



Universitat de Girona

UTILITZACIÓ DE SUPORTS POLIMÈRICS EN PROCESSOS DE SEPARACIÓ DE METALLS VALUOSOS. APLICACIONS HIDROMETAL·LÚRGIQUES I ANALÍTIQUES

Mònica IGLESIAS JUNCÀ

Dipòsit legal: Gi. 1799-2012

<http://hdl.handle.net/10803/96340>



Utilització de suports polimèrics en processos de separació de metalls valuosos. Aplicacions hidrometal·lúrgiques i analítiques està subjecte a una llicència de [Reconeixement-NoComercial-SenseObraDerivada 3.0 No adaptada de Creative Commons](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/)

© 2000, Mònica Iglesias Juncà



Universitat de Girona
Departament de Química
Unitat de Química Analítica

**UTILITZACIÓ DE SUPORTS POLIMÈRICS EN
PROCESSOS DE SEPARACIÓ DE METALLS
VALUOSOS. APLICACIONS
HIDROMETAL·LÚRGIQUES I ANALÍTIQUES**

Memòria presentada per **Mònica
Iglesias Juncà** per aspirar al grau de
Doctor per la Universitat de Girona.

Girona, Desembre de 1999



Universitat de Girona

Departament de Química

Victoria Salvadó Martín, professora titular de Química Analítica de la Universitat de Girona,

CERTIFICA:

Que els estudis recollits en aquesta memòria sota el títol "**Utilització de suports polimèrics en processos de separació de metalls valuosos. Aplicacions hidrometal·lúrgiques i analítiques**", han estat realitzats sota la meua direcció i amb la codirecció de la Doctora Enriqueta Anticó Daró, professora titular de la Universitat de Girona, per **Mònica Iglesias Juncà**, llicenciada en Ciències (Química), per optar al grau de doctor per la Universitat de Girona.

I perquè així consti, signo la present certificació.

Girona, 2 de desembre de 1999.

Dra. Victòria Salvadó Martín

Dra. Enriqueta Anticó Daró

Els estudis que es recullen a la present memòria formen part dels projectes d'investigació:

- "Desarrollo de Nuevos Materiales en Técnicas de Separación. Membranas Líquidas y Materiales Cromatográficos" (Referències MAT93-0621-CO3-03 i QUI96-1025-CO3-03). Programa de la Comisión de Investigación Científica y Técnica (CICYT). Període 1993-1999.

Voldria agrair a la Universitat de Girona la concessió d'un ajut per realitzar una estada al Department of Chemical Engineering. Loughborough University.

ÍNDICE

SUMMARY	1
CAPÍTOL 1. INTRODUCCIÓ.....	11
1.1. PROCESSOS DE SORCIÓ	14
1.1.1. Adsorció.....	15
1.1.2. Bescanvi iònic.....	19
1.2. RESINES SINTÈTIQUES DE BESCANVI IÒNIC	22
1.2.1. Resines quelants.....	26
1.2.1.1. Resines quelants per a la separació i preconcentració de metalls preciosos	31
1.2.2. Resines impregnades.....	34
1.2.3. Caracterització de les resines sintètiques de bescanvi iònic	39
1.2.4. Metodologies per als processos de bescanvi iònic.....	44
1.2.5. Aplicacions analítiques.....	48
1.2.6. Aplicacions en hidrometal·lúrgia.....	49
1.3. OBJECTIUS	51
1.4. BIBLIOGRAFIA	53
CAPÍTOL 2. METODOLOGIA I DISCUSSIÓ GLOBAL DELS RESULTATS..	59
2.1. METODOLOGIA.....	61
2.1.1. Caracterització de les resines polimèriques	61
2.1.2. Estudi dels equilibris de bescanvi iònic. Processos en discontinu.	64
2.1.3. Estudi dels processos de bescanvi iònic en columna.	66
2.1.4. Preconcentració i determinació de pal·ladi mitjançant absorció atòmica per atomització en flama en continu (on-line).....	67
2.1.5. Preparació de resines impregnades amb dissolvent per a la separació de terres rares.	68
2.2. DISCUSSIÓ GLOBAL DELS RESULTATS.....	69
2.2.1. Especiació i separació de terres rares mitjançant àcid di(2- etilhexil)fosfòric (D2EHPA) en sistemes de dues fases.....	69
2.2.2. Separació de metalls mitjançant resines sintètiques comercials amb grups tiol.....	73
2.2.3. Separació de metalls preciosos mitjançant la resina comercial Metalfix Chelamine.....	83

2.2.4. Preconcentració i determinació de pal·ladi mitjançant absorció atòmica per atomització en flama en continu (on-line).....	87
2.3. CONCLUSIONS	90
2.4. BIBLIOGRAFIA	95

CAPÍTOL 3. ANNEXOS..... 97

1. Effect of Y(III) distribution between aqueous nitrate and organic D2EHPA solutions on the Y(III) precipitation stripping using oxalic acid. M. Iglesias, E. Anticó, V. Salvadó, A. Masana, M. Valiente. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 17(2), 277-300 (1999).
2. Separation of Yttrium and Neodymium from nitrate solutions by Di(2-Ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) impregnated on amberlite XAD-2 resin. Acceptat per ser publicat a "ISEC'99 Proceedings".
3. Recovery of palladium(II) and gold(III) from diluted liquors using the resin duolite GT-73. M. Iglesias, E. Anticó, V. Salvadó. *Analytica Chimica Acta*, 381 (1999) 61-67.
4. A column system for separation and recovery of precious metals from leaching solutions with the chelating resin Duolite GT-73. M. Iglesias, E. Anticó, V. Salvadó. "Advances in Ion Exchange for Industry and Research", Ed. P.A: Williams, A. Dyer, (1999) 317-329.
5. Sorption of trace heavy metals by thiol containing chelating resins. B. Saha, M. Iglesias, I.W. Cumming, M. Streat. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, en premsa, 18(2), (2000).
6. The characterisation of silver adsorption by chelating resins containing thiol and amino groups, M. Iglesias, E. Anticó, V. Salvadó. Enviat per ser publicat a *Analytica Chimica Acta*.
7. Characterisation of Metalfix-Chelamine and its application in precious metal adsorption. M. Iglesias, E. Anticó, V. Salvadó. Enviat per ser publicat a *Solvent Extraction and Ion Exchange*.
8. On-line determination of sub-mg/l levels of palladium by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with Metalfix-Chelamine resin. M. Iglesias, E. Anticó and V. Salvadó.

SUMMARY

In recent years the development of analytical methods for the determination of noble metal content in various matrices has attracted considerable attention. Since the concentration of these metals in most samples is very low a preconcentration/separation step is usually required prior to determination.

Instrumental analytical methods suffer from matrix and inter-element interference effects, which decrease their sensibility and makes the use of separation techniques necessary. Solid-liquid extraction offers many advantages over liquid-liquid extraction techniques due to the simplicity of the equipment and the operational practice, and the fact that polymeric resins may be used repeatedly without losing their capacity.

The main problem with solid-liquid extraction techniques is the lack of selectivity of most commercially available ion exchange resins. Both chelating resins and solvent impregnated resins (SIR) have been developed to try to improve the selectivity and efficiency of ion exchange resins.

The present study focuses on the characterisation of solid-liquid extraction techniques for the separation and preconcentration of rare earth elements and precious metals. Hence, commercially available chelating resins as well as solvent impregnated resins have been evaluated with different types of samples containing these metals.

We developed an impregnated resin with di(2-ethylhexyl)phosphoric (D2EHPA) acid in order to separate rare earth elements and we used this system for Y(III) adsorption and its separation from Nd(III). As a first step, the solvent extraction process of yttrium from nitrate media by D2EHPA in kerosene was characterised. We concluded from the graphic and numeric analysis of the experimental distribution data that the species $YA_3 \cdot 2HA$ ($\log\beta = 16.410 \pm 0.055$) is responsible for the metal extraction at low metal concentrations. A polymerisation process of this species was observed as increasing the metal concentration in the aqueous phase. As a result of this process a third phase was formed at high metal concentrations under some experimental conditions.

We used these results to develop a solvent impregnated resin containing D2EHPA on Amberlite XAD-2 for the adsorption of yttrium from nitrate solutions. We evaluated the extractant adsorption on the polymeric support before using the SIR system to adsorb rare earths elements. Higher level of hydrophilicity of the impregnation solution and greater

extractant concentration gave increased extractant retention. Yttrium extraction by resins impregnated with both kerosene and ethanol:H₂O 2:1 organic solvents gave similar results despite the fact that ethanol:H₂O 2:1 impregnated resin has a higher concentration of D2EHPA than kerosene impregnated resin.

The metal distribution data were analysed both graphically and numerically, as for the liquid-liquid system, and as a result YA₃.HA was determined to be the species responsible for the extraction of yttrium with a formation constant $\log\beta=3.350$.

A comparison of the results obtained in the two systems show a decrease in the coordination sphere of the metal. This decrease may be caused by the effect of the steric hindrance of the resin on the extractant mobility.

The SIR system was applied to the separation of Neodymium and Yttrium using both kerosene and ethanol:H₂O 2:1 impregnating solutions. The influence on the separation process of the solution pH and D2EHPA concentration in the resin phase were evaluated. The elution of the metals was almost quantitatively achieved using HCl 6 M. From these results a greater pH dependence of the neodymium adsorption was observed, which was almost zero at pH = 0. Higher adsorption of both metals was achieved when kerosene was used as solvent in the SIR preparation; this behaviour can be explained by the greater loss of ethanol:H₂O 2:1 organic solvent during the rinsing process. However, in order to increase D2EHPA concentration on the polymeric support, a SIR prepared with ethanol:H₂O 2:1 organic solvent was used to improve metal separation. The pH of the aqueous phase was adjusted to 0 to hinder the neodymium adsorption. The quantitative separation of yttrium and neodymium was almost achieved under these conditions.

Solid-liquid extraction techniques related with precious metals recovery has been studied with different commercially available chelating resins. According to the hard and soft acids and bases theory (HSAB), functional groups containing S and N donor atoms interact strongly with soft acids such as precious metals and chelating resins bearing thiol and amino groups look promising for the recovery of precious metals.

Duolite GT-73 is a macroporous ion-exchange resin developed in the early 1970s for the removal of mercury from wastewater (then called IMAC TMR). The functionality of the

resin is mainly provided by the thiol group but it also contains minor quantities of sulfonic acid groups. The adsorption of Pd(II) and Au(III) on the Duolite GT-73 has been investigated together with the adsorption of Cu(II) and Ni(III). Both precious metals are strongly adsorbed by the resin reaching a value of 0.58 mmolAu(III)/g resin and 0.26 mmolPd(II)/g resin. Although the adsorption of Pd(II) is slightly faster, both Pd(II) and Au(III) have quite slow kinetics. The influence of several variables on the adsorption of both metals was investigated. At 0.01 M hydrochloric acid concentration, maximum capacity for Pd(II) was achieved due to the formation of a more reactive species. The addition of a swelling agent such as Dioxan to the aqueous phase was also considered and had little influence over palladium adsorption. This can be ascribed to a high crosslinking degree of the resin matrix hindering the tendency to swell of the resin.

Base metal adsorption, under our experimental conditions, showed that Cu(II) was extracted with a maximum adsorption of 0.25 mmol/g resin, similar to that obtained for Pd(II) and only traces of Ni(II) were retained.

The adsorption of mixtures of metals at different pHs, showed a complete adsorption of gold under all conditions, indicating the higher stability of this metal in the resin phase. However, Cu(II) extraction decreased at low pH values as a consequence of H^+ competition which mostly affected the weaker bond of Cu(II) with the thiol group.

The elution of metal ions from the resin was carried out with acidic solutions and with complexing agents. Acidified thiourea appeared to be the best stripping agent for gold and palladium, reaching an 80 % recovery rate for gold and a 60 % rate for palladium. HCl solutions showed the most effective elution for Cu(II). 94 % of the loaded metal was recovered while palladium and gold recoveries were just 13% and 1% respectively. These results indicate the way to the separation of Cu(II) from Pd(II) and Au(III).

A column system was designed to separate mixtures of the three metal ions. The influence of different parameters such as pH and flow rate was investigated under dynamic conditions and the breakthrough capacity for each metal was determined. The results obtained in these experiments show different metal behaviour depending on residence time and H^+ competition towards the thiol group. The efficiency of several eluents was also investigated under dynamic conditions taking into account the results of the batch

experiments. HCl 1.2 M allows a selective elution for copper, which reaches a level of 80% of metal retention. A 60 % recovery rate was obtained for palladium and gold with thiourea 0.5 M at HCl 1.0 M. Finally, a complete procedure for the separation and recovery of Pd(II), Cu(II), Au(III) and Ni(II) mixtures containing these metals in the same ratio as in precious metals concentrates, obtained from the treatment of Copper/Nickel sulphide ores, was tested under different experimental conditions. In these experiments Ni(II), which is always found in the effluent of the column, was separated almost totally (95%). An eluting solution of 1.2 M HCl was used to separate Cu(II) together with small quantities of Pd(II) and Au(III). A thiourea solution was used to try and separate Pd(II) and Au(III) without obtaining a quantitative separation. Two separate columns and two elution steps permit more effective separation.

The physical and chemical characteristics of Duolite GT-73 were compared to that of a new thiomethyl resin supplied by Purolite International. Both resins have a macroporous structure based on a crosslinked polystyrene matrix and their coordinating properties are attributed to the thiol group. However, new Purolite thiomethyl resin is an alkyl thiol polymeric resin, unlike Duolite GT-73, which is an aryl thiol one, i.e. the -SH group is directly bound to the aromatic ring.

The characterisation of both resins was carried out by scanning electron microscopy (SEM), determination of the surface areas by BET and Langmuir models, porosity distribution calculated using the Density Functional Theory (DFT) model and IR analysis. From these techniques we concluded that Purolite thiomethyl has a slightly higher number of larger beads than Duolite GT-73 resulting in a lower surface area and that both are macroporous. From XPS and elemental analysis we determined that Duolite GT-73 contains more -SH and -SO₃H groups than Purolite thiomethyl resin. These different characteristics did not affect the adsorption of base metals which followed the same order $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ and gave similar capacities for both sorbents. Metal adsorption is influenced by the pH solution and it increases as the pH is increased. Interruption test showed that metal sorption by these polymers is intra-particle diffusion controlled. Diffusion coefficients are slightly higher for Cu(II) than for Cd(II) adsorption due to the smaller size of copper ions. We also used the resins in mini-columns experiments and we

obtained a slightly better performance for Duolite GT-73 than for Purolite thiomethyl in the removal of base metals due to the presence of a greater number of thiol groups in the Duolite matrix. These mini-column experiments confirmed a very high copper selectivity of these polymers when they were applied to the separation of mixtures of copper, cadmium, nickel and zinc. The regeneration of the sorbents after metal adsorption was achieved by metal elution using hydrochloric acid, sulphuric acid and acidified thiourea. The maximum level of copper and cadmium recovery were obtained with hydrochloric acid solutions.

These commercial resins containing a thiol group were also applied for silver adsorption. Ag(I) is a typical soft acid with affinity to ligands containing S or N donor atoms. We have investigated the silver adsorption capacities of three different resins bearing a thiol chelating group, Duolite GT-73, Purolite thiomethyl and Spheron Thiol, as well as Metalfix-Chelamine, a resin with a tetraethylenepentamine moiety. The first two resins are macroporous whereas Spheron Thiol and Metalfix-Chelamine are gel type. The metal adsorbed by the thiol resins in 0.01 M HNO₃ follows the order: Purolite thiomethyl (2.79 mmol Ag/g resin) > Duolite GT-73 (1.48 mmol Ag/g resin) > Spheron Thiol (1.11 mmol Ag / g resin). The capacity value obtained for Purolite thiomethyl approached the theoretical capacity. Duolite GT-73 only reached a third of its theoretical capacity. The experimental capacity of Spheron Thiol 1000 was about half of the theoretical capacity, which may be explained by a possible 2:1 coordination (thiol:silver). Differences in the capacity and kinetics for silver adsorption of the two thiol macroporous resins are ascribed to the distribution and size of pores, the degree of crosslinking and the functionalization of the resins. The capacity for silver adsorption of Chelamine in this media is very low due to the nitrogen atoms protonation of the functional group. The capacity of the resin increases as the pH is increased.

Finally, we studied the elution process of silver and found that thiourea 0.1 M in HNO₃ 0.1 M is the most effective agent. The elution process was found to be easier for Chelamine than for thiol bearing resins due to the greater stability of these metal-resin complexes. When comparing the behaviour of the two types of polymeric backbone, we can conclude that the gel type resins give faster adsorption and easier elution than the macroporous resins.

Metalfix-Chelamine was also tested to separate other precious metals. Firstly, and due to the lack of information provided, the resin was physically and chemically characterised. A theoretical capacity of 2.8 mmol/g resin have been calculated from elemental analysis and scanning electron photographs revealed it to be a gel type structure with a particle size of 40-120 μm of diameter. Although the chemical nature of its matrix is difficult to confirm by IR spectroscopy, some bands present in the spectra seem to indicate a styrene-divinylbenzene matrix. The resin presents a high level of adsorption selectivity for Pt(IV), Au(III) and Pd(II) giving capacity values of 2.8 mmol/g, 3.1 mmol/g and 2.0 mmol/g respectively in 0.1 M HCl. The large surface area, due to its small particle size, favours fast metal uptake kinetics and so permits Chelamine to be used in column experiments. This rapid adsorption and the order of the capacities obtained suggest a simple anion exchange mechanism. Acidic solutions, complexing agents and lipophilic anions were tested as elutants for the metals adsorbed by Chelamine. NaClO_4 0.5 M acidic solutions proved to be the most effective elutants for Pt(IV), while Pd(II) and Au(III) recovery is very low when the HCl concentration is 0.05 M. On the other hand, thiourea is the best stripping agent for both Pd(II) and Au(III), however, a high degree of Au(III) elution can also be obtained with a NaClO_4 solution at 0.1 M HCl giving only a 17% Pd(II) elution. Hence, an almost selective separation of the three metals can be achieved by sequential elution from the resin with NaClO_4 solutions at different HCl concentrations and finally with thiourea 0.5 M.

The elution of platinum and gold from the resin by acids or salt solutions containing sodium perchlorate indicates a simple anion exchange mechanism. However, in the case of Pd(II), forces other than simple electrostatic attraction, complicate its elution from the resin. The exceptional adsorption qualities of Metalfix-Chelamine for precious metals adsorption and the fast kinetics permits its application as a preconcentration agent. The quantitative elution of palladium with thiourea solutions obtained for this resin recommended its use in the development of a flow-injection on-line method for the determination of traces of palladium by flame atomic absorption.

Optimum flow conditions were determined to achieve quantitative adsorption and elution processes and the previously obtained results from batch experiments were taken into account. Quantitative adsorption of a 2.3 mg/l palladium solution was reached with just 0.1

g of dry resin for the analysis of up to 100 ml with a flow rate of 9 ml/min. Variation in flow rate and the elution volume loop do not affect the efficiency of the elution process.

Under optimum hydrodynamic conditions, sample volumes of 4.7 ml resulted in an enrichment factor of about ten permitting the analysis of sub-mg/l levels of palladium. The RSD (n=20) for the analysis of 1 mg/l palladium solution was 3.24 %. The system, giving a sample throughput of 17 h⁻¹, is sufficiently fast to be used for routine analysis. A linear calibration range of 0.2-2.0 mg/l was obtained giving a detection limit of 0.13 mg/l (3 σ).

This proposed method for the on-line determination of palladium was successfully applied in the analysis of synthetic geological samples.

CAPÍTOL 1

INTRODUCCIÓ GENERAL

1.1. PROCESSOS DE SORCIÓ	14
1.1.1. Adsorció.....	15
1.1.2. Bescanvi iònic.....	19
1.2. RESINES SINTÈTIQUES DE BESCANVI IÒNIC	22
1.2.1. Resines quelants.....	26
1.2.1.1. Resines quelants per la separació i preconcentració de metalls preciosos	
1.2.2. Resines impregnades.....	34
1.2.3. Caracterització de les resines sintètiques de bescanvi iònic	39
1.2.4. Metodologies per als processos de bescanvi iònic.....	44
1.2.5. Aplicacions analítiques	48
1.2.6. Aplicacions en hidrometal·lúrgia.....	49
1.3. OBJECTIUS	51
1.4. BIBLIOGRAFIA	53

Durant les darreres dècades el ràpid desenvolupament de l'electrònica i la informàtica han donat lloc al disseny d'instruments analítics capaços de determinar gran nombre d'elements a nivell traça, els quals es basen en tècniques analítiques com la Fluorescència de Raigs X, l'espectrometria d'emissió atòmica amb plasma induït per alta freqüència, l'espectrometria d'absorció atòmica en flama o amb excitació electrotèrmica, etc. Tot i això, en determinats tipus de mostra, l'efecte de la matriu pot donar lloc a resultats erronis. Kantipuly i Westland¹ van posar de manifest els problemes causats per la composició de la matriu de les mostres i la importància de les tècniques de separació en gran quantitat de mètodes analítics instrumentals. És per aquest motiu, que els diferents mètodes per separar i a ser possible concentrar espècies químiques, són de gran interès pel químic analític i han estat i continuen estant àmpliament utilitzats. Dins els mètodes de separació i preconcentració, els processos de sorció es distingeixen per la seva simplicitat d'implementació, són convenients per tractar qualsevol tipus de solució, fins i tot per volums grans, i es combinen fàcilment amb diferents mètodes de determinació.

La majoria dels estudis exposats en aquesta memòria estàn relacionats amb la separació i preconcentració de metalls preciosos (annexos 3, 4, 6, 7 i 8) i terres rares (annexos 1 i 2) emprant aquests processos.

Els metalls preciosos o nobles engloben els sis metalls del grup del platí ("Platinum Group Metals", PGM) Pt, Pd, Os, Ir, Rh i Ru, conjuntament amb la plata i l'or. Existeix una certa semblança entre ells, sobre tot a causa de la seva baixa reactivitat química. La més gran reactivitat de la plata ha comportat que en ocasions se l'hagi considerat un metall semi-noble.

La determinació de metalls preciosos ha atret l'interès dels analistes donat que aquests metalls són valuosos i rars, a més, darrerament han esdevingut importants per alguns processos i productes industrials. Els seus nivells de concentració són molt baixos tant en fonts d'origen natural, com en productes intermedis de processos metal·lúrgics, com en mostres ambientals, així la seva separació i preconcentració esdevé en molts casos imprescindible per a la seva posterior determinació. Aquests fets expliquen el gran nombre d'articles de recopilació que hi ha sobre determinació de metalls preciosos en general^{2,3} i sobre separació i extracció d'aquests en particular^{4,5}.

D'altra banda els ions trivalents dels elements lantànids, així com el lantani, l'itri i l'escandi, que formen el grup d'elements coneguts com a terres rares, presenten un comportament químic molt similar, degut a que tenen una relació mida/càrrega molt semblant. És per aquest motiu que la seva separació individual es considera una de les més complexes. Les terres rares en general i l'itri en particular són elements de gran importància tecnològica i la seva separació rep també una gran atenció per part dels investigadors.

1.1. PROCESSOS DE SORCIÓ

Els processos de sorció engloben l'absorció, l'adsorció i el bescanvi iònic. L'absorció es refereix a la penetració uniforme d'un component d'un sistema en el si d'un material sòlid absorbent seguint la vella regla del "similia similibus solvuntur", o semblant dissol semblant i sense donar lloc a cap canvi en la concentració; és, doncs, un procés en el qual el sòlid assimila una altra substància distribuint-la uniformement en tota la seva estructura.

D'altra banda, l'adsorció és un fenomen superficial que es pot definir com l'augment de la concentració d'un component o solut a la superfície d'un sòlid. El procés, doncs, té lloc a la interfase entre el líquid o gas portador del solut i el sorbent sòlid. En el cas de l'adsorció, és convenient distingir entre l'adsorció física, on la interacció entre el solut i el sòlid és deguda

a forces intermoleculars febles (tipus Van der Waals) i l'adsorció química o quimiosorció on té lloc la formació d'enllaços químics entre la molècula adsorbida i la superfície de l'adsorbent. L'adsorció física es pot distingir de la quimiosorció primerament perquè en aquesta primera no es produeix cap transferència ni compartició d'electrons; en segon lloc, perquè l'adsorció física, a diferència de la quimiosorció, no té lloc en punts específics, sinó que els soluts adsorbids són lliures en tota la superfície del sòlid; i finalment perquè la calor necessària per a dur a terme el procés és normalment més baixa en l'adsorció física que en la quimiosorció. Tot i això, aquest últim criteri és el menys adequat a l'hora de distingir el tipus d'adsorció, ja que les diferències poden ser molt petites⁶. De fet, la línia que delimita l'adsorció física i la quimiosorció és molt imprecisa i alguns sistemes tenen característiques d'ambdues.

El bescanvi iònic es defineix com el bescanvi d'ions làbils continguts en electròlits insolubles amb altres ions del medi envoltant, sense que cap altre canvi físic tingui lloc en l'estructura de l'electròlit⁷. En el bescanvi iònic el solut és retingut per associació o reacció química amb els grups iònics del sòlid. És, doncs un procés d'adsorció química o quimiosorció. Hi ha autors, però, que prefereixen anomenar adsorció només als processos d'adsorció física diferenciant-los completament del bescanvi iònic^{8,9}. Per la seva importància tractarem els processos de bescanvi iònic en un apartat independent (vegeu l'apartat 1.1.3).

1.1.2. Adsorció

En termes generals es pot afirmar que la quantitat real de solut adsorbit en una superfície és proporcional a l'àrea de la superfície del sòlid i a la concentració de l'espècie a adsorbir o adsorbat¹⁰. Hi ha diferents equacions empíriques que expressen aquesta relació; entre elles les més conegudes i utilitzades són la isoterma de Freundlich (adsorció física):

$$x/m = k c^{1/n}$$

I la de Langmuir (quimiosorció)

$$x/m = k_1 k_2 c / (1 + k_1 c)$$

On la quantitat de substància absorbida per gram de sòlid (x/m) s'expressa en funció de la concentració de l'espècie adsorbible (c). En la isoterma de Freundlich, k i n són constants empíriques que depenen de la naturalesa del sòlid, de l'adsorbat i la temperatura i en la de Langmuir k_1 és una constant dependent de la temperatura i k_2 és una constant independent de la temperatura i que es relaciona amb el nombre de punts accessibles en la superfície de l'adsorbent.

Una tercera equació emprada també àmpliament és la de BET (Brunauer, Emmett i Teller), que és una extensió de l'equació de Langmuir a una adsorció en multicapes⁶.

En els processos d'adsorció es poden utilitzar gran varietat de substrats. La majoria de sòlids comuns tenen una certa capacitat d'adsorció, però no tots tenen la suficient especificitat i capacitat d'adsorció com per ser útils com adsorbents. La naturalesa química del sòlid té molt a veure amb les seves característiques d'adsorció, però no és suficient per garantir la seva eficàcia; influeixen molt, entre d'altres, el mètode de fabricació i els seus antecedents d'adsorció i desorció¹¹.

Un material adsorbent ha de tenir un volum intern gran que sigui accessible als components del fluid que han de ser adsorbits i una àrea superficial elevada, de manera que la capacitat sigui també gran. L'adsorbent ha de tenir bones propietats mecàniques com ara força i resistència, així com bones propietats cinètiques. És desitjable que es pugui regenerar fàcilment sense que disminueixin les seves propietats mecàniques i adsorptives, i finalment que tingui un cost baix perquè representi una bona alternativa a altres processos de separació o purificació¹².

Aquest material sòlid pot ser de naturalesa orgànica o inorgànica, pot ser natural o sintètic i en alguns casos pot tenir propietats d'exclusió molecular.

A continuació és descriuen breument alguns dels adsorbents més utilitzats^{11,12}:

Adsorbents orgànics naturals. Carbons i carbons actius.

Des d'antic es coneix que els materials carbònics tenen bones propietats adsorptives. La primera aplicació, ja fa alguns segles, va ser l'extracció de gusts, colors i olors de l'aigua.

El carbó actiu s'obté de la descomposició tèrmica de diferents materials carbònics seguit d'un procés d'activació que pot ser química o amb vapor; els porus tendeixen a ser més grans en el procés d'activació química. El podem utilitzar en forma granular (0.4-2.4 mm de

mida de partícula) per processos en columna, també s'han desenvolupat teles basades en cel·lulosa, mentre que en forma de pols se sol utilitzar en processos en discontinu (batch).

La superfície d'un carbó actiu és essencialment no polar però una oxidació superficial pot donar lloc a una certa polaritat. En general, doncs, els carbons actius són hidrofòbics i per això s'han usat majoritàriament per adsorbir compostos de baixa polaritat. Tot i això, els processos d'adsorció amb carbó actiu són relativament poc específics i s'han utilitzat freqüentment quan la composició química d'un efluent no es coneix del tot¹³.

Avui en dia el carbó actiu es fa servir en moltes aplicacions industrials com ara per decolorar solucions de sucre, recuperar solvents, pel control de components orgànics volàtils, pel tractament d'aigües, etc¹².

Un tipus diferent de carbons són els obtinguts a partir de la destil·lació destructiva d'ossos d'animals polvoritzats i secs. Tenen naturalesa dual i es poden utilitzar tant per adsorbir metalls de sistemes aquosos com per substàncies orgàniques.

Es pot, també, utilitzar un procediment especial per obtenir carbons amb una distribució de mides de porus molt estreta de 4 a 9 Å (per la majoria de carbons actius la mida de porus oscil·la entre 14 i 60 Å), de manera que s'usen com a tamisos moleculars. L'aplicació més important d'aquest tipus de carbons és en la producció de nitrogen d'alta puresa a partir d'aire mitjançant adsorció amb pressió oscil·lant.

Una aplicació hidrometal·lúrgica del carbó actiu és la recuperació d'or de solucions cianurades, la qual es coneix des del 1847, tot i que no es va utilitzar industrialment fins a principis d'aquest segle¹⁴.

Materials argilosos

Entre les argiles cal distingir les que estan activades de forma natural, les anomenades Terres de Fuller, de les que cal activar mitjançant tractament amb àcid sulfúric o clorhídric.

Són materials relativament barats i es poden usar per refinar olis minerals, adsorbir compostos químics tòxics, extreure pigments, etc.

Sílica gel

És àcid silícic en forma polimèrica parcialment hidratat. La seva fórmula general és $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. És un producte molt dur, granular i molt porós. La superfície està formada

majoritàriament per grups SiOH i SiOSi i, donat que és polar, es pot usar per adsorbir aigua, alcohols, fenols, amines, etc, mitjançant enllaços per pont d'hidrogen. És pot regenerar fàcilment per evaporació de la matèria adsorbida.

Alúmina activada

És una forma porosa, d'elevada àrea superficial, de l'òxid d'alumini, que té la fórmula general $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. La seva superfície és més polar que la de la sílica gel i, atès que la seva naturalesa és amfòtera, té propietats àcides i bàsiques. Donada la seva elevada capacitat a temperatures elevades, s'usa majoritàriament com a dessecant per gasos tebis, incloent l'aire, tot i que en moltes aplicacions a gran escala ha estat substituïda per materials zeolitics.

Polímers sintètics

Són polímers sintètics no iònics, que es troben en forma de perles d'aproximadament 0.5 mm de diàmetre. Es preparen a partir de monòmers polaritzables que són principalment de dos tipus: els copolímers d'estirè i divinilbenzè, que són útils per l'adsorció de substàncies no polars, i els èsters acrílics, més adients per soluts polars. La selectivitat en el procés d'adsorció s'obté controlant la mida dels porus, l'àrea superficial i la naturalesa química de la matriu polimèrica.

Tamisos moleculars. Zeolites sintètiques.

Són cristalls porosos d'aluminosilicats metàl·lics, formats per grups tetraèdrics SiO_4 i AlO_4 que comparteixen àtoms d'oxigen. En l'estructura de les zeolites es formen unes cavitats que estan connectades per canals o passadissos de dimensions moleculars, dintre dels quals hi pot penetrar l'adsorbat. Les zeolites es caracteritzen per presentar una mida uniforme de porus dins de cada tipus a causa de la seva estructura cristal·lina uniforme. La porositat interna és gran, per tant la major part de l'adsorció té lloc a l'interior. El diàmetre dels passadissos, controlat per la composició del cristall, regula la mida de les molècules que hi poden entrar, per aquesta raó les zeolites són capaces de separar efectivament en base a la mida de l'adsorbat. Les obertures poden estar constituïdes per anells amb 6, 8, 10 o 12 àtoms d'oxigen, donant lloc a diàmetres de porus de 3 a 10 Å. S'utilitzen en gran varietat de

processos com la deshidratació de gasos i líquids, la separació de barreges d'hidrocarburs gasosos i líquids, etc.

Biosorció

Sota determinades condicions alguns organismes, adhuc morts, com bacteris, llevadures, fongs, algues, etc., tenen l'habilitat d'adsorbir metalls pesants de solucions, fins i tot en presència de grans quantitats de metalls alcalins o alcalinoterris.

Tot i que el mecanisme d'adsorció no es coneix del tot, es considera que té força similitud amb el bescanvi iònic atès que aquests organismes tenen gran nombre de grups actius amb capacitat bescanviadora com ara grups carboxil, sulfat, fosfats, etc; la complexitat dels biomaterials utilitzats fa pensar, però, que es pot produir més d'un mecanisme simultàniament¹⁵.

La biosorció utilitza biomassa sense tractar que és abundant, com les algues, o bé residus d'operacions industrials com biomassa residual dels processos de fermentació. Un altre bioadsorbent que s'utilitza és el fang actiu procedent de les depuradores biològiques d'aigües residuals, tot i que no té una capacitat d'adsorció massa gran.

El preu d'aquests bioadsorbents pot ser al voltant d'un ordre de magnitud més baix que les resines sintètiques¹⁵.

L'aplicació a escala industrial de la biosorció no ha estat massa desenvolupada. Durant la dècada dels noranta, la recerca en el camp de la biosorció s'ha centrat en la comprensió dels fonaments de la biosorció més que en el disseny de processos¹⁶.

En general, els adsorbents que són abundants a la natura o que són subproductes o residus de processos industrials i que requereixen poc o cap processament es consideren adsorbents de baix cost¹⁷.

1.1.3. Bescanvi iònic

El terme bescanviador iònic es refereix a sòlids porosos que tenen la propietat de fixar els ions continguts en una dissolució, que banya els porus, bescanviant-los per altres ions de la mateixa càrrega (del mateix signe) que formen part de l'estructura del sòlid. Generalment,

els ions bescanviables estan units per forces electrostàtiques als anomenats grups funcionals o grups actius del bescanviador. Els grups actius poden ser-hi presents de forma natural, en materials bescanviadors d'origen natural, o bé incorporats durant el procés de fabricació en el cas de bescanviadors sintètics.

És ben conegut el fenomen de bescanvi iònic que té lloc en els sòls, així com els processos que s'usen per purificar aigua. Però el bescanvi iònic s'utilitza també en molt altres processos incloent separacions simples i cromatogràfiques, tant en el camp industrial com a escala de laboratori⁸. Els bescanviadors iònics, sobre tot des del desenvolupament de les resines sintètiques, han estat àmpliament utilitzats en química analítica: per a l'extracció d'ions interferents, per purificar, per preconcentrar constituents a nivell traça, per disminuir els components d'una matriu, per separar barreges multicomponents, per millorar la selectivitat o sensibilitat d'una determinació sense una contaminació apreciable de l'analit, etc.¹⁸. Els processos de bescanvi iònic s'han usat també en la producció del sucre, en farmàcia i medicina, així com en bioquímica, biotecnologia i en agricultura. És una tècnica que té un gran potencial en el camp de la recuperació de metalls i en hidrometal·lúrgia, tot i que la seva aplicació ve limitada per la baixa selectivitat de les resines comercials.

Els orígens del bescanvi iònic es poden remuntar a les sagrades escriptures, en el llibre de l'Èxode, capítol 15, versos 22-25, on s'explica un miracle de Moisès "I ell va clamar al Senyor, que li va mostrar un arbre, i tirant-lo a les aigües, aquestes es varen tornar dolces". Aquest passatge es pot trobar en gran quantitat de textos i es dona com la primera referència coneguda d'un procés de bescanvi iònic^{8,19,20}.

Tot i això, el bescanvi iònic, tal i com el coneixem avui en dia, s'atribueix a dos químics anglesos Thompson i Way (1850), que varen estudiar el bescanvi d'ions en terres cultivades. Després d'això el fenomen es va mantenir pràcticament com una curiositat fins que el 1935 Adams i Holmes, varen preparar la primera família de resines sintètiques de bescanvi iònic, que va revolucionar el camp del bescanvi iònic i va permetre la seva evolució cap als processos industrials¹⁹.

Tot i la gran importància de les resines sintètiques, no s'ha de menysprear la importància d'altres tipus de materials de bescanvi iònic. A continuació se'n descriuen uns quants:

Bescanviadors iònics inorgànics

De fet, els primers materials estudiats com a bescanviadors iònics varen ser els bescanviadors iònics inorgànics d'origen natural, especialment les zeolites que consisteixen en una estructura de aluminosilicats que conté àtoms de Si, Al i O. Tenen la capacitat de bescanviar cations amb el medi, normalment alcalins o alcalinoterris. Altres bescanviadors inorgànics d'origen natural que s'han estudiat són les argiles (com la montmorillonita) tot i que els resultats obtinguts no són tan bons²¹.

Entre els bescanviadors inorgànics d'origen sintètic trobem les sals insolubles de zirconi cristal·litzades (com el fosfat de zirconi), les zeolites sintètiques, heteropoliàcids (com el fosfomolibdat d'amoni), els ferrocianurs complexos de metalls de transició, etc.

Cal dir, en favor d'aquests bescanviadors, que tenen una selectivitat considerable enfront algunes substàncies i que han demostrat resistència a condicions extremes (alta temperatura, presència d'oxidants forts, ...)²².

Bescanviadors basats en productes orgànics naturals

Alguns carbons són bescanviadors iònics naturals amb grups carboxílics i altres grups tipus àcid feble, i altres s'hi poden transformar per activació química mitjançant, per exemple, àcid sulfúric²⁰.

Són importants, també, els basats en cel·lulosa (després d'un procés d'oxidació), dextrà (que s'extreu de la sucrosa per mètodes microbiològics) o els derivats de l'agar i l'agarosa.

Un gran nombre de materials (quitrà, paper, cotó, etc) es poden convertir en bescanviadors iònics mitjançant tractament químic⁸.

Bescanviadors iònics líquids

Els bescanviadors iònics convencionals són sòlids, però el procés de bescanvi iònic pot tenir lloc entre dues fases líquides immiscibles, en un procés d'extracció líquid-líquid. Els agents extractius que actuen com a bescanviadors iònics líquids són compostos amb parts altament hidrofòbiques, i que per tant són altament insolubles en aigua, però que també contenen ions làbils que es poden bescanviar per altres ions en solució aquosa²³. Els més coneguts són les amines quaternàries i terciàries com l'Aliquat 336 (clorur de tri(C₈-C₁₀)metilamoni) o la

TLA (clorur de tridodecilamoni). Aquests bescanviadors s'utilitzen dissolts en solvents immiscibles en aigua.

Els bescanviadors iònics líquids tenen alguns avantatges: es preparen fàcilment, presenten cinètiques ràpides i es poden emprar per separar metalls que formen complexos anònics en dissolució. Els desavantatges són que la separació de fases és més difícil, sobre tot quan es formen terceres fases, es produeixen pèrdues de bescanviador cap a la fase aquosa es necessiten volums importants de solvents orgànics, la qual cosa pot constituir un problema ambiental, i el tractament de grans volums és més complicat que amb els bescanviadors sòlids²⁴.

D'altra banda, quan s'apliquen a la separació de metalls preciosos en forma de clorocomplexos, presenten problemes de selectivitat, donat que en molts casos s'extreuen també els complexos d'alguns metalls base.

Membranes de bescanvi iònic.

Una membrana és una barrera que separa dues fases. Una membrana de bescanvi iònic, és un bescanviador iònic en forma de membrana, el que li proporciona característiques especials de funcionament, que no es donen en el cas de les resines²⁵. Conserven, però les propietats químiques i electroquímiques dels bescanviadors iònics, les més importants de les quals són les diferències de permeabilitat per ions i molècules neutres i la seva gran conductivitat elèctrica. N'hi ha de dues classes, homogènies i heterogènies. Les primeres són bescanviadors tipus gel en forma de disc, cinta, etc; les heterogènies són partícules de bescanviadors iònics incrustades en un suport inert; en aquest darrer cas l'estabilitat química és superior però les seves propietats electroquímiques com la conductivitat i l'acció de barrera no són tan bones com en el cas de les homogènies²⁰. S'han aplicat al tractament d'aigua salada i en electrodiàlisi.

1.2. RESINES SINTÈTIQUES DE BESCANVI IÒNIC.

Entre tots els tipus de bescanviadors iònics, les resines sintètiques són els més importants i els més àmpliament utilitzats donada la seva elevada estabilitat química i mecànica, la gran capacitat que presenten, la seva alta velocitat de bescanvi i la seva versatilitat²⁰.

Les resines sintètiques estan formades bàsicament per una matriu polimèrica insoluble i un grup ionogènic. La matriu es fa insoluble introduint un agent entrecreuador que connecta varies cadenes d'hidrocarburs. Hi ha tres factors decisius a l'hora de determinar les característiques d'una resina sintètica: el material a partir del qual es construeix la matriu polimèrica, la quantitat i naturalesa de l'agent entrecreuador i el tipus i quantitat de grups ionogènics⁸.

Matriu polimèrica

Les rutes sintètiques utilitzades per a l'obtenció de matrius polimèriques són la polimerització i la policondensació. Avui en dia la polimerització ha esdevingut més important donat que els productes obtinguts tenen més estabilitat tèrmica i mecànica. Els materials de partida més utilitzats són l'estirè, l'àcid acrílic i l'àcid metacrílic que són polimeritzats en presència de divinilbenzè com a agent entrecreuador. En el procés de policondensació, la matriu se sol construir amb fenol i formaldehid.

Les resines sintètiques es poden classificar de diferents maneres. Segons l'estructura de la seva xarxa polimèrica les podem dividir en⁸:

Resines tipus gel (també anomenades microporoses)

El terme gel es refereix a què macroscòpicament s'obté una xarxa homogènia que té una naturalesa elàstica i que conté una certa quantitat de solvent provinent del procés de fabricació. Són materials no porosos que sí tenen, però, canals resultat del procés d'inflament (swelling). Es produeixen amb diferents graus d'entrecreuament i per tant les seves propietats físiques i químiques variaran en funció d'aquest.

Resines macroporoses o macroreticulars

En aquestes resines s'utilitza un solvent en el procés de producció a partir dels monòmers, de manera que s'obté una matriu porosa. Aquestes estructures macroporoses tenen àrees internes grans i poden ser sulfonades fàcilment. Són extremadament uniformes en la forma externa i opaques. Els porus poden ser d'alguns centenars de nanòmetres de diàmetre, excedint el tamany molecular, i les àrees superficials superiors als 100 m²/g. Se solen

utilitzar grans proporcions d'agent entrecreuant de manera que tenen una gran estabilitat mecànica.

