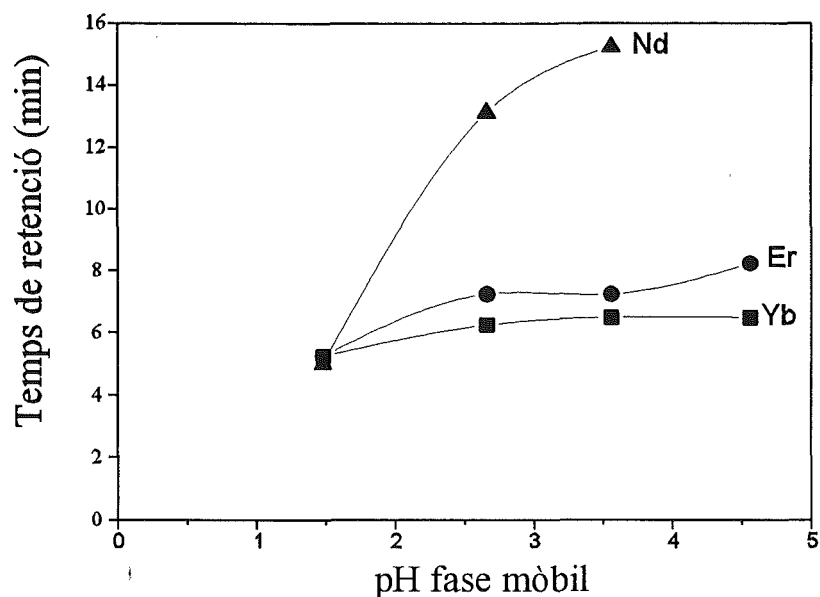


Figura V- 2. Efecte sobre el temps de retenció i la resolució del pH

A la figura anterior es pot veure com a valors de pH baixos (la concentració de HIBA era 0,03 M en tots els casos) no hi ha una bona resolució, a aquests valors la complexació per part del HIBA no és prou bona i és en canvi la concentració de protons de la fase mòbil qui fa que hi hagi elució dels cations adsorbits.

Al pujar a valors de pH superiors a 3,0 es pot veure una bona separació del neodimi respecte dels altres dos, que al ser molt propers dins la sèrie de lantànids tenen propietats molt semblants i se separen més difícilment.

Pel que fa a la concentració de HIBA, es van provar diferents condicions mantenint el pH constant a 3,5. Els resultats es mostren a la Figura V- 3.

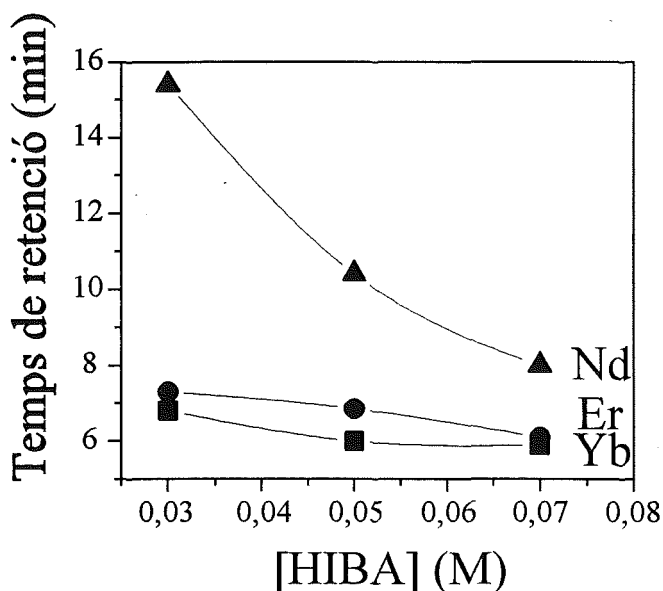


Figura V- 3. Dependència del temps de retenció amb la concentració de HIBA a pH 3,5.

Es pot veure com en augmentar la concentració de HIBA baixen tant el temps de retenció com la resolució per als tres cations injectats. Aquest és un resultat esperat, doncs quan més gran sigui la concentració de l'agent complexant, més gran serà la complexació si es mantenen les altres condicions constants.

Els cromatogrames obtinguts amb l'actual disseny són poc satisfactoris degut a diferents raons. En primer lloc la mida de partícula de la columna és molt gran per a la obtenció d'un nombre de plats teòrics suficientment gran. En segon lloc, el sistema fa servir una bomba de pressió i tecnologia d'HPLC fins a la columna, però a partir d'aquí i fins al detector es va fer servir tecnologia FIA amb tubs de diàmetre intern massa gran i una cel·la de detecció amb un volum intern també molt gran. Aquests factors afavoreixen la dispersió i per tant l'aparició de bandes amples enlloc de pics, fet que empitjora la resolució obtinguda. Aquestes limitacions van ser resoltes amb el disseny de cromatografia líquida d'alta resolució.

3) Aplicació d'ICAB(B) en cromatografia líquida d'alta resolució

La separació lantànida feta amb el disseny de cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC) es va optimitzar pel que fa als paràmetres de la fase mòbil, tant químics (composició, concentració i pH) com als físics com ara el cabal.

Cabal. El sistema de cromatografia líquida d'alta resolució consta de dues bombes de doble pistó. Una d'elles impulsava la fase mòbil i l'altra feia fluir la dissolució d'Arsenazo III. La optimització del cabal es mostra a la Figura V-4.

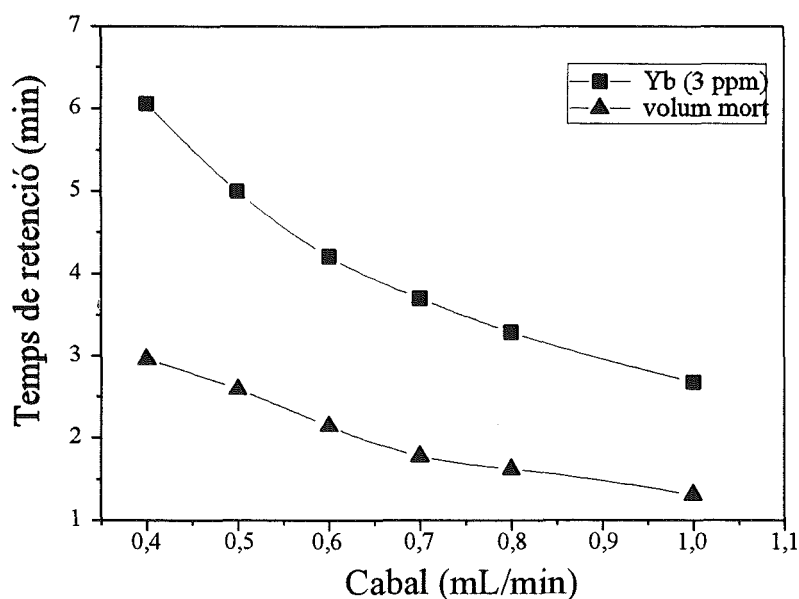


Figura V- 4. Optimització del temps de retenció amb el cabal.