Resines isoporoses

En aquestes resines l'entrecreuant i l'estructura porosa s'ha modificat per obtenir polímers amb una mida de porus substancialment uniforme. Això s'aconsegueix formant ponts metilè en el procés de clorometilació del polímer. Es produeixen utilitzant estirè amb un agent entrecreuant inestable a la clorometilació, simultàniament es formen nous entrecreuaments a una velocitat lenta i uniforme. En aplicacions pràctiques, les resines isoporoses mostren capacitats altes i regeneracions eficients i tenen un cost més baix i un millor rendiment que les resines macroporoses.

Els tres models estructurals de les resines de bescanvi iònic es poden representar gràficament tal i com es mostra a la Figura 1.1.

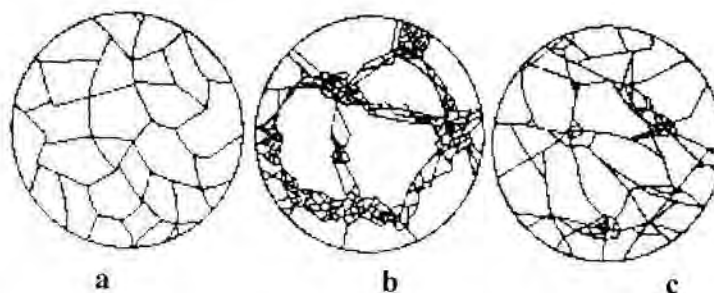


Figura 1.1. Models estructurals dels tres tipus de matrius polimèriques.

a) tipus gel, b) macroporosa i c) isoporosa

Les resines sintètiques de bescanvi iònic es poden fabricar en diferents formes com perles, grànuls, fibres, tubs, escumes, etc. En tots aquests casos tot el material consisteix en el mateix polímer o copolímer. Un altre tipus diferent, desenvolupat per a usos cromatogràfics, són els bescanviadors pel·liculars en els quals una capa prima de bescanviador s'immobilitza sobre un suport inert. El suport inert permet treballar a altes pressions mentre que la pel·lícula de bescanviador iònic proporciona cinètiques ràpides.

La matriu polimèrica d'una resina determina una sèrie de característiques físiques com són la mida de les partícules, el grau d'entrecreuant, la porositat de l'adsorbent i la seva

capacitat d'inflament (swelling). Aquestes característiques són àmpliament descrites a l'apartat 1.2.3. d'aquesta introducció.

Grup ionogènic

Tot i que, com hem vist, la naturalesa de la matriu és un factor important a l'hora de determinar les propietats d'un bescanviador iònic, el factor decisiu és el grup ionogènic, que és el que confereix la propietat del bescanvi iònic a la matriu. La manera més comuna de classificar les resines de bescanvi iònic és, doncs, segons la naturalesa del seu grup ionogènic. Així tenim²⁰:

Bescanviadors catiónics: els quals contenen grups fixos aniònics i per tant els ions bescanviables són cations que queden units als grups per forces electrostàtiques. Hi ha una àmplia oferta de bescanviadors catiónics amb diferents forces àcides. Els més coneguts són els d'*àcid fort* amb grups àcid sulfònic ($-\text{SO}_3\text{H}$) i els d'*àcid feble* amb grups àcid carboxílic ($-\text{COOH}$). Amb aquests dos grups es poden obtenir bescanviadors amb diferent força àcida donat l'efecte que produeix sobre les constants de dissociació les diferents unitats a les que els grups poden estar units. Altres bescanviadors catiónics amb diferents propietats i forces àcides són els que porten grups fosfònics ($-\text{PO}_3\text{H}_2$), fosfínics ($-\text{HPO}_2\text{H}$), arsènic ($-\text{AsO}_3\text{H}_2$) i selenoics ($-\text{SeO}_3\text{H}$).

Bescanviadors aniònics: que contenen grups fixos catiónics i que per tant els ions bescanviables són anions. Aquest tipus de resines es varen desenvolupar quasi exclusivament amb resines sintètiques. No hi havia bescanviadors aniònics amb propietats adequades abans del desenvolupament dels polímers sintètics. Les primeres en ser desenvolupades varen ser les *base feble*, amb grups amino mono o disubstituits ($-\text{NH}_2$ o $-\text{NH}-$) i després les *base forta*, amb grups amoni quaternari ($-\text{NR}_3^+\text{OH}$); trobem també resines amb grups fosfoni quaternari i grups sulfoni terciari i més recentment les resines amb grups piridina.

Els bescanviadors iònics que tenen un sol tipus de grup ionogènic s'anomenen monofuncionals, si tenen dos tipus de grups bifuncionals i, en general, polifuncionals si en

tenen més d'un. A més dels bescanviadors catiónics i aniónics hi ha els bescanviadors amfòters que contenen alhora grups àcids i grups bàsics; aquests se solen anomenar bescanviadors bifuncionals, mentre que els bescanviadors catiónics amb dos grups ionogènics diferents però amb la mateixa càrrega se solen anomenar polifuncionals⁸.

Un grup diferent de bescanviadors iònics són els anomenats "snake-cage" (serp-caixa), que es varen desenvolupar per permetre l'extracció de sals de polielectròlits. En aquestes resines un polímer lineal (snake) es forma per polimerització dels monòmers adequats amb una determinada càrrega sobre un polímer entrecreuat (cage) amb grups de càrrega oposada. Es classifiquen, doncs com a bescanviadors amfòters. Donat que la distància entre grups carregats determina el seu efecte, ha fet falta un esforç considerable per obtenir estructures controlades amb intersticis determinats entre grups ionogènics negatius i positius. L'avantatge d'aquests bescanviadors és que poden bescanviar sals de solucions aquoses per una adsorció simple i es poden regenerar amb aigua. Com que poden actuar selectivament, permeten la separació d'electròlits⁸. Tenen el desavantatge, però, que no es poden sintetitzar de manera reproducible, de manera que tenen una barreja no definida de grups funcionals que limita les seves aplicacions tècniques. Darrerament hi ha hagut intents de preparar resines bipolars amb estructures ben definides²⁶.

Tal i com ja s'ha comentat, un dels principals esculls que s'ha trobat el bescanvi iònic és la manca de selectivitat de la majoria de bescanviadors.

La millora pel que fa a la selectivitat s'ha aconseguit amb el descobriment i desenvolupament de les resines quelants, les quals han suposat un pas endavant en l'aplicació del bescanvi iònic en camps com la hidrometal·lúrgia o l'enginyeria ambiental.

1.2.1. Resines quelants (o coordinants).

Les resines quelants són polímers amb grups funcionals units covalentment que contenen un o més àtoms donadors que poden formar complexos amb ions metàl·lics o amb els seus complexos. Aquesta capacitat és la que els confereix selectivitat²⁷.

La primera referència que es coneix d'una resina selectiva data del 1947 quan Skogseid va descriure una resina polimèrica, un derivat del poliestirè amb grups dipicrilamina, específica

per potassi²⁸. Des de llavors un gran nombre de grups quelants s'han incorporat a una gran varietat de matrius polimèriques de diferents característiques per tal de disposar de resines específiques o selectives. La més coneguda és la d'àcid iminodiacètic, desenvolupada els anys cinquanta i que va ser la primera resina quelant disponible de forma comercial (Chelex 100 o Dowex A1)²⁹.

Estrictament parlant s'assumeix que les resines quelants formen anells durant el procés d'adsorció del metall (és a dir, aquest queda unit per més d'un punt a la resina). De totes maneres la possibilitat de formar aquests anells depèn de molts factors. Quan els grups actius són capaços de formar quelats, la formació dels anells és més òbvia i probable, mentre que en cas que només hi ha un punt d'unió és més correcte parlar de resines coordinants. No obstant, les propietats coordinants dels adsorbents i la possibilitat de formar anells quelats queden fortament afectats no només per la naturalesa química dels grups actius, sinó també per la naturalesa física de la matriu, pels factors estèrics, les condicions d'adsorció, etc. Els anells quelats es poden formar amb àtoms donadors d'un mateix grup actiu, de la cadena mateixa de la matriu o de grups actius propers, localitzats en unitats veïnes de la matriu. És per això que es poden formar quelats en molts adsorbents coordinants. Aquest fet podria explicar l'ambigüïtat amb la qual s'empra el terme resina quelant en la literatura³⁰.

Les propietats dels sorbents quelants i les seves aplicacions depenen de diferents factors. El més important és la naturalesa dels grups actius capaços de formar complexos amb els ions metàl·lics en solució. Però també és essencial la naturalesa de la matriu polimèrica i el mètode de síntesi emprat en la preparació de la resina.

Els grups que intervenen en la formació de quelats contenen àtoms donadors que actuen com a bases de Lewis. Entre els més utilitzats trobem els àtoms de nitrogen, oxigen i sofre. Els grups funcionals amb oxigen com a àtom donador són bases dures (hard) i els grups amb sofre toves (soft), mentre que els grups amb nitrogen tenen un caràcter intermedi³¹. Les interaccions que tenen lloc entre aquests grups funcionals i els ions metàl·lics segueixen, doncs, la teoria de Pearson de les bases i els àcids durs i tous (HSAB)³².

Pel que fa a la matriu, la majoria d'adsorbents quelants estan basats en matrius polimèriques sintètiques, encara que també se'n troben amb matrius d'origen natural com la cel·lulosa, alúmina, sílica, etc³³.

Finalment pel que fa als mètodes sintètics, els més emprats són la policondensació amb la participació de monòmers que ja contenen els grups quelants i la funcionalització de polímers prèviament obtinguts. També s'utilitzen altres tècniques com és la copolimerització de compostos vinílics amb grups quelants³⁰. Tot i que la policondensació és el mètode més simple, la transformació de polímers prèviament sintetitzats és la més utilitzada, donat que existeixen gran varietat de matrius polimèriques aromàtiques comercials (principalment de poliestirè) en diferents formes poroses i de les quals es coneixen les seves propietats físiques³³. El mètode de síntesi utilitzat pot tenir una marcada influència en la capacitat de la resina obtinguda, atès que determinats mètodes poden donar lloc a resines amb grups funcionals inaccessibles.

Ja durant els primers temps del desenvolupament de les resines quelants, Gregor va descriure les propietats que un bon agent quelant havia de tenir per ser incorporat en una resina polimèrica³⁴. En destacarem dues:

- que tingui suficient estabilitat química de manera que no s'alteri durant els processos de síntesi.
- que sigui suficientment compacte per a què la formació d'anells quelats no estigui impedida estèricament per la presència de la matriu polimèrica.

Com ja s'ha comentat anteriorment, el factor més important a l'hora de determinar les característiques d'un adsorbent quelant és el grup actiu. Els principals grups complexants incorporats a matrius polimèriques es poden classificar segons la naturalesa dels seus àtoms donadors. Així doncs tenim:

Resines quelants que contenen nitrogen com a únic àtom donador: Inclouen les resines amb grups imidazol, grups derivats de la piridina, com la 2-picolilamina, la 2,2 bipiridina o la 8-aminoquinoleïna, derivats tridentats del pirazol, resines amb grups funcionals poliamina (etilendiamina, dietilentriamina i triilentetramina entre altres), grups formazans incorporats a diferents matrius, lligands quelants bidentats com la difenilcarbazida i la difenilcarbazona, amines polidentades com la bis(3-aminopropil)amina, la bis(3-aminopropil)fosfina i el diaminopropà, resines amb grups guanídina i derivats, etc. D'aquest grup farem menció

especial a la resina comercial Metalfix-Chelamine, amb un grup tetraetilenpentamina, que ha estat utilitzada a pH superiors a dos per metalls base³⁵ i que en els annexos 6, 7 i 8 d'aquesta tesi s'ha fet servir per a la separació i preconcentració de metalls preciosos (Ag, Au, Pt i Pd).

Resines quelants que contenen nitrogen i oxigen com a àtoms donadors: Aquestes formen el grup més nombrós de resines quelants i inclouen:

- Resines amb grups àcid iminodiacètic i relacionats. Com ja hem comentat les resines amb grups iminodiacètic varen ser les primeres en comercialitzar-se. Avui en dia les podem trobar sota diferents marques comercials i unides a diferents matrius polimèriques. Com a conseqüència de la seva disponibilitat, és probablement la resina quelant més àmpliament estudiada. En aquest grup també trobem resines amb grups aminocarboxílics, entre els quals es troba l'àcid etilendiaminotetraacètic (EDTA), el picolínic i el β,β' -iminopropiònic entre d'altres.
- Resines amb grups àcid hidroxàmic, oxima i oxina. D'entre aquestes, destacarem les resines amb grups 8-hidroxiquinoleïna (oxina), que s'han sintetitzat sobre diferents tipus de matrius i que han estat àmpliament utilitzades; disponible comercialment tenim la Spheron Oxine 1000, que té una matriu acrílica d'hidroxietilmetacrilat i etilendimetacrilat. En aquest grup hi ha també resines amb grups amidoximes (que tenen caràcter amfòter), polihidrazides, etc.
- Resines amb grups àcid aminofosfònic. De la mateixa manera que els àcids aminocarboxílics, els seus àcids fosfònics anàlegs tenen també propietats complexants.
- Altres, com resines amb àcids imidazolcarboxílics, pirazolcarboxílics i triazolcarboxílics, grups etilendiamina, diferents amines i hidroxiamines incorporades a matrius acríliques, resines derivades d'aminoàcids (que s'espera que mostrin una gran selectivitat) i les bases de Schiff entre d'altres.

Resines quelants que contenen oxigen com a únic àtom donador: En aquest grup hi trobem els polifenols, els àcids policarboxílics, les 1,3-dicetones, els àcids fosfònics i arsònics, les hidroxiantraquinones i altres.

Resines quelants que contenen sofre o nitrogen i sofre com a àtoms donadors: En primer lloc destacarem les resines amb grups tiol, de les quals n'hi ha amb grups politioestirè i politiometilestirè entre altres; trobem varietat de resines comercials amb grups tiol com la Duolite ES 465 i la IMAC-TMR (ara Duolite GT-73), desenvolupada per Aczo Chemical (Holanda) a principi dels 70 per a l'extracció de mercuri d'aigües residuals³⁶. La capacitat d'aquestes resines, però, és més baixa que l'esperada degut a la naturalesa hidrofòbica de la seva matriu polimèrica; aquest fet va portar a desenvolupar resines, com la Spheron Thiol 1000 que té una matriu tipus gel de glicolmetacrilat amb un caràcter molt més hidrofílic. En una part important d'aquesta tesi s'utilitzen diferents resines amb grups tiol per a separar i preconcentrar metalls preciosos (annexos 3, 4 i 6) i metalls base (annex 5) i en algun dels estudis es fa una comparació del seu comportament.

Altres lligands d'aquest grup són els tioglicolats com l'hexiltioglicolat o el tioglicoloximetil. S'han desenvolupat també lligands amb nitrogen i sofre conjuntament com els ditiocarbamats, la 1-5-difeniltiocarbazona, també anomenada ditizona, la tiosemicarbazida, l'isotiuroní, que també trobem en resines comercials com la Srafion NMRR o la Ionac SR-3, grups tiocarbonil, tioèters i també darrerament sulfurs de fosfina.

Resines quelants que contenen macrocicles o similars: Una gran varietat de macrocicles, com els èters corona (incloent compostos cíclics amb nitrogen, sofre o fòsfor enlloc d'oxigen), polièters acíclics, cavitants i criptants (èters corona bicíclics) s'han incorporat a una gran varietat de matrius polimèriques.

Darrerament s'han desenvolupat resines amb dos grups funcionals en un intent de reproduir els coneguts efectes sinèrgics obtinguts en l'extracció líquid-líquid³⁷. En aquest tipus de resines normalment es combinen grups bescanviadors iònics amb grups quelants.

Donat que una part molt important d'aquesta tesi està dedicada als estudis de separació i preconcentració de metalls preciosos (annexos 3, 4, 6, 7 i 8) amb algunes de les resines abans comentades, dedicaré les següents pàgines a fer un repàs de la bibliografia més important publicada sobre resines quelants aplicada a aquests metalls.

1.2.1.1. Resines quelants per a la separació i preconcentració de metalls preciosos

Els estudis sobre separació i preconcentració de metalls preciosos mitjançant adsorció han estat molt extensos. Alguns sorbents tradicionals com el carbó actiu³⁸ o les escumes de poliuretà encara són àmpliament utilitzats tot i que es fan vertaders esforços per establir millors procediments. També les resines de bescanvi iònic, sobre tot aniónic^{39,40}, han estat molt utilitzades per separar i preconcentrar aquests metalls donada la seva gran tendència a formar complexos aniónics en medi clorhídric. Els millors resultats s'han obtingut, però, amb resines quelants, donada la seva més gran selectivitat.

Els metalls preciosos s'obtenen de gran varietat de fonts, les quals se solen tractar mitjançant tècniques hidrometal·lúrgiques, que normalment es porten a terme en medi clorhídric. En aquestes solucions els metalls del grup del platí i l'or estan en forma de clorocomplexos o aquaclorocomplexos. L'aplicació de les tècniques d'extracció a aquests metalls està, doncs, molt lligada a les propietats d'aquests complexos. Una de les característiques que cal tenir en compte en la utilització de resines quelants és la cinètica del procés. En aquest sentit els clorocomplexos de Pd(II) i Au(III) es consideren làbils, els de Ru(IV) i Ru(VI) moderadament làbils, els de Pt(II), Rh(III) i Ir(IV) moderadament inerts i els d'Os(IV), Pt(IV) i Ir(II) inerts⁴¹.

Degut a les seves característiques, els metalls preciosos en els seus estats d'oxidació més habituals es classifiquen com a àcids tous (soft) segons la teoria de Pearson³². Així, i tal com ja hem explicat, els compostos amb àtoms donadors tipus base tova (soft) seran els més adients per interaccionar amb aquest tipus de metalls; els grups funcionals quelants que contenen, doncs, àtoms de sofre han mostrat una més gran selectivitat vers els metalls preciosos que els seus anàlegs amb nitrogen i sobre tot amb oxigen^{42,27}.

En les tres darreres dècades s'han sintetitzat i estudiat gran varietat de resines quelants per a la separació i recuperació dels metalls preciosos. Les primeres i possiblement les més utilitzades són les resines amb grups isotiourea (PITU, poli-isotiourea)⁴³, que Koster i Schmuckler⁴⁴ varen aplicar a la separació de metalls nobles, descobrint la seva habilitat per enllaçar-los mitjançant la formació de quelats. Posteriorment es varen sintetitzar i caracteritzar resines amb aquest mateix grup funcional en una matriu acrílica en forma de

fibra⁴⁵ i també sobre diferents polímers macroporosos basats en poliestirè²⁷. Aquestes resines s'han comercialitzat tant en matrius tipus gel, l'anomenada Srafion NMRR, com en macroreticulars (Monivex). Sobre tot la primera ha estat també força utilitzada per a la separació i preconcentració de metalls nobles^{46,47,48}.

Més tard, Gulko et al.⁴⁹ varen funcionalitzar una matriu de poliestirè amb grups sulfoguanidina i varen observar la selectivitat d'aquesta pel compost PdCl₂ envers PtCl₂.

El prometedor desenvolupament de les resines quelants per la separació i preconcentració dels metalls del grup del plati va portar a Savvin et al.⁵⁰ a sintetitzar i estudiar resines amb grups nitroaminazo, azorodanina, azo-8-mercaptoquinoleïna i 8-aminoquinoleïna en una matriu de poliestirè; aquest darrer grup, sobre una matriu acrílica, va ser estudiat com a adsorbent per gran quantitat de metalls, d'entre els quals l'or i el pal·ladi eren els més fortament adsorbits⁵¹.

Fritz i els seus col·laboradors van descriure unes resines amb grups tioglicolat incorporades a matrius de poliestirè (XAD-4), aquestes resines s'utilitzaven per a l'anàlisi de metalls, entre ells l'or i la plata, mitjançant cromatografia líquida^{42,52}. Més tard varen fer el mateix emprant una resina amb grups amida per a separar PGMs⁵³.

Des del 1979 i fins el 1983 Ketrup, Grote i col·laboradors varen introduir un important grup de resines quelants a partir de la incorporació de grups formazans a suports de tot tipus, tant orgànics com inorgànics. Aquestes resines varen mostrar una gran afinitat pels metalls preciosos i el mercuri^{54,55,56,57,58}. Posteriorment, el mateix grup d'investigadors va desenvolupar resines amb grups ditizona, units a una matriu de poliestirè/DVB mitjançant enllaços -S-, aquestes resines mostraven adsorcions elevades sobre tot per Au(III) i Pd(II) i també per Pt(IV) i Os(IV)^{59,60,61,62}. Altres investigadors han utilitzat més recentment aquest mateix grup funcional per a la separació i preconcentració de metalls preciosos incorporant-los, ara però, a una matriu de poli(vinilpiridina)^{63,64}.

Entre les resines usades per a la separació de metalls nobles es troba la resina amb grups cisteïna, que permet separar Pt(IV), Ag(I) i Au(III) mitjançant elució selectiva dels metalls adsorbids per la resina⁶⁵.

La preconcentració de metalls del grup del plati, prèvia a la seva determinació mitjançant diferents tècniques analítiques, es va dur a terme amb una resina formada per un tioèter

polimèric⁶⁶. També amb la mateixa finalitat, s'utilitza una resina de poliestirè amb grups tiosemicarbazida⁶⁷.

Un grup de sorbents amb el nom comercial de "POLIORGS" va ser especialment desenvolupat per la separació i concentració de metalls nobles per Myasoedova i col·laboradors⁶⁸. Els POLIORGS s'obtenen incorporant grups complexants a diferents matrius polimèriques (poliestirè, fibres acríliques, alcohols polivinílics, etc.). Entre aquests sorbents, aquells que contenen grups pirazol, imidazol, 2-mercaptobenzotiazol i tiogicolanilida mostren més gran selectivitat pels metalls preciosos i han estat aplicats a la preconcentració d'aquests metalls en roques, minerals, productes industrials i aigües naturals^{2,68,69,70,71}.

Su et al.⁷² funcionalitzen una matriu de polivinil amb grups tiopropionamida per a la separació de metalls preciosos i la seva determinació mitjançant espectroscòpia d'absorció atòmica.

Un dels grups funcionals més utilitzats per a la separació i preconcentració de metalls preciosos és el grup tiol. Aquest grup s'ha incorporat a matrius de diferent tipus, acríliques^{73,74}, fibres de cotó⁷⁵, etc. i el trobem també en resines comercials com la Spheron Thiol 1000 de la qual s'han fet diferents estudis d'adsorció amb metalls preciosos^{76,77,78}.

Recentment s'han desenvolupat resines amb grups funcionals tipus sulfur d'isobutillfosfina, tant en matrius microporoses^{79,80}, com en macroporoses⁸¹, totes elles de poliestirè entrecruat, per tal d'avaluar el seu comportament davant metalls preciosos.

Hi ha moltes altres resines, sintetitzades al laboratori o comercials, que s'han aplicat a la separació i preconcentració de metalls preciosos. Algunes d'aquestes s'han recopilat a la taula 1.1.

Tot i l'elevada selectivitat que presenten, l'aplicació de les resines quelants a processos de separació ve limitada per la dificultat de la seva síntesi i el seu elevat cost, a més de les dificultats que presenten en l'elució dels metalls adsorbits i la baixa velocitat del procés de bescanvi. És per aquest motiu que s'han desenvolupat un nou tipus de resines, les resines impregnades, aprofitant la selectivitat dels bescanviadors iònics líquids i els avantatges dels bescanviadors iònics sòlids.

Taula 1.1. Polímers quelants per a la separació de metalls preciosos.

Grup funcional	Matriu polimèrica	Referència
8- hidroxiquinoleïna (oxina)	Acrílica	77, 82
2-mercapto-N-2-naftilacetamida	Silica Gel/Acrílica	83/84
Iminoetè	Polietilè	43, 85
Tiodiazol	Polivinil	43
1-nitros-2-naftol	Poliestirè	43, 86
Dietilenamina	Acrílica	43
Dietilentriamina	Polivinil	43, 87
Aminoacetona	Polivinil	2
Hidroxilamina	Acrílica	88
Ditiocarbamat	Poliamina-poliurea	89
β -hidroxitiocinàmic	Poliestirè	90
Pirazolona	Poliestirè	91, 92
Diamides	Polivinilbenzè	93
Imidazolina	Polivinil aminat	94
Imidazol	Resina epoxi/Poliestirè	95/96
N-aminoetil	Acrílica	97
Hidrazona	Poliestirè/Silica gel	98/99
Tiohidrazida	Poliestirè	98
Hidrazida	Acrílica	100
5-metilè-2-(2'-tiazolilazo)-anisol	Silica	101
Mercaptoacetimida	Polietilè, polipropilè	102
Chitosan modificat	Copolimer de chitosan	103

1.2.2. Resines impregnades

Tenint en compte les limitacions en la preparació de resines quelants i els avenços en la síntesi de reactius orgànics per ser aplicats en mètodes de separació líquid-líquid, el desenvolupament de les resines impregnades (solvent impregnated resins "SIR") com a pont

entre el bescanvi iònic i l'extracció amb solvents ha esdevingut un camp important en l'evolució de les tècniques de separació.

L'extracció líquid-líquid presenta cinètiques ràpides i és un procés molt versàtil donada l'àmplia gama d'agents extractants disponibles, mentre que els adsorbents sòlids eviten pèrdues de solvents orgànics al medi i són processos simples en equipament i operacions, que permeten tractar fàcilment grans volums. Les resines impregnades són un intent de combinar els avantatges de les dues tècniques i es varen desenvolupar amb la voluntat de crear una fase sòlida que tingués les propietats de l'extracció líquid-líquid, sense la necessitat de barrejar i separar fases i eliminant les pèrdues de dissolvent per arrossegament¹⁰⁴. En les resines impregnades un agent extractant soluble es troba immobilitzat en un suport polimèric amb una gran àrea superficial. Els polímers macroporosos amb alts graus d'entrecreuament són els més àmpliament utilitzats, donada la seva gran àrea superficial, l'elevada porositat que presenten i la seva gran resistència tant mecànica com química, a més els canvis de volum que experimenten quan són transferits de solucions orgàniques a medis aquosos són pràcticament insignificants. S'utilitzen, doncs, matrius polimèriques no iòniques apolars (d'estirè-divinilbenzè) o lleugerament polars (d'èster poliacrílic); les més conegudes són les Amberlite, desenvolupades per la companyia Rohm and Haas. Les propietats d'aquestes resines es mostren a la taula 1.2.

Taula 1.2. Propietats dels adsorbents polimèrics "Amberlite".

Polímer	Monòmer	Porositat (ml porus/g resina)	Diàmetre de porus (Å)	Àrea superficial (m ² /g)
XAD-1	Estirè	0.69	200	100
XAD-2	Estirè	0.69	90	330
XAD-4	Estirè	0.99	50	750
XAD-7	Èster poliacrílic	1.08	80	450
XAD-8	Èster poliacrílic	0.82	250	140

La immobilització de l'extractant a la superfície interna d'aquests suports polimèrics sembla que és deguda a un procés d'adsorció que pot tenir lloc gràcies a la combinació de dos mecanismes, forces d'atracció entre les cadenes alquílques i/o anells aromàtics de la majoria

de lligands i la cadena polimèrica i a l'atrapament físic de l'extractant en el porus de la resina^{105,106}.

Darrerament també s'han utilitzat resines bescanviadores iòniques convencionals com a suports per preparar resines impregnades. Els propòsits són dos: en primer lloc que la impregnació tingui lloc per la combinació d'un procés d'adsorció i un procés d'interacció electrostàtica entre el reactiu i els grups actius de la resina i en segon lloc que els grups siguin també útils en el procés de complexació de dues maneres, o bé produint un efecte sinèrgic en el procés d'extracció o bé augmentant la hidrofilitat de la resina impregnada afavorint la interacció amb les solucions aquoses¹⁰⁶.

Les pèrdues d'agent complexant mitjançant aquestes resines és inferior que en les tècniques d'extracció líquid-líquid, però encara són significativament importants. Darrerament s'estan fent esforços per estabilitzar els agents complexants impregnats en aquest tipus de resines mitjançant una capa semipermeable que es diposita al voltant de cada perla¹⁰⁷.

Es poden obtenir resines impregnades a partir de dos mètodes diferents de preparació: submergint el suport polimèric en un dissolvent on es troba l'extractant (resines impregnades amb dissolvent) o addicionant un extractant a una barreja de monòmer d'estirè durant el procés de polimerització amb divinilbenzè per obtenir les anomenades resines Levextrel, el nom de les quals ve de l'origen d'aquestes resines, Leverkusen, i de la seva funció, extracció i elució¹⁰⁸.

En el cas de les resines impregnades amb dissolvent, es poden usar diferents mètodes d'impregnació^{106,108}:

Mètode sec: l'extractant s'adsorbeix directament al suport polimèric després de posar en contacte una solució de l'extractant amb el polímer. Posteriorment s'evapora el solvent orgànic. En aquest cas la resina obtinguda és un sistema amb dos components el polímer i l'agent extractant.

Mètode humit: Una solució de l'extractant és adsorbida igualment pel suport polimèric i posteriorment se sotmet a rentats amb aigua. La resina que s'obté és un sistema amb tres components el polímer, l'agent extractant i el solvent orgànic.

Mètode per addició de modificador: a la dissolució de l'extractant, s'hi afegeix un modificador que afavoreix la penetració d'aigua en la xarxa polimèrica i el diluent s'evapora com en el primer mètode, en aquest cas la resina és també un sistema amb tres components el polímer, l'agent extractant i el modificador.

El procés seguit en les dues primeres tècniques es mostra esquemàticament a la figura 1.2. Com es pot veure en aquesta figura, la principal diferència entre elles rau en les dues últimes etapes. En el mètode humit, la presència de dissolvent (com a mínim a les resines acabes de preparar) permet la difusió de l'agent extractant a la superfície del polímer i la seva orientació com en una micel·lització. Pel contrari, en el mètode sec, l'absència de dissolvent no permet aquesta difusió i només l'agent extractant que està a la superfície pot orientar-se, de manera que la miscel·lització és només parcial¹⁰⁹.

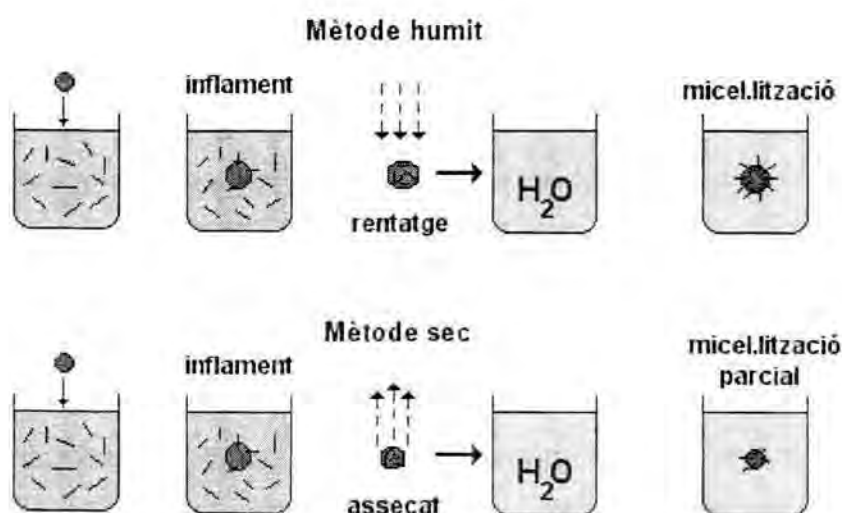


Figura 1.2. Esquema de preparació de resines impregnades.

Segons Muraviev¹⁰⁹ la quantitat d'agent extractant incorporat a una matriu polimèrica depèn de dos factors principalment: la concentració de aquest a la solució orgànica usada en la impregnació i l'inflament del polímer en aquesta solució, tot i que la quantitat de solvent que és adsorbida també influeix en el procés de miscel·lització. Per tant cal triar el solvent orgànic

adequadament. Per Cortina¹¹⁰, els factors que determinen el grau de impregnació, en un determinat suport polimèric, són la polaritat del dissolvent, la naturalesa de l'agent extractant i la concentració d'aquest en la solució d'impregnació.

Com ja hem apuntat a l'inici d'aquest apartat, una resina impregnada amb dissolvent (SIR) es pot entendre com un agent extractant líquid dispers homogèniament en un polímer sòlid. Per obtenir un material que segueixi aquest model cal que es compleixin els següents requisits¹⁰⁸:

- L'agent extractant ha de ser un líquid o s'ha de mantenir en estat líquid per addició d'un dissolvent.
- Ambdós, agent extractant i dissolvent, han de ser pràcticament insolubles en aigua o en les solucions aquoses utilitzades.
- El suport polimèric s'ha d'expandir durant el procés d'impregnació i s'ha de mantenir així durant la seva utilització.
- El mètode d'impregnació no ha de destruir les propietats de l'agent extractant o del polímer.

Tot i la insistència per part de Muraviev¹⁰⁹ en la necessitat que tant l'agent extractant com el dissolvent tinguin mínima solubilitat en aigua, solvents miscibles en aigua com l'acetona^{111,112,113}, el metanol^{114,115}, l'etanol^{116,117} i fins i tot barreges d'etanol i aigua^{105,118}, han estat molt utilitzats en aquest tipus de resines amb la intenció d'obtenir productes més hidrofílics.

Un gran nombre d'agents extractants han estat usats en resines impregnades incloent, fosfonats, àcids fosfònics, fosfínics, fosfòrics, el més conegut i utilitzat dels quals és d'àcid di(2-etilhexil)fosfòric (D2EHPA), tiofosfòrics, com l'àcid di(2-etilhexil)tiofosfòric (D2EHTPA), amines terciàries, com la trioctilamina, hidroxioximes, etc.

Les resines impregnades tenen interès tant per aplicacions analítiques (separació i preconcentració de metalls, espectroscòpia en fase sòlida, sensors químics de fibra òptica, etc) com tecnològiques, sobre tot en la indústria nuclear i en hidrometal·lúrgia.

Aquest tipus de resines han estat utilitzades per a la separació i recuperació de metalls preciosos, així com també per terres rares. En el cas de l'or s'han emprat resines impregnades amb extractants com el etilendiglicol dibutíl èter¹¹⁹, el sulfur de

triisobutilfosfina (Cyanex 471)¹¹⁸, la noniltiourea (NTH) i la dodeciltiourea (DTH)¹²⁰, el clorur de trioctilmetilamoni¹¹⁴ i el clorur de tri-n-dodecilamoni¹¹⁵. En canvi pels metalls del grup del platí es coneixen treballs amb difenilglixima¹²¹, amb tri-n-octilamina¹²² i amb àcid di(2-etilhexil)tiofosfòric (D2EHTPA)¹¹³.

D'altra banda, l'extracció de terres rares mitjançant resines impregnades s'ha estudiat utilitzant extractants com el hidrogen-2-etilhexilfosfonat de 2-etilhexil (PC-88A)^{123,111} i darrerament amb àcid di(2,4,4-trimetilpentil) fosfínic¹²⁴.

1.2.3. Característiques de les resines de bescanvi iònic

La caracterització d'una resina de bescanvi, ja sigui aniònica, catiònica, quelant o impregnada, es pot limitar a la determinació de la capacitat, la selectivitat i la cinètica del procés, donat que aquests són els paràmetres principals que determinen el procés de bescanvi. Seguidament descriurem breument aquests paràmetres.

Capacitat

La capacitat d'un bescanviador iònic és una de les seves propietats més importants ja que permet quantificar els ions que el bescanviador és capaç d'adsorbir.

La capacitat s'utilitza per dos propòsits principals: en primer lloc per caracteritzar el material bescanviador i en segon lloc per càlculs numèrics de les operacions de bescanvi. Pel primer propòsit la capacitat és convenient que sigui definida com a una constant per cada bescanviador, independentment de les condicions experimentals. Pel segon propòsit en canvi, és més útil definir-la de manera que reflecteixi les condicions de treball. Podem, per tant, distingir entre diferents tipus de capacitat²⁰:

Capacitat específica teòrica: és el nombre de grups ionogènics per una quantitat donada de bescanviador. Se sol expressar en mil·liequivalents per gram de resina seca.

Capacitat específica pràctica (o capacitat efectiva), és el nombre de contraions bescanviables per una quantitat de resina donada; aquesta capacitat és inferior a la capacitat específica teòrica quan els grups ionogènics no estan completament ionitzats. La capacitat

efectiva depèn de les condicions experimentals i també s'expressa en mil·liequivalents per gram de resina seca.

Capacitat de fixació d'un llit de bescanviador d'ions (breakthrough capacity), és la capacitat que s'utilitza en les operacions en columna i es defineix com la quantitat d'ions bescanviats, abans que aquests siguin detectats a la sortida de la columna. Més endavant parlarem del punt de trencament (breakthrough point) (apartat 1.2.4).

Selectivitat

La selectivitat es defineix com la capacitat que té un bescanviador iònic per mostrar diferent afinitat a ions diferents. Una de les maneres més comuns d'expressar la selectivitat és amb els coeficients de selectivitat. Per dos ions donats A i B de càrrega a i b respectivament, el coeficient de selectivitat s'expressa:

$$K_{B \rightarrow A} = \frac{[A]_{res}^b [B]^a}{[B]_{res}^a [A]^b}$$

On el subíndex *res* indica els ions que es troben en fase resina. Aquesta expressió es va definir per resines bescanviadores d'ions convencionals però igualment es pot definir per resines quelants o impregnades.

Una altra manera d'expressar la selectivitat, que també és força utilitzada, és el factor de separació que es representa per la lletra grega α i és igual a l'expressió:

$$\alpha_B^A = \frac{[A]_{res} [B]}{[B]_{res} [A]}$$

on A sempre és l'ió millor adsorbit, de manera que α sempre és més gran que la unitat.

Aquests termes no són constants ja que depenen de diferents factors com la naturalesa dels ions que es bescanvien (la seva mida i càrrega), les característiques del bescanviador (de les quals parlarem més endavant), la composició de la dissolució on té lloc el procés i el temps de reacció.

Propietats cinètiques del procés de bescanvi iònic

L'aplicació de les resines de bescanvi depèn, de manera important, de les característiques cinètiques del procés, ja que si l'adsorbent té una capacitat suficient i una selectivitat gran

però presenta una cinètica lenta la seva utilització resulta inefectiva³⁰, sobre tot en processos en columna (vegeu apartat 1.2.4).

El procés complert que té lloc en un bescanvi iònic, utilitzant un procediment en discontinu, és el següent: en un tanc agitat en el que es troba submergit el bescanviador iònic, un ió A migra de l'interior del bescanviador al si de la solució mentre un ió B fa el camí contrari i ocupa el lloc que l'ió A ha deixat. En el si de la dissolució qualsevol diferència de concentracions és ràpidament anivellada per l'agitació del tanc, de totes maneres aquesta agitació no afecta ni a l'interior de la partícula d'adsorbent ni a la capa de solució que l'envolta, la qual s'anomena pel·lícula de Nerst. En aquestes dues zones el transport dels ions té lloc únicament mitjançant difusió²⁰.

Així l'etapa determinant de la velocitat del procés d'adsorció pot ser o bé la difusió o bé la reacció química pròpiament dita. Aquesta darrera possibilitat s'ha descartat pels bescanviadors convencionals però cal tenir-la en compte en el cas de les resines quelants, encara que fins i tot per aquestes, dependrà de les propietats del suport polimèric, l'espècie adsorbida i les condicions en què es produeixi el procés.

En el cas que la velocitat estigui determinada per la difusió, que com hem dit té lloc en dues etapes, qualsevol de les dues en pot ser la determinant, la difusió dels ions dins de l'adsorbent (difusió en la partícula) o la difusió en la pel·lícula de Nerst (difusió en la pel·lícula).

Un mètode per distingir entre els processos cinèticament controlats per la difusió en partícula i els controlats per la difusió en pel·lícula és el test d'interrupció (interruption test), en el qual durant el procés d'adsorció l'adsorbent es treu del si de la dissolució durant un determinat temps, després del qual es torna a submergir. Durant aquest temps l'adsorbent pot anivellar el gradient de concentracions en el seu interior, de manera que, si la cinètica està controlada per la difusió en partícula, la velocitat d'adsorció que s'observa immediatament després de la immersió és superior a la d'abans de la interrupció, mentre que si la cinètica està controlada per la difusió en pel·lícula no s'observa cap diferència en la velocitat abans i després de la interrupció, donat que en aquest darrer cas la velocitat depèn del gradient de concentracions a través de la pel·lícula de Nerst i la interrupció no afecta aquesta diferència²⁰.

Aquests paràmetres i altres, com l'estabilitat química i mecànica de les resines sintètiques de bescanvi iònic estan fortament afectats per les característiques físiques de les resines que descriurem breument a continuació:

Mida de partícula.

Segons la mida de partícula les resines de bescanvi es classifiquen en perles o grànuls, pols i resines ultrafines. Les primeres poden tenir una mida de partícula d'entre 0.04 i 1 mm. d'uns 30 µm quan estan en forma de pols i d'entre 0.5 i 1.5 µm en el cas de les resines ultrafines⁸. La mida de partícula es tria en funció del procés on s'ha d'utilitzar la resina per tal d'optimitzar-lo, ja que pot tenir una influència hidràulica o cinètica en el procés de bescanvi; per exemple en els processos en columna el cabal depèn de la mida de partícula donat que la resistència per fricció augmenta quan disminueix la mida d'aquest. També té una gran influència en la velocitat de bescanvi: la velocitat augmenta en disminuir la mida de partícula donat que les distàncies que han de recórrer els ions fins els punts actius del bescanviador són més curtes i per això el bescanvi és més ràpid. D'altra banda mides de partícula petites proporcionen també àrees superficials grans, de manera que la velocitat augmenta, perquè els grups ionogènics són també més accessibles.

La selecció de la mida apropiada es fa per tamisat de la resina. És recomenable que en els treballs amb resines, la mida de les partícules sigui el més homogeni possible, sobre tot quan s'empra en cromatografia de bescanvi iònic.

Grau d'entrecreuament

El grau d'entrecreuament ens indica la quantitat d'agent entrecreuant, habitualment divinilbenzè, que s'addiciona al poliestirè en el procés de polimerització. Els bescanviadors comercials acostumen a contenir entre un 1 i un 32 % d'agent entrecreuant. Aquest valor és com a màxim del 12 % en el cas de les resines tipus gel. El grau d'entrecreuament té una gran influència en les característiques físiques (porositat, estabilitat mecànica i química, capacitat d'inflament) i bescanviadores (capacitat de bescanvi, selectivitat i cinètica).

Els bescanviadors amb un baix grau d'entrecreuament són mecànicament inestables, mentre que els que tenen un alt grau d'entrecreuament són durs i tenen una major resistència. La capacitat de bescanvi així com la capacitat d'inflament augmenten en disminuir el grau

d'entrecreuament mentre que la selectivitat disminueix. Finalment, un alt grau d'entrecreuament millora la resistència química dels bescanviadors, però disminueix la velocitat del procés de bescanvi.

La determinació del grau d'entrecreuament d'una resina es pot portar a terme per espectroscòpia d'IR, donat que s'han trobat diferències en les bandes d'absorció a 830 cm^{-1} i 797 cm^{-1} comparades amb les de m-DVB i p-DVB purs⁸.

Porositat

La porositat d'una resina de bescanvi iònic i l'estructura de la xarxa polimèrica formada estan directament relacionades amb el grau d'entrecreuament. La mida dels canals que es formen en l'estructura polimèrica no és, però, uniforme en tota la partícula de polímer. La porositat afecta propietats de les resines de bescanvi com la capacitat i la selectivitat. La capacitat pot ser inferior en resines no poroses degut a què només els grups ionogènics que estan a la superfície de les partícules hi contribueixen. En canvi, en resines poroses, els grups ionogènics de l'interior dels porus també determinen la seva capacitat. Un factor limitant també és la relació entre la mida dels porus i la mida dels ions o molècules que són capaces de ser bescanviades, de manera que té lloc un efecte de tamís i per tant una selecció de contraions en base a la seva mida. Per descriure el caràcter porós d'un material polimèric s'usen els termes macroreticular o macroporós i microreticular o microporós; el terme macroreticular o porositat real es refereix a estructures en les què els porus són superiors a les distàncies atòmiques i per tant no formen part de l'estructura del polímer. Per contra l'expressió microreticular es refereix a la porositat aparent de dimensions atòmiques (10Å) que depèn de la capacitat d'inflament del polímer i de les condicions que l'envolten.

La caracterització física d'una resina polimèrica inclou la determinació de la seva porositat i la mesura de la seva àrea superficial. Ambdós valors es poden calcular a partir d'experiments d'adsorció i desorció de nitrogen d'alta puresa a baixa temperatura, emprant models matemàtics com la teoria funcional de la densitat per la distribució de la porositat i els models de BET i Langmuir per a la determinació de l'àrea superficial. Tanmateix la morfologia de la superfície de la resina es pot observar mitjançant microscòpia electrònica

d'escombratge (d'aquests mètodes en parlarem més detalladament en el capítol 2, apartat 2.1.1 d'aquesta memòria)

Capacitat d'inflament (Swelling)

Els bescanviadors iònics poden variar de volum degut a la penetració en la seva estructura del solvent on està submergit. El canvi de volum que experimenta una resina polimèrica depèn de la composició de la dissolució envoltant, la naturalesa tant dels grups ionogènics com de la matriu polimèrica i el seu grau d'entrecreuant, la densitat de càrrega i el tipus de contraions. Els canvis de volum que experimenten les resines quan són transferides d'un medi a un altre és coneix com a inflament (*swelling*). Aquest inflament es produeix a causa de l'alta concentració iònica a l'interior de la resina que genera una pressió osmòtica considerable: donat que la solució externa és més diluïda, la resina capta una certa quantitat del solvent del medi que l'envolta disminuint la concentració dels ions a l'interior d'aquesta i produint l'inflament. La quantitat de solvent que pot entrar en l'interior de la resina, dependrà de les forces elàstiques de la resina i aquestes del seu grau d'entrecreuant.

El grau d'inflament d'una resina es pot determinar mitjançant el mètode de centrifugació determinant la diferència de pes entre la resina seca i humida⁸.

En els processos en columna és important tenir present el grau d'inflament d'una resina donat que aquest modifica el volum de llit.

1.2.4. Metodologies per als processos de bescanvi iònic

Les metodologies bàsiques que s'utilitzen per a l'aplicació pràctica dels processos de bescanvi iònic són els procediments en discontinu (*batch*) utilitzant tancs agitats i els procediments en columna, ja sigui amb llits de resina fixos, amb llits mòbils o amb llits fluiditzats.

Processos en discontinu

Els processos en discontinu són els més simples i tenen lloc posant en contacte la resina amb la solució a tractar en un recipient adequat que es manté en agitació fins que s'assoleix l'equilibri entre els contraions de la resina i els de la solució. El grau de bescanvi depèn

únicament de la constant d'equilibri del sistema en les condicions en què aquest té lloc. Un cop assolit l'equilibri se separa la resina de la solució per filtració, centrifugació o decantament i ambdues fases poden ser analitzades per determinar el contingut dels ions bescanviats⁸.

Les operacions en discontinu no se solen aplicar a processos de bescanvi iònic industrials, però són molt adients per investigacions bàsiques dels processos que tenen lloc en unes condicions determinades.

Es poden utilitzar dos o més tancs agitats en sèrie per tal de millorar l'eficiència del procés, de manera que la solució va passant correlativament per tots els tancs. Mentre la resina gastada del primer tanc s'exclou del procés, la resina utilitzada en cada un dels altres tancs es diposita en l'anterior al seu. Aquest moviment de la resina en contracorrent de l'efluent fa que aquesta estigui sempre en contacte, com a últim pas, amb la solució del primer tanc, que és evidentment la més concentrada i per tant acaba el procés fortament carregada. Per contra la solució que entra en l'últim tanc és la més neta i la que està en contacte amb la resina més nova⁶. Un esquema d'aquest tipus de procés es pot veure a la figura 1.3.

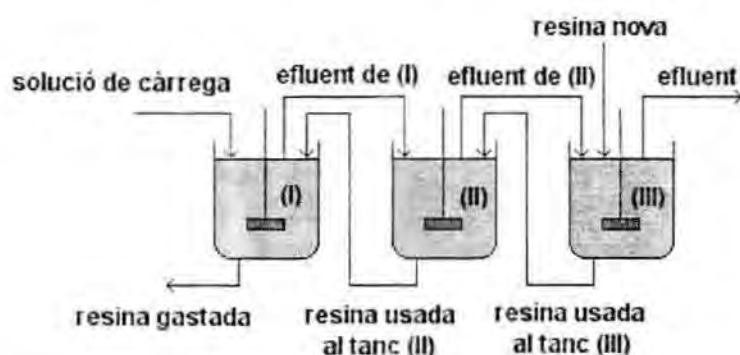


Figura 1.3. Esquema de funcionament d'un sistema de tancs en sèrie.

Processos en columna amb llits fixos

Els processos en els quals la resina està en repòs en l'interior d'una columna són els més àmpliament utilitzats en les tècniques de bescanvi iònic. En aquests, el bescanviador s'empaqueta en una columna a través de la qual es fa circular la solució a tractar. Mentre la solució passa a través del llit de resina, té lloc l'adsorció o el bescanvi de manera que l'efluent és cada vegada més net. La porció de resina a l'entrada de la columna, és la que està en contacte amb la solució més concentrada, per tant és la que queda primerament

carregada. La zona del llit que mostra un gradient en concentració de l'espècie adsorbida (o adsorbat) de zero a l'inicial és, de fet, la zona activa del llit de resina i s'anomena zona de transferència de massa (*mass transfer zone, MTZ*), la zona superior a la MTZ és la zona saturada i la inferior la de resina fresca⁶. Un esquema d'un llit fix de resina és el que es mostra a la figura 1.4. A mesura que la zona saturada augmenta, la MTZ baixa, fins que l'espècie adsorbida es detecta a la sortida de la columna. Aquest fet dona lloc, quan es representa gràficament la concentració de l'efluent en funció del temps o del volum de solució tractada, a les típiques corbes de trencament (figura 1.5). El punt de trencament (*breakthrough point*) és aquell en el qual l'adsorbat es comença a detectar a la sortida de la columna, com a regla general se sol agafar el 5% de la concentració d'entrada⁸. A partir d'aquest punt la concentració de l'efluent comença a augmentar fins que, idealment, assoleix la concentració inicial de l'entrada de la columna; en aquest punt es considera que la resina s'ha saturat. El procés es pot parar en el punt que es consideri oportú, que sol ser quan la concentració de l'eluent resulta inacceptable, en aquest moment la resina es canvia o bé es regenera, és a dir s'elueix l'adsorbat.



Figura 1.4. Esquema del perfil de concentracions d'un llit fix de resina.

De fet el procés de bescanvi iònic que té lloc en una columna fixa en un cicle complet consta de tres etapes principals: El bescanvi pròpiament dit, l'etapa de rentat i la regeneració o elució⁸.

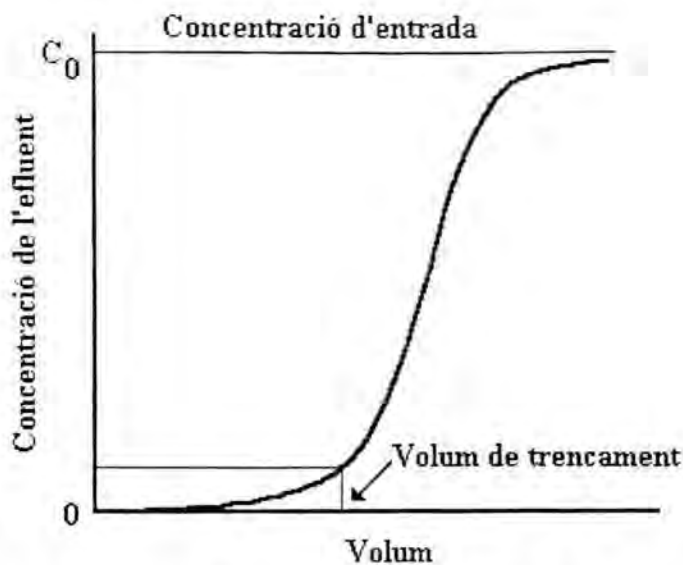


Figura 1.5. Corba de trencament d'un llit fix de resina.

S'utilitzen diferents equipaments amb diferents dissenys de columna i pel tractament d'efluents de tot tipus. La regeneració és pot fer en la mateixa direcció que la càrrega, cocorrent, o en direcció contrària, contracorrent. La regeneració contracorrent té l'avantatge que la part del llit més carregada, en la zona superior de la columna, queda més lluny de l'entrada del regenerant o eluent de manera que la majoria de l'adsorbat no passa per la zona menys carregada del llit de resina. Tot i que els processos en cocorrent són menys eficients, són els que tenen un cost de disseny més baix i tenen altres avantatges com són la simplicitat d'operacions i el fet que siguin un dels processos més estudiats i àmpliament documentats²². Una variant dels processos en columna amb llits fixos, són els que utilitzen llits mixts. En aquests s'utilitza una barreja de dos tipus diferents de resines, normalment una barreja d'una resina catiónica àcid fort i una d'aniónica base forta. Els llits mixts són útils per produir efluents amb una elevada puresa, però la seva regeneració no és del tot efectiva²².

Processos en columna utilitzant llits mòbils

En aquests processos l'adsorbent es mou al voltant d'un circuit de conductes interconnectats de manera que l'adsorció, l'elució i el rentat tenen lloc simultàniament en diferents punts del circuit. En aquests processos l'eficiència és òptima quan el sistema opera en contracorrent, és a dir la resina circula en un sentit, mentre que la resta de corrents ho fan en sentit contrari

(solució de càrrega, solució de rentat i solució d'elució). Aquests sistemes presenten una sèrie d'avantatges com és el fet que el procés sigui realment continu. A més, com que la resina està activa en tot moment, la quantitat necessària és mínima. Finalment, després d'un cert temps, el procés arriba a un estat estable en què l'efluent produït té una concentració constant.

Processos en columna utilitzant llits fluiditzats

Una entrada de corrent en sentit ascendent en un llit de resina, provoca que aquesta s'expandeixi i fluiditzi a no ser que estigui pressionada per la part superior del llit. Les partícules de resina es mouen en relativa llibertat donat que no estan en contacte les unes amb les altres²¹, afavorint el procés de bescanvi a causa d'un major contacte amb la solució. D'altra banda, les solucions que tenen una quantitat important de sòlids en suspensió i que per tant, no es poden passar per columnes amb llits fixos ja que el llit de resina quedaria tapat pels sòlids, són tractades en llits fluiditzats.

1.2.5. Aplicacions analítiques

Algunes de les propietats dels bescanviadors iònics com l'exclusió, l'adsorció i el retràs iònic són molt utilitzades en química analítica¹²⁵, ja que aquest tipus d'interaccions governen no només els processos de separació cromatogràfics, que constitueixen tot una branca de la química analítica i que no tractarem en aquesta tesi, sinó que també faciliten altres processos analítics, els més importants dels quals són la separació i preconcentració dels components d'una mostra, com una etapa de l'anàlisi previa a la determinació. Com ja he comentat al principi d'aquesta introducció els mètodes de separació i preconcentració constitueixen una eina fonamental per la química analítica i permeten optimitzar la sensibilitat i selectivitat dels mètodes instrumentals d'anàlisi. A més, les diferents possibilitats de configuració de les tècniques de bescanvi iònic, com ara els processos en columna, fan possible la combinació en continu (*on-line*) d'aquestes amb els diferents mètodes de determinació.

Altres aplicacions dels bescanviadors en química analítica són la purificació de dissolvents i reactius, la determinació de constants de formació de complexos i la determinació salina total¹²⁶.

Processos de separació

L'anàlisi individualitzada de components d'una barreja amb propietats químiques similars o l'anàlisi de determinats analits en mostres de matriu complexa, moltes vegades no es pot portar a terme sense una separació prèvia que impliqui la separació dels analits d'interès entre si i/o de les substàncies interferents de la matriu. Les diferències de selectivitat dels bescanviadors envers les diferents espècies químiques els fan molt útils per aquest propòsit. En aquest sentit els bescanviadors quelants, que com ja hem comentat representen el grup més selectiu, són els més utilitzats per aquesta finalitat. La naturalesa del grup ionogènic, les condicions experimentals i les diferències en la velocitat d'adsorció són factors fonamentals en la separació d'espècies químiques mitjançant bescanvi iònic. La separació també es pot aconseguir mitjançant una elució o recuperació selectiva o mitjançant l'adsorció en presència d'un agent complexant selectiu en la mateixa fase aquosa que canviï les característiques de les espècies adsorbides o emmascari els elements interferents.

Preconcentració d'analits

La creixent necessitat de determinar espècies químiques en dissolucions cada vegada més diluïdes, en l'anàlisi de traces i ultratraces, requereix de més i millors mètodes de preconcentració. En molts casos els processos de bescanvi són una bona solució, doncs proporcionen factors de concentració elevats i tenen una contribució mínima a la contaminació de les mostres. A més, l'ús del bescanviador apropiat pot alhora separar els analits de la resta de components de la matriu. Aquestes dues utilitats dels bescanviadors donen lloc a mètodes d'anàlisi més sensibles.

Per preconcentrar un determinat analit mitjançant bescanvi iònic, un volum gran de solució de càrrega es posa en contacte amb l'adsorbent escollit. Una vegada adsorbit, l'analit és retroextret en un volum petit d'una dissolució de l'eluent adequat. És en aquesta dissolució d'elució on es determina la seva concentració mitjançant la tècnica analítica adient.

1.2.6. Aplicacions en hidrometal·lúrgia

L'aplicació del bescanvi iònic en hidrometal·lúrgia és gran i darrerament, gràcies a la incorporació dels bescanviadors quelants, que han millorat la selectivitat dels adsorbents,

continua creixent. Aquesta tècnica permet tractar grans volums d'efluents de forma relativament senzilla i sense un cost econòmic massa elevat atès que les resines poden ser fàcilment regenerades.

En alguns casos s'utilitza per operacions a escala relativament petita, com per exemple en l'adsorció de terres rares, metalls preciosos o elements transurànics, però l'alt valor d'aquests metalls els fa processos econòmicament viables²¹. D'altra banda la recuperació de metalls a nivell traça d'aigües residuals, la recuperació de cadmi i mercuri d'efluents industrials, de crom de solucions gastades de galvanitzats o de coure i zinc de residus procedents de l'indústria de fibres sintètiques¹²⁷, presenta l'avantatge addicional de descontaminar aquests efluents donada la gran toxicitat dels metalls esmentats. L'aplicació més important del bescanvi iònic en hidrometal·lúrgia és la recuperació i concentració d'urani de fonts naturals i com a subproducte en la producció d'or¹²⁷.

L'aplicació de les tècniques de bescanvi iònic a l'hidrometal·lúrgia està lligada al desenvolupament de noves resines polimèriques amb lligands altament selectius. S'ha vist en el cas de les resines quelants, però, que quan més efectiu és un lligand per un determinat metall, més difícil és la seva elució, cal, doncs, arribar a un compromís. Aquest problema es pot solucionar amb un millor disseny de l'estereoquímica del lligand o de l'estructura de la matriu polimèrica.

1.3. OBJECTIUS

Com s'ha exposat a la introducció, malgrat el gran desenvolupament de les tècniques analítiques instrumentals és necessària en molts casos una etapa de separació/preconcentració de la mostra que millori la sensibilitat i selectivitat del mètode sobre tot en l'anàlisi de traces. D'altra banda també s'han exposat els avantatges que presenten les tècniques de separació amb resines sintètiques de bescanvi iònic enfront d'altres tècniques de separació com l'extracció líquid-líquid i la millora pel que fa a la selectivitat que han representat les resines quelants, no només en les seves aplicacions en Química Analítica sino també en els processos de separació i recuperació de metalls valuosos. Finalment, el fet d'utilitzar resines comercials presenta l'avantatge de la seva disponibilitat i el seu baix cost. A partir d'aquestes premisses, els treballs que es recopilen en aquesta memòria es dirigeixen a l'estudi de la utilització de resines quelants, majoritàriament disponibles comercialment, per a la separació i recuperació de metalls preciosos, així com la seva aplicació a processos en columna utilitzant llits de resina fixos. També s'inclou en la memòria la caracterització del procés de separació de itri i neodimi mitjançant resines impregnades.

Concretament els estudis realitzats s'han adreçat a la consecució dels següents objectius:

1. La caracterització termodinàmica de l'extracció d'itri en medi nitrat mitjançant àcid di(2-etilhexil)fosfòric (D2EHPA) en sistemes de dues fases i la comparació del sistema líquid-líquid amb el sistema sòlid-líquid anàleg.
2. La separació d'itri i neodimi mitjançant resines impregnades amb D2EHPA, passant especial èmfasi en l'efecte del dissolvent emprat en el procés d'impregnació i l'estudi previ del procés d'impregnació de la resina
3. La caracterització física i química de resines sintètiques comercials amb grups tiol, l'estudi del mecanisme d'adsorció d'ions metàl·lics i la influència de les seves característiques sobre el procés d'adsorció.

4. L'aplicació de la resina Duolite GT-73 a la separació no cromatogràfica de Cu(II), Pd(II) i Au(III) utilitzant metodologies en discontinu i en columna.
5. L'estudi de l'adsorció de Ag(I) emprant resines comercials amb grups funcionals tiol i pentamina. La comparació dels resultats obtinguts amb les diferents resines en els processos d'adsorció i elució.
6. La caracterització de la resina Metalfix-Chelamine i la seva aplicació a l'adsorció de clorocomplexos de Au(III), Pt(IV) i Pd(II). La separació dels metall adsorbits mitjançant una elució seqüencial.
7. El desenvolupament d'un mètode de preconcentració i determinació de pal·ladi mitjançant espectroscòpia d'absorció atòmica de flama en continu, emprant una minicolumna farcida amb la resina Metalfix-Chelamine. L'aplicació a l'anàlisi de mostres geològiques que contenen pal·ladi.

1.4. BIBLIOGRAFIA

1. C.J. Kantipuly and A.D. Westland, *Talanta*, 1998, 35, p. 1.
2. Y.B. Qu, *Analyst*, vol. 121, february 1996, p. 139.
3. R.R. Bareffot, J.C. Van Loon, *Talanta*, 49 (1999), p. 1.
4. S.J. Al-Bazi and A. Chow, *Talanta*, vol. 31, n°10 (1984), p. 815.
5. K. Pyrzynska, *Talanta*, 47 (1998), p. 841.
6. K.E. Noll, V. Gounaris, W-S. Hou, "Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control", Lewis Publishers, Inc., Michigan, 1992.
7. "Ion exchange resins, 6th edition", Product No. 57020 AG. BDH Chemicals Ltd., Poole (Anglaterra) 1981.
8. K.A. Dofner, "Ion exchangers", K.Dofner, (ed.); Walter der Gruyter Publisher, Berlin, 1991.
9. G.E. Keller II, R.A. Anderson, C.M. Yon, "Handbook of Separations Process Technology", R.W. Rousseau (ed.); John Wiley & Sons, Inc., 1987, p. 644.
10. W.F. Pickering; "Química analítica Moderna". Ed. Reverté. Barcelona 1976.
11. R.E. Treybal; "Operaciones de transferencia de masa", Mc Graw Hill, México, 1988, p. 627.
12. W.J. Thomas and B. Crittenden; "Adsorption Technology and design", Butterworth-Heinemann. Oxford 1998.
13. T.C. Voice; "Standard Handbook of Hazardous waste treatment and disposal", H.M. Freeman (ed.); McGraw-Hill book company, Nova York, 1989, p. 6.3.
14. C.A. Fleming, *Hydrometallurgy*, 30 (1992), p. 127.
15. B. Volesky, "Biometallurgy and the environment toward the mining of the 21st century", Part B. R. Amils, A. Ballester (ed); Elsevier, Amsterdam, 1999.
16. M. Tsezos, "Biometallurgy and the environment toward the mining of the 21st century", Part B. R. Amils, A. Ballester (ed); Elsevier, Amsterdam, 1999.
17. S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, *Wat. Res.*, vol. 33, No. 11, 1999, p. 2469.
18. J. Inczedy, "Ion exchangers", K. Dofner (ed.); Walter der Gruyter Publisher, Berlin, 1991, p. 1161.

19. M. Streat, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34, p. 2841.
20. F. Helfferich; "Ion Exchange", McGraw-Hill book company Inc., Nova York, 1962.
21. M. Streat and F.L.D.Cloete; "Handbook of Separations Process Technology", R.W. Rousseau (ed.); John Wiley & Sons, Inc., 1987, p. 697.
22. C.J. Brown; "Standard Handbook of Hazardous waste treatment and disposal", H.M. Freeman (ed.); McGraw-Hill book company, Nova York, 1989, p. 6.57.
23. H.F. Walton and R.D. Roelkin; "Ion Exchange in Analytical Chemistry", CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1990.
24. L.L. Tavlarides, J.H. Bae, C.K. Lee; *Separation Science and Technology*, 22 (2&3), 1987, p. 581.
25. H. Kawate, K. Tsuzura, H. Shimizu; "Ion exchangers", K. Dofner (ed.); Walter der Gruyter Publisher, Berlin, 1991, p 595.
26. U. Schumacher, S. Semmelbeck, M. Grote, "Ion Exchange Developments and Applications", p. 202.
27. G. Zuo, M. Muhammed, *React. Polym.*, 24, 1995, p. 165.
28. S.K. Sahni, J. Reedijk, *Coordin. Chem. Rev.* 59, 1984, p. 1.
29. P. Jones, P.N. Nesterenko, "Journal of Chromatography A, 789, 1997, p. 413.
30. G.V. Myasoedova, S.B. Savvin; *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 17, 1987, p. 1.
31. C. Kantipuly, S. Katragadda, A. Chow and H.D. Gesser, *Talanta*, vol. 37, n° 5 (1990), p. 491.
32. R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963), p. 3533.
33. A. Warshawsky, "Ion Exchange and Sorption Processes in Hydrometallurgy", Critical Reports on Applied Chemistry, volume 19, Streat, M., Naden, D. (ed); Society of Chemical Industry, John Wiley and Sons: Chichester, 1987, p. 166.
34. F. Vernon, *Chemistry and industry*, 6 august, 1977, p. 634.
35. S. Blain, P. Appriou, H. Handel, *Anal. Chim. Acta*, 272 (1993), p. 91.
36. G.J. De Jong, C.J.N. Rekers, *J. of Chromatography*, 102 (1974), p. 443.
37. S.D. Alexandratos, M.A. Strand, D.R. Quillen, A.J. Walder, *Macromolecules*, vol. 18, n° 5 (1985), p. 829.
38. Y.A. Tarasenko, A.A. Bagreev, G.V. Reznik, V.V. Strelko, "Hydrometallurgy'94". Ed. Chapman and Hall. London, (1994).

39. Y.V. Yi and A. Masuda, *Anal. Chem.*, 68 (1996), p. 1444.
40. M. Fujiwara, T. Matsushita, T. Kobayashi, Y. Yamashoji and M. Tanaka, *Analytica Chimica Acta*, 274 (1993), p. 293.
41. M.J. Cleare, P. Charlesworth, D.J. Bryson, *J. Chem. Biotechnol.*, 29 (1979), p. 210.
42. E.M. Moyers and J. S. Fritz, *Analytical Chemistry*, 48(8) (1976), p. 1117.
43. A. Warshawsky, "Ion Exchange and Sorption Processes in Hydrometallurgy", Critical Reports on Applied Chemistry, volume 19, Streat, M., Naden, D. (ed); Society of Chemical Industry, John Wiley and Sons: Chichester, 1987, p. 127.
44. G. Koster and G. Schmuckler, *Analytica Chimica Acta*, 38 (1967), p. 179.
45. X. Chang, Z. Su, G. Zhan, X. Luo, W. Gao, *Analyst*, 119 (1994), p. 1445.
46. L.L. Sundberg, *Analytical Chemistry*, 47 (12) (1975), p. 2037.
47. S.J. Parry, *Analyst*, 105 (1980), p. 1157.
48. M. Ochsenkühn-Petropulu, P. Schramel, *Mikrochimica Acta*, 119 (1995), p. 265.
49. A. Gulko, H. Feigenbaum, G. Schmuckler, *Analytica Chimica Acta*, 59 (1972), p. 397.
50. S.B. Savvin, I.I. Antokolskaja, G.V. Myasoedova, L.I. Bolshakova, O.P. Shovoeva, *Journal of Chromatography*, 102 (1974), p. 287.
51. F. Švec and A. Jehlicková, *Angew. Makromol. Chem.*, 121 (1984), p. 127
52. R.J. Phillips, J.S. Fritz, *Analytical Chemistry*, 50(11) (1978), p. 1504.
53. C. Pohlandt, J.S. Fritz, *Journal of Chromatography*, 176 (1979), p. 18.
54. M. Grote, A. Kettrup, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 295 (1979), p. 366.
55. M. Grote, A. Kettrup, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 300 (1980), p. 280.
56. M. Grote, P. Wigge, A. Kettrup, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 310 (1982), p. 362.
57. M. Grote, A. Schwalk, A. Kettrup, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 313 (1982), p. 297.
58. M. Grote, A. Schwalk, U. Hüppe, A. Kettrup, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 316 (1983), p. 247.
59. M. Grote, A. Kettrup, *Analytica Chimica Acta*, 172 (1985), p. 223.
60. M. Grote, A. Kettrup, *Analytica Chimica Acta*, 175 (1985), p. 239.
61. M. Grote, A. Kettrup, *Analytica Chimica Acta*, 201 (1987), p. 95.
62. M. Grote, M. Sandrock, A. Kettrup, *Metals Speciation, Separation and Recovery*, ed. J.W. Patterson, R. Passino, Lewis publishers Inc., Chelsea (1987), p. 551.
63. R. Shah, S. Devi, *Analyst*, 121 (1996), p. 807.

64. R. Shah, S. Devi, *Analytica Chimica Acta*, 341 (1997), p. 217.
65. C-Y. Liu, P-J. Sun, *Analytica Chimica Acta*, 132(1981), p. 187.
66. Y.A. Zolotov, O.M. Petrukhin, G.I. Malofeeva, O.A. Shiryaeva, V.A. Shestakov, V.G. Miskar'yants, V.I. Nefedov, Y.I. Murinow, Y.E. Nikitin, *Analytica Chimica Acta*, 148 (1983), p. 135.
67. S. Siddhanta, H.R. Das, *Talanta*, 32 (6) (1985), p. 457.
68. G.V. Myasoedova, I.I. Antokol'skaya, S.B. Savvin, *Talanta*, 32 (12) (1985), p. 1105.
69. G.V. Myasoedova, I.I. Antokol'skaya, O.P. Shoeva, M.S. Mezhirov, S.B. Savvin, *Solvent extraction and ion exchange*, 6 (2) (1988), p. 301.
70. T.A. Babkina, F.I. Danilova, G.V. Myasoedova, I.I. Antokol'skaya, S.B. Savvin, *J. Anal. Chem.*, 45 (11) (1990), p. 1583.
71. G.V. Myasoedova, N.I. Shcherbinina, E.A. Zakhartchenko, S.S. Kolobov, L.V. Lileeva, P.N. Komozin, I.N. Marov, V.K. Belyaeva, *Solvent extraction and ion exchange*, 15 (6) (1997), p. 1107.
72. Z. Su, X. Chang, K. Xu, X. Luo, G. Zhan, *Analytica Chimica Acta*, 268 (1992), p. 323.
73. A. Deratani, B. Seville, *Anal. Chem.*, 53 (1981), p. 1742.
74. H. Maeda, H. Egawa, *Analytica Chimica Acta*, 162 (1984), p. 339.
75. L-Q. Xu, P. Schramel, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 342 (1992), p. 179.
76. Z. Slovak, M. Smrz, B. Docekal, s. Slovakova, *Anal. Chim. Acta*, 38 (1979), p. 243.
77. E. Anticó, A. Masana, V. Salvadó, M. Hidalgo, M. Valiente, *Anal. Chim. Acta*, 296 (1994), p. 325.
78. J. Polakovicová, J. Medved, V. Stresko, J. Kubová, A. Celková, *Anal. Chim. Acta*, 320 (1996), p. 145.
79. M.A. Congost, D. Salvatierra, G. Marqués, J.L. Bourdelande, J. Font, M. Valiente, *React. Polym.*, 28(2) (1996), p. 191.
80. J.M. Sanchez, E. Pallarols, E. Anticó, A. Masana, M. Valiente y V. Salvadó, *Scientia Gerundensis*, 22 (1996), p. 141.
81. J.M. Sanchez, M. Hidalgo, M. Valiente, V. Salvadó, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, En premsa (2000).
82. E. Anticó, A. Masana, V. Salvadó, M. Hidalgo, M. Valiente, *J. Chromatogr. A*, 706 (1995), 159.

83. K. Terada, K. Matsumoto, Y. Taniguchi, *Anal. Chim. Acta*, 147 (1983), p. 411
84. J. Chwastowska, W. Zmijewska, E. Sterlinska, *Anal. Chim. Acta*, 276 (1993), p. 265.
85. J.H. Barnes, C. Bates, F.R. Hartley, *Hydrometallurgy*, 10 (1983), p. 205.
86. J.P. Ghosh, H.R. Das, *Talanta*, 28 (1981), p. 274.
87. X. Chang, Y.Li, X. Luo, G. Zhan, A. Su, J. Gao, *Anal. Chim. Acta*, 245 (1991), p. 13.
88. F. Vernon, W. MD. Zin, *Anal. Chim. Acta*, 123 (1981), p. 309.
89. J.F. Dingman, K.M. Gloss, E.A. Milano, S. Siggia, *Anal. Chem.*, 46(6) (1974), p. 774.
90. C-Y. Liu, J-J. Lih, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 332 (1988), p. 171.
91. O. Todorova, E. Ivanova, A. Terebenina, N. Jordanov, K. Dimitrova, G. Borisov, *Talanta*, 36(8) (1989), p. 817.
92. E. Ivanova, E. Todorova, M. Stoimenova, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 344 (1992), p. 316.
93. A.W. Trochimeczuk, *Eur. Polym. J.*, 34(11) (1998), p. 1657.
94. Z-X. Su, Q-S. Pu, X-Y. Luo, X-J. Chang, G-Y. Zhan, F-Z. Ren, *Talanta*, 42(1995), p. 1127.
95. X. Chang, Z. Su, D. Yang, B. Gong, Q. Pu, S. Li, *Anal. Chim. Acta*, 354 (1997), p. 143.
96. P. Chattopadhyay, C. Sinha, D.K. Pal, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 357 (1997), p. 368.
97. X. Chang, Y. Li, G. Zhan, X. Luo, W. Gao, *Talanta*, 43 (1996), p. 407.
98. X-P. Ge, B-W. Zhang, M. Grote, *Mikrochim. Acta*, 129 (1998), p. 303.
99. C. Samara, T.A. Kouimtzis, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 327 (1987), p. 509.
100. X. Chang, G. Zhan, X. Luo, Z. Su, *Mikrochim. Acta*, 112 (1994), p. 245.
101. P. Sutthivaiyakit, A. Kettrup, *Anal. Chim. Acta*, 169 (1985), p. 331.
102. M. Chanda, K.F. O'Driscoll, G.L. Rempel, *Reactive Polymers*, 4 (1986), p. 213.
103. K. Inoue, T. Yamaguchi, M. Iwasaki, K. Ohto, K. Yoshizuka, *Separ. Sci. Technol.*, 30(12) (1995), p. 2477.
104. D.S. Flett, *Chemistry and Industry*, 6 August 1977, p. 641.
105. J.L. Cortina, N. Miralles, M. Aguilar, A.M. Sastre, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 12(2) (1994), p. 349.
106. J.L. Cortina, A. Warshawsky, "Ion exchange and solvent extraction", vol.13, J.A. Marinsky, Y. Marcus (ed), Marcel Dekker Inc.: Nova York and Basel, 1997, p. 195.
107. S.D. Alexandratos, K.P. Ripperger, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998), p. 4756.

108. A. Warshawsky, "Ion exchange and solvent extraction", vol.8, J.A. Marinsky, Y. Marcus (ed), Marcel Dekker Inc.:Nova York and Basel, 1981, p. 229.
109. D. Muraviev, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 16(1) (1998), p. 381.
110. J.L. Cortina. "Preparación y caracterización de resinas impregnadas. Aplicación a la recuperación y separación de iones metálicos". Tesi Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya (1992).
111. Y. Wakui, H. Matsunaga, T.M. Suzuki, *Analytical Sciences*, 5 (1989), p. 189.
112. H. Matsunaga, W. Sun, A. Chow, *Separ. Sci. Technol.*, 30(16) (1995), p. 3229.
113. M. Rovira, L. Hurtado, J.L. Cortina, J. Arnaldos, A.M. Sastre, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 16(2) (1998), p. 545.
114. I. Villaescusa, V. Salvadó, J. de Pablo, *Hydrometallurgy*, 41 (1996), p. 303.
115. I. Villaescusa, V. Salvadó, J. de Pablo, *Reactive & functional Polymers*, 32 (1997), p. 125.
116. I. Villaescusa, M. Aguilar, J. de Pablo, M. Valiente, V. Salvadó, "Solvent Extraction 1990", T. Sekine, S. Kusabe (ed.), Elsevier, Science Publishers B.V., 1992, p. 171.
117. A.G. Strikovskiy, K. Jerabek, J.L. Cortina, A.M. Sastre, A. Warshawsky, *Reactive & Functional Polymers*, 28 (1996), p. 149.
118. I. Villaescusa, V. Salvadó, J. de Pablo, M. Valiente, M. Aguilar, *Reactive Polymers*, 17 (1992), p. 69.
119. A. Warshawsky, *Talanta*, 21 (1974), p. 962.
120. G. Zuo, M. Muhammed, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 13(5) (1995), p. 879.
121. A. Warshawsky, *Talanta*, 21 (1974), p. 624.
122. S. Akita, K. Hirano, Y. Ohashi, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 11(5) (1993), p. 797.
123. Y. Wakui, H. Matsunaga, T.M. Suzuki, *Analytical Sciences*, 4 (1988), p. 325.
124. Z. Wang, G. Ma, D. Li, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 16(3) (1998), p. 813.
125. G. Bonn, O. Bobleter, a "Ion exchangers", K. Dofner (ed.); Walter der Gruyter Publisher, Berlín, 1991, p. 1169.
126. M. Valcárcel, A. Gómez, "Tecnicas Analíticas de separación", Ed. Reverté, S.A., Barcelona 1994.
127. M. Streat, a "Ion exchangers", K. Dofner (ed.); Walter der Gruyter Publisher, Berlín, 1991, p. 1061.

CAPÍTOL 2

METODOLOGIA I DISCUSSIÓ GLOBAL DELS RESULTATS

2.1. METODOLOGIA.....	61
2.1.1. Caracterització de les resines polimèriques.	61
2.1.2. Estudi dels equilibris de bescanvi iònic. Processos en discontinu.	64
2.1.3. Estudi dels processos de bescanvi iònic en columna.	66
2.1.4. Preconcentració i determinació de pal·ladi mitjançant absorció atòmica de flama en continu (on-line).	67
2.1.5. Preparació de resines impregnades amb dissolvent per a la separació de terres rares.	68
2.2. DISCUSSIÓ GLOBAL DELS RESULTATS.....	69
2.2.1. Especiació i separació de terres rares mitjançant àcid di(2-etilhexil)fosfòric (D2EHPA) en sistemes de dues fases.....	69
2.2.2. Separació de metalls mitjançant resines sintètiques comercials amb grups tiol.	73
2.2.3. Separació de metalls preciosos mitjançant la resina comercial Metalfix Chelamine.....	83
2.2.4. Preconcentració i determinació de pal·ladi mitjançant absorció atòmica de flama en continu (on-line).	87
2.3. CONCLUSIONS	90
2.4. BIBLIOGRAFIA	95

2.1. METODOLOGIA

Per desenvolupar l'aplicació de resines polimèriques a la separació i preconcentració de metalls s'han seguit diferents metodologies amb el propòsit de caracteritzar els processos que tenen lloc en els sistemes estudiats i optimitzar-ne el rendiment. Amb aquest objectiu s'han dut a terme diferents procediments experimentals que es descriuen a continuació:

2.1.2. Caracterització de les resines polimèriques.

Per tal de poder explicar el comportament de les diferents resines polimèriques estudiades és important conèixer les seves propietats físiques i químiques tant del grup ionogènic com de

la matriu polimèrica. En general, les cases comercials que faciliten resines polimèriques per a l'extracció, no donen massa informació sobre les característiques d'aquestes resines. És per aquest motiu que moltes vegades cal fer-ne una caracterització. En alguns dels estudis que es presenten en els annexos d'aquesta tesi, hem utilitzat les tècniques següents:

Valoració àcid-base (annex 3).

Per determinar els grups ionogènics bescanviables en una determinada resina amb grups àcids es realitza una valoració en dues fases. Una quantitat coneguda i fixa de resina es posa en contacte amb diferents volums d'hidròxid sòdic estandarditzat en tubs tancats que es deixen en agitació. Un cop assolit l'equilibri es mesura el pH de les suspensions i s'obté una corba de pH respecte el volum de base afegit. A partir d'aquesta corba es pot fer una estimació dels grups bescanviables de la resina¹.

Anàlisi elemental (annexos 5, 6 i 7).

L'anàlisi elemental de la resina ens permet determinar la seva composició en percentatges de cada element. Així, si un determinat element només és present en els grups actius de la resina, podem calcular aproximadament la seva capacitat teòrica. De totes maneres cal tenir en compte que en certs casos alguns grups actius poden quedar inaccessibles de manera que la capacitat real pot ser menor que la calculada mitjançant aquest mètode.

Espectroscòpia d'infraroig (annexos 5 i 7).

L'espectre d'infraroig de les resines, obtingut a partir d'una pastilla amb KBr, ens permet la identificació de determinats enllaços, que en alguns casos ens poden confirmar i en d'altres donar-nos informació nova sobre la naturalesa química tant dels grups ionogènics com de la xarxa polimèrica.

Microscòpia electrònica d'escombratge (SEM) (annexos 5, 6 i 7).

Les perles de resina es varen observar i fotografiar mitjançant aquesta tècnica gracies a la qual es varen mesurar els diàmetres aproximats de les partícules i es va determinar la morfologia de la seva superfície. D'aquesta manera es va poder deduir la seva naturalesa macroporosa o tipus gel. Atès que, com ja hem comentat, tant l'adsorció física com el

bescanvi iònic són processos que tenen lloc a la superfície dels sòlids, la morfologia d'aquestes superfícies és una informació important per entendre el seu comportament vers aquests processos.

Anàlisi de Raig X per dispersió d'Energies (EDX) (annexos 1 i 7).

Aprofitant l'emissió de fotons de fluorescència de raig X que té lloc quan la superfície d'un sòlid es bombardeja amb electrons en la microscòpia electrònica d'escombratge, l'acoblament d'un detector de Raigs X ens dona informació qualitativa sobre la composició d'aquesta superfície. D'aquesta manera podem comprovar la presència de determinats elements que no poden ser determinats mitjançant anàlisi elemental com és l'oxigen.

Espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS) (annex 5).

L'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X, també anomenada espectroscòpia d'electrons per a l'anàlisi química (ESCA) permet tant la determinació de la composició elemental, quan es fan espectres d'escombratge amplis i de baixa resolució, com la determinació dels estats d'oxidació d'aquests elements, quan s'examina un dels pics de l'espectre general en sistemes d'elevada resolució. Les anàlisis fetes amb aquesta tècnica ens varen permetre la quantificació i la determinació de l'estat químic dels elements presents en la resina. Donat que és una tècnica de superfície, es varen fer espectres de la superfície de les perles de resina així com d'una mostra de resina molta, per mirar les diferències de composició a l'interior de les perles.

Potencial zeta (annex 5).

Es basa en una tècnica d'electroforesi Doppler amb làser, la qual opera mesurant les interferències de dos feixos de làser en el punt en què aquests es creuen. Les partícules que creuen els feixos causen interferència, la qual es pot relacionar amb la velocitat de les partícules i per tant amb la seva mobilitat electroforètica. Al voltant de 0.02 g de mostres de polímers molinats fins a una mida inferior a 4 μm es posen en contacte amb diferents quantitats de HCl 0.1 M i NaOH 0.01 o 0.1 M en medi de NaCl 0.5 M, de manera que la concentració de clorurs es mantingui constant. Les suspensions s'agitaven durant 24 hores, passades les quals es mesurava el pH i el potencial zeta.

Àrea superficial i distribució de mida de porus (annex 5).

La distribució de la mida de porus dels polímers i la seva àrea superficial es pot calcular mitjançant l'ajust matemàtic de dades d'adsorció d'un gas (normalment nitrogen, argó o kriptó) a la superfície i als porus d'un material sòlid. En el nostre cas l'adsorció es va fer amb nitrogen a 77 K. Les dades varen ser tractades mitjançant la teoria funcional de densitat (*Density Functional Theory*, DFT) suposant porus en forma de tall per determinar la distribució de mides de porus. Així mateix les àrees superficials dels polímers es varen obtenir, a partir d'aquestes mateixes dades, utilitzant un ajust segons la isoterma de Langmuir o segons la de BET.