Els resultats recollits a la Figura V- 4 mostren la disminució tant del temps de retenció com del temps corresponent al *volum mort* en funció del cabal per a una bomba. Però a part d'aquest resultat hi tenim la forma dels pics, aquests surten més estrets a cabals més alts. Si bé l'augment del cabal permet unes anàlisis més ràpides, el fet de l'augment de la pressió amb el del cabal té associat l'augment dels problemes d'estabilitat de les columnes. Així doncs, com més alta sigui la pressió que ha de

suportar el material de la fase estacionària, més agressiu serà el mètode i més curt el temps de vida de la fase estacionària. S'ha d'arribar doncs a una situació de compromís, depenent especialment de les mostres a determinar. També és possible la utilització de gradients de cabal, com s'ha fet amb algunes mostres lantànides. En algun cas pot escurçar el temps d'anàlisi per l'aplicació de gradients. Quan injectem una mostra de lantànids amb diferències clares en temps de retenció (p. e. lantà i luteci) si tenim un gradient de cabal farem que el senyal de lantà sigui millor, obtenint un pic no massa ample, però mantenint una resolució prou bona per als elements més lleugers, que són eluits molt fàcilment.

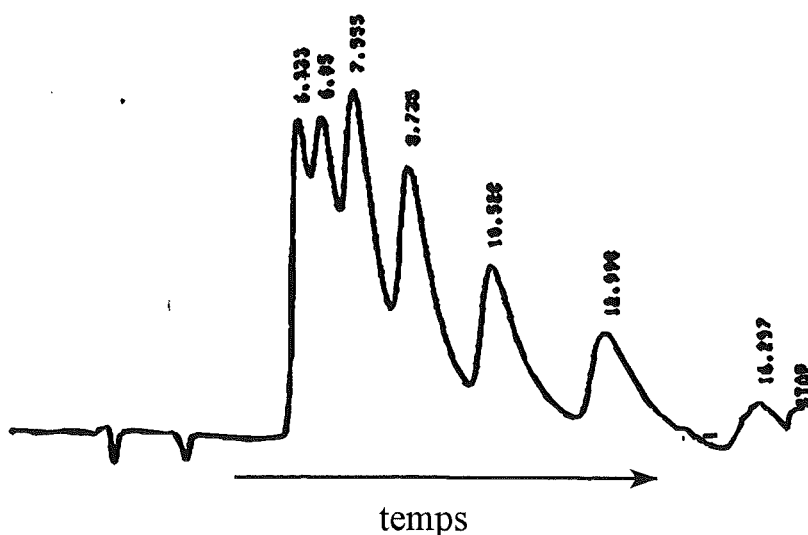


Figura V-5. Cromatograma obtingut amb cabal variable

Fase mòbil. Els resultats que aquí es recullen fan referència als estudis de la influència de la concentració del HIBA, el pH de la fase mòbil i a la presència d'additius, tant dins la fase mòbil com a pretractament de la columna. Això es va dur a terme de manera sistemàtica, és a dir variant un dels paràmetres mentre la resta es mantenia constant.

Els resultats obtinguts per a la variació de la concentració de HIBA i que es mostren a la Figura V-6, mostren un comportament esperat per a la retenció dels lantànids (Nd, Sm, Gd, Er i Yb). Podem veure la disminució del temps de retenció per

a tots ells en augmentar la concentració de HIBA. El pH de la fase mòbil era de 5,0 i el cabal de 0,75 mL/min.

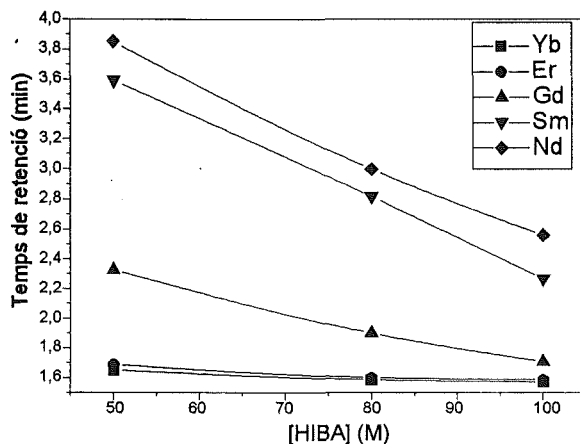


Figura V- 6 Efectes de l'augment de la concentració de HIBA a un cabal de 0,75 mL/min i un pH de 5,0 .

Els resultats referents a la influència del pH de la fase mòbil es mostren a la Figura V-7. A primer cop d'ull ja es pot veure que la dependència de la retenció i resolució amb el pH no és lineal.

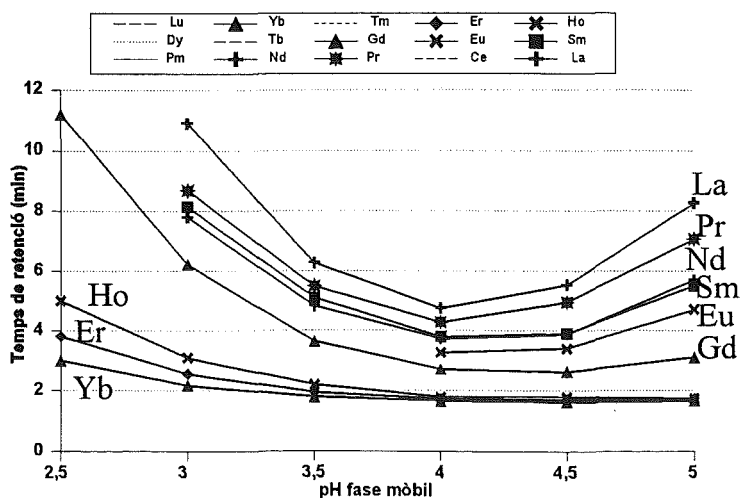


Figura V- 7. Influència del pH de la fase mòbil.

A la figura es mostra el comportament del sistema dins el rang de pH 2,5-5,0, però tant altres resultats, ja mostrats anteriorment, com el nostre coneixement dels sistemes químics, ens permeten de dir que per a valors de pH menors a 2,5 hi haurà un punt de baixada dels temps de retenció. Igualment, a partir de pH 5,0 hi ha d'haver un augment dels temps de retenció pels elements més pesants, el més lleugers han començat aquesta recuperació a valors més baixos, 4,0 pel lantà n'és un exemple. El comportament a aquestes zones no és del nostre interès, ja que per a valors baixos de pH l'acció del HIBA passa a un segon terme ja que l'elució es fa per l'alta concentració de protons.

Els temps de retenció que es mostren a les Figures V- 7 són els resultants de la injecció de mostres d'un sol catió lantànid. Si bé, dels resultats mostrats fins ara, sembla que la separació es pugui fer de manera prou acceptable, això és així per a la sub-sèrie d'elements més pesants (Figura V- 8), mentre que no passa el mateix per als lleugers (Figura V- 9).

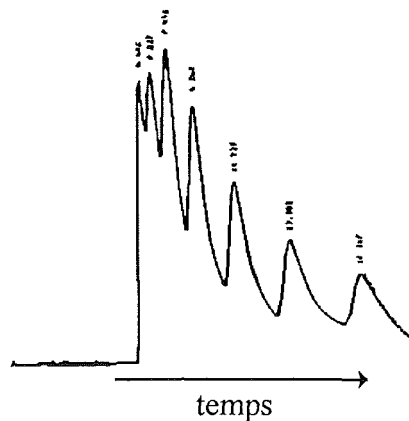


Figura V-8. Cromatograma dels lantànids de la semisèrie dels pesants

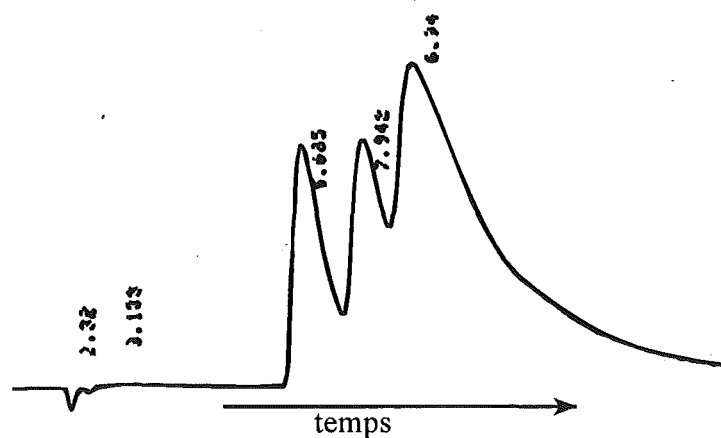


Figura V- 9. Cromatograma dels lantànids lleugers.

Amb la sola variació dels dos paràmetres anteriors (concentració de HIBA i pH) no es va aconseguir una resolució millor per als lleugers que la mostrada a la Figura V- 9, per això vàrem tenir en comte la utilització d'**additius** que modifiquessin el comportament del bescanvi obtingut fins al moment.

Dins dels additius hem provat dues substàncies de naturalesa diferent, dodecil sulfat sòdic (tensoactiu) i bromur de tetrabutilamoni (sal d'amoni quaternària). Cadascun d'ells ha estat assajat de les dues maneres abans esmentades, com a pre-tractament o dins la mateixa fase mòbil.

Els resultats de la utilització del dodecil sulfat sòdic utilitzat com a pre-tractament no ens aporta cap avantatge sobre la resolució obtinguda anteriorment.

Contràriament, si utilitzem el tensoactiu com a component de la fase mòbil en una concentració de 5 mM, i condicions de 80 mM HIBA i pH 5,0, i ho comparem al mateix sistema però sense additiu, s'obté un augment de la resolució per als lantànids lleugers. Així, l'augment de la concentració del tensoactiu no millora els resultats ans el contrari, els empitjora.

D'altra banda, la utilització de les sals d'amoni quaternari és un pre-tractament prou conegut per al blocatge dels possibles grups SiOH encara romanents⁸⁶ a la fase estacionària. Aquesta presència no es pot eliminar del tot però es pretén de minimitzar ja que la seva interferència és negativa en termes de resolució. Tal com es pot veure de la comparació de les Figures V-10 i V-11.

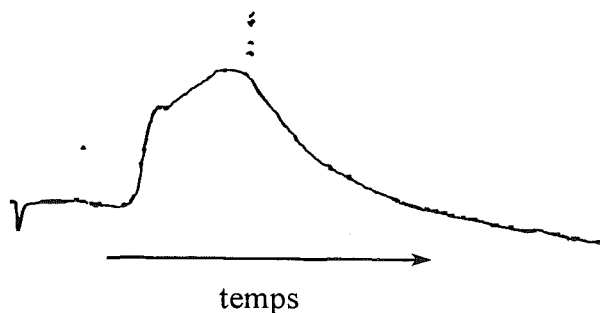


Figura V-10. Cromatograma corresponent a la mescla de lantànids lleugers abans de fer el pretractament amb les sals d'amoni quaternari.

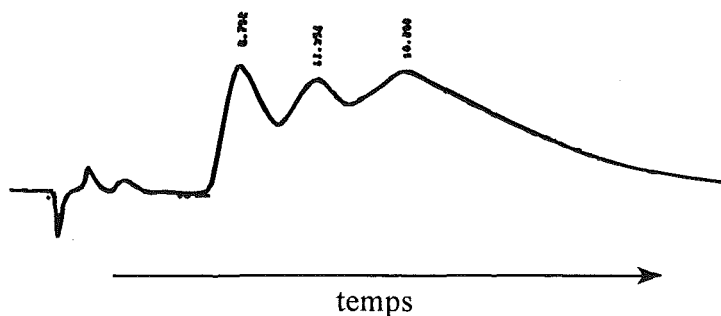


Figura V-11. Cromatograma després del tractament amb les sals d'amoni.

De totes les fases mòbils assajades la que millors resultats va donar fou la de 80 mM HIBA i pH 3,5 .

En aquestes condicions, la injecció de la mescla de 6 lantànids lleugers dóna 5 senyals al cromatograma, el millor dels resultats obtinguts fins ara per aquesta mescla.

Al mateix temps es va dur a terme l'aplicació de la determinació d'una mescla de 4 cations Yb(III), Er(III), Nd(III) i La(III) que havien estat mostres de transport selectiu per membranes líquides suportades (Cyanex 925, Capítol II). La injecció de mostres dels quatre elements donava quatre senyals amb la última fase mòbil provada (Figura V-12).

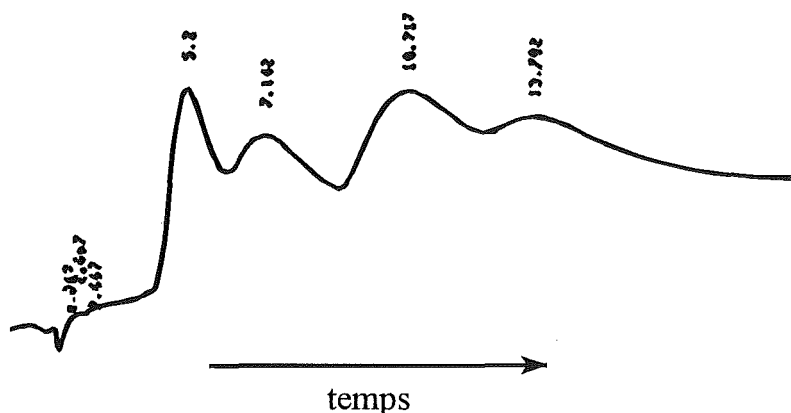


Figura V- 12. Cromatograma d'una dissolució contenint Yb (III), Er (III) , Nd (III) i La(III) utilitzada en experiències de transport amb membranes líquides suportades (Cyanex 925).

L'addició de DDS sobre aquesta fase mòbil va fer millorar lleugerament la resolució, suficient per a l'aplicació desitjada.

4) Estudi microscòpic del material.