2.1.2. Estudi dels equilibris de bescanvi iònic. Processos en discontinu.

Els experiments en discontinu es porten a terme per tal de caracteritzar l'equilibri termodinàmic dels sistemes en estudi. Els objectius principals són determinar el temps necessari per assolir l'estat d'equilibri i les capacitats efectives de la resina per cada un dels ions metàl·lics objecte d'estudi en diferents condicions experimentals. També s'han fet estudis d'elució per tal d'optimitzar la recuperació dels ions adsorbits tenint en compte les característiques del bescanviador. Finalment en alguns casos s'ha fet una caracterització termodinàmica per tal d'esbrinar l'estequiometria de les espècies adsorbides. Aquests processos s'han dut a terme tant amb resines (sintètiques o impregnades) com amb sistemes d'extracció líquid-líquid com a pas previ per a la posterior aplicació en resines impregnades amb dissolvent (SIR).

Sistemes amb resines (sintètiques o impregnades) (annexos 2, 3, 5, 6 i 7)

Els estudis en discontinu emprant resines es realitzen en tres etapes:

-*Condicionament de la resina*, la resina es posa en contacte amb un volum exacte de dissolució aquosa que presenta les mateixes característiques de pH i força iònica que la dissolució dels metalls.

-*Adsorció dels ions metàl·lics*, s'afegeix, al volum anteriorment addicionat pel condicionament de la resina, un volum conegut de la solució del metall o metalls que es

volen estudiar, de manera que les condicions de pH i força iònica de la fase aquosa no varien. La suspensió es manté en agitació un cert temps després del qual se separen les fases i es determina la concentració del metall en la fase aquosa emprant el mètode d'anàlisi apropiat. Seguidament, i després d'aplicar un balanç de masses es calcula la quantitat de metall que ha estat adsorbida per la resina, tenint en compte la concentració inicial.

-*Elució dels metalls adsorbits*, els ions retinguts per la resina s'elueixen utilitzant diferents solucions aquoses d'àcids, agents complexants, anions lipofílics o amoníac, segons les característiques de la resina. El procés d'elució es realitza posant en contacte la solució d'elució amb la resina carregada amb el metall i agitant durant un cert temps, fins arribar a l'equilibri. Després es determina la concentració del metall a la solució d'elució i es calcula el percentatge de metall recuperat, per diferència amb la quantitat de metall anteriorment adsorbida.

Sistemes líquid-líquid (annex 1)

Prèvia a l'aplicació de les resines impregnades per l'extracció de metalls es va fer l'estudi en el sistema líquid-líquid anàleg. Aquests estudis s'han fet agitant volums iguals de fases orgànica i aquosa durant una hora. La fase orgànica contenia àcid di(2-etilhexil)fosfòric (D2EHPA) en querosè, mentre que la fase aquosa contenia nitrat d'itri en àcid nítric 0.1 M ajustant la força iònica a 2.0 M. De manera semblant als estudis amb resines, una vegada el sistema arriba a l'equilibri, es pren una mostra de fase aquosa en la qual es determina la concentració d'itri. La quantitat de metall extret es calcula per diferència amb la inicial.

La recuperació del metall es fa per precipitació homogènica de l'oxalat d'itri, precursor de l'òxid d'itri, utilitzant solucions d'àcid oxàlic d'elevada acidesa (afegint àcid nítric). Un volum conegut de solució orgànica carregada amb el metall de concentració exactament coneguda es posa en contacte amb la solució d'elució-precipitació i mitjançant una agitació mecànica i ultrasònica es provoca la formació d'una emulsió "water in oil"² on es produeix la precipitació. El percentatge d'itri precipitat es mesura a diferents temps, prenent mostres de solució orgànica que es refreda ràpidament, es centrifuga (per evitar la presència d'impureses aquoses o sòlides) i es retroextreu el metall present en 1 ml de solució posant-la en contacte durant unes quatre hores i mitja amb 10 ml de HCl 6M; en aquestes condicions es considera que la retroextracció ha estat quantitativa i s'analitza el metall present a la dissolució. Per

diferència amb la concentració inicial es calcula el percentatge de metall precipitat. Les partícules d'oxalat d'itri obtingudes es varen caracteritzar mitjançant microscòpia electrònica d'escombratge i mesures de distribució de mida de partícula.

Les dades d'extracció d'itri en el sistema líquid-líquid i en la resina impregnada es varen tractar per tal de caracteritzar termodinàmicament el procés d'adsorció. Amb aquest objectiu es varen utilitzar mètodes gràfics i numèrics³. Finalment, es varen comparar els resultats obtinguts en els dos sistemes.

La determinació de la concentració dels metalls del grup del platí i dels metalls base es realitzava mitjançant espectroscòpia d'absorció atòmica en flama. En el cas de les terres rares es feia utilitzant un mètode d'absorció molecular prèvia formació dels complexos amb arsenazo III⁴, mentre que per les barreges de terres rares s'utilitzava l'espectroscòpia d'emissió atòmica mitjançant plasma induït per alta freqüència, degut a les interferències que els metalls produïen entre si en el mètode d'absorció molecular.

2.1.3. Estudi dels processos de bescanvi iònic en columna (annexos 4 i 5).

Una vegada caracteritzat el sistema mitjançant els processos en discontinu, els resultats obtinguts s'apliquen al disseny dels processos en columna.

Els estudis en condicions dinàmiques es van portar a terme mitjançant un llit fix de resina situat dins de columnes de vidre de 0.6 mm de diàmetre intern (annex 4) o de polipropilè (Isolute SPE columns) de 6 ml de capacitat nominal (annex 5). El procés té lloc en les tres mateixes etapes que els processos en discontinu, passant les solucions de condicionament, càrrega i elució a un cabal determinat, propulsades amb una bomba peristàltica. En aquest cas, però, durant l'adsorció dels ions metàl·lics i durant l'elució es van recollint fraccions d'efluent a la sortida de la columna amb l'ajut d'un col·lector de fraccions. Aquesta metòdica permet l'obtenció de les corbes de trencament en funció del volum de llit (*bedvolume*) i les corbes d'elució. En aquests estudis es varen realitzar experiments dels metalls per separat així com de barreges d'aquests i es va estudiar la influència de diferents variables com el pH

de la solució, el cabal o el llit de resina utilitzat en el procés d'adsorció i/o de separació de metalls.

2.1.4. Preconcentració i determinació en continu (on-line) de pal·ladi mitjançant absorció atòmica per atomització en flama (annex 8).

Alguns dels resultats obtinguts (annex 7) es varen aplicar per desenvolupar un mètode de preconcentració de traces de pal·ladi que ens permetés la seva determinació per espectroscòpia d'absorció atòmica en flama.

Per aquest estudi es varen preparar minicolumnes de llits fixos de resina (Metalfix Chelamine) empaquetada dins pipetes Pasteur de 154 mm de llarg, l'extrem inferior de les quals es bloqueja amb una mica de llana de vidre.

Per a l'aplicació del mètode a la preconcentració en continu, la introducció de la mostra i de la solució d'elució es realitza mitjançant un sistema d'injecció en flux (*flow injection*) utilitzant un muntatge com el de la figura 1.b (annex 8), que consisteix en una bomba peristàltica, dues vàlvules d'injecció rotatives i una minicolumna; la sortida de la columna es connecta directament a l'espectròmetre via el tub d'entrada al nebulitzador. La solució portadora és sempre HCl 0.1 M (el mateix medi en el que estan preparades les solucions de pal·ladi). La mostra s'introdueix en el corrent de solució portadora mitjançant la primera vàlvula i passa a través de la columna de resina. Després es deixa passar solució portadora durant uns 30 segons i seguidament s'introdueix l'eluent en el corrent de solució portadora mitjançant la segona vàlvula de manera que el metall adsorbit s'elueix i entra a l'espectròmetre d'absorció atòmica on és analitzat. Finalment es deixa circular solució portadora durant uns 40 segons per restablir les condicions inicials i començar un nou cicle d'adsorció-elució.

Prèviament a l'aplicació de les minicolumnes a la preconcentració en continu, es varen optimitzar diferents paràmetres com el volum i cabal de càrrega, la quantitat de resina utilitzada i el volum i cabal d'elució. L'optimització dels paràmetres que afecten l'adsorció del metall es va fer connectant les minicolumnes a un col·lector de fraccions (vegeu annex 8, figura 1.a) on es recollia l'eluat en petits intervals (2-5 ml) per tal de fer el seguiment de l'adsorció de pal·ladi. En canvi l'optimització de les condicions per l'elució es va realitzar mitjançant el mateix muntatge que en la preconcentració en continu (annex 8, figura 1.b)

però sense connectar la sortida de la columna amb el tub d'entrada al nebulitzador, sinó que, un cop adsorbit el metall, es feia circular l'eluent per la columna i es recollia a la sortida d'aquesta en matrassos aforats, que posteriorment s'analitzaven. De manera que es calculava el percentatge de metall eluït respecte al total adsorbit.

2.1.5. Preparació de resines impregnades amb dissolvent per a la separació de terres rares (annex 2).

Per a la preparació de resines impregnades amb dissolvent (*Solvent impregnated resins*, SIR) es va utilitzar el mètode humit descrit en la introducció d'aquesta tesi (apartat 1.2.2). El suport polimèric utilitzat va ser la resina macroporosa Amberlite XAD-2, les característiques de la qual es poden veure a la taula 1.2 (apartat 1.2.2). El suport polimèric, prèviament a la seva utilització, es sotmet a una sèrie de rentats de purificació amb diferents barreges de dioxà:aigua i de dioxà:acetona i després a uns rentats de secatge amb barreges de dioxà:èter. Un cop sec s'emmagatzema per la seva posterior utilització.

Pel procés d'impregnació 0.3 g de la resina seca es deixen 24 hores en contacte amb una solució de HCl 4M:metanol 1:1 pel seu condicionament, se separa la fase líquida i seguidament s'addiciona la solució orgànica d'àcid di(2-etilhexil)fosfòric (D2EHPA) dissolt en querosè o en etanol:aigua 2:1, la barreja es deixa en agitació durant el temps adient i després de separar les fases, la resina impregnada es renta varies vegades amb aigua. Per tal d'avaluar el grau d'impregnació en funció de la concentració d'extractant utilitzada i del solvent emprat, el D2EHPA adsorbit és retroextret quantitativament amb etanol i la seva concentració es determina per valoració amb solució estandarditzada de NaOH 0.1 M.

Un cop impregnada la resina i caracteritzat el procés d'impregnació s'aplica als processos d'extracció i separació de terres rares tal i com s'explica en l'apartat 2.1.2. En el nostre cas les resines impregnades només varen ser aplicades en sistemes en discontinu. Aquestes, però, poden ser igualment utilitzades en sistemes en columna.

2.2. DISCUSSIÓ GLOBAL DELS RESULTATS

Els resultats obtinguts en els diferents estudis realitzats es troben descrits en els annexos 1-8 d'aquesta tesi. A continuació es posaran de manifest els resultats més rellevants i en realitzarem una discussió global. Per a una discussió més completa, en alguns casos compararem resultats d'annexos diferents.

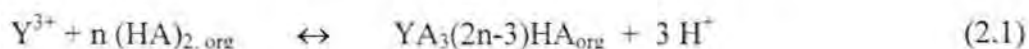
2.2.1. Especiació i separació de terres rares mitjançant àcid di(2-etilhexil)fosfòric (D2EHPA) en sistemes de dues fases (annexos 1 i 2).

En aquest estudi primerament es va caracteritzar l'especiació d'itri en el sistema líquid-líquid amb D2EHPA (annex 1), per fer després el mateix amb el sistema sòlid-líquid utilitzant el mateix extractant impregnat sobre una matriu polimèrica (annex 2) i finalment fer-ne la comparació. Posteriorment es va aplicar el sistema sòlid-líquid, molt més adequat per tractar grans volums de dissolució, a la separació d'itri i neodimi (annex 2).

Extracció d'itri mitjançant àcid di(2-etilhexil)fosfòric (D2EHPA), estudis d'especiació en medi nitrat.

Les dades experimentals del sistema d'extracció líquid-líquid d'itri en medi nitrat mitjançant D2EHPA (representat per HA) dissolt en querosè, expresades com a raó de distribució (D), es varen obtenir en un rang força ample de concentracions del metall que variaven des de valors traça a concentracions altes. Donat que el comportament químic del sistema pot variar en funció de la concentració del metall, l'estudi es va dividir en tres zones de concentració; la primera a concentracions de metall baixes (0.3-0.81 mM), on les concentracions d'ions hidrogen i d'agent extractant a l'equilibri es poden considerar iguals als valors inicials, la segona a concentracions de metall intermèdies (2.22-22.25 mM) on la concentració d'extractant que ha reaccionat amb el metall ja no pot ser menystinguda i la tercera a concentracions de metall altes (0.09 M).

La reacció d'extracció proposada, per aquest agent extractant, és:



on $(HA)_2$ representa la forma dimèrica de l'agent extractant D2EHPA i el subíndex org les espècies que es troben en fase orgànica. En aplicar els balanços de massa corresponents al metall i a l'agent extractant en la primera zona, es pot considerar que les concentracions d'ions hidrogen i d'agent extractant a l'equilibri són iguals als valors inicials (tot i que en les altres zones cal tenir en compte l'agent extractant que ha reaccionat amb el metall).

L'ús d'aquestes simplificacions en la zona de concentracions baixes va permetre l'aplicació d'un mètode gràfic per tal de determinar les espècies formades en el procés d'extracció. Les dades de distribució del metall, representades en la forma de $\log D$ vs. $\log[D2EHPA]$, segueixen una relació lineal (figura 1, annex 1). A partir de l'ajust per mínims quadrats d'aquestes dades es va calcular el valor del pendent i el de l'ordenada a l'origen, les quals es poden relacionar amb el nombre de molècules de D2EHPA en forma dimèrica (que és la forma en què es troba dissolt en querosè) que intervenen en la formació d'aquesta espècie i el valor de la constant d'extracció respectivament, segons l'equació general:

$$\text{Log}D = \log K_{ex} - 3 \log[H^+] - \log\alpha + n \log [HA] - n \log 2 \quad (2.2)$$

La deducció d'aquesta equació es troba desenvolupada a l'annex 1.

Els valors de pendent obtinguts variaven molt poc en un interval de 2.31 a 2.56, el que ens feia pensar en la formació de l'espècie $YA_3.2HA$ com a responsable de l'extracció d'itri en aquestes condicions, malgrat que l'espècie més àmpliament reportada és $YA_3.3HA$. Les diferències en l'estequiometria de l'espècie extreta s'expliquen segons alguns autors per la influència del medi iònic de la solució aquosa i de la naturalesa del solvent orgànic que pot afectar la polimerització de l'agent extractant.

Posteriorment les dades experimentals varen ser tractades numèricament mitjançant el programa LETAGROP-DISTR³, que, com s'explica en l'annex 1, es basa en la minimització de les diferències entre els valors de distribució experimentals i els calculats a partir d'un model determinat. Aquests càlculs varen donar com a model que millor explicava les dades experimentals el que considerava la formació d'una única espècie, $YA_3.2HA$, com a responsable de l'extracció d'itri. L'estequiometria d'aquesta espècie coincideix amb l'espècie estimada en el tractament gràfic de les dades. A més el valor de la seva constant de formació, obtinguda a partir del càlcul numèric ($\log k = 3.66$), és molt semblant a la calculada mitjançant el tractament gràfic.

La representació de les dades experimentals en forma de $\log D$ vs. $\log[\text{DEHPA}]$ en la zona de concentracions intermitges va donar lloc a rectes paral·leles (vegeu la figura 3 de l'annex 1), les quals es relacionen amb la formació d'espècies polinuclears, donat que el coeficient de distribució D ja no és independent de la concentració de metall lliure⁵. Per tant es va comprovar que en augmentar la concentració de metall el model senzill d'una sola espècie no explicava els resultats experimentals.

Finalment en la zona de concentracions altes s'observa la clara dependència de la distribució del metall entre les dues fases davant del pH de la fase aquosa i la concentració d'extractant a la fase orgànica (figura 4, annex 1). És important ressaltar la presència d'una tercera fase d'aspecte gelatinós en alguns dels experiments realitzats; aquest fet, que ja havia estat observat per altres autors, s'explica per la formació de cadenes polimèriques que en el cas de les terres rares presentarien una estequiometria LnA_3 . L'anàlisi mitjançant la tècnica de Raig X per dispersió d'Energies (EDX) d'aquest gel, realitzat en un estudi anterior del nostre grup de recerca en medi clorur, va confirmar una relació Y:P de 1:3. D'altra banda també es va verificar que per cada ió metàl·lic extret s'alliberaven 3 ions hidrogen. Amb aquest propòsit es va determinar la concentració d'ions hidrogen a l'inici i després d'equilibrar les dues fases i posteriorment es va comprovar que es complia el balanç de massa.

Donat que l'espècie obtinguda en el tractament de les dades d'extracció a concentracions baixes de metall és $\text{YA}_3 \cdot 2\text{HA}$, es pot suposar que les espècies polinuclears que es formen a concentracions més elevades s'originaran a partir d'aquesta i per tant donaran lloc a la formació de cadenes lineals d'estequiometria $\text{Y}_{n-2}\text{A}_{3n-8}\text{H}_2$. La relació Y:A per aquesta espècie suposant $n \rightarrow \infty$ és igual a 1:3.

Els resultats obtinguts en la caracterització termodinàmica de l'extracció líquid-líquid de Y^{3+} amb D2EHPA estan relacionats amb la cinètica del procés de retroextracció del metall mitjançant precipitació homogènia amb àcid oxàlic. Aquest fet es va demostrar en un estudi comparatiu dels resultats obtinguts en dos medis iònics diferents a partir de l'observació de la morfologia i la distribució de la mida de partícula per SEM de l'oxalat d'itri sòlid obtingut⁶.

La utilització de resines impregnades per la separació de metalls presenta una serie d'avantatges ja comentades en la introducció, com és el consum de menys quantitat de

solvents orgànics. Per aquesta raó i amb l'objectiu de comparar ambdues tècniques es va realitzar un estudi molt similar emprant el mateix agent extractant dissolt en querosè però en aquest cas impregnat sobre una resina polimèrica d'estirè-divinilbenzè XAD-2 (annex 2). Les concentracions de metall utilitzades són molt similars a les de la zona de concentracions baixes del sistema líquid-líquid. Previament es va dur a terme la caracterització del procés d'impregnació, el qual es descriu detalladament a l'apartat següent. Les dades experimentals obtingudes es varen tractar gràficament i numèrica mitjançant el programa LETAGROP-DISTR. Tots dos tractaments varen donar un bon ajust per la mateixa espècie amb una estequiometria $YA_3.HA$ i una constant de formació de $\log k = 3.35$. Si comparem el resultat obtingut amb el de l'extracció líquid-líquid, es pot observar que el nombre de coordinació del metall en fase orgànica disminueix de 5 a 4 en passar al sistema sòlid-líquid, aquesta diferència pot ser deguda a la pèrdua de mobilitat de l'extractant en quedar confinat en els porus de la resina. Tanmateix, les constants d'extracció calculades pels dos sistemes estudiats, si bé és lleugerament més gran pel sistema líquid-líquid, no són massa diferents.

Separació d'itri i neodimi amb una resina polimèrica impregnada amb D2EHPA. Estudi de l'efecte del dissolvent emprat (annex 2).

El procés d'impregnació de D2EHPA sobre el suport polimèric Amberlite XAD-2 es va avaluar utilitzant dos dissolvents diferents, un miscible en aigua (EtOH:H₂O 2:1) i un altre immiscible (querosè). Com es pot observar a la figura 1 de l'annex 2 el grau d'impregnació augmenta en augmentar la concentració d'agent extractant de la solució d'impregnació així com en incrementar la polaritat del dissolvent. Aquest fet ja havia estat descrit per Cortina⁷, el qual en comparar solvents miscibles en aigua de diferent polaritat, atribuïa l'augment de l'impregnació a la menor solubilitat de l'agent extractant en els solvents més polars, la qual cosa facilita la seva incorporació a la resina. Una altra possible explicació és el fet que en solvents apolars, com és el cas del querosè, la formació d'espècies dimèriques per part del D2EHPA podria dificultar la seva difusió dins la matriu polimèrica, mentre que en etanol la forma predominant és el monòmer.

Un cop impregnades, les resines es varen avaluar com a adsorbents per a l'extracció d'itri. Les dues resines, tant la impregnada amb querosè com la impregnada amb EtOH:H₂O 2:1, varen mostrar una bona afinitat per aquest metall, si bé s'ha de destacar que la resina

impregnada amb querosè, tot i tenir un grau de impregnació inferior, mostra una capacitat força similar a la de la resina impregnada amb EtOH:H₂O 2:1 (figura 3, annex 2). Cal tenir en compte que la impregnació es va fer utilitzant el mètode humit, en el qual després de la impregnació la resina és rentada amb aigua. Aquests rentats poden produir pèrdues de solvent que són, evidentment més grans en el cas de solvents miscibles en aigua que en cas de solvents immiscibles com el querosè. La presència de més solvent en els porus de la resina impregnada facilita la mobilitat de l'extractant i probablement el seu rendiment.

La separació de neodimi i itri es va dur a terme utilitzant resines impregnades amb els dos solvents i a diferents pHs, donat que aquest té una gran influència en l'extracció amb un extractant àcid com és el D2EHPA (veure eq. 2.1). En les taules 1, 2 i 3 de l'annex 2 es presenten els resultats obtinguts en aquests experiments, com es pot veure i com ja hem comentat, les resines impregnades amb querosè donen percentatges d'extracció més grans que les impregnades amb EtOH:H₂O 2:1 per un mateix grau d'impregnació. Com era d'esperar el pH té una influència molt marcada en l'extracció dels dos metalls, tot i que sempre l'extracció de neodimi és inferior a la de itri. A pH=0, l'extracció de neodimi és pràcticament nula en tots els casos (0-5%) i per tant a aquest pH i a concentracions grans de D2EHPA en fase resina s'aconsegueix una separació pràcticament quantitativa dels dos metalls (taula 5, annex 2). Cal recordar, que per aconseguir resines amb graus d'impregnació elevats cal utilitzar EtOH:H₂O 2:1. L'efecte del pH en el procés d'extracció dels metalls s'ha utilitzat per fer-ne l'elució, de manera que s'obtenen valors molt elevats de recuperació per tots dos metalls (85-100%) emprant HCl 6 M.

2.2.2. Adsorció i separació de metalls mitjançant resines sintètiques comercials amb grups tiol (annexos 3, 4, 5 i 6).

Estudi de l'adsorció i separació de metalls preciosos utilitzant la resina Duolite GT-73. Aplicació al tractament de lixiviats de sulfurs de coure i níquel (annexos 3 i 4).

La Duolite GT-73 és una resina macroporosa amb una matriu de poliestirè entrecruat, que va ser desenvolupada els anys 70 amb el nom de IMAC TMR. Aquesta resina, amb un grup funcional tiol (-SH), que també conté, però, petites quantitats de grups àcid sulfònic, ha estat sobre tot aplicada a l'extracció de mercuri. En ser una resina amb un àtom donador

típicament tou (soft) com és el sofre mostra bona afinitat per metalls tous com el mercuri i la plata. Tot i això no havia sigut encara aplicada a la recuperació de metalls preciosos. Els metalls preciosos, sobre tot el Pd(II), són també tous i per tant és d'esperar que mostrin un bon comportament amb una resina com la Duolite GT-73.

En l'annex 3 d'aquesta memòria es va caracteritzar l'adsorció de Pd(II) i Au(III) en medi clorhídric mitjançant aquesta resina. Amb aquesta finalitat, primerament es va determinar el temps necessari per assolir l'equilibri en l'adsorció d'aquests dos metalls. Es va observar que la cinètica era més ràpida pel pal·ladi que per l'or, tot i que ambdós requerien de temps força elevats per arribar a l'equilibri, 10 i 24 hores respectivament. Per tal de simplificar l'experimental, en tots els casos es varen deixar sempre les solucions en contacte amb la resina durant 24 h.

A continuació, es varen obtenir les isoterms d'adsorció per cada metall en àcid clorhídric 0.01 M, en les quals es pot observar com l'adsorció de pal·ladi assoleix ràpidament un plató amb un valor al voltant de 0.27 mmols de metall adsorbit/g resina, mentre que per l'adsorció d'or s'obté un valor màxim de 0.59 mmols de metall/g de resina (figura 1, annex 3). La capacitat total de la resina, en relació a la quantitat de grups -SH determinats per valoració àcid-base, és al voltant de 0.5 mmols/g. Cal dir que aquest valor és aproximat doncs la precisió de les repeticions d'aquesta valoració no és massa bona. Tot i això podem dir que la capacitat per l'or assoleix un valor pràcticament igual a l'obtingut en la valoració mentres que el pal·ladi es queda més o menys a la meitat. Aquest fet es podria explicar per una coordinació de l'or 1:1 amb els grups SH i una 1:2 del pal·ladi.

Seguidament es va mirar l'efecte que diferents variables tenien sobre aquesta adsorció. Com es pot veure a la figura 2 de l'annex 3, en el cas del pal·ladi la variació de la concentració d'àcid clorhídric no afecta l'adsorció del metall si es manté constant la concentració de clorurs mitjançant l'addició de la quantitat necessària de solució estandarditzada de clorur sòdic, mentre que si la variació de l'acidesa va acompanyada de una variació de la concentració de clorurs (sense addició de NaCl) s'observa la presència d'un màxim a 0.01 M. En el diagrama de fraccions de les espècies de pal·ladi en funció de la concentració de clorurs a pH=1.0 (figura 3, annex 3), observem que l'espècie $\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ té també un màxim de predomini exactament en aquest punt. Donat que l'espècie abans esmentada és

també la més làbil de les que poden formar-se en solucions aquoses en medi clorur, podem concloure que el seu predomini en aquestes condicions fa augmentar l'adsorció del metall.

D'altra banda la concentració d'àcid clorhídric no afecta l'adsorció d'or donat el predomini de l'espècie AuCl_4^- en tot l'interval de concentracions de clorur assejades.

Una altra variable que pot afectar l'adsorció de pal·ladi és la presència de l'anió tiocianat. Aquest fet és degut a la formació de complexos mixtos de pal·ladi amb lligands cloro i tiocianat, tal i com s'havia observat en estudis anteriors^{8,9}. En concret l'espècie $\text{PdCl}(\text{SCN})_3^{2-}$, més làbil per efecte trans, dona lloc a reaccions més ràpides en sistemes líquid-líquid. En el nostre cas, però, en treballar a concentracions de pal·ladi elevades, les espècies mixtes no es formen. A partir del diagrama de fraccions s'observa que a concentracions baixes de tiocianat predominen els clorocomplexos, mentre que en augmentar la concentració de tiocianat es forma un precipitat de $\text{Pd}(\text{SCN})_2$ que es redissol a concentracions més elevades formant el complex $\text{Pd}(\text{SCN})_4^{2-}$. Aquest darrer és encara més inert que els clorocomplexos de pal·ladi i en conseqüència no s'extreu (figura 5, annex 3).

Un dels factors que cal tenir en compte en l'estudi d'extracció d'ions metal·lics mitjançant resines polimèriques és com facilitar que aquests arribin fins als grups ionogènics de la resina. En aquest sentit és important la capacitat d'inflament que tenen algunes resines, la qual facilita la difusió dels ions. L'inflament d'una resina és, com ja sabem, inversament proporcional al seu grau d'entrecruament. Així doncs les resines microporoses tindran una capacitat d'inflament superior que les macroporoses, atès que es preparen amb graus d'entrecruament més elevats. En el cas de l'adsorció de pal·ladi amb la resina Duolite GT-73 la presència de diferents quantitats de dioxà, que s'afegeix per provocar l'inflament de la resina, no produeix pràcticament cap augment de l'adsorció del metall. Per tant, es pot concloure que la resina no té capacitat d'inflament, cosa que es pot relacionar amb un alt grau d'entrecruament de la resina.

Amb l'objectiu d'aplicar la resina Duolite GT-73 a mostres hidrometal·lúrgiques riques en metalls preciosos, procedents del tractament de lixiviats de sulfurs de coure i níquel, primerament es va estudiar el comportament d'aquests dos metalls envers la resina. A la figura 7 de l'annex 3 es pot veure com l'adsorció de níquel és pràcticament nula, mentre que la quantitat de coure màxima extreta és 0.25 mmols/g de resina, un valor molt similar a l'obtingut pel pal·ladi. Els experiments d'adsorció es varen realitzar en les mateixes

condicions en què s'havien caracteritzat les adsorcions d'or i pal·ladi. El resultat obtingut facilita, doncs, la separació del níquel de barreges amb Cu(II), Pd(II) i Au(III).

Un cop conegut el comportament dels metalls individualment, es varen realitzar una sèrie d'experiments emprant barreges de metalls en les quals la relació entre les seves concentracions era la mateixa que en els lixiviats rics en metalls preciosos. En aquestes barreges no s'hi va afegir níquel donat que ja sabem que aquest no era adsorbit per la resina. L'adsorció dels metalls en les barreges es va avaluar a diferents pHs. Els resultats obtinguts (veure taula 1 i 2, annex 3) mostren en tots els casos una adsorció completa de l'or a qualsevol pH, indicant la més gran estabilitat d'aquest en fase resina. D'altra banda el Cu és el metall menys extret i el que es veu més afectat pel pH de la solució degut a la competència del H^+ , la qual afecta de manera especialment important l'enllaç més feble del tiol amb aquest metall.

La recuperació dels metalls adsorbits a la resina es va dur a terme mitjançant un procés d'elució. Els resultats obtinguts (taula 3, annex 3) reflecteixen les dificultats trobades en l'elució dels metalls a causa de la gran estabilitat d'aquests en fase resina, sobre tot en el cas de l'or i del pal·ladi. El millor eluent per ambdós metalls és la tiourea en medi àcid, amb la que s'aconsegueix eluir un 80% de l'or i un 60% del pal·ladi. El coure en canvi, vista la gran dependència de la seva adsorció respecte el pH, es pot arribar a eluir fins a un 94% emprant HCl 3.2 M. Aquest eluent mostra una elució d'or pràcticament nula i de pal·ladi de només el 13%. Aquest resultat era força prometedori per a la separació dels tres metalls.

Tot i que la cinètica del procés no és massa ràpida es va intentar dissenyar la separació dels metalls estudiats mitjançant un sistema en continu utilitzant llits de resina fixos. Es varen determinar les capacitats dinàmiques per l'adsorció de pal·ladi i or de solucions dels metalls per separat, a l'hora que s'avaluava l'efecte de les variables més crítiques en cada cas, pel pal·ladi la concentració d'àcid clorhídric i per l'or el cabal (donat que el cabal està relacionat amb el temps de contacte de la solució amb la resina i sabem que l'or tenia una cinètica d'adsorció més lenta). Els resultats varen ser els esperats, de manera que la capacitat més gran pel pal·ladi es va obtenir a $pH=2$ com es pot veure a la figura 2 de l'annex 4 (per formació d'una espècie més làbil) i per l'or al cabal més baix (0.25 ml/min) a causa de la

lentitud del procés, la qual provoca, a més, que la corba d'adsorció d'or no segueixi el perfil típic de les corbes de trencament (figura 3, annex 4).

L'adsorció dels metalls a partir de barreges es va fer també a diferents cabals i pHs (figures 4, 5, 6 i 7, annex 4), com es pot veure cabals inferiors a 0.5 ml/min permeten la retenció pràcticament completa de l'or (tot i que les capacitats són baixes degut a la baixa concentració d'aquest en la solució d'entrada), mentre que el pH afecta l'adsorció de pal·ladi i de manera més important la de coure. Tot i el diferent comportament dels tres metalls envers la resina, els resultats obtinguts en aquestes condicions no permeten la seva separació. Per tant, els esforços es varen adreçar a optimitzar el procés d'elució. Segons els resultats obtinguts en discontinu, l'elució de coure es podia realitzar selectivament mitjançant àcid clorhídric. Es varen provar diferents concentracions d'àcid i finalment es va veure que la millor separació s'obtenia amb HCl 1.2 M, mitjançant el qual l'elució del coure arribava al 80 % després de passar 120 ml de dissolució a través de la columna. Per a l'elució del pal·ladi i l'or calia usar tiourea 0.5 M en HCl 0.1 M, mitjançant la qual s'obtenia aproximadament un 60% de recuperació per cada metall.

Un cop avaluats tots els resultats es varen assejar dos procediments diferents per a la separació dels quatre metalls (Ni(II), Cu(II), Pd(II) i Au(III)). En el primer 125 ml de la solució de barrega dels metalls a pH=2 es passava a través d'una columna amb 1 g de resina a un cabal de 0.5 ml/min. D'aquesta manera, la major part del coure, pal·ladi i or eren retinguts mentre que el 95 % del níquel es recollia a la sortida de la columna. Després de la càrrega es feia una elució en dues etapes, la primera amb HCl 1.2 M on s'el·luïa un 62% del coure amb el 5% de Ni que havia quedat retingut i la segona amb tiourea 0.5 M en HCl 0.1 M on s'el·luïa el 51% del Pd(II) i el 36 % de l'or juntament amb un 9% de coure. Com es pot veure les recuperacions de Pd(II) i sobre tot d'Au(III) disminueixen considerablement si previament s'havia fet circular el HCl 1.2 M pel llit de resina (taula 5, annex 4).

En el segon experiment, 225 ml de la solució a pH=1.0 i a un cabal de 0.5 ml/min passaven seqüencialment a través dues columnes en serie, la primera amb 0.5 g de resina i la segona amb 1.5 g. En aquest cas la primera resina s'el·luïa només amb tiourea mentre que la segona amb els dos eluents primer HCl 1.2 M i després tiourea 0.5 M en HCl 0.1 M. Així doncs s'obtenien quatre fraccions separades, l'efluent de les columnes, la solució de tiourea utilitzada per l'elució de la primera columna, la solució procedent de l'elució de la segona

columna amb HCl 1.2 M i finalment la solució de tiourea de l'elució de la segona columna. Els resultats obtinguts (taula 6, annex 4), mostren que en cadascuna de les fraccions és majoritari un metall, el Ni(II) en la primera, l'Au(III) en la segona, el Cu(II) en la tercera i el Pd(II) en la última, a més la recuperació d'or mitjançant aquest procediment és més gran que en el primer experiment. La quantitat de coure present a la primera fracció és, però, força elevada. Aquesta quantitat, es podria minimitzar utilitzant més quantitat de resina a la segona columna o augmentant el pH de l'efluent que surt de la primera abans d'introduir-la a la segona malgrat que això complicaria el disseny del procés.

Caracterització física i química de dues resines amb grups tiol. Estudi comparatiu de la influència d'aquestes característiques front l'adsorció de metalls base (annex 5).

En aquest treball es va caracteritzar físicament i química dues resines macroporoses funcionalitzades amb grups tiol, la Duolite GT-73, de la que ja hem parlat en l'apartat anterior i una nova resina amb grups tiometil que va ser sintetitzada per Purolite International. La ruta sintètica que es va seguir per a la obtenció d'aquesta última es troba esquematitzada a la figura 1 de l'annex 5. Les dues resines tenen una matriu d'estirè entrecreuat amb divinilbenzè, de manera que són molt semblants, tot i que la Duolite GT-73 té el grup funcional tiol unit directament a l'anell aromàtic, de manera que es tracta d'un tiol arílic, mentre que la sintetitzada per Purolite conté un grup funcional tiometil per tant es tracta d'un tiol alquílic.

Per a la caracterització de les resines es varen utilitzar diferents tècniques que han estat introduïdes a l'apartat 2.1.1. En primer lloc es varen pendre fotografies mitjançant espectroscòpia electrònica de escombratge de les perles de resina mitjançant les quals es podien observar els macroporus de la superfície d'ambdues així com la mida lleugerament més gran de les perles de la Purolite tiometil respecte les de Duolite GT-73 (figures 3 i 4, annex 5).

Aquesta mida lleugerament superior de la Purolite es va confirmar amb la determinació de l'àrea superficial, mitjançant el tractament de les dades d'adsorció de nitrogen a baixa temperatura amb isoterms de BET i de Langmuir, que donaven una àrea superior per la Duolite GT-73. La distribució de la mida de porus dels adsorbents (figura 5, annex 5) es va calcular amb les mateixes dades utilitzant la teoria funcional de la densitat, la qual mostrava

la presència de macroporus en la superfície dels dos polímers, tot i que el nombre de porus amb una mida més gran sembla ser lleugerament superior per la Purolite tiometil (Fig.5, annex 5).

També es varen obtenir els espectres d'IR de les dues resines els quals només ens varen confirmar la presència dels grups tiol i àcid sulfònic, així com la naturalesa aromàtica de les seves respectives matrius polimèriques (figures 6 i 7, annex 5).

Les anàlisis per espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X, també anomenada espectroscòpia d'electrons per a l'anàlisi química (ESCA), es varen dur a terme per determinar la composició atòmica i l'estat químic del sofre, el carboni i l'oxigen presents en la composició dels adsorbents. En un primer escombrat de baixa resolució es va determinar la composició elemental de la superfície dels dos polímers, així com també d'una mostra de resina Purolite tiometil molinada, per mirar la diferència de composició amb l'interior del polímer. Els resultats, que es mostren a la taula 2 de l'annex 5, indiquen un nombre més gran d'àtoms de sofre en la Duolite GT-73 que en la Purolite tiometil, els quals representen una capacitat teòrica de 5 mmols/g de resina i de 2.9 mmols /g de resina respectivament. Quan comparem els resultats de la superfície de les partícules amb els de la resina molinada, que representen l'interior d'aquesta, s'observa una inferior concentració d'oxigen i de nitrogen. D'altra banda els espectres d'elevada resolució quan s'examinen els pics de carboni (figures 8 a, 9 a i 10 a) i sofre (8 b, 9 b i 10 b) de l'espectre general mostren en el cas de l'espectre 1s del carboni un pic satèl·lit d'uns 6-7 eV d'energia d'enllaç superior i d'una intensitat d'un 5-10% a la del pic principal en les dues resines, la presència dels quals s'atribueix a la matriu polimèrica d'estirè-divinilbenzè, en el cas del sofre l'espectre de l'orbital 2p indica que aquest està majoritàriament en l'estat d'oxidació +2, és a dir en forma de tiol, però també s'observa la presència de una certa quantitat de sofre en l'estat d'oxidació +6, la qual és més gran en el cas de la Duolite GT-73 ($\approx 8\%$) que en la Purolite tiometil ($\approx 4\%$). Això sugereix una proporció més grans de grups àcid sulfònic en la primera.

Les mesures de potencial zeta de les dues resines a diferents pHs es mostren a la figura 11 de l'annex 5, en les quals el valor de potencial de zero, s'obté a pH=1 en el cas de la Duolite GT-73 i a pH=3 en el cas de la Purolite tiometil. Això indica una càrrega superficial més negativa per la primera, a causa, possiblement, de la presència de més grups sulfònics.

Una vegada caracteritzades les resines es varen utilitzar per adsorbir coure, cadmi, níquel i zinc de solucions aquoses tamponades a pH=4. Les isoterms d'adsorció es mostren a les figures 12 i 13. Com es pot veure en aquestes figures l'ordre de capacitats efectives de les dues resines, $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, és el mateix que segueix l'ordre dels pKs dels sulfurs corresponents. El fet que per la Purolite tiometil el comportament del Ni^{2+} i del Zn^{2+} sigui pràcticament el mateix (els seus pKs són pràcticament iguals) i en canvi per la Duolite GT-73 siguin el Cd^{2+} i el Zn^{2+} els que tenen un comportament similar, s'ha associat al fet de que el grup funcional tiol, en la resina Purolite tiometil, no està directament unit a l'anell aromàtic de la matriu i per tant té un comportament més similar als sulfurs. La capacitat màxima pel coure a aquest pH és pràcticament idèntica en les dues resines (≈ 0.39 mmols/g). Es va poder observar que el pH de les solucions aquoses de coure té un gran efecte sobre l'adsorció d'aquest en les dues resines, tal i com es mostra a les figures 14 i 15 de l'annex 5. Aquest efecte és potser més marcat en el cas de la Duolite GT-73, per la qual la capacitat baixa fins a un valor de 0.12 mmols/g a pH=2, mantenint sempre la força iònica constant a 0.2 M. Com ja hem explicat en l'apartat anterior la competència dels ions hidrogen afecta l'adsorció del coure degut a la feblesa de l'enllaç format entre el sofre i el metall, de manera que en augmentar la concentració d'aquests disminueix l'adsorció del metall.

Un altre aspecte important és la cinètica del procés d'adsorció, que es mostra a les figures 16 i 17. Com es pot veure l'equilibri s'assoleix després d'un temps de contacte amb la solució entre 200 i 400 minuts, depenent del metall que es vol adsorbir. Es varen fer també una serie de tests d'interrupció, la metòdica dels quals s'ha explicat a la introducció d'aquesta tesi. El resultat d'aquests tests indiquen un control cinètic del procés d'adsorció per difusió en la partícula. En aplicar un model de difusió en els porus, es va obtenir un bon ajust de les dades experimentals d'adsorció de coure i cadmi, tal i com es pot veure a les figures 18 i 19. Els coeficients de difusió calculats a partir dels t_{50} (temps que es triga en assolir el 50% de la capacitat màxima per cada metall) varien entre $0.75\text{-}3.58 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Es va estudiar també el comportament de les resines en sistemes en columna utilitzant llits fixos per l'adsorció dels metalls estudiats. L'adsorció de cadmi i coure de solucions de metalls individuals mostren unes capacitats de fixació del llit de bescanviador d'ions (*breakthrough capacity*) per la Purolite tiometil de 0.13 mmols Cu(II)/g de resina i de 0.03 mmols Cd(II)/g resina i per la Duolite GT-73 de 0.24 mmols Cu(II)/g de resina i de 0.03

mmols Cd(II)/g de resina. La capacitat més gran obtinguda amb la resina Duolite GT-73 està en relació a la major quantitat de sofre present en la seva composició, tot i que en qualsevol cas la capacitat dels metalls està molt per sota de la capacitat teòrica considerant el contingut en sofre de cada resina.

El comportament dels mateixos llits de resina davant barreges dels quatre metalls estudiats es mostren a les figures 22 i 23, en les quals es pot veure com ambdues resines mostren una gran selectivitat envers el coure enfront dels altres metalls presents a la solució. Aquest fet és resultat de la seva més gran capacitat i el seu coeficient de difusió més elevat. Els resultats obtinguts indiquen que en les condicions de cabal i volum de llit apropiades el Cu(II) es podria separar de la resta de metalls.

L'elució dels metalls adsorbits en les dues resines es va portar a terme amb diferents concentracions d'àcid clorhídric i sulfúric i es varen comparar amb alguns dels resultats obtinguts amb una solució de tiourea. Cal dir que la recuperació dels metalls és sempre millor amb àcid clorhídric que amb àcid sulfúric i millor amb la resina Duolite GT-73 que amb la Purolite tiometil. L'elució de coure amb HCl és lleugerament millor que la de cadmi tot i que les diferències són molt petites, aquesta diferència es pot atribuir a la formació de clorocomplexos de coure.

Estudi de l'adsorció de plata en tres resines comercials amb grups tiol (annex 6).

La plata és un catió típicament tou (soft), llavors la seva afinitat per lligands amb sofre és molt elevada. Les resines comercials que es varen escollir per fer aquest estudi són les dues macroporoses de les que ja s'ha parlat la Duolite GT-73 i la Purolite tiometil i una tercera de tipus gel, la Spheron Thiol 1000, que havia estat utilitzada pel nostre grup per a l'adsorció de pal·ladi mostrant elevades capacitats¹⁰.