De tots els cromatogrames obtinguts es pot treure en comú que tots els pics presenten una excessiva amplada de banda, inclús aquells a on la resolució és la més alta. Tot i que la utilització de sals d'amoni quaternari millora la resolució, com se'n desprèn de la comparació de les Figures V-10 i V-11, aquesta no és suficient. Un estudi microscòpic del material ICAB(B) utilitzat per a l'empaquetament de les columnes ens donarà informació d'una de les possibles raons per les quals no millorem més la resolució.

La utilització de la *Microscopia d'Escombrat Electrònic* (SEM) ens ha permès de fotografiar el material obtingut d'una de les columnes emprades, preparada amb ICAB(B) de 10 micres (Grace-Davidson). El resultat que es pot veure a les fotografies és prou aclaridor (Figura V-13).

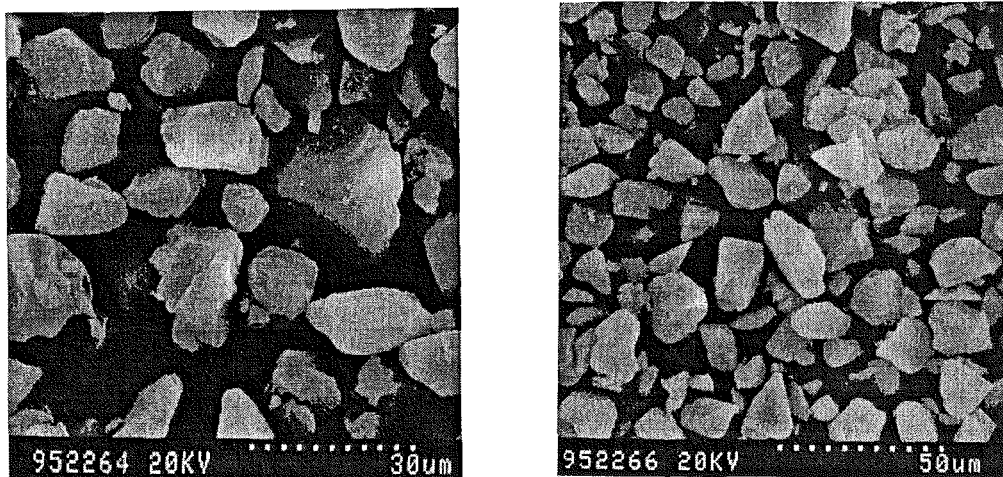


Figura IV-13 Fotografia SEM del material obtingut d'una de les columnes emprades, ICAB(B) 10 micres (Grace-Davidson)

En elles es pot observar que la forma de les partícules és molt irregular i les dimensions són molt diverses. Aquest segon punt és el més important per a la resolució. La dispersió en la mida de partícules provoca l'aparició de zones de diferents densitat dins la columna, per tant apareixeran camins preferencials en el flux de la fase mòbil al llarg de la columna. Aquesta situació contribueix a la dispersió dels paràmetres que controlen la dinàmica de la separació produint l'aparició de bandes molt amples, com és el nostre cas.

Del conjunt de quatre fotografies obtingudes sobre mostres triades de forma aleatòria d'una porció d'ICAB(B), s'ha calculat la mida de les partícules i fet un estudi de la seva distribució i valor mitjà. Aquest surt proper al valor donat pel fabricant, 10 micres, com es pot veure a la Figura V-14.

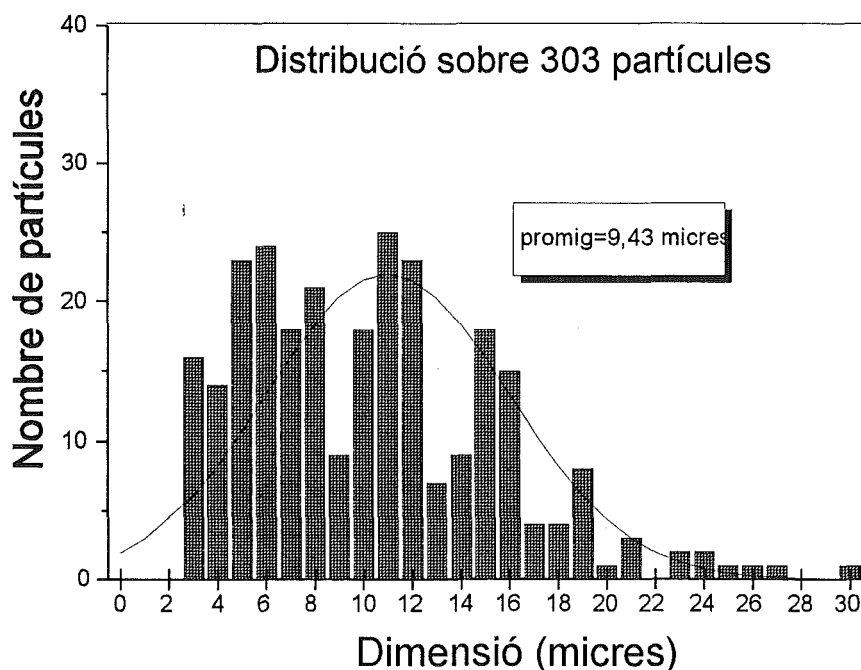


Figura V-14 Distribució de la dimensió de les partícules trobada a partir de les fotografies de les mostres d'ICAB(B)

El resultat de l'estudi microscòpic, junt amb la resta d'estudis, ens verifica les raons dels límits de la resolució obtinguda i al mateix temps ens determina les característiques de dimensió i forma adequades d'un material cromatogràfic amb

propietats idònies per a la separació de cations lantànids. Per a això, només caldria preparar ICAB(B) però partint d'una sílica gel adequada, material que és comercial en l'actualitat. Una altra possibilitat de millora amb el material ja assajat és el tamitzat de les partícules dins un rang acceptable, 5-12 micres, per exemple. D'aquesta manera es minimitza dispersió de partícules, el que contribuirà a millorar els resultats obtinguts.

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

Dels resultats obtinguts en els estudis que es descriuen a la memòria s'en destaquem les següents conclusions:

- 1) El sistema de membrana líquida suportada basat en les reaccions de distribució líquid-líquid entre neodimi i dissolucions de Cyanex 925 (mescla de dos òxids de fosfina alquílica) en kerosè, ha mostrat propietats de transport efectiu per a aquest metall entre dissolucions de diferent contingut àcid i salí.
- 2) La influència de la pressió osmòtica sobre el transport en la membrana líquida anteriorment exposada s'ha fet notable, especialment a valors superiors a 40 atm de pressió osmòtica. Al mateix temps s'ha mostrat l'efectivitat d'aquests sistemes, que poden treballar a pressions de fins a 20 atm.
- 3) La preparació de membranes compòsit activades amb incorporació del reactiu àcid di-2-etil-hexilfosfòric, DEHPA, com a transportador atrapat en el polímer, ha mostrat característiques estructurals i químiques efectives per al seu ús com a transportador de lantànids.
- 4) Les membranes abans esmentades poden realitzar transport facilitat de lantànids, conservant aquestes propietats inclús després d'un magatzemament sec. D'altra banda, la resistència mostrada als processos d'osmosi és molt superior que la de les membranes compòsit equivalents sense transportador. Si més no, el transport de metalls aconseguit fins ara és molt més baix que en les membranes líquides suportades convencionals.
- 5) La preparació de nous materials cromatogràfics inorgànics, ICAB's, basats en la derivatització física o química de sílica gel, ha mostrat propietats ben diferenciades en els processos d'extracció en fase sòlida. Així, els materials basats en àcid fosfòric ofereixen molt bons resultats en processos d'adsorció.

D'altra banda, la retroextracció mostra rendiments relatius baixos. Els derivats per sililació amb àcid fosfònic són els que han mostrat propietats més adients per a l'intercanvi corresponent en una possible cromatografia iònica.

- 6) S'ha mostrat com les propietats químiques dels ICAB's depenen, no només de la naturalesa del grup químic incorporat, si no també de les propietats físiques de la sílica derivatitzada. Així, s'ha mostrat que la mida de partícula i la capacitat superficial són determinants d'alguns paràmetres termodinàmics com ara el pKa dels grups fosfònics incorporats.
- 7) La resolució cromatogràfica en les aplicacions dels materials ICAB's ve determinada, en el nostre cas, per la conjugació adient de les propietats d'adsorció selectiva de la fase estacionària amb les propietats d'elució selectiva de la fase mòbil. Vàrem trobar que era possible una separació quasi total dels elements lantànids amb la correcte aplicació d'aquest principi que, en el nostre cas, implica la presència de l'àcid α -hidroxiisobutíric, HIBA, a l'eluent emprat.
- 8) S'ha detectat que tant la mida de partícula com l'homogeneïtat en la distribució d'aquestes partícules pot determinar característiques importants del cromatograma, incloent-hi l'eficàcia en la resolució de pics molts propers.

REFERENCES

- (1) Gschneider, K.A., *Industrial Applications of Rare Earths Elements*, American Chemical Society (Series 164), Washington DC, (1981)
- (2) Busev, A.I., Tipsova, V.G. and Ivanov, V.M. *Handbook of the Analytical Chemistry of Rare Elements*, Ann Arbor-Humphrey science Publishers, Ann Arbor, London (1980)
- (3) Hecht, F., and Donan, J., *Anorganische Mikrogewichtsanalyse*, Springer, Berlin, 210, (1941)
- (4) Flaschka, H., *Mikrochim. Acta*, **55**, (1955)
- (5) Cotton, A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th Ed., John Wiley & Sons, (1980)
- (6) Gschneider, K., and Eyring, L., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, eds., **9**, (1987)
- (7) Masuda, A., Nakamura, N., and Tanaka, T., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 239, (1973)
- (8) Kinnunen, J. and Wennestrand, B., *Chem. Analyst*, **46**, 92 (1957)
- (9) Fritz, J.S., Oliver, R.T. and Pietrzik, D.J., *Anal. Chem.*, **30**, 1111 (1958)
- (10) Kuznetsov, V.I., *Dokl. Acad. Nauk SSR*, **31**, 895 (1941)
- (11) Chartier, A., Fox, C.G., and Georges, J., *Analysis*, **20(5)**, 269 (1992)
- (12) Li, Y. and Yang, M., *Huaxue Shiji*, **5**, 7 (1983); *Chem. Abstr.* **99**, 15698
- (13) Savvin, S.B., *Dokl. Akad. Nauk SSR*, **127**, 1231 (1959)
- (14) Havel, J., Vrchlabský, M. and Kohn, Z., *Talanta*, **39(7)**, 795-799 (1992)
- (15) Nash, K.L., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **11(4)**, 729-768 (1993)
- (16) Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Chemistry Volume 1. Principles. Rare Earth Elements. Chemical Rubber Company, Boca Raton, Florida, 115-271, (1986)
- (17) B. Weaver, "Solvent Extraction in the Separation of Rare Earths and Trivalent Actinides" in Ion Exchange and Solvent Extraction, Volume 6 (J.A. Marinsky and Y. Marcus Eds.) Marcel Dekker, New York (1974)
- (18) Sidall III, T.H., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 883 (1963)
- (19) Sidall III, T.H., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1991 (1964)
- (20) Horwitz, E.P., Muscatello, A.C., Kalina, D.G. and Kaplan L., *Sep. Science Tech.*,

- 16, 417 (1981)
- (21) Chemical Rubber Company Handbook of Chemistry and Physics, D-235, (1987)
- (22) Khopkar, P.K. and Narayanankutty P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 1957 (1968)
- (23) Stary, J., *Talanta*, **13**, 421 (1966)
- (24) Sato, T., *Hydrometallurgy*, **22**, 121 (1989)
- (25) Mathur, J.N. and Khopkar, P.K., *Radiochim. Acta*, **39**, 77, (1986)
- (26) Mathur, J.N. and Khopkar P.K., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1**, 597 (1983)
- (27) Mathur, J.N., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1**, 349 (1983)
- (28) Khopkar, P.K. and Mathur, J.N., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 2063 (1977)
- (29) Nakamura, S., Surakitbanbarn, Y. and Akiba, K., *Proc. Symp Solvent Extr. Japan Assoc. Solvent Extr.*, Hamamatsu, Japan (1987): CA 108:211290
- (30) Chmutova, M.K., Pribylova, G.A. and Myasoedov, *Zh. Anal. Khim.*, **57**, 259 (1983)
- (31) H. Imura, T.M. Samy, and N. Suzuki, *Proc. Symp. Solvent Extr. Japan Assoc. Solvent Extr.*, Hamamatsu, Japan (1987): CA108:211290
- (32) J.N. Mathur and G.R. Choppin, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **11**, 1, (1993)
- (33) Samy, T.M., Imura, H. and Suzuki, N., *J. Radional. Nucl. Chem.*, **126**, 153 (1988)
- (34) Aly, H.F., Khalifa, S.M., Navratil, J.D. and Saba, M.T., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **3**, 623 (1985)
- (35) Li, T. and Yu, J., *Beijing Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **1**, 60 (1987): CA107:123010
- (36) Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th Edition, Sc, Y, La-Lu Rare Earths Elements, Part D 6, Ion Exchange and Solvent Extraction Reactions, Organometallic Compounds, Springer-Verlag, Berlin, (1983) pp.1-136
- (37) Sheveleva, I.V. and Boyatyrev, I.O., *Zh. Fiz. Khim.*, **61**, 1040 (1987)
- (38) Cassidy, R.M. and Elchuck, S., *J. Chromatogr. Sci.*, **18**, 217 (1980)
- (39) Muscatello, A.C., Horwitz, E.P., Kalina, D.G. and Kaplan, L., *Sep. Science Tech.*, **17**, 859 (1982)
- (40) Horwitz, E.P., *Argonne National Laboratory, Personal Communication*, (1993)
- (41) Mathur, J.N. and Khopkar, P.K., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **3**, 753 (1985)
- (42) Bukina, T.I., Karalova, Z.K. and Myasoedov, B.F., *Radiokhimiya*, **25**, 697 (1983)