L'adsorció de plata de solucions de HNO₃ 0.01 M assoleix un valor de 2.79 mmols/g de resina en el cas de la Purolite tiometil, de 1.48 mmols/g amb la Duolite GT-73 i de 1.11 mmols/g amb la Spheron Thiol 1000. Si comparem els valors obtinguts amb el contingut de grups coordinants de cadascuna (taula 1 annex 3), observem que l'adsorció de plata mitjançant la Purolite tiometil és molt propera al seu contingut en sofre, mentre que en el cas de la Duolite GT-73 és molt inferior, aproximadament un terç. La Spheron Thiol 1000, per la

seva banda, assoleix una capacitat efectiva per la plata que és la meitat del seu contingut en sofre. Aquest fet s'havia també observat en el cas del Pd(II) amb aquesta mateixa resina¹⁰ i s'atribuïa a una coordinació 1:2 del metall amb els grups tiol.

Donat que les diferències en l'adsorció de plata per part de les resines no es poden relacionar amb el contingut en sofre de cada una d'elles, s'han estudiat les seves característiques físiques per intentar explicar-les. Primerament es varen fer fotografies de la superfície dels polímers (figura 2, annex 6) on les diferències físiques entre la Spheron Thiol 1000 i les altres dues resines es posen clarament de manifest. La fotografia 2C mostra l'absència de porus de la superfície de la Spheron Thiol, característica de les resines tipus gel, mentre que en les fotografies 2A i 2B s'observa amb claredat l'estructura macroporosa de ambdues la Duolite GT-73 i la Purolite tiometil. Probablement el fet que sigui tipus gel i sobre tot la gran hidrofilitat de la seva matriu, donat que es tracta d'un polímer de glicolmetacrilat, fan que la resina Spheron Thiol 1000 tingui una capacitat elevada, sempre suposant una coordinació 1:2. De totes maneres, les diferències de comportament entre les dues resines macroporoses són molt difícils d'explicar; amb aquest objectiu es varen realitzar dues fotografies més (fotografies 2D i 2E), per observar més detalladament la seva superfície. En aquestes fotografies, es pot veure més clarament la porositat més homogènia de la superfície de la Purolite tiometil, que podria explicar el fet que l'adsorció de plata assoleixi la capacitat teòrica assumint una relació 1:1 amb els grups tiol de la resina. Una de les possibles causes de la baixa adsorció de plata per part de la Duolite GT-73, en relació a la quantitat de sofre que conté, podria ser el fet que els seus grups tiol quedin inaccessibles per la plata; aquesta innaccessibilitat podria estar causada per un elevat grau d'entrecreuament, que faria també disminuir la homogeneïtat en la distribució dels porus de la superfície. En realitat no coneixem el grau d'entrecreuament de la resina però segons els resultats de l'annex 3, que ja hem comentat, el fet que la presència de dioxà en el procés d'adsorció del pal·ladi no afavoreixi la seva adsorció podria ser indicatiu d'un alt grau d'entrecreuament. També cal dir que, tot i que coneixem que la Purolite tiometil va ser obtinguda a partir de la funcionalització d'un polímer de poliestirè entrecreuat, no sabem com es va sintetitzar la Duolite GT-73, de manera que si la seva síntesi s'hagues produït per polimerització de monòmers funcionalitzats, és molt més factible que és produeixi la innaccessibilitat de gran part dels seus grups.

Un altre aspecte important és el temps que les diferents resines necessitaven per assolir l'equilibri en relació a l'adsorció de plata. Com es pot veure a la figura 4 de l'annex 6, la que assoleix més ràpidament l'equilibri és la resina Spheron Thiol 1000, que necessita un temps de contacte amb la solució de plata de menys de 30 minuts, mentre que la Duolite necessita unes 6 hores i la Purolite tiometil al voltant de les 10 hores.

La ràpida adsorció per part de la Spheron Thiol 1000 es pot relacionar amb la hidrofilitat de la seva matriu, que facilita la interacció amb la solució del metall. Cal tenir present però la mida de partícula de les diferents resines. Per aquest motiu es varen realitzar fotografies de les perles de cadascuna de les resines (figura 5, annex 6) i es va comprovar que la mida de partícula de la Spheron Thiol 1000 era molt més petita que la de les altres dues resines (Duolite GT-73 i Purolite tiometil). La mida de partícula més petita, proporciona, com hem comentat a l'introducció d'aquesta memòria, cinètiques més ràpides donat que la distància que han de recórrer els ions fins als grups ionogènics són més petites i a més l'àrea superficial de les partícules és més elevada. Aquesta ràpida velocitat d'adsorció de la plata amb la resina Spheron Thiol 1000, fa que sigui apta per ser utilitzada en processos en columna utilitzant cabals elevats.

Les diferències en la velocitat d'adsorció de la plata entre la resina Duolite GT-73 i la Purolite tiometil, no són massa importants i poden ser també atribuïdes a la diferència en l'àrea superficial que hem determinat en l'annex 5 i que ja han estat comentades en l'apartat anterior.

Finalment, el procés d'elució amb les tres resines mostra més o menys el mateix ordre d'efectivitat pels 4 reactius utilitzats, essent en tots els casos la tiourea 0.1 M en HNO_3 0.1 M el millor eluent (taula 2, annex 6). També es pot veure com la resina Spheron Thiol 1000 mostra en quasi tots els casos la millor elució, el que la fa, altra vegada, la més indicada per a la separació i recuperació de plata.

2.2.3. Separació de metalls preciosos mitjançant la resina comercial Metalfix Chelamine (annexos 6 i 7).

La resina Metalfix-Chelamine és una resina amb grups tetraetilenpentamina recentment comercialitzada, el comportament de la qual es va estudiar davant de metalls preciosos per

tal d'utilitzar-la en la separació d'aquests entre si i de metalls base presents en alguns efluent procedents de la indústria hidrometal·lúrgica.

En un primer pas, i a causa de l'escassa informació que donava la casa comercial, es va fer una caracterització de la resina, tant física com química. Amb aquest objectiu es va determinar la seva composició elemental, mitjançant la qual es va calcular una capacitat teòrica de 2.8 mmols/g de resina seca (taula 1, annex 7). Es va obtenir també un espectre d'IR, on es va confirmar la presència del grup poliamina (figura 1, annex 7). Tot i que no es pot assegurar la composició de la seva matriu, en no apareixer la banda típica del C=O en l'espectre d'IR i sí bandes que podrien indicar la presència d'estirè amb divinilbenzè com agent entrecreuant, es va considerar que la matriu molt probablement era de poliestirè-divinilbenzè. D'altra banda, l'absència de porus observada en la superfície de les perles de resina mitjançant espectroscòpia electrònica d'escombratge permet concloure que la resina és tipus gel. També es va poder determinar que el diàmetre de les partícules variava entre només 40 i 120 μm , donant lloc a una àrea superficial elevada.

A partir dels pK_a dels cinc nitrogens del grup pentamina¹¹ es va obtenir l'especiació del lligand enfront el pH. En l'interval d'estudi (pH= 1.0-2.5) es va veure que l'espècie predominant és la que té els cinc nitrogens protonats, si bé en augmentar el pH la presència de l'espècie amb només quatre nitrogens protonats era cada vegada més important arribant quasi al 50 % a pH =2.5. Cal tenir en compte que aquest diagrama és pel lligand lliure i que la unió d'aquest a una matriu polimèrica pot modificar el seu comportament àcid.

L'estudi d'adsorció de Pd(II), Pt(IV) Au(III) i Ag(I) mitjançant aquesta resina, va mostrar que els tres primers eren fortament adsorbits de solucions de HCl 0.1 M (figura 4, annex7) mentre que l'adsorció de plata de solucions de HNO₃ 0.01 M era pràcticament nula (figura 1, annex 6). Aquest fet és fàcilment explicable tenint en compte la protonació de la majoria dels nitrogens en aquestes solucions i per tant la forta càrrega positiva del grup pentamina. Cal tenir en compte que els tres primers metalls formen clorocomplexos aniónics en la solució on es troben, mentre que la plata està en forma lliure en la solució de HNO₃ 0.01 M., és a dir carregada positivament.

La forta dependència de l'adsorció de plata amb el pH es va comprovar fins a un pH de 6.2 (figura 3, annex 6), on es pot observar que l'adsorció del metall augmenta força en incrementar el pH de la dissolució. Els experiments es varen realitzar a dues forces iòniques

diferents sense que hi hagués cap diferència remarcable entre els valors obtinguts en els dos medis.

En el cas de l'adsorció de Pd(II), Pt(IV) i Au(III) es va determinar la capacitat efectiva de la resina pels tres metalls donant pel Pt(IV) i l'Au(III) valors molt propers a la capacitat teòrica (2.8 mmols Pt(IV)/g resina i 3.1 mmols Au(III)/g resina) i pel Pd(II) (\approx 2.0 mmols/g resina), per aquest últim es va intentar augmentar la capacitat variant el pH i la concentració de clorurs de la dissolució de partida, però cap d'aquestes variables modificaren la capacitat de la resina envers aquest metall. A més, també es va comprovar que l'adsorció de metalls base com el coure i el níquel en aquestes condicions era nul·la, com ja s'havia reportat prèviament¹².

El temps necessari per assolir l'equilibri, en l'adsorció de Pd(II), Pt(IV) i Au(III) és de molt pocs minuts (figura 3, annex 7). L'elevada àrea superficial de la resina, relacionada amb la petita mida de partícula, afavoreix que l'adsorció tingui lloc ràpidament. Tant la ràpida cinètica del procés com l'ordre de les capacitats efectives obtingudes fa pensar en un simple mecanisme de bescanvi aniónic com a responsable de l'adsorció dels metalls.

Finalment es varen portar a terme estudis d'elució. Com es pot veure a la taula 2 de l'annex 6, l'elució de plata és quantitativa amb tiourea 0.1M en HNO₃ 0.1 M i arriba al 80% amb sulfúric 0.05 M, el que confirma que l'adsorció d'aquest ió a pH baixos no es produeix degut a la protonació del grup funcional. D'altra banda els resultats d'elució de Pd(II), Au(III) i Pt (IV) es troben a la taula 2 de l'annex 7, en la qual es pot observar com l'elució del Pt(IV) assoleix el percentatge més elevat amb solucions de perclorat sòdic en àcid clorhídric, mentre que en el cas del Pd(II) l'elució més gran s'aconsegueix amb solucions de tiourea en medi àcid, arribant a ser quantitativa quan la concentració de tiourea és 0.5 M. En el cas de l'Au(III) l'elució és també òptima amb solucions de tiourea 0.5 M en àcid clorhídric, tot i que el perclorat sodic 0.5 M en àcid clorhídric 1.0 M dóna un resultat força semblant amb l'avantatge que en aquest cas l'elució de pal·ladi és molt inferior.

Aquests resultats d'elució juntament amb els resultats d'adsorció comentats ofereixen molt bones perspectives a l'aplicació d'aquesta resina per a la separació de metalls preciosos. En primer lloc la ràpida cinètica d'adsorció ofereix la possibilitat d'usar-la en processos en columna on els cabals de treball poden ser considerablement alts; en segon lloc la selectivitat pels metalls preciosos front els metalls base en aquestes condicions d'adsorció permeten la

seva separació; i, finalment, a partir del procés d'elució es poden separar els metalls preciosos entre si utilitzant una solució de NaClO_4 0.5 M en HCl 0.05 M per eluir el Pt(IV) , una de NaClO_4 0.5 M en HCl 1.0 M per l' Au(III) i finalment una de tiourea 0.5 M en HCl 0.1 M per eluir el Pd(II) .

Tal i com hem dit, els resultats obtinguts en l'adsorció dels metalls preciosos ens feia pensar en un mecanisme de bescanvi aniònic. En aquest cas, solucions de perclorat en medi més o menys àcid permet l'elució dels clorocomplexos dels metalls adsorbits. D'altra banda, està descrit que l'elució de barreges de Pd(II) i Pt(IV) de resines bescanviadores d'anions amb aquest tipus d'eluent dona lloc a la recuperació de Pd(II) abans que la de Pt(IV) , pel qual en ocasions és necessari majors concentracions de perclorat sòdic o àcid perclòric¹³.

Segons Myasoedova¹⁴ la protonació dels nitrogens d'adsorbents amb grups amina, en solucions àcides, afavoreix un procés de bescanvi aniònic dels clorocomplexos dels metalls preciosos. L'adsorció d'aquests metalls per les amines es pot quedar en el simple bescanvi o pot evolucionar cap a la formació d'un complex del metall amb els àtoms de nitrogen, tot i que aquesta possibilitat depèn del metall en concret, de la naturalesa del grup funcional i les seves propietats àcides i de les condicions en què el procés d'adsorció té lloc. D'altra banda, en estudis d'adsorció de Au(III) i Pd(II) amb bescanviadors aniònics tipus sal d'amoni quaternari, realitzats en el nostre grup de recerca, s'ha trobat que l'adsorció de pal·ladi seguia una isoterma tipus H_2 que implica una adsorció més forta per part de la resina que en el cas de l'or que presenta una isoterma tipus L_2 ¹⁵.

Aquest raonament explicaria que el procés d'adsorció vingui regit per les característiques pròpies d'un bescanvi aniònic mentre que l'elució dels metalls sigui més complexa. La major labilitat dels clorocomplexos de Pd(II) podria fer més fàcil la interacció d'aquest amb la resina per forces diferents a les simplement electrostàtiques, mentre que això podria no passar amb el Pt(IV) , per la qual cosa la seva elució amb solucions de perclorat sòdic esdevé viable.

2.2.4. Preconcentració i determinació de pal·ladi mitjançant espectroscòpia d'absorció atòmica de flama en continu (on-line) (annex 8).

Els bons resultats obtinguts en l'aplicació de la resina Metalfix-Chelamine a l'adsorció i recuperació de metalls preciosos (annex 7), ens varen fer pensar en la possibilitat de dissenyar un sistema en continu (on-line) per preconcentrar i determinar pal·ladi.

La ràpida cinètica del procés, la selectivitat de la resina envers Au(III), Pd(II) i Pt(IV) i els bons percentatges d'elució, que en el cas del pal·ladi amb solucions de tiourea arribaven a ser quantitatives, feien preveure millores en la selectivitat i sensibilitat per la determinació de traces de Pd(II).

Amb aquest objectiu es varen optimitzar les principals variables que afecten tant el procés d'adsorció com el d'elució, exepte el pH de la solució de càrrega (pH=1) i l'eluent utilitzat (tiourea 0.5 M en HCl 0.1 M), que es varen fixar tenint en compte els resultats obtinguts en els experiments previs en discontinu (annex 7).

En el procés d'optimització de l'adsorció del metall, emprant un sistema com el representat a la figura 1a de l'annex 8, es va observar que la cinètica era tan ràpida que podiem treballar a cabals de fins a 9 ml/min (el màxim que varem aconseguir amb la bomba peristàltica de què disposavem) i que la capacitat era també tant elevada que només amb 0.1 g de resina es podien tractar fins a 100 ml de solució de 2.3 mg/l de pal·ladi. En cap dels experiments realitzats no es va arribar a detectar pal·ladi a la sortida de la columna, per tant, tal i com ja s'havia previst, cap de les variables que influeixen en el procés d'adsorció no limitaven l'aplicació del sistema de preconcentració en continu a la determinació de pal·ladi (veure taula 1, annex 8).

Al muntatge per a la optimització de l'elució es va fixar un bucle de 4.7 ml a l'injector de la solució de càrrega. De fet es varen acoblar dos bucles donat que volums tan grans no se solen utilitzar en sistemes d'injecció en flux, mentre que en el segon injecteur, el de l'eluent, es varen provar bucles de diferents volums. Tanmateix també es varen ajustar diferents valors de cabal amb la bomba peristàltica i es varen injectar fins a quatre fraccions d'eluent per cada injecció de solució de metall. Els resultats obtinguts (figures 2 i 3 de l'annex 8) mostren que aquestes dues variables no produeixen cap efecte clar en el proces d'elució, de manera que en tots els casos es detecta una petita quantitat de metall en la segona fracció.

Així doncs, altra vegada els paràmetres que afecten el procés d'elució no presenten cap limitació per a l'aplicació del sistema de preconcentració en continu. El següent pas és, per tant, fer ja l'acoblament i avaluar la resposta del sistema (segons l'esquema de la figura 1b de l'annex 8).

Quan s'acobla un sistema d'injecció en flux a un espectrometre d'absorció atòmica de flama, els cabals han de ser superiors a la velocitat d'aspiració del nebulitzador. Per aquest motiu i donat que no tenim cap limitació en la fixació dels cabals d'adsorció i elució, es va optimitzar el cabal d'aspiració del nebulitzador per obtenir un màxim en el senyal d'absorció i llavors es va fixar un cabal lleugerament superior (aproximadament 7.5 ml/min) amb la bomba peristàltica. Atés que no afecta als processos d'adsorció i d'elució, el cabal es va mantenir constant en les dues etapes a fi i efecte de simplificar el sistema. Tenint en compte els resultats obtinguts en l'optimització del procés d'elució, sempre es realitzen tres injeccions d'eluent, la primera per eluir i determinar el palladi i dues més per assegurar que no queden restes de metall i evitar problemes de contaminació entre les mostres.

En aquestes condicions s'aconsegueix un factor de concentració de 10 vegades la concentració inicial. Per avaluar la precisió del mètode es realitzen 20 injeccions consecutives d'una mostra d'1 mg/l de pal·ladi mitjançant un bucle de 200 µl d'eluent, obtenint un coeficient de variància del 3.24 % quan es mesura l'àrea de pic i del 3.43 % quan es mesura l'alçada de pic. Ambdós valors són raonablement baixos com per considerar el mètode suficientment reproduïble. En aquestes mesures, el temps necessari per un cicle complet d'adsorció, neteja, elució i reestabliment de les condicions inicials és d'aproximadament 3.5 minuts, de manera que s'aconsegueix analitzar fins a 17 mostres per hora, velocitat suficientment elevada com per aplicar el mètode a anàlisis de rutina. La mateixa minicolumna es va utilitzar fins a 60 vegades en cicles complets d'adsorció i elució del metall, sense que s'observes cap empitjorament en el comportament de la resina.

Tot i que no es va provar, creiem que es podien aconseguir factors de concentració superiors utilitzant volums de càrrega més grans; tot i que aquesta millora en la preconcentració aniria acompanyat de l'augment del temps necessari per cada cicle, donat que un dels passos que consumeixen més temps és la injecció de la mostra. Caldria, doncs, arribar a un compromís entre l'augment de la sensibilitat i el temps d'anàlisi. Si es disposés d'un sistema automàtic, es podria també augmentar el cabal durant el procés de càrrega per tal de disminuir el temps

d'anàlisi. Caldria però, tornar-lo a reduir durant la determinació del metall per no disminuir la sensibilitat de la mesura.

El pas següent va ser comprovar la linealitat de la corba de calibració utilitzant el sistema de preconcentració en continu. Es va fer per dos volums diferents d'eluent (200 i 500 µl). La concentració de pal·ladi es va variar de 0.2 a 2 mg/l per tal de determinar l'interval de linealitat de la recta. Els resultats obtinguts (figures 4 i 5, annex 8) mostren bones linealitats amb coeficients de correlació de 0.9896 a 0.9991. Comparant les rectes obtingudes els millors resultats es varen obtenir per les mesures d'àrea de pic i pel bucle d'eluent de 500 µl. La millor precisió també s'obté mesurant l'àrea de pic, com ja s'havia observat en la injecció de 20 mostres consecutives,. En aquestes condicions el límit de detecció va ser de 0.13 mg/l, calculat com a tres vegades la desviació estàndard de la recta.

Per tal de validar el mètode, es varen preparar mostres sintètiques, la composició de les qual es corresponia amb la de determinades mostres geològiques trobades a la literatura (taula 2, annex 8). El contingut determinat de pal·ladi en aquestes mostres (taula 3, annex 8), coincidia amb la quantitat de metall addicionat en el cas de les mostres de cromitita i de plati nadiu. No obstant, la presència d'elevades quantitats de plati i iridi, que també són adsorbits per la resina, i una quantitat apreciable d'or, que no només és adsorbit sinó que també és fortament eluït per la solució de tiourea, donen lloc a desviacions en els valors corresponents a la determinació de pal·ladi en la mostra sintètica d'osmiridi.

Cal remarcar l'elevada concentració de metalls base, coure i níquel, presents en totes les mostres, els quals no són adsorbits per la resina en les nostres condicions experimentals i que per tant, tal i com s'ha comprovat, no afecten a la determinació i preconcentració de pal·ladi. La modificació del muntatge experimental amb la inclusió d'una vàlvula a la sortida de la columna permetria dirigir el corrent al desfet durant el procés d'adsorció i evitaria l'entrada de la matriu de les mostres al nebulitzador i posteriorment a la flama. D'aquesta manera s'evitarien els coneguts problemes d'obturació que provoquen sobre tot els metalls alcalins i alcalinoterris en aquests instruments.

L'estudi realitzat ha demostrat, per tant, el comportament satisfactori de la resina Metalfix-Chelamine en l'etapa de preconcentració de pal·ladi prèvia a la seva determinació mitjançant espectrometria d'absorció atòmica en flama.

2.3. CONCLUSIONS

Els resultats obtinguts en els estudis que es recullen en aquesta memòria, permeten extreure les següents conclusions:

Primera. L'extracció Y(III) en medi nitrat mitjançant D2EHPA dissolt en querosè, per concentracions de metalls de l'ordre de 10 a 100 mg/l, es pot explicar per la formació d'una única espècie, $YA_3 \cdot 2HA$ amb $\log\beta=3.66$. A concentracions més elevades de metall i agent extractant, i com a conseqüència de la saturació de la fase orgànica, aquesta espècie experimenta un procés de polimerització fins a la formació d'un gel que implica l'intercanvi de tres protons per cada ió metal·lic extret a la fase orgànica, ja que el polímer presenta una estequiometria de 1:3 (metall:ligand).

Segona. El tractament de les dades d'adsorció de Y(III) en una resina d'estirè-divinilbenzè impregnada amb D2EHPA dissolt en querosè, en les mateixes condicions que el sistema líquid-líquid anterior, va donar com a resultat la formació d'una única espècie amb una estequiometria $YA_3 \cdot HA$ ($\log\beta=3.35$), observant-se per tant una disminució del nombre de coordinació del metall de 5 a 4 com a conseqüència de la immobilització de l'extractant en els porus de la matriu polimèrica.

Tercera. L'augment de la polaritat del dissolvent emprat en el procés d'impregnació de D2EHPA sobre una resina polimèrica afavoreix la quantitat d'extractant adsorbida, tot i que quan s'aplica a l'extracció del metall, la quantitat de metall adsorbida és menor per un grau de impregnació determinat. La separació quantitativa de barreges d'itri i neodimi es pot aconseguir mitjançant aquest tipus de resines, impregnades amb concentracions elevades de D2EHPA en EtOH:H₂O 2:1 i ajustant la concentració d'ions hidrògen a 1.0 M a la fase aquosa.

Quarta. La resina comercial Duolite GT-73, que conté un grup funcional tiol (-HS), és útil per l'adsorció de pal·ladi i or de solucions clorhídriques. La capacitat màxima d'adsorció a una concentració de HCl 0.01 M és de 0.262 ± 0.015 mmols Pd(II)/g de resina i 0.58 ± 0.03

mmols Au(III)/g de resina. La millor recuperació d'aquests metalls s'aconsegueix amb solucions àcides de tiourea, mitjançant les quals s'arriba a eluir un 80% de l'or i un 60% del pal·ladi.

Cinquena. L'estudi de l'adsorció de coure i níquel, com a metalls base representatius associats a la majoria de lixiviatos de metalls nobles, amb la resina Duolite GT-73, va mostrar una capacitat de 0.25 mmols/g de resina en el cas del Cu(II) mentre que l'adsorció de Ni(II) és pràcticament nul·la en dissolucions aquoses de HCl 0.01 M. Tot i l'elevada capacitat pel coure en aquestes condicions, en els experiments amb barreges de metalls (Pd(II), Au(III) i Cu(II)) realitzats a diferents pHs s'ha observat una considerable disminució de l'adsorció d'aquest metall en augmentar l'acidesa a causa de la competència dels ions hidrogen vers el grup funcional, mentre que l'adsorció de pal·ladi i especialment d'or pràcticament no es modifiquen. D'altra banda, i aprofitant aquesta dependència respecte del pH, s'aconsegueix una elució pràcticament selectiva del coure emprant solucions de HCl 3.2 M.

Sisena. L'estudi de la influència de diferents variables en l'adsorció de metalls (Pd(II), Au(III) i Cu(II)) en condicions dinàmiques emprant columnes farcides amb la resina Duolite GT-73, com són el pH de la solució inicial i el cabal de treball varen mostrar els resultats esperats d'acord amb les variacions del temps de residència i la competència dels ions hidrogen. L'elució selectiva del coure adsorbit s'aconsegueix amb HCl 1.2 M, mentre que la tiourea 0.5 M en HCl 1.0 M permet l'elució de pal·ladi i or en un 60 %.

Setena. Els procediments assejats per la separació d'una barreja de Pd(II), Au(III), Cu(II) i Ni(II), en una relació de concentracions similar a la dels concentrats procedents del tractament de sulfurs de níquel i coure, va resultar en la separació pràcticament completa del níquel, donat que el 95 % d'aquest metall es troba a l'efluent que surt de la columna i la separació de coure, impurificat amb una petita quantitat de pal·ladi, mitjançant l'elució amb HCl 1.2 M. En canvi, la recuperació i sobre tot la separació de pal·ladi i or és més difícil d'assolir tot i que es pot millorar la seva separació emprant dues columnes en sèrie i variant el pH de les solucions.

Vuitena. La caracterització física i química de les resines polimèriques realitzada mitjançant microscopia electrònica d'escombratge, espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X, anàlisi elemental, espectroscòpia d'infraroig, potencial zeta, determinació de l'àrea superficials i de la distribució de la mida de porus dona una informació molt valuosa a l'hora d'esbrinar el seu comportament en l'adsorció i separació de metalls. Tot i que l'ordre de selectivitat de les resines quelants per a una sèrie de metalls ve únicament determinat per l'afinitat d'aquests pel grup funcional de la resina, altres variables, molt importants per la seva aplicació en processo de separació, com la capacitat i la velocitat d'adsorció depenen d'aquestes característiques.

Novena. Les capacitats d'adsorció de dues resines macroporoses amb grups tiol (Duolite GT-73 i Purolite tiometil) segueixen l'ordre $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ i depenen del pH de la solució aquosa. Els tests d'interrupció assajats mostren una adsorció controlada per la difusió en la partícula. D'altra banda els coeficients de difusió obtinguts són lleugerament superiors pel Cu(II) que pel Cd(II). Aquest fet és degut, probablement, a la seva més baixa mobilitat, atesa la seva major mida i la seva menor densitat de càrrega. L'elució dels metalls és possible emprant solucions d'àcid clorhídric, obtenint-se millors recuperacions pel Cu(II).

Desena. La influència de les característiques físiques i químiques de resines comercials amb el mateix grup funcional sobre l'adsorció de metalls s'ha demostrat també en el cas de l'adsorció de plata amb resines amb grups tiol. La capacitat d'adsorció així com la velocitat en que aquesta té lloc estan fortament influenciades per la naturalesa química de la matriu polimèrica així com per la mida de partícula i en conseqüència la seva àrea superficial. En general les resines tipus gel, amb una mida de partícula inferior, mostren adsorcions més ràpides i elucions més fàcils que les macroporoses.

Onzena. La naturalesa química del grup funcional d'una resina quelant és també essencial en l'adsorció i elució de plata donat que determina l'estabilitat dels complexos formats. Així la naturalesa típicament tova (soft) del catió plata provoca una més forta interacció d'aquest amb els àtoms de sofre de les resines amb grups tiol que amb els àtoms de nitrogen de la resina Metalfix-Chelamine, de manera que l'elució de la plata d'aquesta última esdevé més

senzilla. Tan mateix, la competència de l'ió hidrogen amb l'ió plata, per aquesta última resina, fa que l'adsorció del metall depengui força del pH.

Dotzena. La caracterització física i química de la resina Metalfix-Chelamine ens han permès demostrar que es tracta d'una resina tipus gel amb una àrea superficial força gran atesa la petita mida de partícula (entre 40 i 120 μm de diàmetre). Tot i que la naturalesa química de la seva matriu és difícil de confirmar, algunes bandes de l'espectre d'infraroig semblen indicar que es tracta d'una matriu d'estirè-divinilbenzè. Finalment mitjançant l'anàlisi elemental s'ha calculat una capacitat teòrica de 2.8 mmols/g de resina.

Tretzena. La resina Metalfix-Chelamine és altament selectiva per l'adsorció de Pd(II), Au(III) i Pt(IV) de solucions de HCl 0.1 M en presència de metalls base. La cinètica d'adsorció és ràpida, la qual cosa fa efectiva la seva utilització en processos en columna. Els metalls adsorbits a la resina poden ser separats quasi quantitativament utilitzant en primer lloc una dissolució de NaClO₄ 0.5 M en HCl 0.05 M per eluir Pt(IV), a continuació una de NaClO₄ 0.5 M en HCl 1.0 M per eluir l'or i finalment una solució de tiourea 0.5 M en HCl 0.1 M per eluir el Pd(II).

Catorzena. L'ús d'una minicolumna farcida amb Metalfix-Chelamine per a la preconcentració i separació de pal·ladi prèvi a la seva determinació en continu (*on-line*) mitjançant espectroscòpia atòmica de flama va donar resultats molt satisfactoris. L'optimització de les variables que afecten el sistema va permetre d'obtenir un factor d'enriquiment de 10, quan es tracta un volum de mostra de 4.7 ml. L'interval de linealitat del mètode és de 0.2-2.0 mg/l i el seu límit de detecció de 0.13 mg/l (3σ). D'aquesta manera és possible la determinació de nivells de pal·ladi inferiors al mg/l. El sistema pot ser utilitzat en anàlisis de rutina, permetent tractar i analitzar fins a 17 mostres per hora.

Quinzena. El mètode de preconcentració i determinació de pal·ladi en continu es va aplicar per a la determinació de traces d'aquest metall en diferents barreges sintètiques amb concentracions que es corresponien a determinades mostres geològiques. En les mostres analitzades no s'obtingueren diferències significatives entre els resultats de les anàlisis i el

contingut real de pal·ladi, excepte en una mostra on la concentració dels altres metalls preciosos era molt elevada. Aquests resultats confirmen la validesa d'aquest mètode en continu per a la determinació de traces de pal·ladi mitjançant espectroscòpia d'absorció atòmica de flama.

2.4. BIBLIOGRAFIA

1. M. Valcarcel, A. Gómez, "Técnicas analíticas de separación", De. Reverté, S.A. Barcelona, 1994.
2. J.H. Yoon, F.M. Doyle, "Innovations in Materials Processing Using Aqueous Colloid and Surface Chemistry", De- F.M. Doyle, S. Raghavan, p. Somasundaran. G. W. Warren, Warrendale, PA, TMS (1989), p. 195.
3. D.H. Liem, *Acta Chem. Scan.*, 25 (1971), p. 1521.
4. Z. Marczenko, "Separation and Spectrophotometric determination of elements", De. Ellis Horwood ltd. Chichester, England (1986).
5. S. Alegret, "Developments in Solvent Extraction, Ed. R.A. Chalmers and M. Masson,;; Ellis Horwood Ltd, Chischester (1988).
6. E. Anticó, M. Iglesias, A. Masana, M. Hidalgo, V. Salvadó, F.M. Doyle, M. Valiente. "Value Adding Through Solvent Extraction", ISEC'96. University of Melbourne. Australia.
7. J.L. Cortina, "Preparación y caracterización de resinas impregnadas. Aplicación a la recuperación y separación de iones metálicos". Tesi Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya (1992).
8. S.J. Al-Bazi, H. Freiser, *Solvent extr. Ion exch.*, 4 (1986), p. 1121.
9. M. Hidalgo, A. Masana, V. Salvadó, M. Muñoz, M. Valiente, *Talanta*, 38 (1991), p. 483.
10. E. Anticó, A. Masana, V. Salvadó, M. Hidalgo, M. Valiente, *Anal. Chim. Acta*, 296 (1994), p. 325.
11. R.M. Smith, A.E. Martell, "Critical Stability Constants", Plenum, New York, 1975.
12. S. Blain, P. Appriou, H. Handel, *Anal. Chim. Acta*, 272 (1993), p. 91.
13. J. Korkisch, "Handbook of Ion Exchange resins : their application to inorganic analytical chemistry", vol. III, CRC Press, Florida, USA (1989).
14. G. V. Myasoedova, N.I. Scherbinina, E. A. Ashkharthenko, S.S. Kolobov, L.V. Lileeva, P.N. Komozin, I.N. Marov, V.K. Belyaeva, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 15(6) (1997), p. 1107.

15. J.M. Sanchez. "Síntesis y caracterización de materiales poliméricos para la separación no cromatográfica de metales nobles. Separación y determinación de iridio mediante cromatografía líquida y electroforesis capilar". Tesis doctoral. Universitat de Girona (1999).

EFFECT OF Y(III) DISTRIBUTION BETWEEN AQUEOUS NITRATE AND ORGANIC D2EHPA SOLUTIONS ON THE Y(III) PRECIPITATION STRIPPING USING OXALIC ACID.

M. Iglesias, E. Anticó, V. Salvadó and A. Masana¹

Química Analítica. Universitat de Girona. 17071 Girona. Spain

M. Valiente²

Química Analítica. Universitat Autònoma de Barcelona. 08193 Bellaterra. Spain

ABSTRACT

The solvent extraction process of yttrium (III) from nitrate media by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA, represented as HA) has been studied as a first step to accomplish the homogeneous precipitation of yttrium oxalate from an organic metal loaded D2EHPA solution. The analysis of liquid-liquid distribution data at low metal concentrations determined $Y_A3.2HA$ as the only metal organic species formed during the extraction, with a formation constant of $\log\beta = 16.410 \pm 0.055$. A polymerisation of such organic metal species was observed at high metal loading of the organic phase. A comparison of these results with previous studies carried out in chloride or perchlorate media reveals a strong influence of the aqueous medium on the metal species formed in the organic phase, affecting mostly the stoichiometry of such species. The homogeneous precipitation of yttrium as yttrium oxalate using oxalic acid has been carried out as direct recovery of the metal from the organic solution. The observed precipitation-stripping kinetics has been related to the formation of organic yttrium species. The acidity of the stripping solution and the

¹ Deceased, February 11, 1996.

² Corresponding author.

oxalic acid concentration also affects the kinetics and the precipitation yield. The morphology and particle size distribution of the powders obtained support the mentioned influence of the precipitation-stripping kinetics.

INTRODUCTION

Rare earth compounds exhibit characteristic properties which find many advanced technological applications, such as phosphors, catalysts, ceramics, magnets, advanced alloys, pigments and optical uses [1]. Only rare earth compounds powders with specific particle sizes, morphologies and composition show the desired properties [2]. To address these specific requirements several synthesis techniques, including physical and chemical methods, have been developed. Examples of the later ones are homogeneous precipitation of oxides, hydroxides, oxalates or carbonates from aqueous solutions [2, 3, 4], and hydrolysis of organic compounds, mainly alkoxides [5]. The main drawback of these processes is the low yield of powders because dilute solutions are required in order to achieve the concentration profile for an homogeneous precipitation [6].

Alternatively, mass transfer between immiscible solvents can be used as a way to control the concentration of reactant species, and consequently, the nucleation and growth of the particles. Very promising results have been obtained for water-in-oil emulsions containing metal salts in the aqueous phase in contact with organic bases in the oil phase [7]. Also, results have been reported on homogeneous precipitation within oil-in water emulsions, with metal complexes being stripped from the organic solution into aqueous droplets where precipitation occurs [6, 8]. The process allows to combine solvent extraction step used for lanthanide separations with the stripping, precipitation and powder production steps.

Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) has been widely used in the solvent

other studies have been published dealing with solvent extraction processes which made use of D2EHPA as a reagent for the separation of lanthanides and yttrium as individual or group elements [13]. Species formed in the organic phase are obtained via a simple hydrogen ion exchange mechanism. Nevertheless, several authors pointed out that the influence of acidity of the aqueous phase, the nature of organic solvent, as well as the loading of the organic D2EHPA, result in a change of the extraction mechanism and different stoichiometries of the formed metal complexes [14].

Taking advantage of the emulsion formation, Lee and Doyle have reported the precipitation of yttrium oxalate from yttrium-loaded D2EHPA solutions [15]. They demonstrated that changes in the emulsion type, the droplet size, the rate of mass transfer across the aqueous-organic interface and the aqueous composition have a strong influence on the physical characteristics of the precipitate. However, the influence of the organic phase composition has been scarcely reported [16].

The present work correlates two distinct issues: the investigation of organic phase speciation in the extraction of yttrium from nitrate media by D2EHPA and the investigation of the precipitation of yttrium oxalate from loaded D2EHPA solutions. Graphical and numerical [17] analyses of metal distribution data allows the determination of metal speciation in the organic phase, while the morphology of the powders obtained is related to the organic phase composition. Special emphasis is given to the role of the aqueous media composition, taking into account previously reported results in chloride media [16, 18].

The results reported here represents a novel approach to elucidate the influence of chemical species on powder morphology.

EXPERIMENTAL

Reagents and Solutions

Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid, D2EHPA, 97% Aldrich-Chemie D-7924 Steinheim, Germany, was used as received. The purity of the reagent was evaluated

by titration against a 0.1M NaOH standardised solution as described in [19]. Experimental value for the determined purity was in the range of 92.3 to 94.6%. Kerosene "purum", Fluka Chemie AG., CH-9470 Buchs, Switzerland, was employed as organic diluent after washing with concentrated H_2SO_4 during few minutes, then several times with distilled water, finally dropped through KOH.

Aqueous stock solution of yttrium in 0.1 M HNO_3 was prepared from $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 99.9% Aldrich chemical company, Inc., Milwaukee, WIS 53233, USA, and standardised HNO_3 solution. The metal concentration of the stock solution was determined by EDTA titration using Arsenazo III as indicator [20]. Working solutions were prepared by dilution. The ionic strength and H^+ concentration were adjusted by adding appropriate volumes of $NaNO_3$ and HNO_3 standardised solutions, respectively.

Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt 2-hydrate (for analysis, Panreac, Spain) was employed to prepare EDTA stock solution. The solution was standardised as described in [21].

Oxalic acid, Panreac (Spain) analytical grade, was employed to prepare either 0.5 M or 0.75 M solutions containing also HNO_3 of either 2.0M or 3.0M concentration.

Other reagents used were Panreac (Spain) of analytical grade.

Apparatus

A Labinco rotary mixer was employed to agitate aqueous and organic solutions.

The absorbance of the aqueous solutions was measured with a Hitachi U-1100 UV-visible spectrophotometer.

pH measurements were carried out using a pH-meter model micro pH 2000 Crison Instruments S.A. (Spain).

The particle size and morphology were observed in a scanning electron

Analyses

At high yttrium concentration above 45 mM, analysis of the metal was carried out by EDTA titration [20]. For low yttrium concentration, the metal content in working solutions was determined spectrophotometrically using Arsenazo III [22].

The concentration of free acid in the aqueous phase was obtained by titration with tris-hydroxymethylaminomethane solution using methyl red as an indicator.

Procedure

The experimental procedure consisted on three different stages and included the thermodynamic characterisation of liquid-liquid distribution of Y(III), the stripping of yttrium from loaded organic solutions by direct precipitation and the characterisation of the obtained yttrium oxalate powder. Details on these experiments are given bellow:

Solvent Extraction

Equal volumes (10 ml) of aqueous solution containing the metal and organic solution of D2EHPA in kerosene were mixed in stoppered glass tubes for 1 hour at 22 ± 1 °C. After equilibrium was reached, the tubes were centrifuged, the organic phase was removed and the metal remaining in the aqueous phase was analysed. The amount of metal extracted was obtained by difference with the initial concentration in the aqueous solution.

The distribution coefficient, D , was then calculated as the ratio

$$D = \frac{[Y(III)]_{org}}{[Y(III)]_{aq}} \quad (1)$$

Experimental procedure involves three different ranges of metal concentration, namely; low metal concentration, with initial yttrium concentration in the aqueous phase ranging from 1.5×10^{-4} to 8.1×10^{-4} , medium metal concentration, with

initial yttrium concentration in the aqueous phase ranging from 2.2×10^{-3} to 2.27×10^{-2} M, both at constant 1.0 M H^+ concentration, and high metal concentration with initial yttrium concentration in the aqueous phase equal to 0.09 M and H^+ concentration varying from 0.1 to 1.0 M. The ionic strength of aqueous working solutions was 2.0 M in all the experiments. These concentration ranges have been selected to a stepwise characterisation of the liquid-liquid extraction reaction of Y(III) by D2EHPA as the best approach to describe the speciation of organic metal loaded phase under the conditions of the precipitating stripping process (i. e. high metal concentration).

Precipitation Stripping

The procedure of these experiments has been described elsewhere [6]. The main details are indicated here.

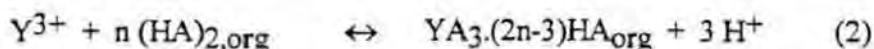
10 ml of aqueous oxalic acid/ HNO_3 solution was added to 50 ml of yttrium-loaded D2EHPA solution ($[Y(III)]_{org} = 0.05M$). The mixture was simultaneously mechanically stirred and ultrasonically agitated until an emulsion was formed. 2 ml sample were withdrawn at 5, 15, 30 and 60 min. These samples were immediately cooled into ice and centrifuged. 1 ml of the separated organic solution was stripped with HCl 6.0 M. From the analysis of metal content in this stripping solution the yield of metal precipitated was obtained. After 60 min of contact time, yttrium oxalate powders were separated, washed with acetone and stored in an oven at $50^\circ C$ until it became dry, before its characterisation.

Powder Characterisation

The particle morphology was studied by scanning electron microscopy. A semiquantitative chemical analysis of the precipitate was obtained by energy-

RESULTS AND DISCUSSION**Solvent Extraction**

Data of Y(III) distribution are plotted as $\log D$ vs. $\log[D2EHPA]$ in Figures 1, 3 and 4. To interpret these data, we have considered that the extraction process of rare earth cations by D2EHPA is generally assumed to occur according to the following reaction:



where $(HA)_2$ symbolises dimmer species of D2EHPA in kerosene [9] and the subscript org refers to the organic phase.

The equilibrium constant, K_{ex} , associated to reaction (2) can be expressed as

$$K_{ex} = \frac{[YA_3.(2n-3)HA]_{org} [H^+]^3}{[Y^{3+}] [(HA)_2]_{org}^n} \quad (3)$$

On the other hand, under our experimental conditions, i.e. 2.0 M NO_3^- and 1.0 M H^+ , the hydrolysis of yttrium can be neglected, but the formation of metal complexes with nitrate ions must be taken into account [23].