- (43) Weaver, B. and Kappelman, F.A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 263 (1968)
- (44) Novikov, A.P. and Myasoedov, B.F., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **5**, 111 (1987)
- (45) Sherrington, L. G., *Commercial Processes for Rare Earths and Thorium in Handbook of Solvent Extraction*, Lo, T.C., Baird, M.H.I. and Hanson, C., Eds., John Wiley & Sons, New York (1983)
- (46) Sherrington, L.G. and Kemp, W.P., *British Patent 1,026,791* (1966) (amended 1969)
- (47) Brown C.G., *British Patent 1,262,469* (1972)
- (48) *Denver Equipment Company (USA)*, Bulletin No. M4-B167, (1967)
- (49) Brown, C.G. and Sherrington, L.G., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **29**, 193-209 (1979)
- (50) *Catálogo de Laboratorio Millipore 1991*, Millipore Corporation USA
- (51) Tasaka, M. And Nagasawa, P., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **49**, 31, (1975)
- (52) Behr, J.P., Kirch, H. and lehn, J.M., *J. Anal. Soc.*, **107**, 241 (1985)
- (53) Palet, C., *Tesi Doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona (1994)
- (54) Moreno, C., *Tesi Doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona (1994)
- (55) Lackshminarayanaiah, *Transport Fenomena in Membranes*, Academic, New York (1969)
- (56) Smith, K., Babcock, W., Baker, R. and Conrad, M., in *Chemistry in Water Reuse*, W. Cooper, Ed., Chap. 14, Ann Arbor Science Pub., Ann Arbor, MI, (1981)
- (57) Babcock, W., Baker, R., Lachapelle, E. and Smith, K., *J. Membrane Sci.*, **7**, 71 (1980); **7**, 89 (1980)
- (58) Smith, D.R., Lander, R.J. and Quinn, J.A., in *Recent Developments in Separation Science*, Vol. 3, Li, N.N. (Ed), CRC Press, Cleveland Ohio, (1977)
- (59) Molinari, R., Drioli, E., and Pantano, G., *Separation Science and Technology*, **24(12 & 13)**, 1015-1032, (1989)
- (60) Danesi, P.R., Reichley-Yinger, L. and Rickert, P.G., *J. Membrane Sci.*, **31**, 117-145 (1987)
- (61) Schouten, A.E. and Van der Vegt, A.K., *Plastics*, Delta Press, The Netherlands, (1987)
- (62) Auvil, S.R., Srinivasan, R. and Burban, P.M., *Int. Symposium on Membranes for*

Referències

- Gas and Vapour Separation*, Suzdal, USSR, (Febr. 1989)
- (63) Levine, I.N., *Física Química*, 3^{er} ed., M^e Graw Hill, Madrid, (1991)
- (64) Strathmann, H. and Michaels, A.S., *Desalination*, **21**, 195 (1977)
- (65) Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, (1992)
- (66) Kesting, R., *Synthetic Polimeric Membranes*, McGraw-Hill, New York, (1971)
- (67) Sourirajan, S., Ed, *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes*, NRCC Publ. No. 15627, Ottawa, Canada (1977)
- (68) Uragami, T. in *Membrane Science and technology*, Osada, Y. and Nakagawa, T., Marcel Dekker, Inc., New York (1992)
- (69) Snyder, L.R. and Kirkland, J.J., *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 2nd ed., John Wiley, New York, (1979), Chapt. 7
- (70) Glajch, J.L., Kirkland, J.J. and Köler, J., *J. Chromatogr.*, **384**, 81 (1986)
- (71) Dwyer, F. And Lions, F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2917 (1947)
- (72) Grote, M., Schwalk, A. and Kettrup, A., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **313**, 297-303 (1982). *Chem. Abs.* **98**: 100332b
- (73) Tanaka, N., Kinoshita, H., Araki, M. and Tsuda, T., *J. Chromatogr.*, **332**, 57 (1985)
- (74) Robinson and Humburger in *The Merck Index*, 8th ed., Merck & Co., Inc., U.S.A., 639 (1968)
- (75) Collman, J.P., *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **4**, 132, (1965)
- (76) Bayer, E., Eberhardt, H. and Geckeler, K., *Angew. Makromol. Chem.*, **97**, 217-30 (1981). *Chem. Abs.* **95**: 190514c
- (77) Gattermann-Wieland in *The Merck Index*, 8th ed., Merck & Co., Inc., U.S.A., 138 (1968)
- (78) Mathur, J.N. and Khopkar, P.K., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **6**, 111 (1988)
- (79) Johnson, A., Markham, E., and Price, R., *Org. Syn.*, **42**, 75, (1962)
- (80) Wadel, T.G., Leyden, D.E. and Hercules D.M., *Immobilization of Organic Functional Groups on Silica Surfaces*, in Leyden D.E. *Application of Chelating Silylated Surfaces* , Gordon and Breach Science Publishers, New York, 55 (1978)

- (81) Pederson, C.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967)
- (82) Berendsen, G.E., Pickaart, K.A. and de Galan, L., *J. Liq. Chromatogr.*, **3**, 1437, (1980)
- (83) Berendsen, G.E., and de Galan, L., *J. Liq. Chromatogr.*, **1**, 561 (1978)
- (84) Shih-Hsien, H., Fazio, S.D., Tomellini, S.A., Crowder, J.B. and Hardwick, R.A., *Chromatographia*, **20**, 161, (1985)
- (85) Roumeliotis, P. and Unger, K.K., *J. Chromatogr.*, **149**, 211, (1978)
- (86) Unger, K., *Porous Silica, Its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography*, Elsevier, Amsterdam, (1977)
- (87) Berendsen, G.E. and de Galan, L., *J. Liq. Chromatogr.*, **1**, 561, (1978)
- (88) Verzele, M. and Dewaele, C., *Chromatographia*, **18**, 84, (1984)
- (89) Dewaele, C., Mussche, P. and Verzele, M., *J. High Res. Chromatogr. Comm.*, **5**, 616, (1982)
- (90) Chang, J.J., Pines, A., Fripiat, J.J. and Resing, H.A., *Surf. Sci.*, **47**, 661, (1975)
- (91) Leyden, D.E., Kendall, D.S., Burgraff, L.W., Pern, F.J. and DeBello, M., *Anal. Chem.*, **54**, 101, (1982)
- (92) Watanabe, N., *Chem. Lett.*, 1373, (1981)
- (93) Lochmüller, C.H., Marshall, D.B. and Wilder, D.R., *Anal. Chim. Acta*, **130**, 31, (1981)
- (94) Williams, R.J.P., *Endavour-New Series*, **8**, 65, (1984)
- (95) Diez, S., *Tesi Doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona, (1994)
- (96) Eccles, H. and Greenwood, H., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **10**, 4, 713-727 (1992)
- (97) Blasius, E. and Brozio, B., in Chelates in Analytical Chemistry, Vol.1 Flaschka and Barnard, Eds., Marcel Dekker, New York (1967)
- (98) Vernon, F. and Eccles, H., *Anal. Chim. Acta*, **63**, 403, (1973)
- (99) Vernon, F. and Eccles, H., *Anal. Chim. Acta*, **72**, 331, (1974)
- (100) Vernon, F. and Eccles, H., *Anal. Chim. Acta*, **66**, 231, (1976)
- (101) González-Luque, S. and Streat, M., in Ion Exchange Technology Naden, D. and Streat, M., Eds., Ellis Horwood, London, 698, (1984)
- (102) Eccles, H., in Ion Exchange Technology Naden, D. and Streat, M., Eds., Ellis Horwood, London, 679, (1984)

Referències

- (103) Riley, J.P. and Taylor, D., *Anal. Chim. Acta*, **40**, 479, (1968)
- (104) Valiente, M., Diez, S., Massana, A., Frias, C. And Muhammed, M., *Mine Water and Environment*, **10**, 17-28 (1991)
- (105) Gonzalo, A., *Treball de Recerca*, Universitat Autònoma de Barcelona, (1995)
- (106) Lehninger, A.L., *Biochemistry*, Worth Publishers Inc., New York (1983)
- (107) Thompson, H.S., *J. Roy. Agr. Soc. Engl.*, **11**, 68, (1850)
- (108) Way, J.T., *J. Roy. Agr. Soc. Engl.*, **11**, 313, (1850)
- (109) Twett, M. (1906) *Trans. Soc. Naturistes Varsovie, Biol. Sec. 14*, No. 6 (1903), *Ber. dtsh. bot. Ges.* **24**, 316
- (110) Kuhn, R., Winterstein, A and Lederer, E., *Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem.* **197** (1931) 141, *Naturwiss.* **19** (1931) 306, *Ber.* **64** (1931)1349
- (111) Ismailov, N.A. and Srajber, M.S. (1938) *Pharmazie (russ.)* **3**, 1
- (112) Martin, A.J.P. and Synge, R.L.M., *Biochem. J.*, **35**, 1358, (1941)
- (113) Cremer, E., *J. Chromatogr. Lib.*, **17**, p.21, Elsevier, New York, (1979)
- (114) Consden, R., Gordon, H.A. and Martin, A.J.P., *Biochem. J.*, **38**, 224 , (1944)
- (115) Cremer, E. and Prior, F, *Z. Elektrochem.*, **55**, 66, (1951)
- (116) Hamilton, P.B., Bogue, D.C. and Anderson, R.A., *Anal. Chem.*, **32**, 1782, (1960)
- (117) Huber, J.F.K., in *J. Chromatogr.*, Library Vol. 17, Elsevier, Amsterdam, p. 159, (1979)
- (118) Duke, M.J., and Smith, A.D., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **110**, 207, (1987)
- (119) Freudenberg, K., Walch, H. and Molter, H., *Naturwiss*, **30**, 87, (1942)
- (120) Wieland, T.H., *Z. Phys. Chem.*, **273**, 24, (1942); *Naturwiss.*, **30**, 374, (1942)
- (121) Spedding, F.H., Voigt, A.F., Gladrow, E.M. and Sleight, N.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2777, (1947)
- (122) Spedding, F.H., Powell, J.E. and Svec, H.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1393, (1955)
- (123) Samuelson, O. and Westlin, A., *Svensk Kem. Tid.*, **59**, 244, (1947)
- (124) Gabrielson, G. and Samuelson, O., *Svensk Kem. Tid.*, **62**, 214, (1950)
- (125) Griessbach, R., *Melliands Textilberichte*, **20**, 577, (1939)
- (126) Weichmann, M., *J. Chromatogr.*, **235**, 129, (1982)
- (127) Kirkland, J.J. and Glajch, J.L., *J. Chromatogr.*, **327**, 27, (1983)

- (128) Snyder, L.R., Kirkland, J.J., *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, Wiley, New York, (1979) Chapt. 13
- (129) Glajch, J.L., Kirkland, J.J. and Köler, J., *J. Chromatogr.*, **384**, 81, (1986)
- (130) Köler, J. and Kirkland, J.J., *J. Chromatogr.*, **385**, 125, (1986)
- (131) *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **18(4)**, 302 (1987)
- (132) Majdan, M., *Hydrometallurgy*, **35(2)**, 179, (1994)
- (133) Rickelton, W.A. and Boyle, R.J., *Sep. Sci. Tech.*, **23**, 12-13, 1227-1250 (1988)
- (134) Partington, J.R., *General and Inorganic Chemistry*, McMillan and Co. Ltd., London, p.598, (1951)
- (135) Rickelton, V.A., et al., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2**, 4, 815-838, (1984)
- (136) *Cyanex 925. Sovent Extraction Reagent*, American Cyanamid Company, Wayne, New Jersey 07470.201-831-2000
- (137) Fabiani, C., Merigiola, M., Scibona, G. and Castagnola, A.M., *J. Membr. Sci.*, **30**, 97-104, (1987)
- (138) Danesi, P.R., *Sep. Sci. Tech.*, **19**, 11-12, 857, (1984-85)
- (139) Diaz Peña, M., Roig Muntaner, A., *Química Física*, Ed. Madrid Alhambra, **1 & 2**, (1985)
- (140) Danesi, P.R., Chiarizia, R., Rickert, P. and Horwitz, E.P., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **3**, 1-2, 111, (1985)
- (141) Danesi, P.R., Reichley-Yinger, Cianeti, C. and Rickert, P.G., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2**, 6, 781, (1984)
- (142) Danesi, P.R. and Rickert, P.G., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **4**, 1, 149, (1985)
- (143) Cadotte, J.E., *Interfacially Synthesized Reverse Osmosis Membranes*, U.S. Patent 4,277, 344, (1981)
- (144) Riley, R.L., Milstead, C.E., Loyd, A.L., Seroy, M.W. and Tagami, M., *Desalination*, **23**, 331, (1977)
- (145) Cadotte, J.E., *Evolution of Composite Reverse Osmosis Membranes*, ACS Symposium Series No. 269 Materials Science of Synthetic Membranes, Lloyd, D.R., eds., (1985)
- (146) Rozelle, L.T., Cadotte, J.E., Cobain, K.E. and Kopp, C.V., *Nonpolysaccharide Membranes for Reverse Osmosis; NS-100 Membranes*, in Sourirajan, S., eds.,