In this way, equation (1) can be rewritten

$$D = \frac{[YA_3.(2n-3)HA]_{org}}{[Y^{3+}] \alpha} \quad (4)$$

where $\alpha = 1 + \beta_1 [NO_3^-] + \beta_2 [NO_3^-]^2 + \beta_3 [NO_3^-]^3 + \beta_4 [NO_3^-]^4 + \beta_5 [NO_3^-]^5 + \beta_6 [NO_3^-]^6$

Combining equations (3) and (4) the following relationship in logarithmic form, is obtained.

$$\log D = \log K_{ex} - 3 \log [H^+] - \log \alpha + n \log [HA] - n \log 2 \quad (5)$$

Metal distribution data obtained in the three ranges of concentration studied have been analysed graphically and numerically. The results obtained are discussed separately for each range of metal concentration as follows.

Low Metal Ion Concentration

In Figure 1, and taking in consideration equation (5), a corresponding linear regression will determine $\log K_{ex}$ and n under the given conditions (2.0 M NO_3^- and 1.0 M H^+). For the related graphical calculations, $[H^+]$ and $[D2EHPA]$ at equilibrium are considered to be equal to the initial values since metal concentration is relatively very low. In Table I the values determined are collected.

The values of n obtained from our experimental data are in the range of 2.56-2.31. In similar studies the complex $YA_3.3HA$ ($n=3$) is most commonly reported in perchlorate media [24, 25] and either $YA_3.2HA$ ($n=2.5$) [26] or $YA_3.2HA$ ($n=2.5$) and $YA_3.HA$ ($n=2$) [18] in chloride media. Also $YA_3.HA$ ($n=2$) in nitrate and perchlorate media have been reported [27]. As observed, the aqueous ionic medium, together with the aromaticity of the organic solvent [14], seems to have a significant influence on the stoichiometry of the extracted species.

Thus, species with stoichiometry $YA_3.2HA$ may predominate in our case.

Considering these results obtained graphically and to further determine the stoichiometry of the species formed as well as the corresponding formation constants, the experimental data were analysed numerically with the program LETAGROP-DISTR [17], which is based on minimisation of the error-square sum.

U

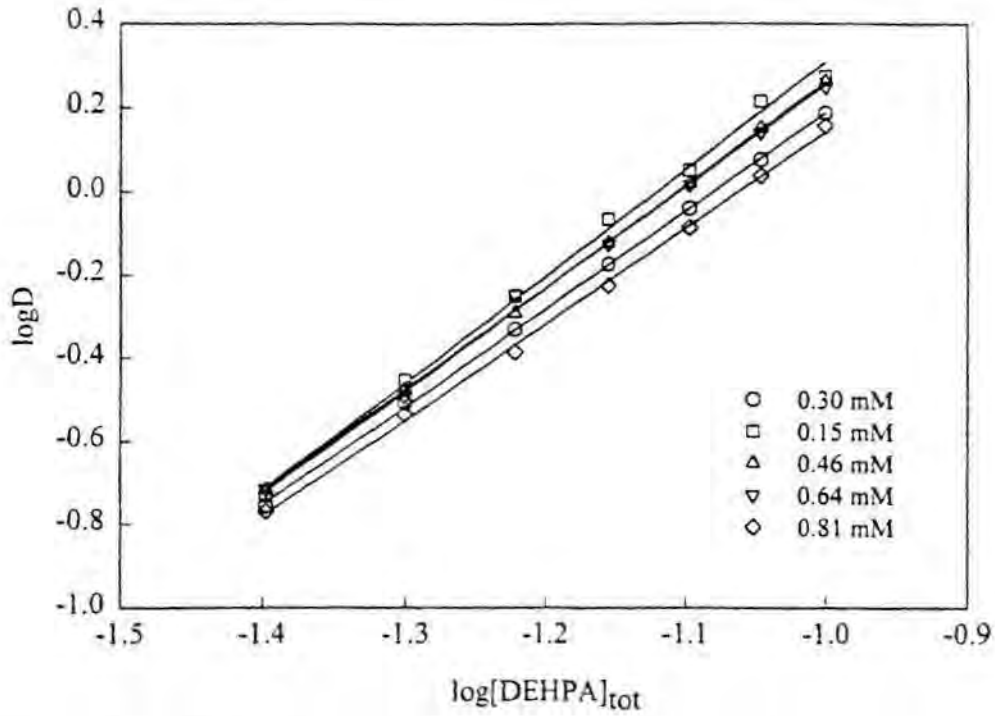


FIGURE 1. Experimental distribution data at different metal concentration (low metal ion concentration). H^+ 1.0 M, ionic strength 2.0 M NO_3^- .

TABLE 1. Results of the equilibrium study at low yttrium concentration using graphical treatment.

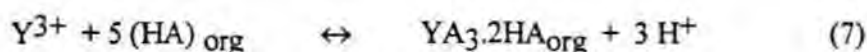
$[Y^{3+}]$ (mg/l)	slope $\pm t.S_{slope}$	intercept $\pm t.S_{int}$	$\log K_{ex}$
13	2.56 \pm 0.18	2.87 \pm 0.25	3.787
27	2.35 \pm 0.05	2.54 \pm 0.03	3.394
41	2.47 \pm 0.03	2.73 \pm 0.02	3.620
57	2.43 \pm 0.13	2.68 \pm 0.09	3.558
72	2.31 \pm 0.10	2.45 \pm 0.07	3.292

The input of the program include the data corresponding to the equilibria involved in the system, i.e.,- formation of nitrate complexes of yttrium in aqueous solution [23] and those which involve D2EHPA monomer [28]. Furthermore, besides the mentioned graphical results, metal-extractant species previously reported will be also considered in the numerical calculations.

In Table 2, results of some selected chemical models are presented. The goodness of the fit of any model is evaluated by the values of U and standard deviation defined as $\sigma(\log D) = (U/N-N_K)^{1/2}$ where N_K is the number of constants to be determined.

As seen in Table 2, the results of the different models show that very slight differences are observed between the models including the species $YA_3.2HA$. This results has been observed also when a special computational procedure was applied by allowing the programme to choose statistically from different possible species including $YA_3.2HA$ and other stoichiometries. The calculation rejected all the proposed species except the above mentioned. This in agreement to the negligible predominance of the species considered besides $YA_3.2HA$. On the other hand, the $YA_3.2HA$ species correspond to the simplest model that best explain the behaviour of the system.

We therefore select the chemical reaction, corresponding to the obtained computer calculations, to be



with the formation constant $\log \beta = 16.41 \pm 0.05$. From this value a corrected formation constant, taking into account the dimerization of D2EHPA in the organic solvent, can be calculated giving $\log \beta_{corr} = 3.66$, which is in good agreement with the results obtained in the graphical analysis reported in Table 1. The slight differences

TABLE 2. Results of the equilibrium study at low yttrium concentration using the LETAGROP-DISTR program.

	MODEL	log b	U	s
I	YA ₃ .3HA	19.67±0.06	0.241	0.100
II	YA ₃ .2HA	16.41±0.05	0.194	0.0900
III	YA ₃ .2HA YA ₃ .3HA	16.41±0.06 REJECTED	0.194	0.0919 GK
IV	YA ₃ .2HA YA ₃ .HA	16.337MAX16.77 12.333MAX 13.348	0.194	0.0917 GK
V	YA ₃ .2HA YA ₃	16.376MAX16.646 8.759MAX9.811	0.194	0.0916 GK
VI	YA ₃ .2HA Y(NO ₃)A ₂ .2HA	16.337MAX16.770 12.333MAX 13.348	0.194	0.0917 GK

The error in the constants is given as $\pm 3\sigma(\log K)$ but for $\sigma(K) > 0.2K$ the "best" value of log K and the maximum value MAX ($\log(K+3\sigma K)$) are given.

GK denotes the achievement of a minimum of the function U at which K values are calculated.

The predominance diagram shows that the organic species YA₃.2HA predominates for a total D2EHPA concentration above 7×10^{-2} M. Thus, YA₃.2HA can be considered as the starting monomeric species of complexes with higher degree of nucleation in the organic phase, in particular when the metal concentration is increased. Such metal-D2EHPA aggregates would predominate under the conditions of the precipitation of yttrium oxalate from yttrium-loaded D2EHPA solutions.

Medium Metal Ion Concentration

Next step in our goals was to study the formation of organic species at higher metal concentrations.

In Figure 3, experimental data from the extraction of yttrium is plotted in the form log D vs. log [D2EHPA]_{tot} for metal concentration between 2.22 and 22.25 mM.

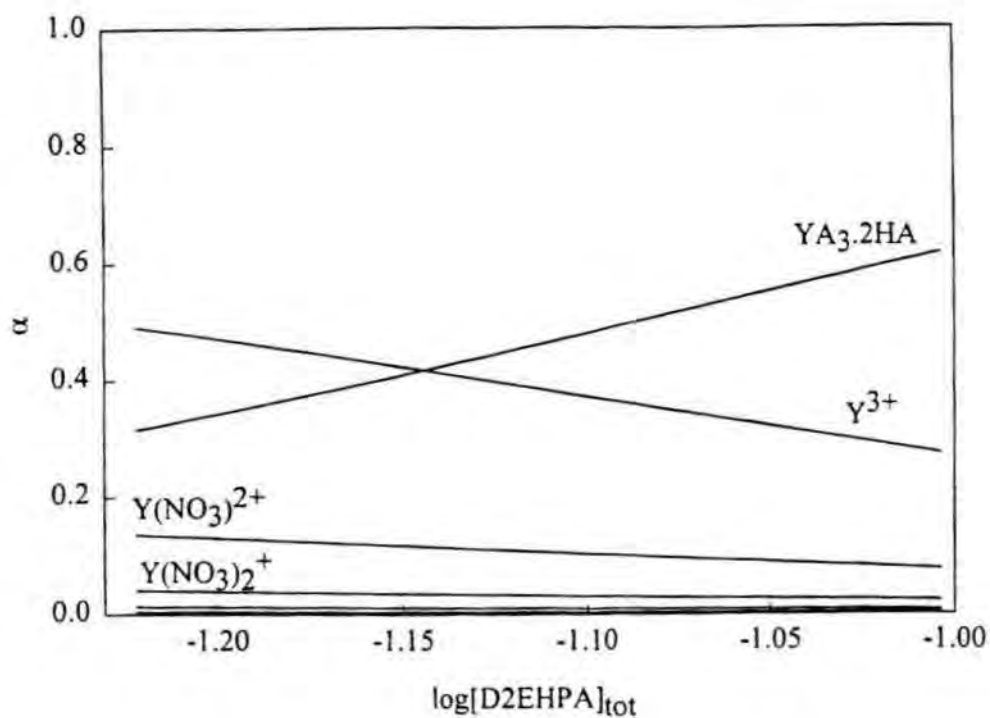


FIGURE 2. Distribution diagram of metal species at 0.46 mM Y(III), H^+ 1.0 M, ionic strength 2.0 M NO_3^- .

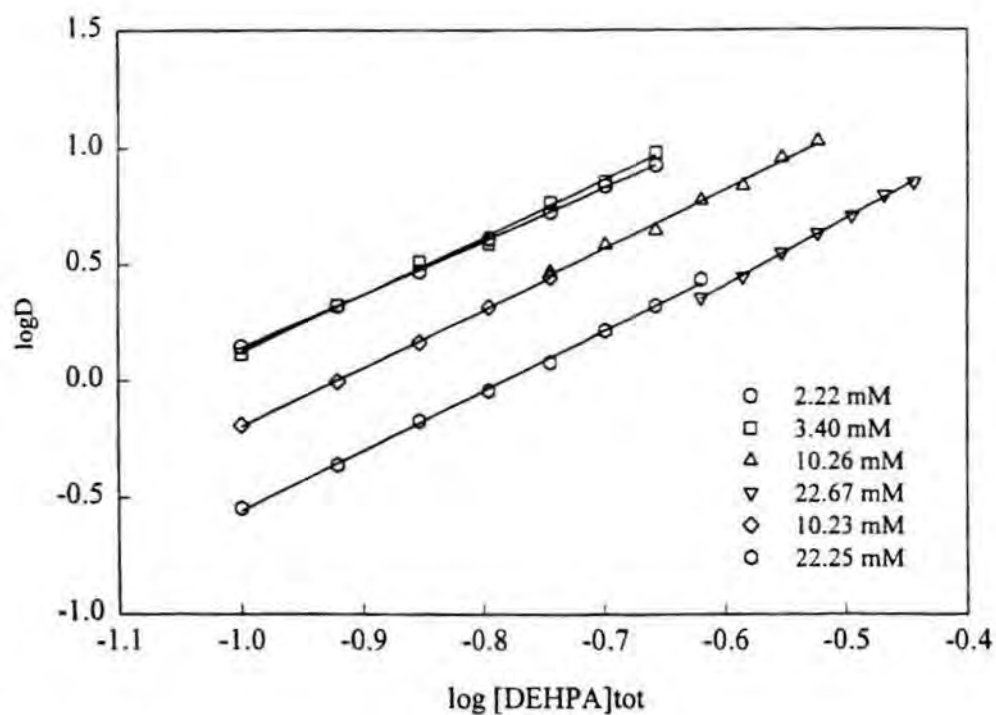


FIGURE 3. Experimental distribution data at different metal concentration (medium metal ion concentration). H^+ 1.0 M, ionic strength 2.0 M.

Parallel lines were obtained which may indicate the formation of polynuclear species [29].

However, since the concentration of D2EHPA forming complexes can not be neglected against the total initial D2EHPA, the analysis of the experimental data was only carried out by numerical procedure using the program LETAGROP. From the values of the formation constants obtained for model II (Table 2), the sum of residuals U was calculated. A value $U=1.625$ was obtained, which is much higher than the U value for lower metal concentration range ($U=0.194$). Also, the values of $\log D_{\text{calc}}/D_{\text{exp}}$ at the different D2EHPA concentrations suffer from a high positive deviation from the selected model II. This type of deviation can be interpreted by the presence of extracted polynuclear species.

High Metal Ion Concentration

In this case metal ion concentration was kept constant at 0.09 M and the extraction was studied as a function of D2EHPA concentration for different acidity of aqueous metal solution at fixed ionic strength 2.0 M.

In Figure 4, the results obtained are plotted in the form of $\log D$ vs. $\log[D2EHPA]_{\text{tot}}$. As expected, metal extraction increases with decreasing the acidity of the aqueous solution. For those experiments at pH 1.0, pH 0.5 and pH 0.3 (only when D2EHPA concentration was higher than 10^{-1} M) the formation of a gel was observed which resulted in an incomplete phase separation. Such situation has been explained by the formation of chain polymers in acidic organophosphorus solvent extraction systems which appear reported for different metal-D2EHPA complexes [30, 31]. In these cases, the polymer was formulated as $(LnA_3)_m$ where Ln represents the rare earth element.

From our results, we can conclude that the formation of the gel phase is consequence of a polymerisation process which depends on both the D2EHPA concentration in the organic phase and the acidity and metal concentration in the aqueous phase.

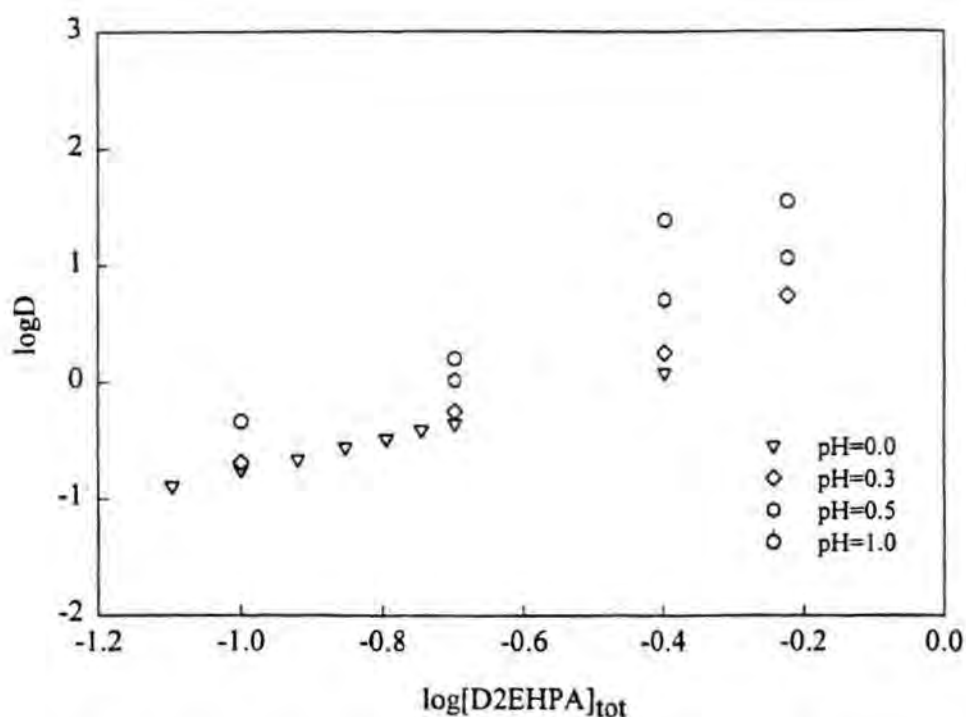


FIGURE 4. Experimental distribution data at different HNO_3 levels. 0.09 M Y(III), ionic strength 2.0 M NO_3^- (high metal ion concentration).

In order to verify the mechanism of polymerisation, the H^+ concentration in the aqueous phase was determined by titration after equilibration of the two phases. The experimental results of these titrations, collected in Table 3, have a good agreement with the calculated values assuming the ion exchange mechanism (eq. 7).

The results at high metal concentration support those obtained at the medium metal concentration range. Thus, we can suggest that the species $YA_{3.2}HA$ may polymerise via the formation of linear chains, of stoichiometry $Y_{n+2}A_{3n+8}H_2$ (Y:P ratio 1:3). Similar results were obtained in chloride media for Y(III)-D2EHPA system [18]. In this sense, the ionic aqueous media do not influence the polymerisation process. As indicated in a later section, remarkable differences arise when the stripping process is carried out.

TABLE 3. System Y(III) 0.09M, I 2.0 M, D2EHPA 0.5M in kerosene.

$[H^+]_i$	$[Y(III)]_{org}$	$[H^+]_i + 3x[Y(III)]_{org}$	$[H^+]_f$	Δ
0.1	0.0304	0.1912	0.20	-0.0088
0.5	0.01637	0.5491	0.55	-0.0009
0.5	0.03475	0.6042	0.60	0.0042
0.5	0.06181	0.6854	0.69	-0.0046
0.5	0.08420	0.7526	0.75	0.0026

$[H^+]_i$ = H^+ concentration before equilibration (initial)

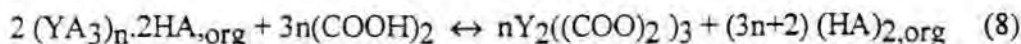
$[H^+]_f$ = H^+ concentration after equilibration, determined experimentally

$\Delta = ([H^+]_i + 3x[Y(III)]_{org}) - [H^+]_f$

Precipitation Stripping

The stripping of Y(III) from organic loaded solutions is made by direct precipitation using aqueous oxalate solution. In this case, the organic solutions have been obtained under the conditions where polymerisation of metal extracted occurs.

Thus, the reaction for the precipitation stripping of yttrium from D2EHPA solutions may be represented as:



The chemical conditions during the stripping influence the precipitation process and affect the powder morphology. Three different factors are discussed:

- i) oxalate concentration
- ii) acidity of the aqueous oxalate solutions
- iii) D2EHPA concentration in the organic loaded solution

Figure 5 shows kinetic data for the precipitation of yttrium oxalate from 0.05 M Y^{3+} , 0.5 M D2EHPA solutions using 0.5-0.75 M oxalic acid solutions. The acidity of the oxalic acid aqueous solutions was adjusted to 2.0 M or 3.0 M with nitric acid. Results of the precipitation of yttrium oxalate from 0.05 M Y^{3+} and 0.5-1.0 M D2EHPA solutions using 0.5 oxalic acid solutions 2.0 M H^+ are shown in Figure 6.

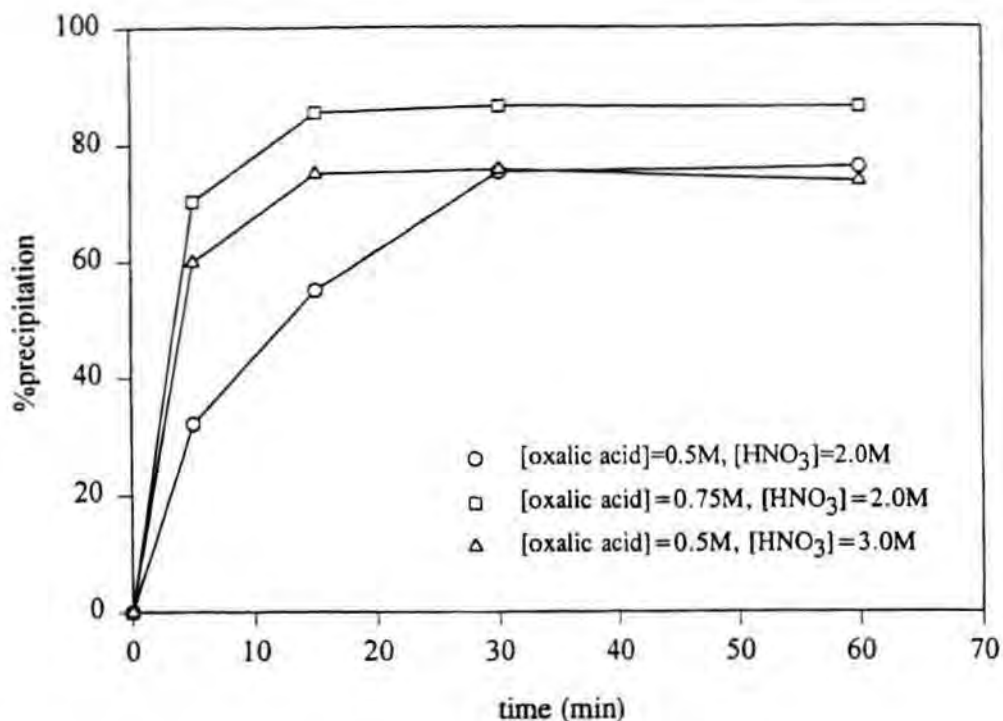


FIGURE 5. Kinetics of precipitation from 0.05 M Y(III), 0.5 M D2EHPA solutions. Loading and stripping in nitrate media. Precipitation with oxalic acid solutions at different concentrations and different acidities. Percentage of Y obtained from total amount present in the organic phase.

In all cases, the precipitation of yttrium oxalate appears to reach the equilibrium within 60 minutes. The increase of oxalic acid concentration enhances the stripping rate and also results in a higher yield which corresponds to a shift to the right in equation (8). On the other hand, it is observed that increasing the acidity of the aqueous oxalic acid solution has mainly a kinetic effect.

As seen in Figure 6, slower precipitation rate and lower yield are obtained when D2EHPA concentration is increased. Although higher extractant concentration improves the extractability of metal ion, the stripping of metal ions is impaired.

It is important to point out that, not only the precipitation yield is influenced by the different parameters studied but also the rate of precipitation. While changes in

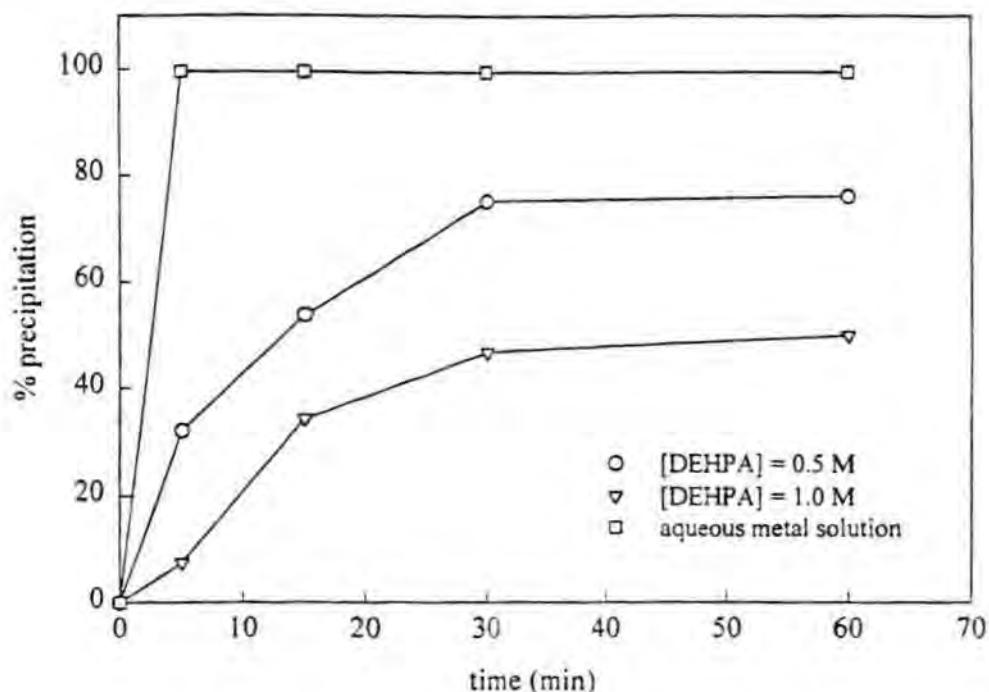


FIGURE 6. Kinetics of precipitation from aqueous 0.05 M Y(III) solution or from 0.05 M Y(III), 0.5 M or 1.0 M D2EHPA solutions. Loading and stripping in nitrate media. Precipitation with 0.5 M oxalic acid solutions, 2.0 M H^+ . Percentage of Y obtained from total amount present in the organic phase.

the yield of powder obtained may be explained by equation (8), the differences in the kinetics are related to the metal species in the organic phase [16].

Figure 6 also shows the results of yttrium oxalate precipitation from an aqueous metal solution. In contrast to homogeneous precipitation, 99.9% of yttrium oxalate is obtained after 5 minutes contact time when the precipitant is added directly to the aqueous yttrium solution. The mass transfer within the emulsion formed when a metal-loaded organic solution is contacted with an aqueous solution containing a precipitant reagent seems to be a fundamental parameter to control the rate of the precipitation [15].

A comparison of these results with those obtained from chloride media [16] reveals that the rate of precipitation is faster in nitrate media under some

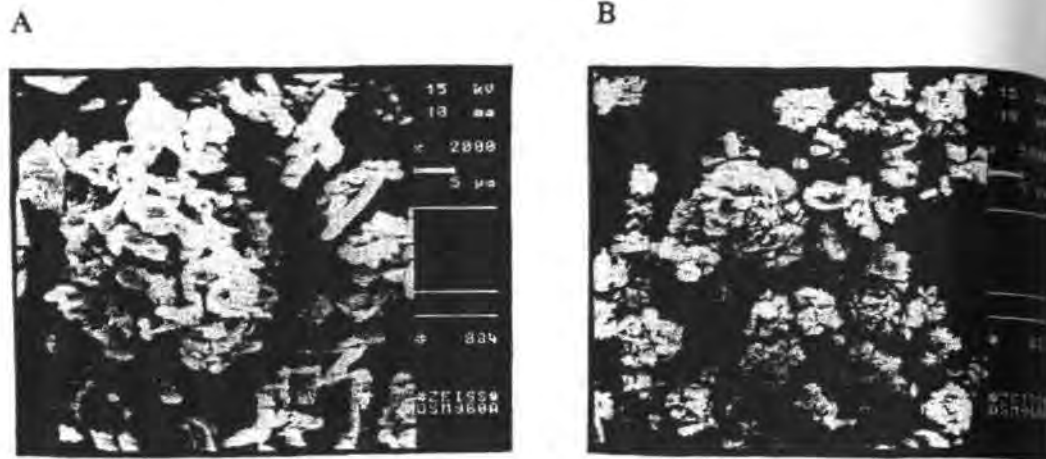


FIGURE 7. Scanning electron micrograph of $Y_2[(COO)_2]_3$ particles precipitated from 0.05 M Y(III) aqueous solution (A) or 0.05 M Y(III), 0.5 M D2EHPA solution (B). Precipitation with 0.5 M oxalic acid solutions, 2.0 M H^+ .

experimental conditions (i.e., high acidity and higher oxalic acid concentration). This may be due to the different metal speciation, $YA_3 \cdot 2HA$ in nitrate medium in contrast to $YA_3 \cdot 2HA$ and $YA_3 \cdot HA$ in chloride medium. The species $YA_3 \cdot HA$ lead to a lower reactivity. This fact has consequences on the morphology of the precipitate as it is indicated in the following discussion.

Precipitate Morphology

Powders obtained under the different experimental conditions were observed with the help of SEM. Results obtained are presented in Figures 7 and 9. The precipitate particle size distribution was also measured.

When yttrium oxalate is precipitated directly from an aqueous metal solution (Figure 7-A) particles appear to be more heterogeneous and smaller, according to the faster precipitation rate observed. Particle size distribution shows this heterogeneous precipitate with 14% of the particles with less than $1\mu m$ size (Figure 8-A).

Increasing the D2EHPA concentration gives an increase of the particle size (Figures 9-A and 9-D); probably due to slower nucleation under the conditions

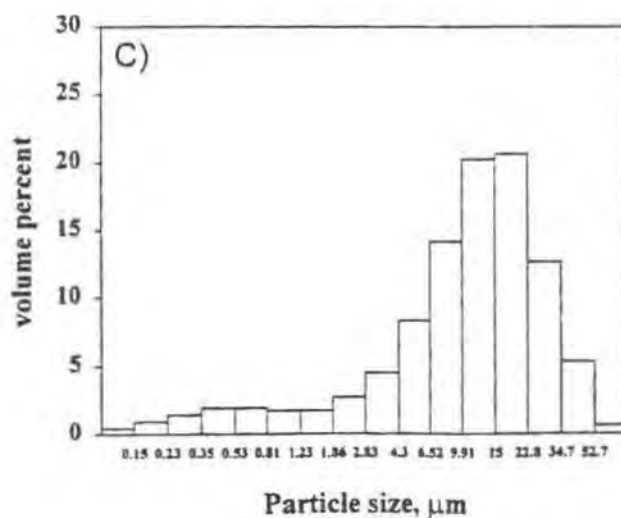
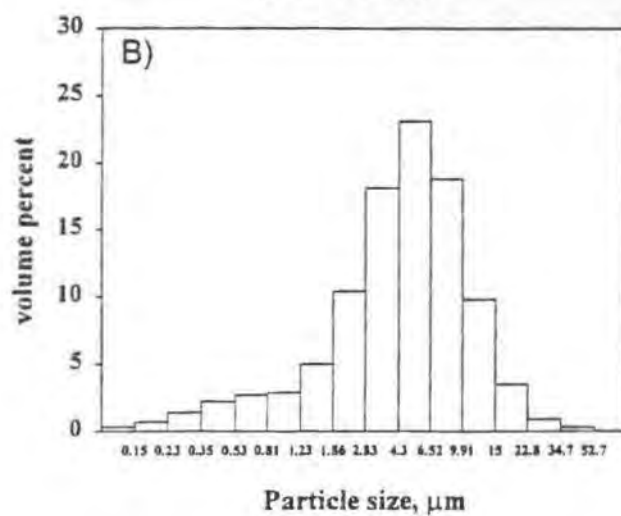
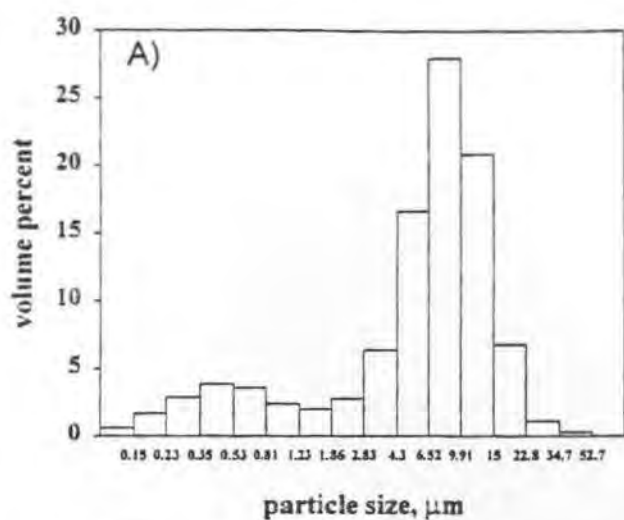


FIGURE 8. Particle size distribution of yttrium oxalate powders precipitated from 0.05 M Y(III) aqueous solution (A), 0.05 M Y(III), 0.5 M D2EHPA (B) or 1.0 M D2EHPA (C) with 0.5 M oxalic acid solution and 2.0M H^+ .

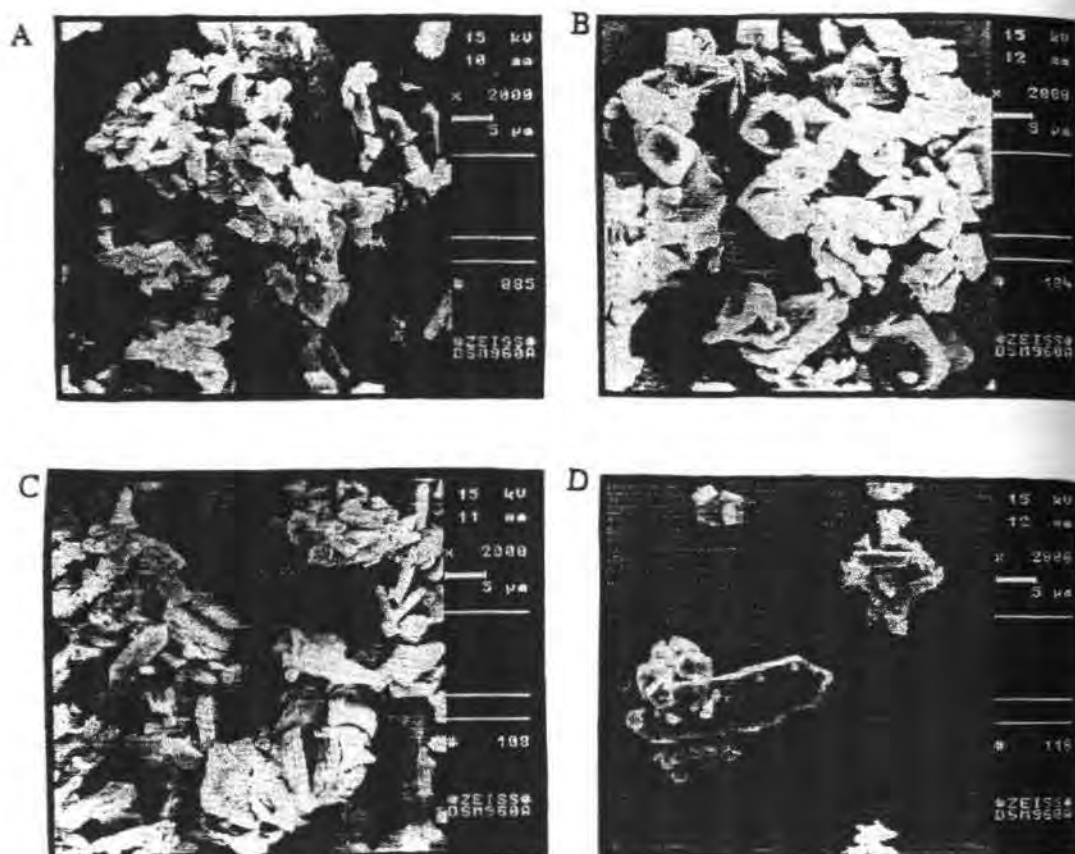


FIGURE 9. Scanning electron micrograph of $Y_2[(COO)_2]_3$ particles precipitated from 0.05 M Y(III), 0.5 M (A, B, C) and 1.0 M (D) D2EHPA solutions. Precipitation with 0.5 M (A, C, D) or 0.75 M (B) oxalic acid solutions, 2.0 M (A, B, D) and 3.0 M (C) H^+ .

where the higher D2EHPA concentration would be expected to slow the stripping process. This is in a good agreement with particle size distributions that show a maximum value around $6 \mu m$ for 0.5M D2EHPA concentration (Figure 8-B) increasing to $15 \mu m$ for 1.0 M D2EHPA concentration (Figure 8-C).

The powder precipitated with 0.75 M oxalic acid (Figure 9-B) shows more

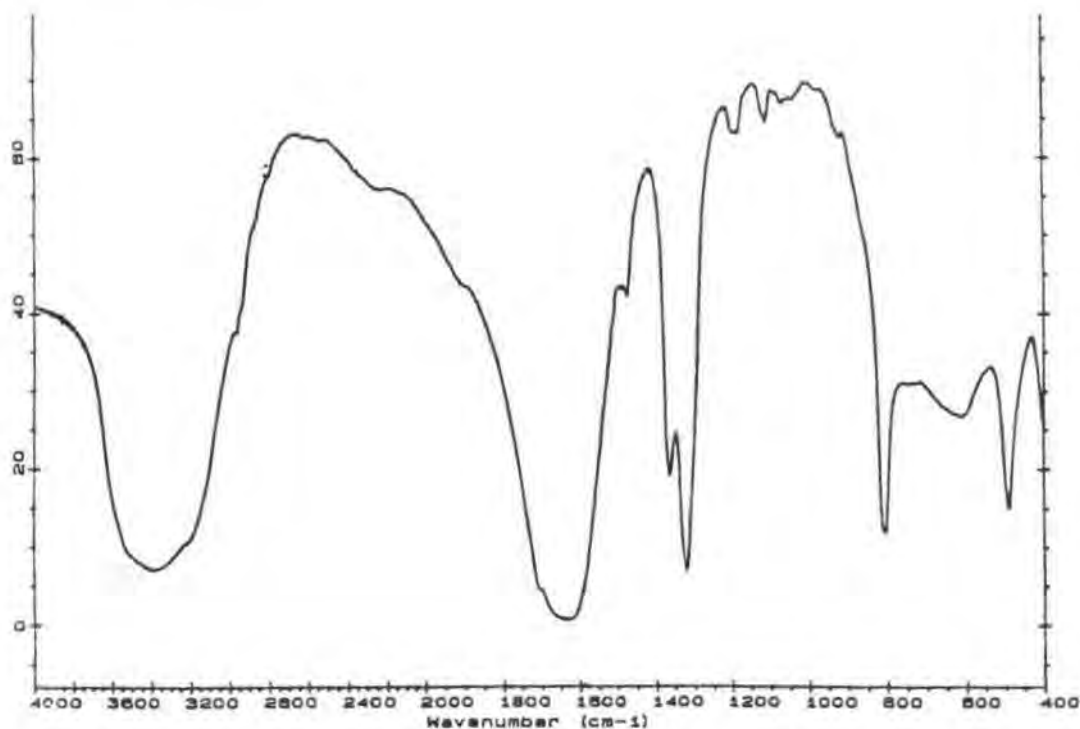


FIGURE 10. IR spectrum of yttrium oxalate powders precipitated from 0.05 M Y(III), 0.5 M D2EHPA solutions with 0.5 M oxalic acid solution and 2.0 M H^+ .

The yttrium oxalate precipitated from 3.0 M H^+ solution (Figure 9-C) shows different particle morphology with an important amount of very small particles. This is in good agreement with the faster stripping rate observed. Precipitation from 3.0 M H^+ in chloride medium [16] results in the formation of highly agglomerated particles which makes difficult the comparison of particle size and shape between both media.

Finally, to verify the chemical composition, IR spectrum of the powders were carried out. A C=O stretching band at 1700 cm^{-1} and a C-O stretching band in the region from 1200 to 1400 cm^{-1} can be observed (Figure 10). The IR spectrum of D2EHPA shows the OH stretching band at 2680 and 2350 cm^{-1} which arise from the hydrogen bond in the formation of the dimer, the -OH bending band at 1690 cm^{-1} , the P-O stretching band at 1230 cm^{-1} and the P-OH stretching band in the

region from 1200 to 1090 cm^{-1} for the phosphoric acids; however, none of the D2EHPA characteristic bands appears in the oxalate powder spectrum, we can conclude that D2EHPA is behaving as a true mediator in the formation of the oxalate precipitate.

ACKNOWLEDGMENTS

M. Iglesias, E. Anticó, V. Salvadó and M. Valiente acknowledge the late Dr. A. Masana, who worked in this study under difficult personal circumstances. Also, the first two authors, students of Dr. A. Masana, express their gratitude for her enthusiastic encouragement to pursue the scientific work.

The present work has been carried out with CICYT (Spanish Commission for Research and Development) financial support project n° QUI 96-1025-C03-03.

REFERENCES

- [1] R.E. Kirk and D.F. Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology. A Wiley Interscience Publication, New York (1978-1984).
- [2] M. Akinc and D. Sordelet, *Advanced Ceramic Materials*, 2(3A) (1987) 232.
- [3] E. Matijevic, *Acc. Chem. Res.*, 14 (1981) 22.
- [4] E. Matijevic and W. P. Hsu; *Journal of Colloid and Interface Science*, 118(2), 506 (1987).
- [5] Y. Konishi and F. M. Doyle, *Hydrometallurgy*, 35, 203 (1994).
- [6] J. H. Yoon and F. M. Doyle, *Innovations in Materials Processing using Aqueous, Colloid and Surface Chemistry*. Ed. F. M. Doyle, S. Raghavan, P. Somasundaran and G. W. Warren. The Minerals & Materials Society, 195 (1988).
- [7] M. Akinc and A. Celillaya. *Adv. Ceram.*, vol. 1: Ceramic Powder Science. The American Ceramic Society. Inc., 57 (1987).

- [9] J. S. Preston and A. C. du Preez. "The Solvent Extraction of Cobalt, Nickel, Zinc, Copper, Calcium and the Rare-Earth Metals by Organophosphorus Acids"; MINTEK (Report M378); De. P.J. Galli, Randburg (South Africa), (1988).
- [10] A. I. Mikhailichenki and R. M. Pinenova. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 14(6), 843 (1969).
- [11] G. M. Ritcey and A. W. Ashbrook, Solvent Extraction, John Wiley & Sons, New York (1983).
- [12] J. H. Yoon and F. M. Doyle. Light Metals'90, Warrendale, PA, TMS, 991 (1190).
- [13] D. F. Peppard, G. W. Mason, W. J. Driscoll and R. J. Sironen. *J. Inorg. nucl. Chem.*, 7, 276 (1958).
- [14] C. Dubuquoy, R. Guillaumont and G. Bouissieres, *Radiochimica Acta*, 8(1), 49 (1967).
- [15] J-C Lee and F. M. Doyle. Rare Earths: Resources, Science, Technology and Applications, Eds. R. G. Bautista and N. Jackson, TMS, Warrendale, PA, 139 (1991).
- [16] E. Anticó, M. Iglesias, A. Masana, M. Hidalgo, V. Salvadó, F. M. Doyle and M. Valiente. Value Adding Through Solvent Extraction. Proceedings of ISEC'96: The University of Melbourne, Australia, 709 (1996).
- [17] D. H. Liem, *Acta Chem. Scan.*, 25, 1521 (1971).
- [18] E. Anticó, A. Masana, M. Hidalgo, V. Salvadó, M. Iglesias and M. Valiente, *Analytica Chimica Acta*, 327, 267 (1996).
- [19] Product Information Bulletin. DEHPA metal extractant. Di(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid. Albright and Wilson Americas (1992).
- [20] J. S. Fritz, R. T. Oliver and D. J. Pietrzyk. *Analytical Chemistry*, 30(6), 1111 (1958).
- [21] A. I. Vogel. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. Longman. London (1978).
- [22] Z. Marzenko. Separation and Spectrophotometric determination of elements. Ellis Horwood Limited. Chichester, England (1986).