- Reverse Osmosis and Synthetic Membranes, National Research Council of Canada, Ottawa, (1977)
- (147) Epperson, B.J. et al. *Development and Demonstration of the Economical Production of a Spiral-Wound Thin-Film Composite Membrane System for the Economical Production of Enriched Air*, Final Report Department of Energy No. CS/40294, November 1983
- (148) Klein, E., *Affinity Membranes*, John Wiley & Sons, Inc., (1991)
- (149) Axen, R. and Porath, J., *Nature*, **210**, 367-369 (1966)
- (150) Lerman, L.S., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **39**, 232-236 (1953)
- (151) Brandt, S., Goffe, R.A., Kessler, S.B., O'Connor, J.L. and Zale, S.E.Z., *Bio. Technology*, **6**, 779-782 (1988)
- (152) Hou, K.C., Roy, S. and Zaniewski, R., *Proc. North. Am. Membr. Soc. Natl. Mtg. Syracuse*, New York (June 1988), p. 89
- (153) Edelman, G.M., Rutishauser, S.V. and Millette, C.F., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **68**, 2153-2157 (1971)
- (154) Edelman, G.M., Rutishauser, S.V. and Millette, C.F., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **68**, 2153-2157 (1971)
- (155) Hendry, R.M. and Herrmann, J.E., *J. Immunol. Methods*, **35**, 285-296 (1980)
- (156) Moreno, C., Hrdlicka, A. and Valiente, M., *J. Membr. Sci.*, **81**, 121-126 (1993)
- (157) Cortina, J.L., Miralles, N. Aguilar, M. and Sastre, A.M., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **12**, 2, 349-369 (1994)
- (158) Preston, J.S. and du Preez, A.C., *MINTEK Report N° M378*, The Council of Mineral Technology, ISBN 086999851X (1988)
- (159) Pinavaia, T.J., Lee, J. G. and Abedini, M., *Use of Silane Coupling Agents for the Immobilization of Metal Complex Catalysts on Inorganic Supports*, in Leyden, D.E. Applications of Chelating Silylated Surfaces, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 333-345 (1978)
- (160) Allum, K.G., Hancock, R.D., Howell, I.V., McKenzie, S., Pckethy, R.C. and Robinson, R.J.; *J. Organomet. Chem.*, **87**, 203, (1975)
- (161) Wild, F.R.W.P., Gubitosa, G. and Brintzinger, H.H., *J. Organomet. Chem.*, **148**, 73, (1978)

- (162) Hankcok, R.D., Howell, I.V., Pitkethy, R.C., Robinson, P.J., *Catalysis: Heterogeneous and Homogeneous*, Delmon, B. and Jannes, G., eds., Elsevier, Amsterdam, 361-371 (1975)
- (163) Smith, A.K., Basset, J.M. and Maillis, P.M., *J. Molec. Catal.*, **2**, 223, (1977)
- (164) Jackson, R., Raddlesden, J., Thompson, D.J. and Whelan, R., *J. Organomet. Chem.*, **125**, 57, (1977)
- (165) Capka, M. and Hetflejš, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **39**, 154, (1974)
- (166) Murrell, L.L., Oswald, A.A. and Hartherink, R.L., *Reprints, Div. Petr. Chem, National Meeting Am. Chem. Soc., Los Angeles*, 1226 (1974)
- (167) Aguilar, M., Miralles, N. and Sastre, M., *Rev. Inorg. Chem.*, **10**, 1-3, (1989)
- (168) Peppard, D.F., Mason, G.W. and Lewey, S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 2065, (1970)
- (169) Kolarik, Z., Drazanova, S. and Chstivka, Y., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1125, (1971)
- (170) Mason, G.W., Schlofer, N.L. and Peppard, D.F., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3375, (1964)
- (171) Li, K. and Freiser, H., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **4**, 739, (1986)
- (172) Li, D., Wang, Z. and Chen, Z., *Huaxue Xuebao*, **46**, 492, (1988)
- (173) Inoue, K., Fujiro, O. and Arita, M., *J. Min. Metall. Inst. Japan*, **102**, 491, (1986)
- (174) Motomizu, S. and Freiser, H., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **3**, 66, (1985)
- (175) Porter, R.A. and Weber, W.J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2443 (1974)
- (176) Rigano, C., Grasso, M. and Sammartano, S., *Ann. Chim. (Rome)*, **74**, 537, (1984)
- (177) Havel, J., Vrchlabský and Kohn, Z., *Talanta*, **39(7)**, 795-799 (1992)
- (178) *Handbook of Chemistry and Physics*, 63rd Edition, CRC Press, Florida (1982-83)
- (179) Gladilovich, D.B., Kubán and Sommer, L., *Talanta*, **35(4)**, 259-265 (1988)
- (180) Kumar, M., *Analyst*, **119**, 2013-2024, (1994)
- (181) Wang, Y. and Zheng, J., *J. Zhongguo Xitu Xuebao*, **8**, 15, (1990); *Anal. Abstr.*, **53**, 4D57, (1991)
- (182) Specker, H. and Hufnagel, A., *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **318**, 198, (1984)
- (183) Juras, S.J., Hickson, C.J., Horsky, S.J., Godwin, C.I. and Mathews, W.H., *Chem.*

Referències

- Geol.*, **64**, 143, (1987)
- (184) Iwasaki, K. Haraguchi, H., *Anal. Chim. Acta*, **208**, 163, (1988)
- (185) Hirata, T., Shimizu, H., Akagi, T., Sawatari, H. and Masuda, A., *Anal. Sci.*, **4**, 637, (1988)
- (186) Terakado, Y., Fuzitani, T. and Takada, J., *J. Radional. Nucl. Chem.*, **129**, 23, (1989)
- (187) Cassidy, R.M., *Chem. Geol.*, **67**, 185, (1988)
- (188) Yan, S., Lin, F., Zhang, H., Li, X. and Zhang, S., *J. Radional Nucl. Chem.*, **124**, 187, (1988)
- (189) Dufek, P., Vobecky, M., Holik, J. and Valasek, J., *J. Chromatogr.*, **435**, 249, (1988)
- (190) Vobecky, M., *J. Chromatogr.*, **478**, 446, (1989)
- (191) Hrdlicka, A., Havel, J. and Valiente, M., *J. High Res. Chromatogr.*, **15**, 423-427, (1992)
- (192) Kuban, V. and Gladilovich, D.B., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **53**, 1664, (1988)
- (193) Cassidy, R.M. and Chauvel, C., *Chem. Geol.*, **74**, 189, (1989)
- (194) Kuban, V., Sommer, L. and Gladilovich, D.B., *Zh. Anal. Kim.*, **44**, 292, (1989); **51**, 12B34, (1989)
- (195) Vera-Avila, L. and Camacho, E., *J. Liq. Chromatogr.*, **15**, 835, (1992)
- (196) Medina-Hernández, M.J. and García Alvarez-Coque, M.C., *Analyst*, **117**, 831, (1992)
- (197) Gao, J., Wang, J., Bai, G. and Kang, J., *J. Fenxi Huaxue*, **20**, 312, (1992); *Anal. Abstr.*, **55**, 1D75, (1993)
- (198) Strelow, F.W.E. and Victor, A.H., *Talanta*, **37**, 12, 1155-1161 (1990)
- (199) Stability Constants of Metal-Ion Complexes: part B. organic Ligands, Perrin, P., Ed., Pergamon Press, Oxford (1983)
- (200) Cassidy, R., *Waters Ion Chromatography Notes*, **2(1)**, (1988)
- (201) Cyanex 925. *Solvent Extraction Reagent*, American Cyanamid Company. Wayne, New Jersey 07470. 201-831-2000