- [23] L.G. Sillen and A.E. Martell. Stability constants. Special publication 17. The Chemical Society. Bullington House No. 1. London (1964).
- [24] D. F. Peppard, G. W. Mason, W. J. Driscoll and R. J. Sironen. *J. Inorg. nucl. Chem.*, 7, 276 (1958).
- [25] T. B. Pierce and P. F. Peck. *Analyst*, 88, 217 (1963).
- [26] G. W. Mason, D. N. Metta and D. F. Peppard. *J. Inorg. nucl. Chem.*, 38, 2077 (1976).
- [27] G. Brunisholz, W. Hirsbrunner, R. Roulet, *Helvetica Chimica Acta*, 55, 2947 (1972).
- [28] D. H. Liem, *Acta Chem. Scan.*, 26, 191 (1972).
- [29] S. Alegret. Developments in Solvent Extraction. Ed. R. A. Chalmers and M. Masson; Ellis Horwood Ltd, Chichester (1988).
- [30] R. D. Neuman, N-F. Zhou, J. Wu, M. A. Jones, A. G. Gaonkar, S. J. Park and M. L. Agrawal, *Separation Science and Technology*, 25 (13-15), 1655 (1990).
- [31] T. Harada and M. Smutz. *J. Inorg. nucl. Chem.*, 32, 649 (1970).

Received by Editor
February 16, 1998

ANNEX 2



Ms E Anticó
Universitat de Girona
Department of Chemistry
Plana Hospital 6

17071 GIRONA
March 1th, 1999

Re. Manuscript Number: ME-059

Title: Separation of Yttrium and Neodymium from nitrate solutions by Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) impregnated on amberlite XAD-2 resin

Dear Ms E Anticó,

Your paper of the above Ref. has been reviewed and has received favorable comments. It is my pleasure to inform you that the paper is accepted for publication in the ISEC'99 Proceedings.

Please note that articles are accepted for publication on the understanding that authors will sign the corresponding copyright transfer, copyright which is enclosed along with this letter. You have to return it to us, already signed, either by fax or express mail as soon as possible.

Yours sincerely,

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Manuela Hidalgo', written over a horizontal line.

Manuela Hidalgo
Publication Coordinator

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Manuel Valiente', written over a horizontal line.

Manuel Valiente
Chairman of ISEC'99

Note: our Fax. +34 972 418150, e-mail: nela@fc.udg.es

SEPARATION OF YTTRIUM AND NEODYMIUM FROM NITRATE SOLUTIONS BY DI(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHORIC ACID (D2EHPA) IMPREGNATED ON AMBERLITE XAD-2 RESIN.

M. Iglesias, E. Anticó and V. Salvadó.

Dept. de Química, Universitat de Girona. Campus de Montilivi, 17071 Girona, Spain.

Abstract

Solvent impregnated resins (SIR) containing Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA), were prepared by direct adsorption of the extractant onto Amberlite XAD-2. Extractant adsorption was studied as a function of both the nature of the organic solution and the extractant concentration used. The best conditions for a successful separation of Y(III) and Nd(III) have been evaluated. Previously the distribution equilibrium of yttrium were determined graphically and numerically as a function of both the metal concentration in the aqueous phase and the extractant concentration on the resin phase

Keywords: yttrium(III), Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid, Solvent impregnated resin, Amberlite XAD-2, solid-liquid extraction.

Introduction

Solvent extraction of rare earths has been studied extensively as a separation and purification method of these metals. Among the extractants commonly employed di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) has the advantage of its separation efficiency, fast kinetics and low solubility in aqueous solution.

The use of solvent impregnated resins (SIR) in metal extraction, separation and recovery offers many advantages over liquid-liquid extraction [1]. These new materials combine the versatility of extractants reagents used in solvent extraction with the properties of the solid phase. In this sense, the selectivity and kinetics of both techniques are comparable, increasing the efficiency in SIR. On the other hand, the elution process is easier than in the case of chelating resins.

One of the characteristics of SIR, reported by Warshawsky [2] and Muraviev [3]; is the low solubility in water required for both the extractant and the solvent employed in its preparation. Nevertheless, the solvents most usually employed are acetone [4], ethanol or even mixtures of ethanol and water [5]. The objectives of this work are the comparison of the impregnation process when solutions of D2EHPA are prepared using kerosene or Ethanol:H₂O 2:1 mixtures and the thermodynamic characterisation of the yttrium adsorption by the D2EHPA(kerosene)-XAD-2 system. The results of these studies have been applied to the separation of yttrium and neodymium from aqueous solutions containing different concentrations of these metals.

Experimental

Reagents and solutions

Amberlite XAD-2 (20-60 mesh) was washed several times with different ratios of Dioxane:H₂O, Dioxane:Acetone and Dioxane:Ether. Afterwards, it was purified with a solution of 50% methanol and 4 M hydrochloric acid overnight.

Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA), 97% Aldrich-Chemie (Germany), was used as received. The purity of the reagent was evaluated by titration against a 0.1 M NaOH standardised solution.

Aqueous stock solution of yttrium at a H^+ concentration of 0.1 M and mixtures of yttrium and neodymium were prepared from $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 99.9% Aldrich (USA) and $Nd(NO_3)_3$, analytical grade Fluka (Switzerland). The H^+ concentration was adjusted using standardised HNO_3 solution. The metal concentration of the stock solution was determined after EDTA titration using Arsenazo III as indicator[6]. Working solutions were prepared by dilution and appropriate volumes of HNO_3 and $NaNO_3$ standardised solution were added to adjust the H^+ concentration and the ionic strength to the desired value.

Kerosene "purum", Fluka (Switzerland), was employed as organic diluent after washing with H_2SO_4 , then several times with distilled water and finally dropped through KOH.

Other reagents used were Panreac (Spain) of analytical grade.

Apparatus

A Labinco rotary mixer was employed to agitate aqueous solution with the resin. The concentration of the metal in the aqueous solution was determined by measuring the absorbance of their arsenazo (III) complexes with a Hitachi U-1100 UV-visible spectrophotometer[7]. pH measurements were carried out using a pH-meter model micro pH-2000, Crison Instruments S.A. (Spain) and a Crison Model 50-02 combined electrode. For solutions containing a mixture of metals, the concentration was determined by Inductively coupled plasma (ICP) emission analysis, ARL model 3410 minitorch (USA).

Impregnation procedure

The impregnation of XAD-2 beads was carried out by using the "wet method"[2]. Appropriated amounts of dry XAD-2 (0.3 g) was placed into organic solutions containing different concentrations of D2EHPA in kerosene (0.06-0.6mg/ml) or in ethanol: H_2O 2:1 (0.02-0.1mg/ml) during 6 hours until equilibrium was reached. After filtration, the impregnated resin was washed several times with water. The amount of adsorbed D2EHPA was evaluated after quantitative stripping with ethanol, and subsequent titration with standardised NaOH solution 0.1 M.

Yttrium extraction by SIR

An amount of SIR (0.3 g) has been put in contact with 10 ml of Y(III) solution for 5h until the equilibrium was reached. After separation of the solid phase, the yttrium remaining in the aqueous solution was analysed. The amount of yttrium adsorbed by the SIR was determined by mass balance. In some experiments, yttrium concentration in the resin phase was determined after elution with 6 M hydrochloric acid to verify the mass balance.

Yttrium-Neodymium separations.

Yttrium-Neodymium mixtures at two different HNO_3 concentrations, 1.0 and 0.032 M, have been kept in contact for 6 hours with 0.3 g of impregnated D2EHPA-XAD-2. After that, the stripping of the metal adsorbed on the resin phase has been carried out with 10 ml of HCl 6M during two hours.

All experiments were carried out at a controlled room temperature of $22 \pm 2^\circ C$ and their reproducibility was verified in duplicate.

Results and discussion

Evaluation of the impregnation process.

Data on D2EHPA adsorbed in XAD-2 at different extractant concentrations in the impregnation solution using kerosene and Ethanol:H₂O 2:1 are plotted in Figure 1. From this Figure it can be observed that the quantity of extractant adsorbed in the polymer increases with the extractant concentration; moreover, it also shows that the extractant retention in the polymer increases with the hydrophilicity of the organic solvent, this behaviour, which was also observed by Cortina et al.[5], can be explained by the formation of a dimer species of D2EHPA in kerosene [8] that difficults the diffusion of the extractant into the polymer matrix.

Yttrium extraction

The kinetic studies of the extraction of Y(III) by D2EHPA impregnated XAD-2 resin in kerosene or ethanol:H₂O 2:1 are summarised in Figure 2. It shows that after 3 hours of contact time the equilibrium was reached and is no difference between the resin impregnated with kerosene than the one impregnated with ethanol:H₂O 2:1.

Data on Y(III) extracted amount at different aqueous metal concentrations are plotted in Figure 3. It can be seen that, for both kerosene and ethanol:H₂O 2:1 organic solvents, a

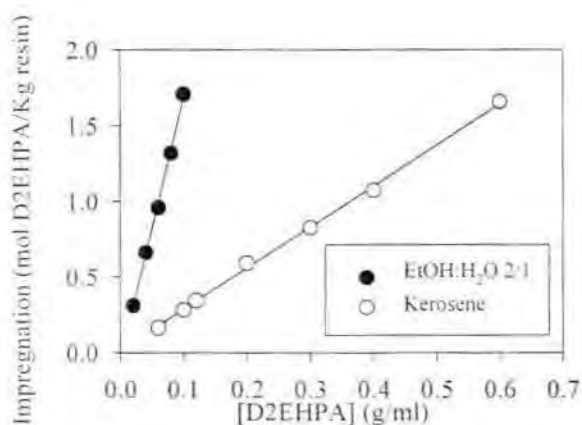


Figure 1. Dependence of the resin loadings on the D2EHPA concentration in the impregnation solution.

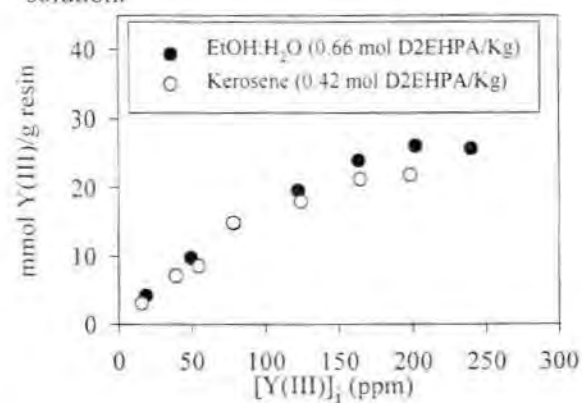


Figure 3. Adsorption of Y(III) from 1.0 M HNO₃ aqueous solutions by D2EHPA/XAD-2 resins.

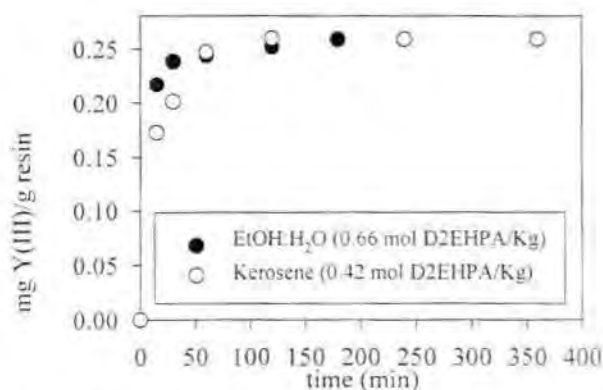


Figure 2. Rate of adsorption of Y(III) by D2EHPA/XAD-2 resins from 1.0 M HNO₃ aqueous solutions.

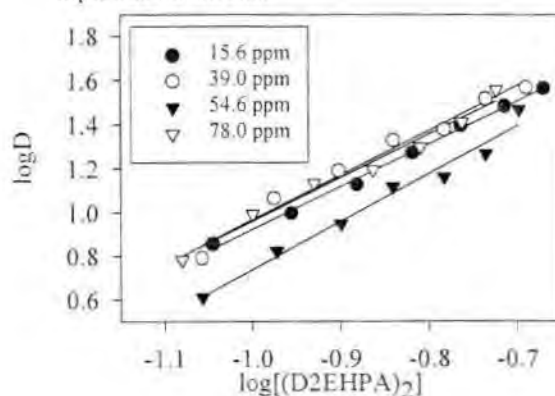
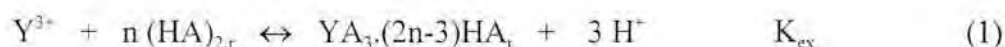


Figure 4. Experimental distribution data at different metal concentration. [HNO₃]=1.0M.

plateau is reached. The maximum yttrium adsorbed by the resin was 0.025 mol/Kg resin when a XAD-2 with 0.66 mol D2EHPA/Kg impregnated in EtOH:H₂O 2:1 is used and 0.021mol Y(III)/Kg resin when the XAD-2 was impregnated with a kerosene organic solution giving a D2EHPA concentration of 0.422 mol/Kg.

In analogy with liquid-liquid extraction, the distribution coefficient of the metal between the resin and the aqueous phase can be defined as the ratio of the total metal concentration in the resin phase and the total metal concentration in the aqueous phase, corrected taking into account the volumes of organic and aqueous phases. The organic phase volume was calculated taking into account the volumetric uptake of Amberlite XAD-2 according to Muraviev for toluene [3] (data for kerosene are not available). Yttrium distribution data were plotted as logD versus log[(D2EHPA)₂]_{free}, where (D2EHPA)₂ accounts for the dimer of D2EHPA (Figure 4).

The extraction of yttrium with D2EHPA can be described with the following general reaction:



where HA symbolises a D2EHPA molecule and the subscript r refers to the resin phase. Under our experimental conditions, i.e. 1.0 M HNO₃, the hydrolysis of yttrium can be neglected, but the formation of metal complexes with nitrate ions must be taken into account [9]. In this way, the equilibrium constant associated to reaction (1) in logarithmic form can be written as:

$$\log D = \log K_{ex} - 3 \log [H^+] - \log \alpha + n \log [(HA)_2] \quad (2)$$

where $\alpha = 1 + \beta_1 [NO_3] + \beta_2 [NO_3]^2 + \beta_3 [NO_3]^3 + \beta_4 [NO_3]^4 + \beta_5 [NO_3]^5 + \beta_6 [NO_3]^6$. Thus, a plot of logD vs log[(HA)₂] should give a straight line with an intercept equal to logK_{ex} - 3 log[H⁺] - logα and a slope equal to n. From Figure 4 logK_{ex} and n values can be determined. The values obtained are collected in Table 1.

Table 1. Results of the equilibrium study using graphical treatment.

[Y ³⁺] _{tot} (ppm)	slope ± t . S _{slope}	intercept ± t . S _{intercept}	logK _{ex}
15.6	1.94±0.14	2.87±0.12	2.93
39.0	2.03±0.35	3.00±0.30	3.07
54.6	2.19±0.39	2.93±0.33	2.99
78.0	1.98±0.33	2.94±0.30	3.01

The experimental data were analysed numerically with the program LETAGROP-DISTR [10], which is based on minimisation of the error-square sum, U

$$U = \sum_N (\log D_{calc} - \log D_{exp})^2 \quad (3)$$

where D_{exp} are the experimental values of the distribution coefficient and D_{calc} the corresponding values from the relevant mass-balance equation for a proposed model. N is the total experimental points.

The input of the program includes the data corresponding to the equilibria involved in the system [9]. For these calculations D2EHPA concentration was introduced as a monomer.

In table 2, results of some chemical models are presented. The goodness of the fit of any model is evaluated by the values of U and standard deviation defined as $\sigma(\log D) = (U/N_k)^{1/2}$ where N_k is the number of constants to be determined. As seen in Table 2, slight differences are observed between the models III, IV and V. A special computational procedure was applied by allowing the programme to choose statistically from different possible stoichiometries. The calculation rejected all the proposed species considered besides $YA_3 \cdot HA$ with a formation constant $\log K_{ex} = 3.35$ which has been corrected taking into account the dimerisation of D2EHPA in the organic solvent [11]. This value is in good agreement with the results obtained in the graphical analysis of the experimental data.

Table 2. Results of the equilibrium study using the LETAGROP-DISTR program.

	MODEL	$\log \beta$	U	σ
I	$YA_3 \cdot 3HA$	19.749 ± 0.087	0.437	0.127
II	$YA_3 \cdot 2HA$	16.647 ± 0.062	0.240	0.094
III	$YA_3 \cdot HA$	13.553 ± 0.050	0.176	0.081
IV	$YA_3 \cdot 2HA$	15.629MAX16.632	0.175	0.082 GK
	$YA_3 \cdot HA$	13.509MAX13.806		
V	$YA_3 \cdot 3HA$	18.415MAX19.462	0.175	0.082 GK
	$YA_3 \cdot HA$	13.531 ± 0.232		

Where β stands for the reaction, $Y^{3+} + 2n(HA)_r \leftrightarrow YA_3 \cdot (2n-3)HA_r + 3H^+$

Yttrium-Neodymium separation

In order to apply the SIR system to the separation of Neodymium and Yttrium, solutions with different amounts of both metals have been tested. It is very difficult to choose a ratio of concentrations that could be similar to the relative abundance of these metals in nature due to the great differences between the ratios of light and heavy rare earth metals in the different mineral sources. In Tables 3 and 4 the results of separation of neodymium and yttrium using a D2EHPA /XAD-2 impregnated resin are presented. The impregnation has been carried out in kerosene (table 3) or in EtOH:H₂O 2:1 (table 4).

Table 3. Separation of Y(III) and Nd(III) with 0.42 mol D2EHPA/Kg impregnated onto XAD-2 polymeric matrix with kerosene.

$[H^+] = 1.0 M$					$[H^+] = 0.032 M$					
$[Y^{3+}]_i$	$[Nd^{3+}]_i$	% Y_{ext}	% Nd_{ext}	% Y_{elu}	$[Y^{3+}]_i$	$[Nd^{3+}]_i$	% Y_{ext}	% Nd_{ext}	% Y_{elu}	% Nd_{elu}
12.8	13.5	48.5	2.0	89.5	10.5	10.4	99.4	87.7	108.3	89.0
12.8	50.9	50.4	2.6	85.1	11.8	41.8	99.5	81.0	95.6	83.2
50.3	13.2	46.2	4.8	86.2	40.9	10.7	99.8	80.0	101.5	84.5
52.6	51.8	47.5	5.8	76.8	42.2	40.9	99.8	67.1	98.0	86.4

The experiments have been carried out at different HNO₃ concentration (1.0 and 0.032 M) due to the pH-dependence of the extraction process with D2EHPA. As can be seen in the tables, Neodymium extraction increases at pH=1.5 and the metal uptake for both metals is greater when kerosene is used as solvent in the SIR preparation. This fact can be explained by the loss of the solvent during the rinsing process, when EtOH:H₂O 2:1 is used to impregnate the resin.

Table 4. Separation of Y(III) and Nd(III) with 0.42 mol D2EHPA Kg impregnated onto XAD-2 polymeric matrix with EtOH:H₂O 2:1.

[H ⁺]=1.0 M					[H ⁺]=0.032 M					
[Y ³⁺] _i	[Nd ³⁺] _i	% Y _{ext}	% Nd _{ext}	% Y _{elu}	[Y ³⁺] _i	[Nd ³⁺] _i	% Y _{ext}	% Nd _{ext}	% Y _{elu}	% Nd _{elu}
11.6	11.6	30.9	2.1	91.8	10.6	10.4	98.6	65.5	109.4	110.6
11.7	46.3	31.1	2.1	87.5	11.8	41.8	99.0	55.0	92.5	94.6
45.1	11.7	26.5	0.0	82.7	40.9	10.7	98.8	53.0	99.7	98.7
44.8	46.4	26.6	2.6	86.6	42.2	40.9	96.3	34.2	92.8	83.7

In order to improve the separation of both metals, another experiment with a higher D2EHPA concentration on the SIR has been carried out. The acidity of the aqueous phase was adjusted to 1.0 M to favour only the yttrium adsorption (Table 5). In these conditions, the separation of yttrium and neodymium is almost achieved and the elution of yttrium using HCl 6M is nearly quantitative.

Table 5. Separations of Y(III) and Nd(III) with [D2EHPA]=1.34 mols/Kg impregnated onto XAD-2 polymeric matrix with EtOH:H₂O 2:1. Aqueous phase [H⁺]=1.0 M.

[Y ³⁺] _i	[Nd ³⁺] _i	% Y _{extraction}	% Nd _{extraction}	% Y _{elution}
11.6	11.6	79.9	0	86.0
11.7	46.3	82.7	2.3	90.3
45.1	11.7	83.9	1.0	86.4
44.8	46.4	80.8	1.1	89.3

Acknowledgements

This work was carried out under CICYT (Spanish Commission for Research and Development) Project No. QUI96-1025-CO3-03.

References

- [1] D. S. Flett. *Chemistry and Industry*, 6 August (1977) 641-646.
- [2] A. Warshawsky. "Ion exchange and solvent extraction". Eds. J. A. Marinsky and Y. Marcus. Marcel-Dekker, New York (1981) vol. 8, 229-310.
- [3] D. Muraviev. *Solvent extraction and Ion exchange*, 16(1) (1998) 381-457.
- [4] Y. Wakui, H. Matsunaga and T. M. Suzuki. *Anal. Sci.*, April 1989, vol.5., 189-193.
- [5] J. L. Cortina, N. Miralles, M. Aguilar. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 12(2), 349-369 (1994).
- [6] J. S. Fritz, R. T. Oliver and D. J. Pietrzyk. *Anal. Chem.*, vol. 30, n° 6 (1958), 111-1114.
- [7] Z. Marzenko "Separation and Spectrophotometric determination of elements". Ed. Ellis Horwood Ltd. Chichester, England (1986).
- [8] D. H. Liem. *Acta Chem. Scan.*, 26 (1972), 191-204.
- [9] Sillen and Martell. "Stability constants. Special publication n°7". The Chemical Society. Bullington House, n°1 (1964).
- [10] D. H. Liem. *Acta Chem. Scan.*, 25(1971), 1521-1534.
- [11] D. H. Liem. *Acta Chem. Scan.*, 26(1972), 191-204.

ANNEX 3

Recovery of palladium(II) and gold(III) from diluted liquors using the resin duolite GT-73

M. Iglesias, E. Anticó, V. Salvadó*

Departament de Química, Universitat de Girona, Campus Montilivi, 17071 Girona, Spain

Received 25 March 1998; received in revised form 1 October 1998; accepted 4 October 1998

Abstract

The adsorption of Pd(II) and Au(III) on the Duolite GT-73 has been investigated. The results obtained in chloride media showed a higher adsorption for Au(III) (0.58 ± 0.03 mmol/g resin) than for Pd(II) (0.262 ± 0.015 mmol/g resin); however, the adsorption for Pd(II) is faster.

The influence of several variables such as the hydrochloric acid concentration in both metals adsorption and the addition of thiocyanate and dioxan in the study of Pd(II) has also been considered. None of the variables tested result in an improvement of the resin capacity of the metal considered, only a slightly higher adsorption for Pd(II) is observed for a HCl concentration of 0.01 M.

The adsorption of Pd(II) has also been carried out in the nitrate medium, in this case the experiments were limited by the low solubility of Pd(II) in this medium ($\text{HNO}_3 = 1.0$ M). The metal adsorption found was 0.35 mmol/g resin.

Acidified thiourea or sodium thiocyanate solutions as well as a hydrochloric acid solution were used for the elution of the metals, the concentrated thiourea at high acidity being the most effective one for Pd(II) as well as for Au(III). In general, the greater both the concentration of thiourea and the acidity of the solution, the easier the elution of the two metals.

On the other hand, Cu(II) was readily eluted by hydrochloric acid, in contrast elutions of Au(III) and Pd(II) are less easy.

Separation of Pd(II) and Au(III) from Ni(II) and Cu(II) aqueous solutions by using Duolite GT-73 is discussed. Separation of metal mixtures was carried out at different pH to improve the selective adsorption. © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Adsorption; Duolite GT-73; Gold and palladium

1. Introduction

The precious metals (PM) – silver, gold and the platinum metals – are recovered from a wide variety of sources: relatively simple ores for gold and silver, but

also difficult and complex materials for platinum metals, including copper nickel sulfide leach residues, copper anode slimes, silver anode slimes and recycled scraps. Such materials are treated by hydrometallurgical techniques, which are normally carried out in a chloride media.

Solvent extraction techniques can be very useful in the recovery and purification of the precious metals from such chloride solutions. Alternatively, solid-

*Corresponding author. Fax: +34-972-418-150; e-mail: victoria@fc.udg.es

liquid extraction has been applied mainly to very dilute solutions. Adsorption in a solid support has properties identical to those of the organic phase in solvent extraction but with two main advantages, no mixing and settling requirements have to be fulfilled and solvent loss through entrainment is eliminated [1–3].

On the other hand, analysis of PM used to have two main problems associated with both the interferences of the sample media and the low concentration levels. For analytical purposes solid–liquid separation can be applied as a preconcentration technique.

Besides the conventional ion-exchangers, chelating resins have been developed taking advantage of the intrinsic selectivity provided by the functional group.

In conformity with the hard and soft acids and bases theory (HSAB), functional groups containing S and N donor atoms interact strongly with the soft acids like PM [4]. This gave ground to the development of resins containing chelating groups bearing S or N atoms. Thus, a great effort has been made in the modification of different polymeric matrices with such chelating groups. Among those groups, thiol [5–7], isothiuronium [8], thiosemicarbazide [9], dithiocarbamate [10], dithizone [11–13] and tributylphosphine sulfide [14,15] are of particular interest. There is a large body of literature on this topic, recently reviewed by Qu [16]. Commercially available resins employed for the separation of PM are IMAC TMR (earlier DUOLITE GT-73) and Spheron Thiol 1000 bearing thiol groups, CR-2 with a pyridine group, and Srafion NMRR (also called Ionac SR-3) containing the isothiuronium group [17].

Our group has been involved in the study of both commercial resins and resins synthesized in our laboratory to be used in the recovery and separation of precious metals. Along these lines, the present work focuses on the characterization of Duolite GT-73.

Duolite GT-73 is a macroporous ion-exchange resin based on a crosslinked polystyrene matrix. The functionality of the resin is provided mainly by the thiol (–SH) group, with minor quantities of sulfonic acid groups. This resin was developed in the early 1970s by Alczo Chemical (Netherlands) for the removal of mercury from waste water [18]. According to [19], the affinity of Duolite GT-73 for metal ions parallels the solubility product of the metal sulfides, thus giving the following selectivity sequence: $\text{Hg} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Pb} >$

$\text{Cd} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Ca} > \text{Na}$. It allows the removal of lead from the waste water, the removal of copper from nickel solutions, and Ag removal from fixing bath solutions. Nevertheless, this resin has not been applied yet to the recovery of precious metals.

2. Experimental

2.1. Reagents and solutions

Duolite GT-73 macroporous resin (Supelco) with a crosslinked polystyrene matrix bearing –SH groups was used for sorption studies.

Aqueous Pd(II) stock solution was prepared from solid PdCl_2 (for synthesis; Merck, Germany) and the required amount of HCl standardized solution in order to keep the H^+ concentration at 0.01 M. This stock solution was standardized gravimetrically with dimethylglyoxime [20]. Working solutions were prepared by dilution. Appropriate volumes of HCl standardized solution were added to adjust the H^+ concentration to the desired value. For studies in nitrate media aqueous Pd(II) solutions were prepared from solid $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Chemical) and HNO_3 standardized solution.

Aqueous Au(III) solutions were prepared from solid HAuCl_4 (Merck, Germany) and the required amounts of HCl standardized solution.

1,4-Dioxan (Aldrich, 99%) was employed as phase modifier.

The stock solution of Cu(II) was obtained from solid $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A.R., Probus, Spain) and the Ni(II) stock solution was prepared from $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A.R., Probus, Spain).

Other reagents used were of analytical grade from Panreac (Spain).

2.2. Apparatus

A Labinco rotary mixer was employed to shake the solid and liquid phases in stoppered glass tubes. A Varian Spectra A-300 atomic absorption spectrophotometer was used for the determination of Pd(II). pH measurements were carried out by a pH-meter model micro pH 2000 (Crison, Spain) equipped with a Crison model 50-02 combined electrode (Crison, Spain).

2.3. Procedures

2.3.1. Pretreatment of the resin

Samples of the resin were drained under low vacuum aspiration for several minutes. These resin samples were then stored in closed bottles from which the required amounts were taken for the experiments and treated with 5 or 10 ml of the corresponding media solution for 30 min before the addition of the metal solution.

2.3.2. Determination of the total capacity

In order to determine the total capacity of the resin a solid–liquid titration has been carried out. Weighed portions of 0.5 g of the polymer were mixed in stoppered glass tubes with 5 ml of distilled water and different volumes of standardized 0.1 M NaOH solution until the equilibrium was reached. Afterwards, the pH of the suspension was measured and a titration curve was obtained. From this curve an estimation of the total capacity value was calculated [21].

2.3.3. Determination of the equilibrium time

Samples of 0.02 g of dry resin were mixed mechanically with 100 ml of aqueous metal solution at 0.01 M HCl concentration. At predetermined intervals, aliquots of 2 ml solution were taken out for analysis. The metal in the aqueous solutions was determined by atomic absorption spectrometry. The amount of metal adsorbed was obtained by difference with the initial concentration in the aqueous solution. From these experiments time dependence of the adsorption of palladium and gold on Duolite GT-73 were obtained. Equilibrium was reached faster for palladium (10 h) than for gold (24 h). For the sake of simplicity, mixing time for all metals was fixed at 24 h.

2.3.4. Determination of the resin capacity

Batch sorption procedures were applied. Suspensions of 0.02 g of the dry resin in stoppered glass tubes were shaken mechanically with 10 ml of the corresponding metal solution for 24 h. After equilibrium was reached the remaining metal in the aqueous phase was determined by atomic absorption spectrometry and the amount of metal ions loaded on the resin phase was calculated by mass balance. Resin capacities are expressed in mmol per g of dry resin. For Pd(II) in nitrate media experiments, increasing volumes of a

saturated solutions of Pd(II) (34 mg/l) were mixed mechanically with 0.01 g of dry resin.

2.3.5. Elution

After the adsorption process, the resin was filtered and washed with distilled water and then placed in a glass tube with 10 ml of stripping solution. The suspension was stirred for 24 h and then metal concentration in the stripping solution was determined.

Duplicate experiments were carried out at a controlled room temperature of $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

3. Results and discussion

3.1. Adsorption of palladium and gold

Fig. 1 shows the adsorption isotherms for Pd(II) and Au(III) at pH 2.0 in chloride media obtained in separate experiments. As the metal concentration increases, palladium and gold adsorption approach a constant value of 0.27 mmol/g resin and 0.59 mmol/g, respectively. The capacity of the resin, in terms of –SH groups, obtained experimentally in the acid–base titration was about 0.5 mmol/g while the value reported in the technical information is 1.4 mmol/ml. The capacity value obtained for gold agrees well with the formation of one to one (metal:SH group) complexes which were expected due to the excess of the metal over the chelating group. On the other hand, the fact that the palladium adsorbed is about half of the

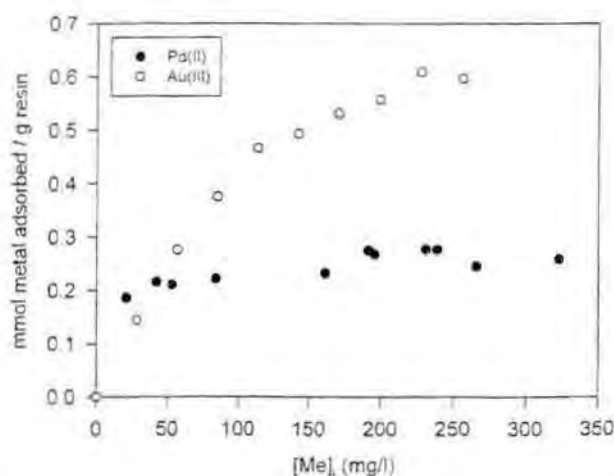


Fig. 1. Pd(II) and Au(III) adsorption as a function of metal concentration (0.01 M HCl).

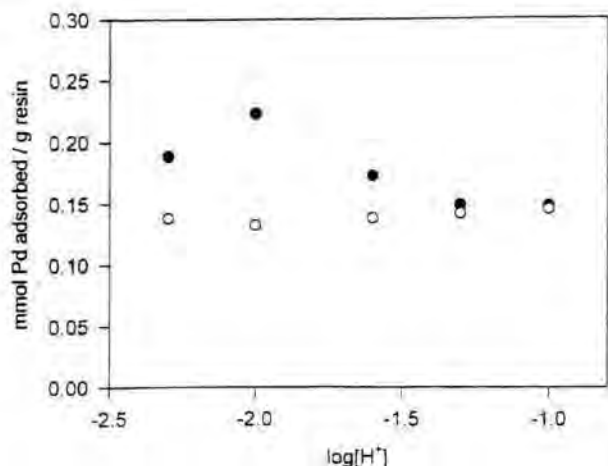


Fig. 2. Effect of the HCl (H^+) concentration on the adsorption capacity of Pd(II). Initial concentration 204 mg/l Pd(II): (●) variation of HCl concentration; (○) variation of H^+ concentration at constant Cl^- concentration ($[Cl^-]=0.1$ M),

maximum taking into account the amount of $-SH$ groups may indicate an 1:2 complexation, which was also found in the studies with Spheron Thiol 1000 [5].

To improve the uptake of the metals several variables were considered, i.e. the speciation in the aqueous phase, the acidity of the solution and the swelling of the polymer (addition of dioxan).

Fig. 2 reports the dependence of the Pd(II) adsorption on the hydrochloric acid concentration. It can be seen that HCl concentration does not affect the Pd(II) adsorption when the chloride concentration was adjusted to 0.1 M by adding the necessary amount of standardized solution of sodium chloride. However, a slightly higher value was obtained at HCl concentration 0.01 M without addition of sodium chloride. The variation of HCl concentration has a double effect: while the pH of the metal solution basically does not influence the adsorption of palladium, the different chloride concentration leads to a different distribution of chlorocomplexes of palladium (see Fig. 3). Thus, at pH 1.0 the complex $PdCl_4^{2-}$ is predominant while at pH 2.3 $PdCl_2(H_2O)_2$ becomes more important. At pH 2.0 the fraction of the complex $PdCl_3(H_2O)^-$ reaches a maximum value. Being this complex the most labile, its predominance provides a higher metal adsorption, as was also observed in [5]. The effect of the HCl concentration on the gold adsorption was also investigated. In this case (see

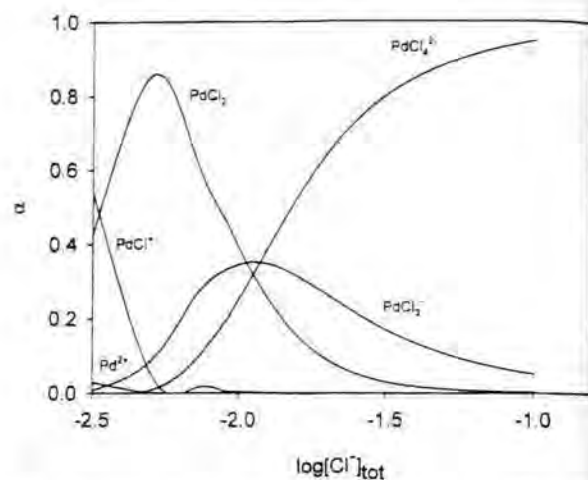


Fig. 3. Distribution diagram of metal species vs. $\log [Cl^-]$. Total concentration 239 mg/l Pd(II) (pH 1.0).

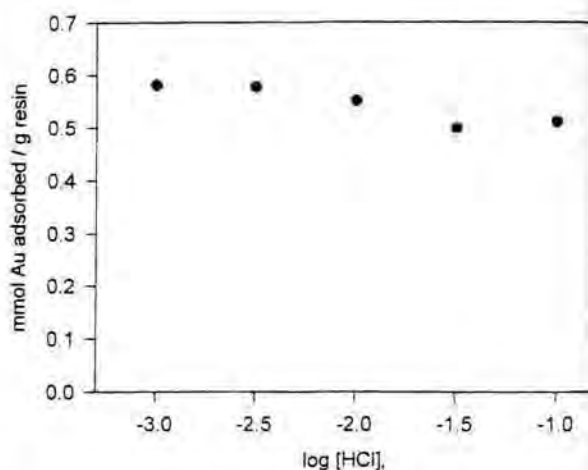


Fig. 4. Effect of the HCl concentration on the adsorption of Au(III). Initial concentration 228 mg/l Au(III).

Fig. 4) very little variation in the gold adsorption is observed due to the predominance of $AuCl_4^-$ over the whole range.

The effect of the presence of thiocyanate in the aqueous metal solution was also considered in the adsorption of palladium by Duolite GT-73. It is known that the addition of small amounts of thiocyanate to the aqueous solution containing Pd(II) chlorocomplexes results in the enhancement of the extraction rate in liquid–liquid systems [22,23]; this was attributed to the presence of mixed complexes with chloro and thiocyanate ligands. Nevertheless, under our experimental conditions, mixed species could not be observed. At lower thiocyanate concentrations, chloro-

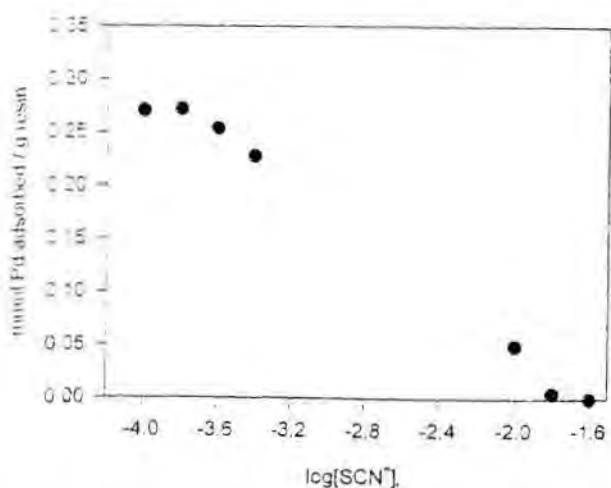


Fig. 5. Pd(II) adsorption as a function of $\log [\text{SCN}^-]$. Initial concentration 239 mg/l Pd(II) in 0.01 M HCl.

complexes of palladium predominate in the aqueous phase while, when increasing the thiocyanate concentration, a precipitate of $\text{Pd}(\text{SCN})_2$ appears [24], which redissolves at higher thiocyanate concentrations to form the complex $\text{Pd}(\text{SCN})_4^{2-}$, a very inert complex of palladium. The results of palladium uptake by Duolite GT-73 shown in Fig. 5 parallels the speciation of the metal. No optimum thiocyanate range for the sorption of Pd(II) was found. It can be seen that at thiocyanate concentration 10^{-2} M or higher, where $\text{Pd}(\text{SCN})_4^{2-}$ predominates, the adsorption of metal ions decreases dramatically.

The efficiency of an ion exchanger depends, among other factors, on the ability of ions to diffuse within the polymeric matrix, if diffusion is hindered by too little swelling the exchange process becomes too slow. This affects mainly microporous exchangers. For macroporous exchangers, such as Duolite GT-73, which are more rigid and less compressible, the solvent may swell the heavily crosslinked macromolecular chains which form the walls of the macropores, favoring their penetration and contributing in this way to subsequent reactions.

Congost et al. [14] found that dioxan enhanced the adsorption of palladium on a Merrifield polymer (chloromethylated divinylbenzene crosslinked polystyrene, with approximately 1 meq Cl^- per gram and 2% crosslinked) modified with the group triisobutylphosphine sulfide. Then, the influence of the presence of dioxan was investigated in the case of palladium

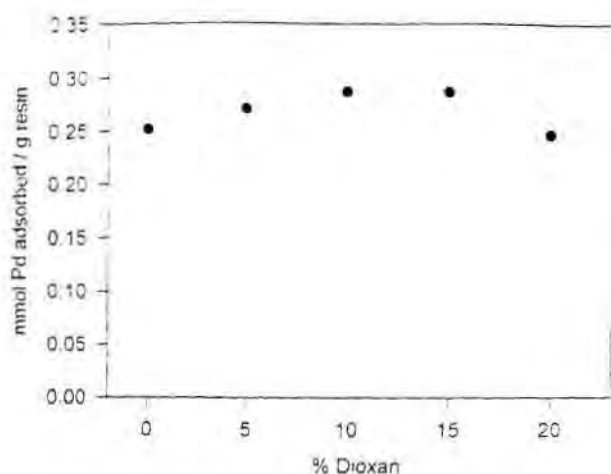


Fig. 6. Effect of the addition of Dioxan in the aqueous phase on the adsorption of Pd(II). Initial concentration 210 mg/l Pd(II).

adsorption. From the results presented in Fig. 6 it can be seen that in the case of Duolite GT-73 dioxan has little influence and it is not useful to add it to the aqueous solutions.

Taking into account all the experiments carried out, it can be concluded that the capacity of Duolite GT-73 in chloride media under the optimal conditions is 0.262 ± 0.015 mmol/g resin for palladium and 0.58 ± 0.03 mmol/g resin for gold.

For Spheron Thiol 1000, which has a glycolmethacrylate matrix, at pH 2.0 and ion strength of 0.1 M, a capacity of 0.959 mmol Pd(II)/g resin was found [5]. The lower value obtained in the case of Duolite GT-73 may be easily explained by the lower degree of functionality of the polymer. Since in both cases the capacity obtained is equivalent to half of the theoretical one, we can assume that the polymeric matrix has no influence in the uptake of the metal.

From the adsorption studies of palladium in nitrate media a maximum value of 0.35 mmol Pd(II)/g resin was obtained. We can assume that palladium is present in the aqueous solution as $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$. The more labile character for extraction of this species compared to the corresponding chlorocomplexes gives a higher metal adsorption by the resin.

3.2. Adsorption of base metals

As mentioned in the introduction, adsorption studies have potential applications in hydrometallurgy. In

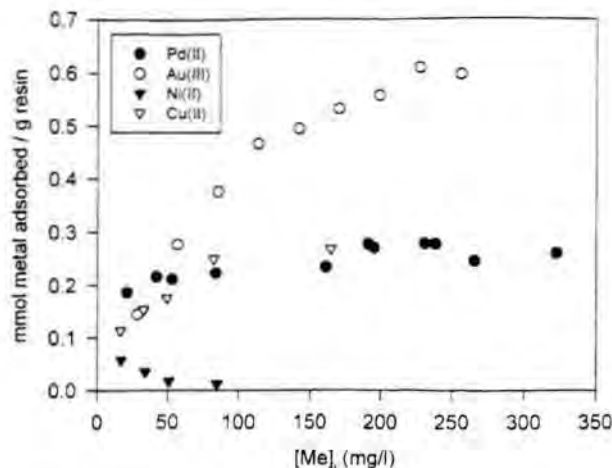


Fig. 7. Adsorption of Cu(II), Ni(II), Pd(II) and Au(III) from 0.01 M HCl vs. initial metal concentration.

the precious metal concentrates derived from large scale nickel and copper extracting operations, PM are present together with a number of base metals. The first stage in the treatment of these concentrates is the extraction with aqua regia [25]. This aqua regia solution contains basically gold, platinum and palladium, and base metals, Sn, Te, Sb, As, Bi, Zn, Pb, Cu, Ni and Fe. Although some information on base metal adsorption by Duolite GT-73 in nitrate media has already been reported [19], we were interested in the evaluation of the possibilities of separation of PM from those base metals under our experimental conditions. For this purpose adsorption of Ni(II) and Cu(II) as representative base metals have been studied.

The adsorption isotherms of Pd(II), Au(III), Cu(II) and Ni(II) for various initial metal concentrations at pH 2.0 in chloride media are represented in Fig. 7. It can be seen that only traces of Ni(II) were retained; in contrast, Cu(II) was extracted with a maximum adsorption of 0.25 mmols/g resin. Moreover, from this

experiment it appears that 24 h is enough to reach the equilibrium for this metal.

In order to apply this system to the precious metal concentrates already mentioned, the study of the adsorption of mixtures of metals was undertaken. The initial solution used in the experiments had the same concentration ratio as the typical aqua regia solution, this means 5:25:20 of Au:Pd:Cu, respectively [25]. Ni(II) was not considered in these mixtures since its separation from the feed liquors can be easily achieved (see Fig. 7). The necessary amount of resin was calculated according to the capacity for each metal obtained previously. The separation of binary mixtures was evaluated at different pH. The results summarized in Table 1 show the complete adsorption of gold in all cases, indicating the higher stability of Au(III) in the resin phase, i.e. the stronger bond of this metal with the -SH group. On the other hand, the Cu(II) extracted into the resin decreases at more acidic pH values as a consequence of the H⁺ competition affecting mostly the weaker bond of Cu(II) with the thiol group.

The results obtained for the mixtures of the three metals are shown in Table 2. The same tendency is observed: the lower the pH, the more Cu(II) remains in the aqueous phase. On the other hand, Au(III) and Pd(II) adsorption are not affected by the acidity of the solution within the range studied.

Table 2

Mixture separation of the three metals: Metal remaining in the aqueous phase ([Pd]₀=120 mg/l, [Au]₀=20 mg/l, and [Cu]₀=100 mg/l)

pH	[Pd] _{aq} ^a	[Au] _{aq} ^a	[Cu] _{aq} ^a
0.5	5.9±0.2	0.1±0.1	80.2±0.2
1	0.7±0.2	0.1±0.1	51.7±0.2
2	0.7±0.2	0.2±0.1	11.2±0.2

^aMean±SD (n=2).

Table 1

Separation of metal couples: Metal remaining in the aqueous phase (concentration in mg/l)

pH	Pd/Au ([M] ₀ =103/19.4)		Pd/Cu ([M] ₀ =110/100)		Au/Cu ([M] ₀ =20/100)	
	[Pd] _{aq} ^a	[Au] _{aq} ^a	[Pd] _{aq} ^a	[Cu] _{aq} ^a	[Au] _{aq} ^a	[Cu] _{aq} ^a
0.5	–	–	4.7±0.4	79.1±0.7	0.2±0.1	87.0±2
1	36±1	0±0.1	0.2±0.4	53.7±0.7	0.1±0.1	69±2
2	12±1	0±0.1	0.2±0.4	11.9±0.7	0.1±0.1	29±2

^aMean±SD (n=2).

Table 3
Elution efficiency

Eluent solution	Pd(II) eluted (%)	Au(III) eluted (%)	Cu(II) eluted (%)
SCN ⁻ 0.5 M, HCl 0.01 M	27	22	57
Thiourea 0.5 M, HCl 0.01 M	48	39	47
Thiourea 0.5 M, HCl 10 ⁻⁵ M	39	—	—
Thiourea 0.5 M	30	9	24
Thiourea 0.1 M, HCl 1 M	45	63	68
Thiourea 0.5 M, HCl 1 M	60	75	52
Thiourea 0.8 M, HCl 1 M	55	79	50
Thiourea 0.8 M, HCl 3 M	58	81	49
Na ₂ S ₂ O ₃	9	17	67
HCl 3.2 M	13	1	94

3.3. Elution of the metals adsorbed in the resin

With respect to the stripping of the metal ions from the resin, acidic solutions and complexing agents like thiocyanate and acidified thiourea were employed. The results are presented in Table 3.

As observed, the acidified thiourea appears to be the best stripping agent for both gold and palladium under the most extreme conditions, i.e. the highest possible concentration of thiourea at high acidity, an 80% recovery for gold and a 60% for palladium is obtained. The efficiency of thiourea as eluting reagent may be explained by the stability of the thiourea complexes [26].

In contrast, hydrochloric acid shows the most effective elution for copper. With 3.2 M HCl, 94% of the loaded metal is recovered while recoveries for palladium and gold are 13% and 1%, respectively. This fact is very promising in the separation of Cu(II) from Pd(II) and Au(III).

A selective elutant for gold or palladium is difficult to find. The difficulties in eluting Pd(II) and other soft metals from resins containing a thiol group were previously found in the case of Spheron Thiol 1000 [5–7]. The percentage of palladium recovered from loaded Duolite GT-73 compares well with the value obtained in the case of Spheron Thiol 1000 (59% using thiourea 0.5 M at pH 2.0).

Acknowledgements

This work was carried out under CICYT (Spanish Commission for Research and Development)

Project no. QUI96-1025-CO3-03 and AMB97-0859-CO2-02.

References

- [1] L.L. Tavlarides, J.H. Bae, C.K. Lee, *Sep. Sci. Technol.* 22 (1987) 581.
- [2] S.D. Alexandratos, W.J. McDowell, *Sep. Sci. Technol.* 18 (1983) 1715.
- [3] S.D. Alexandratos, in: J.W. Patterson, R. Passino (Eds.), *Metals Speciation, Separation and Recovery*, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 1987 p. 527.
- [4] C. Kantipuly, S. Katragadda, A. Chow, H.D. Gesser, *Talanta* 37 (1990) 491.
- [5] E. Anticó, A. Masana, V. Salvadó, M. Hidalgo, M. Valiente, *Anal. Chim. Acta* 296 (1994) 325.
- [6] Z. Slovák, M. Smrz, B. Dočekal, S. Slovákova, *Anal. Chim. Acta* 111 (1979) 243.
- [7] J. Polakovicová, J. Medved, V. Stresko, J. Kubová, A. Celková, *Anal. Chim. Acta* 320 (1996) 145.
- [8] G. Zuo, M. Muhammed, *Reactive Polym.* 24 (1995) 165.
- [9] S. Siddhanta, H.R. Das, *Talanta* 32 (1985) 457.
- [10] K.M. Dingman, K.M. Gloss, E.A. Milano, S. Siggia, *Anal. Chem.* 46 (1974) 774.
- [11] G. Koster, G. Schmuckler, *Anal. Chim. Acta* 38 (1967) 179.
- [12] A. Warshawsky, M.M.B. Fieberg, P. Mihalik, T.G. Murphy, Y.B. Ras, *Sep. Purif. Methods* 9 (1980) 209.
- [13] M. Grote, A. Kettrup, *Anal. Chim. Acta* 172 (1985) 223.
- [14] M.A. Congost, D. Salvatierra, G. Marqués, J.L. Bourdelande, J. Font, M. Valiente, *Reactive and Funct. Polym.* 28 (1996) 191.
- [15] J.M. Sánchez, E. Pallarols, E. Anticó, A. Masana, M. Valiente, V. Salvadó, *Scientia Gerundensis* 22 (1996) 141.
- [16] Y.B. Qu, *Analyst* 121 (1996) 139.
- [17] M.J. Hudson, *Analisis* 6(1) (1988) 1.
- [18] G.J. De Jong, C.J.N. Rekers, *J. of Chromatogr.* 102 (1974) 443.
- [19] Supelco Tech Service.
- [20] A.I. Vogel, *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, Longman, London, 1978.
- [21] M. Valcárcel Cases, A. Gómez Hens, *Técnicas analíticas de separación*, Ed. Reverté, S. A. Barcelona, 1988.
- [22] S.J. Al-Bazi, H. Freiser, *Solvent Extraction and Ion Exchange* 4 (1986) 1121.
- [23] M. Hidalgo, A. Masana, V. Salvadó, M. Muñoz, M. Valiente, *Talanta* 38 (1991) 483.
- [24] G. Cote, K.M. Ganguly, D. Bauer, *Hydrometallurgy* 23 (1989) 37.
- [25] B.F. Rimmer, *Chemistry and Industry*, January 1974, 63.
- [26] R.M. Smith, A.E. Martell, *Critical Stability constants*, vol 6, second supplement, Plenum Press, New York, 1989.

ANNEX 4

A COLUMN SYSTEM FOR SEPARATION AND RECOVERY OF PRECIOUS METALS FROM LEACHING SOLUTIONS WITH THE CHELATING RESIN DUOLITE GT-73

M. Iglesias, E. Anticó, V. Salvadó*

Dept. Química, Facultat de Ciències, Universitat de Girona. 17071 Girona. Spain.

ABSTRACT

The synthetic polymer resin Duolite GT-73, bearing thiol groups, has been investigated for the separation and recovery of Pd(II) and Au(III) from leaching solutions which result from the treatment of copper/nickel sulphide ores. The capacity of the resin under different experimental conditions has been determined for the metals Pd(II), Au(III), Cu(II) and Ni(II) in batch operations.

Column experiments have been also carried out. Taking into account the results previously obtained, breakthrough curves for Pd(II), Au(III) and several mixtures of the metals were obtained as a function of the pH of the feed solution and the flow rate.

Previous batch experiments tested several stripping solutions for the recovery of the metals loaded in the resin under column operation, i.e. HCl 1.2 M, HCl 3.2 M and thiourea 0.5 M in HCl 1 M. When such solutions were tested in a mixture of Pd, Au and Cu adsorbed in the resin the following results were obtained: Cu(II) recovery with HCl 1.2 M was superior to 80%, compared to a 3% for Pd(II) and less than a 1% for Au(III). On the other hand, thiourea 0.5 M in HCl 1 M was shown to be the best eluting solution for the simultaneous recovery of Pd(II) and Au(III) yielding a value of 60% each metal.

Finally, the column system was assayed for the separation of Ni(II), Cu(II), Pd(II) and Au(III) simulating a leached solution obtained after the treatment of a copper/nickel sulphide ore.

* to whom correspondance should be adressed.

INTRODUCTION

Precious metals (PM) occur at trace levels in the copper/nickel sulphide ores which are treated by different techniques finishing with an electrolytic refining; in this operation precious metals are collected in the anode slimes. The first stage in the treatment of the concentrates is extraction with aqua regia. This aqua regia solution contains basically gold, palladium and base metals [1].

Several methods are available for the concentration and separation of metals. Among them sorption methods are widely used in spite of the low selectivity of conventional ion-exchange resins. Chelating resins having specific chelating groups attached to a polymer have been developed taking advantage of the intrinsic selectivity provided by the functional group [2]. Moreover, in agreement with the hard and soft acids and bases theory, functional groups containing S and N donor atoms interact strongly with soft acids like PM [3]. In this sense the chelating resin Duolite GT-73, a macroporous resin based on a cross-linked polystyrene matrix bearing thiol groups that was developed for the removal of mercury from waste water[4], looks promising for the recovery of PM.

This work was undertaken to study both the adsorption and elution of Pd(II) and Au(III) from hydrochloric acid solutions using the chelating resin Duolite GT-73. A comparison of the Au(III), Pd(II), Cu(II) and Ni(II) adsorption and the behaviour of the metals in mixed solutions has been made in order to design their separation. The influence of different parameters such as pH and flow rate was investigated under dynamic conditions as well as the elution efficiency taking into account the results obtained under batch conditions.

Finally, the separation of metal mixtures containing precious and base metals, in the same concentration ratio as the solutions obtained from extracting operations of copper and nickel sulphide ores was carried out in a chromatographic column by using the best experimental conditions.

EXPERIMENTAL

Reagents and solutions

Duolite GT-73 macroporous resin (Supelco, USA) with a crosslinked polystyrene matrix bearing -SH groups .

Aqueous Pd(II), Au(III), Cu(II) and Ni(II) stock solution were prepared from solid PdCl₂ and HAuCl₄ (both for synthesis; Merck, Germany), CuCl₂.2H₂O (A.R., Probus, Spain) and NiCl₂.6H₂O (A.R., Probus, Spain) respectively. The pH was adjusted using standardised HCl solution. Working solutions were prepared by dilution and appropriate volumes of HCl standardised solution were added to adjust the H⁺ concentration to the desired value.

Apparatus

A Labinco rotary mixer was employed to shake the solid and liquid phases in batch experiments. A Gilson Minipuls 2 peristaltic pump (Gilson Medical Electronics (France), Villiers-le-Bel, France) was employed to propel the solutions through the column. A Gilson FC 203 fraction collector (Gilson Medical Electronics, Middleton, WI, USA) was used to collect the effluent samples at the outlet of the column. A Varian Spectra A-300 atomic absorption spectrophotometer was used for the determination of metals in the aqueous phase. pH measurements were carried out by a pH-meter model micro pH 2000 (Crison, Spain).

Experimental procedure

Batch experiments

Batch sorption procedures were carried out by mixing weighed amounts of dry resin with the aqueous metal solution for 24 h until the equilibrium was reached. The remaining metal in the aqueous phase was determined by atomic absorption spectrometry and the amount of metal loaded on the resin phase was calculated by applying the mass balance.

For the elution of the loaded metals, the resin was filtered, washed with distilled water and brought in contact with 10 ml of stripping solution for 24 h (equilibrium time). The metal concentration in the stripping solution was then determined.

Column experiments

For column procedure glass columns of 0.6 mm inner diameter were packed with weighed samples of dry resin. Then metal solution volumes were processed through the column at a given flow rate and effluent samples were collected for analysis. Breakthrough curves were obtained by representing the ratio of metal concentration in the effluent vs. bed volume.

The absorbed metals were then eluted at constant flow rate and the percentage of metal eluted was determined.

Experiments were carried out at a controlled room temperature of 22 ± 1 °C and reproducibility was verified by duplication.

RESULTS

Batch experiments

Fig. 1 shows the adsorption isotherms of Pd(II), Au(III), Cu(II) and Ni(II) single solutions for various initial metal concentrations at pH 2.0 in chloride media. It can be seen that the resin can effectively adsorb Au(III), Cu(II) and Pd(II); only traces of Ni(II) were retained at low concentrations of this metal. From these data, maximum capacity of the resin for each metal has been calculated, being for Au(III) the highest value. The results are presented in Table 1.

Table 1. Maximum capacity for each metal

metal	Capacity (mmols/g resin)
Pd(II)	0.262 ± 0.015
Au(III)	0.58 ± 0.03
Cu(II)	0.25 ± 0.03
Ni(II)	0.05 ± 0.06

In order to apply this system to the precious metal concentrates already mentioned, the adsorption of metal mixtures was studied using a feed solution with the same concentration ratio as the aqua regia solution, this means 5:25:20 of Au:Pd:Cu respectively [1]. Ni(II) was not considered due to its low adsorption (see Fig.1).

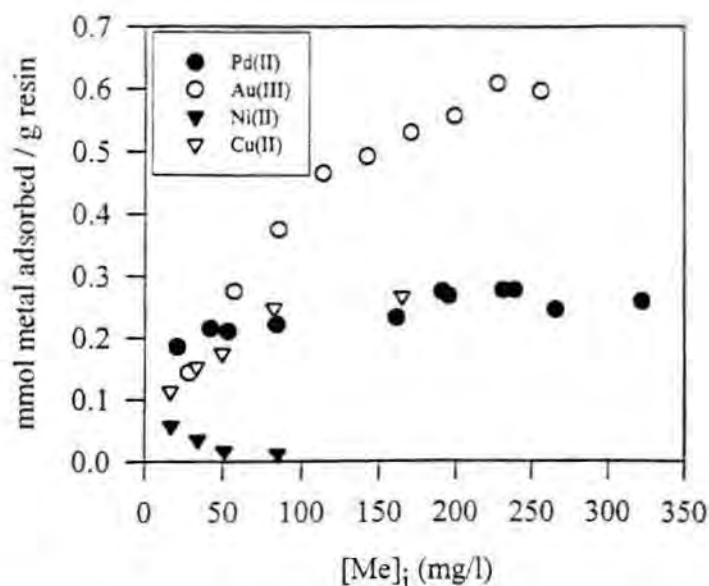


Figure 1. Adsorption of Cu(II), Ni(II), Pd(II) and Au(III) from 0.01 M HCl vs. initial metal concentration.

In table 2, the results of the binary mixtures at different pH values show the complete adsorption of gold in all cases, indicating the higher stability of the complex formed with the thiol group in the resin phase. On the other hand, the Cu(II) extracted decreases at more acidic pH values as a consequence of the H^+ competition toward the -SH group. The results obtained for the mixtures of the three metals in the same conditions are shown in Table 3. The same tendency is observed, the lower the pH the more Cu(II) remains in the aqueous phase, while Au(III) and Pd(II) adsorption are not affected by the acidity of the feed solution.

Table 2. Separation of metal couples. (Metal remaining in the aqueous phase).

pH	Pd/Au ($[M]_i=103/19.4$)		Pd/Cu ($[M]_i=110/100$)		Au/Cu ($[M]_i=20/100$)	
	$[Pd]_{aq}$	$[Au]_{aq}$	$[Pd]_{aq}$	$[Cu]_{aq}$	$[Au]_{aq}$	$[Cu]_{aq}$
0.5	-	-	4.7 ± 0.4	79.1 ± 0.7	0.2 ± 0.1	87 ± 2
1	36 ± 1	0	0.2 ± 0.4	53.7 ± 0.7	0.1 ± 0.1	69 ± 2
2	12 ± 1	0	0.2 ± 0.4	11.9 ± 0.7	0.1 ± 0.1	29 ± 2

Concentration in mg/l

Table 3. Mixture separation of the three metals. (Metal remaining in the aqueous phase).

pH	[Pd] _{aq}	[Au] _{aq}	[Cu] _{aq}
0.5	5.95±0.2	0.12±0.1	80.20±0.2
1	0.67±0.2	0.13±0.1	51.75±0.2
2	0.72±0.2	0.19±0.1	11.2±0.2

[Pd]_i=120 mg/l, [Au]_i=20 mg/l, [Cu]_i=100 mg/l

The elution of the metal ions from the resin was carried out with acidic solutions as well as with complexing agents like thiocyanate and acidified thiourea. The results are presented in Table 4. As observed the HCl shows the most effective elution for Cu(II). In contrast this stripping agent is not effective for Au(III) and Pd(II) allowing their separation from copper. With respect to palladium and gold the best stripping conditions were obtained using acidified thiourea.

Table 4. Elution efficiency

eluent solution	%Pd(II)eluted	%Au(III)eluted	% Cu(II)eluted
SCN ⁻ 0.5M, HCl 0.01M	26.6%	21.9%	57.21%
thiourea 0.5M, HCl 0.01M	48.2%	39.2%	47.07%
thiourea 0.5M, HCl 10 ⁻⁵ M	38.9%		
thiourea 0.5M	30.2%	9.5%	24.03%
thiourea 0.1M, HCl 1 M	45.47%	62.59%	68.24%
thiourea 0.5M, HCl 1M	60.33%	75.52%	52.52%
thiourea 0.8M, HCl 1 M	55.51%	78.83%	49.94%
thiourea 0.8M, HCl 3 M	57.81%	80.72%	49.13%
HCl 3.2M	13.3%	0.7%	94.67%
Na ₂ S ₂ O ₃ 0.2M	9.23%	16.63%	67.17%

Column experiments

To characterise the Duolite GT-73 resin under dynamic conditions the breakthrough capacity of Pd(II), Au(III) and Cu(II) was determined. The breakthrough capacity is defined as the amount of metal ion that can be adsorbed per unit mass of solid before being detected in the

outlet of the column; in this case was determined from the volume of metal solution where the sorbent gives a removal efficiency higher than 95% under specified conditions.

Breakthrough curves obtained for Pd(II) solutions with 0.5 g of air-dried resin at a flow rate of 0.5 ml/min (38.59 BV/hour) and pH 2.0 and 1.0. In Fig. 2, the metal concentration in the effluent outlet divided by the initial concentration is plotted against the bed volume (BV), defined as the ratio of the volume of effluent to the volume of resin. From this plot it can be seen that a lower pH reduces the breakthrough capacity of the metal, this behaviour has been explained [5] by the formation of different chlorocomplexes of palladium as consequence of the variation of the pH and Cl⁻ concentration.

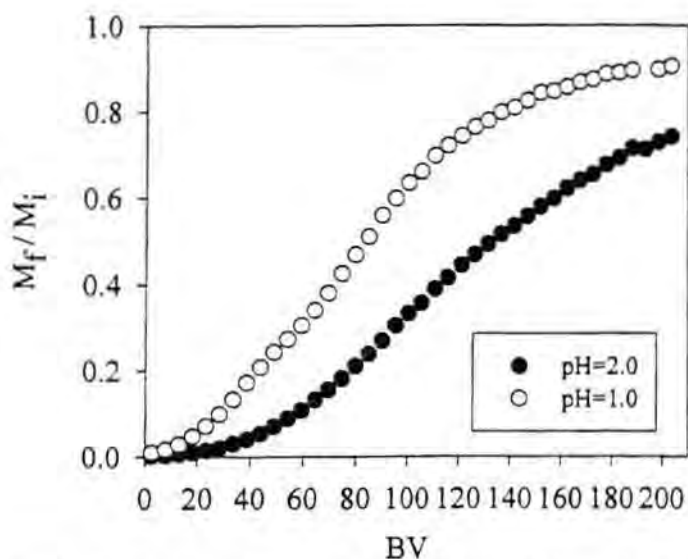


Figure 2. Breakthrough curves for palladium adsorption at different pH of the initial metal concentration.

- Breakthrough capacity = 0.074 ± 0.004 mmol Pd/g resin
- Breakthrough capacity = 0.033 ± 0.002 mmol Pd/g resin

The breakthrough curves of Au(III) at two different flow rates are shown in Fig. 3. As expected, a decrease in the flow rate causes an increase of the breakthrough capacity. Such an increase can be ascribed to a higher residence time which affects mostly the gold adsorption due to the previously observed slow adsorption kinetics of this metal [5].

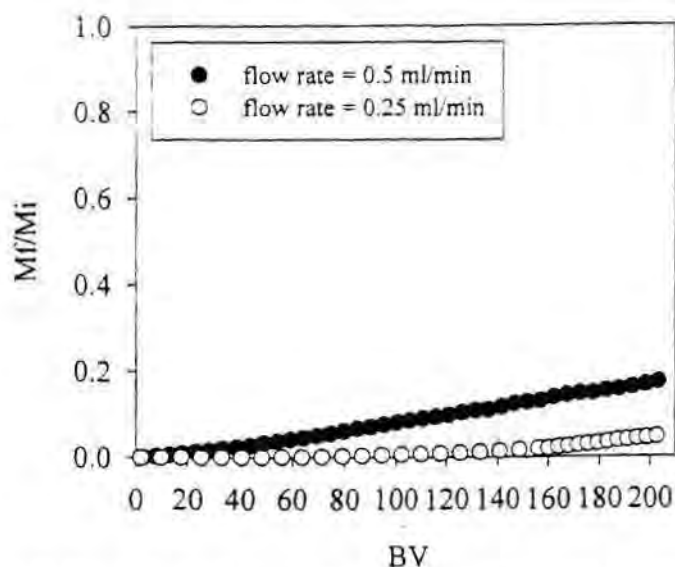


Figure 3. Breakthrough curves for gold adsorption at different flow rates, (pH=2.0, 0.5 g resin).

- Breakthrough capacity = 0.0576 mmol Au/g resin
- Breakthrough capacity > 0.0860 mmol Au/g resin

Under dynamic conditions, sorption studies of metal mixtures of palladium, gold and copper were carried out with regard to a potential application of the system to the separation of PM metals from leaching solutions containing base metals. In this sense feed solutions with the same concentration ratio as the precious metals concentrates, i.e. 100ppm Cu(II), 120 ppm Pd(II) and 25 ppm Au(III), were used.

Since the most important parameters affecting the loading of metals on Duolite GT-73 were found to be the kinetics of the process and the pH of the feed solution, experiments at several values of pH and flow rate were performed. The breakthrough curves obtained are shown in Fig. 4-7. In these experiments the amount of air-dried resin was kept constant at 0.5 g.

As can be observed in the figures, an increase in the breakthrough capacities is obtained when the flow rate is decreased due to an increase of the residence time. On the other hand, the acidification of the feed solution mostly affects the Cu(II) capacity. These results are in agreement with those obtained under batch conditions.

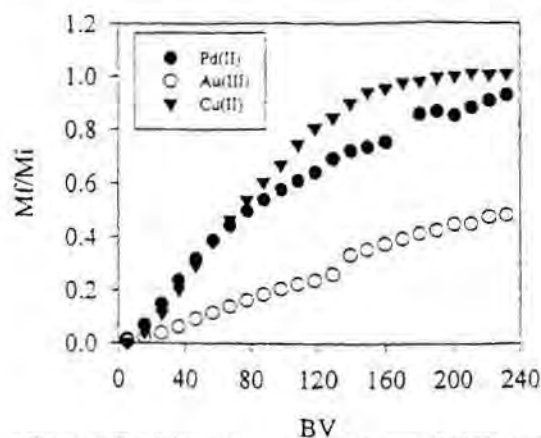


Figure 4. Breakthrough curves for a mixture of Pd(II), Au(III) and Cu(II). Flow rate=1 ml/min (77.17 BV/hour) and pH=2.

- Breakthrough capacity=0.024±0.009 mmols/g resin
- Breakthrough capacity=0.0049±0.0007 mmols/g resin
- ▼ Breakthrough capacity=0.0414±0.0016 mmols/g resin

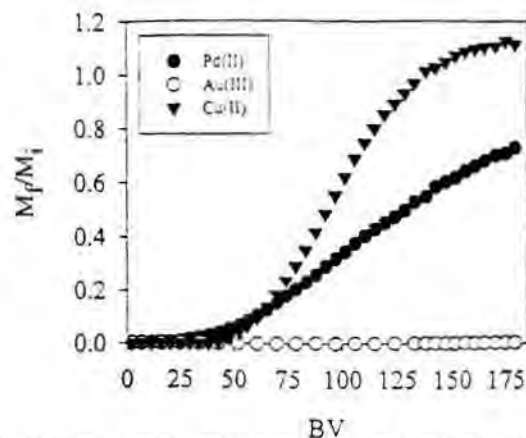


Figure 5. Breakthrough curves for a mixture of Pd(II), Au(III) and Cu(II). Flow rate=0.25 ml/min (19.29BV/hour) and pH=2.0

- Breakthrough capacity = 0.084±0.005 mmols/g resin
- Breakthrough capacity > 0.038 mmols/g resin
- ▼ Breakthrough capacity = 0.135±0.002 mmols/g resin

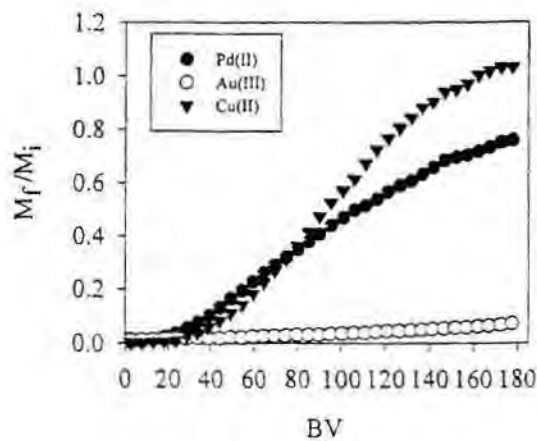


Figure 6. Breakthrough curves for a mixture of Pd(II), Au(III) and Cu(II). Flow rate=0.5ml/min (38.59BV/hour) and pH=2.0.

- Breakthrough capacity=0.057±0.001 mmols/g resin
- Breakthrough capacity= 0.026±0.001 mmols/g resin
- ▼ Breakthrough capacity=0.089±0.004 mmols/g resin

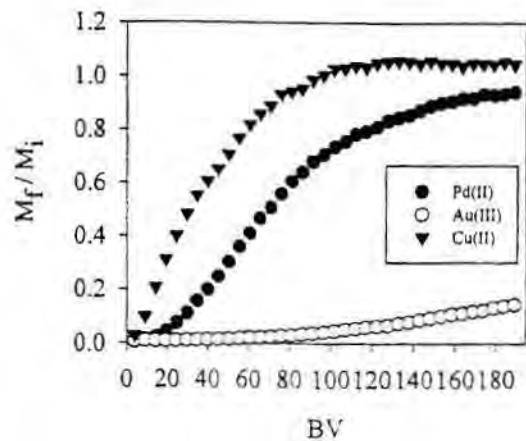


Figure 7. Breakthrough curves for a mixture of Pd(II), Au(III) and Cu(II). Flow rate=0.5ml/min (38.59BV/hour) and pH=1.0.

- Breakthrough capacity= 0.034±0.002 mmols/g resin
- Breakthrough capacity=0.020±0.004 mmols/g resin
- ▼ Breakthrough capacity=0.014±0.006 mmols/g resin

Elution efficiency was also investigated under dynamic conditions using the stripping agents which gave the best results in the previous batch experiments. The results presented in Fig. 8 (a and b) show that the desorption process using HCl 1.2 M provides a selective elution for

Cu(II) with 80% of the total metal retained in the resin after 120 ml of eluting solution percolated through the column (Fig. 8b). For palladium and gold elutions thiourea 0.5 M at HCl 1.0 M provides a high degree of metal concentration in the eluting effluent. In this case the recovery of the metals is 60% (Fig. 8a).

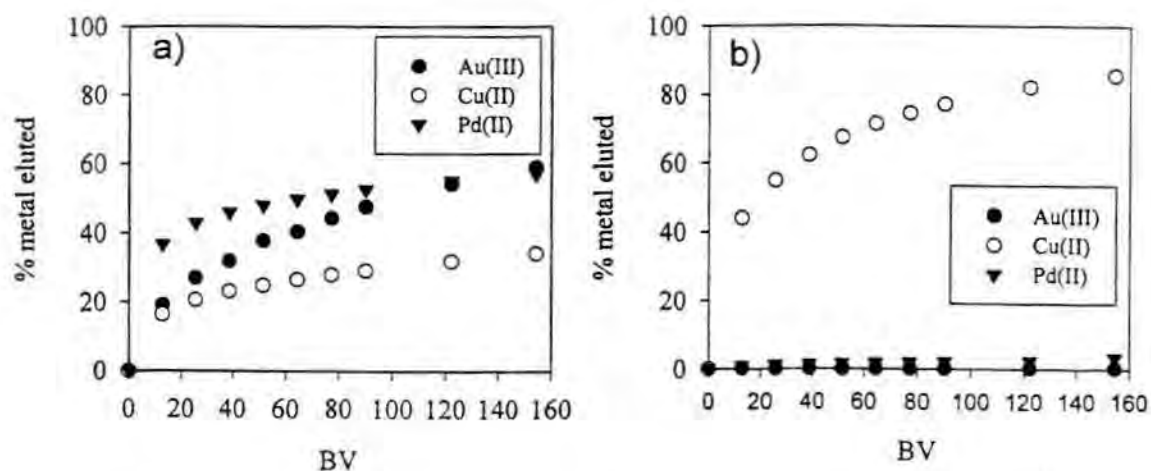


Figure 8. Elution efficiency a) with thiourea 0.5 M at HCl 1.0 M and b) with HCl 1.2 M at a flow rate of 0.5 ml/min (38.59 BV/hour).

Finally, a complete scheme for the separation and recovery of a mixture of Pd(II), Cu(II), Au(III) and Ni(II), has been assayed. Two different experiments were carried out under different experimental conditions. In experiment A, 125 ml of feed solution were passed through a 0.6 cm inner diameter column with 1 g of air-dried resin at pH=2.0 and flow rate 0.5ml/min (18.95 BV/hour). After the loading was accomplished, two elution steps were carried out. First with HCl 1.2 M and then with thiourea 0.5 M in HCl 1.0 M. The results of this experiment are shown in Table 5. The data are expressed as percentage of metal eluted calculated with respect to the total metal in the feed solution. As seen Ni(II) is separated in the loading step. Afterwards, the HCl 1.2 M elution provides an almost selective separation of Cu(II) (62.16%). The following elution with acidic thiourea gives a mixture of palladium and gold, being the palladium content the highest one (51.13%).

Table 5. Separation of a mixture of four metals. Experiment A.

	[M] _i (ppm)	%M _f	%M elution HCl 1.2M	%M elution thiourea 0.5M
Cu(II)	99.55	5.2	62.16	8.69
Ni(II)	97.7	94.6	5.18	1.28
Pd(II)	117.4	2.45	1.22	51.13
Au(III)	25.40	0.04	0	36.15

1 g dry resin, pH = 2.0, flow rate = 0.5 ml/min, 125 ml of feed solution.

In experiment B, two glass columns of 0.6 cm inner diameter were filled with 0.5 g (C1) and 1.5 g (C2) of air-dried resin respectively; 225 ml of feed solution passed sequentially through them at pH=1.0 and flow rate 0.5 ml/min (38.58 BV/hour (C1) and 13.63 BV/hour (C2) respectively). In this case, the first column (C1) was eluted only with thiourea 0.5 M in HCl 1.0 M and the second one (C2) with both HCl 1.2 M and thiourea 0.5 M in HCl 1.0 M.

The results summarised in Table 6 show that the four fractions, i.e., the effluent, the elution solution of C1, the first elution solution of C2 and the acidic thiourea elution of C2, mixtures of metals are obtained. Nevertheless, Ni(II) predominates in the first fraction, Au(III) in the second fraction and Cu(II) and Pd(II) in the third and the fourth fractions respectively. A better separation and recovery of gold is obtained in this way but losses of copper in the effluent are important compared to experiment A. These losses could be overcome by using more resin in the second column or by increasing the pH after the first one.

Table 6. Separation of a mixture of four metals. Experiment B.

	[M] _i (ppm)	%M _f	%M elution C1 thiourea 0.5M	%M elution C2 HCl 1.2M	%M elution C2 thiourea 0.5M
Ni(II)	99.4	94.71	0.15	42	0
Cu(II)	101.3	24.61	3.71	45.82	6.19
Au(III)	28.1	0.2	55.0	0	1.13
Pd(II)	124.0	3.54	17.84	1.04	35.35

0.5 g resin (C1) + 1.5 g resin (C2), flow rate = 0.5 ml/min, pH = 1.0, 225 ml of feed solution.

CONCLUSIONS

The chelating resin Duolite GT-73 can readily used to adsorb Pd(II) and Au(III) from chloride solutions with a maximum capacity of 0.262 ± 0.015 mmols/g resin and 0.58 ± 0.03 mmols/g resin respectively at pH=2.0. Cu(II) and Ni(II) as a representative base metals have also been studied; only traces of Ni(II) were retained; in contrast Cu(II) was extracted with a maximum adsorption of 0.25 mmols/ g resin at pH=2.0.

The adsorption of mixtures of the metals at different pH, shows a complete adsorption of gold in all cases, indicating the higher stability of this metal in the resin phase. On the other hand, the Cu(II) extracted decreases at more acidic pH values as a consequence of the H⁺ competition toward the -SH group.

Under dynamic conditions, the increase in the flow rate causes a decrease of the breakthrough capacity of the three metals studied ascribed to a lower residence time. The acidification of the feed solution mostly affects the Cu(II) capacity, which is minor at lower pHs, in agreement with the results obtained under batch conditions.

HCl 1.2 M provides the best selective elution for copper, arising 80% of the metal retained in the resin. With respect to palladium and gold elution, the best conditions were obtained using thiourea 0.5 M at HCl 1.0 M .

The separation of a mixture of Pd(II), Au(III), Cu(II) and Ni(II) present in a ratio similar to that of the concentrate obtained in the treatment of Copper/Nickel sulphide ores has been assayed under different experimental conditions. In all cases, the separation of Ni(II) was nearly complete (95% of the metal was found in the effluent of the feed solution); Cu(II) can be obtained using 1.2 M HCl as eluting solution with few amount of Pd(II) and Au(III) being also present, whereas Pd(II) and Au(III) recovery and separation is more difficult to achieve and can be improved by using two separated columns and two elution steps.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was carried out under CICYT (Spanish Commission for Research and Development) Project No. QUI96-1025-CO3-03.

REFERENCES

1. B. F. Rimmer, *Chemistry and Industry*, 19 January 1974, 63.
2. M. Ahuja, A.K. Rai, P.N. Mathur, *Talanta* **43**, 1996, 1953.
3. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1963, 3533.
4. G.J. De Jong and C.J.N. Rekers, *J. Chromat.* **102**, 1974, 443.
5. M. Iglesias, E. Anticó and V. Salvadó. Accepted for publication in *Analytica Chimica Acta*.

ANNEX 5

S X

Solvent Extraction and Ion Exchange

An International Journal Dealing with all Aspects of the Field and Related Methods, Underlying Principles and Materials

Directors:
KATHLEEN L. NASH
Laboratory Division
Sage National Laboratory
3700 South Cass Avenue
Chicago, Illinois 60439-4831
RENATO CHIARIZIA
Laboratory Division
Sage National Laboratory
3700 South Cass Avenue
Chicago, Illinois 60439-4831

Telephone: 630-252-3652
FAX: 630-252-7501

email: chiarizia@anlchm.chm.anl.gov

Associate Editors:
BRUCE HAM CLEARFIELD
Texas A&M University
College Station, Texas 77843
WOLFGANG DREISINGER
Department of Metals and Materials
Engineering
University of British Columbia
Vancouver, British Columbia V6T 1W5
LESLIE A. MOYER
Sage National Laboratory
Box 2008
Knoxville, Tennessee 37831-6119

June 24, 1999

Dr. M. Streat
Department of Chemical Engineering
Loughborough University
Leicestershire, LE11 3TU, UK

- 5 -

Re. Manuscript No. 99-15

Dear Dr. Streat:

Your manuscript titled "Sorption of Trace Heavy Metals by Thiol Containing Chelating Resins" has been accepted for publication in Solvent Extraction and Ion Exchange. It will appear in Issue 2, Volume 18 which should be published in March 2000. Enclosed is a reprint order form. Marcel Dekker, Inc. has recently changed their policy regarding reprints to authors. In order to receive the twenty free reprints, it will now be necessary to purchase at least 100 reprints at the rates printed on the back of the Reprint Order Form. To compensate for this change in policy, Marcel Dekker has reduced the individual subscription rate to \$65 (US) (from the \$422.50 charged in 1998). We encourage authors to consider this option.

To enter an individual or institutional subscription, you can contact the publisher toll free at 1-800-228-1160 or via e mail at custserv@dekker.com. Dekker's address on the World Wide Web is www.dekker.com. Their commercial phone and FAX numbers are (212) 696-2000 (phone) and (212) 685-4540(FAX).

Sincerely yours,

Renato Chiarizia
Co-Editor
SX&IX

RC:jjb
Enclosures

EDITORIAL BOARD >



published by MARCEL DEKKER, INC. • New York • Basel

SORPTION OF TRACE HEAVY METALS BY THIOL CONTAINING CHELATING RESINS

B. Saha, M. Iglesias[§], I. W. Cumming and M. Streat*

Department of Chemical Engineering, Loughborough University,
Leicestershire, LE11 3TU, UK

ABSTRACT

The sorption of copper, cadmium, nickel and zinc ions on thiol (-SH) based chelating polymeric resins (thiomethyl resin and Duolite GT-73) has been investigated. The physical and chemical characterisation of these polymers in the form of scanning electron micrographs (SEM), BET and Langmuir surface area measurements, Fourier transform infra red spectroscopy (FTIR) analysis, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, atomic composition measurement, sodium capacity determination and zeta potential measurements have been conducted to assess their performance as sorbents for trace toxic metal removal. Density functional theory (DFT) has been used to analyse the pore size distribution data. The adsorption of metal ions from aqueous solution on these sorbents has been studied in batch equilibrium experiments. The influence of pH on metal adsorption capacity has also been examined. The kinetic performance of these polymers has been assessed and the results have been analysed by a pore diffusion model. The resins have been used in mini-columns to study the selectivity towards the desired metal ion. The desorption of metal ions has been studied using hydrochloric acid (1 M and 4 M), sulphuric acid (1 M and 4 M) and acidified thiourea. The present study confirms that these thiol based chelating resins are very effective for selective removal of trace heavy metals from water.

[§] Department de Química, Universitat de Girona, Campus de Montilivi, E-17071, Girona, Spain

* To whom correspondence should be addressed

INTRODUCTION

Environmental pollution by toxic metals arises from industrial and agricultural effluents and waste disposal from various sources. There is growing concern about the discharge of effluents and rinse waters from metal plating shops which tend to be small enterprises dispersed throughout Europe and in need of simple process technology capable of recycling water and discharging toxic metals in a safe and convenient manner. Base metals, such as copper, cadmium, nickel and zinc are thought to pose a serious environmental threat if present at concentrations exceeding the legal limits set by regulatory authorities. Surface water intended for abstraction of drinking water must comply with the EC directive 75/440/EEC limiting the concentration of copper and zinc to 100 µg/l at the outlet of treatment works, nickel to 50 µg/l and cadmium to 5 µg/l in drinking water.

Ion exchange and solvent extraction are two of the most commonly practised separation technologies in hydrometallurgy. However, the finite aqueous solubility of extractants, diluents and modifiers is a major disadvantage of solvent extraction. This not only adds to the cost of the process, through loss of reagents, but may also contaminate effluents with hazardous organics. The loss of organics by evaporation and entrainment is also a potential problem. Moreover, solvent extraction is inefficient at trace metal ion concentration because of excess solvent requirement. Conventional cation exchange resins containing carboxylic and sulphonic acid groups have only limited selectivity for base and heavy metal sorption from metallurgical effluents. Therefore, a number of chelating resins have been synthesised to overcome this problem.

A chelating resin is a polymeric solid substance with organic mainframe containing active functional groups, capable of interacting with metal ions forming coordinate bonds. The sorption of metal ions on chelating resins is mainly due to complex formation within the resin, which distinguishes it from conventional ion exchange. The complexation behaviour of polymer-supported ligand is different from the

corresponding low molecular weight analogue, because of distinct characteristic of the polymeric support. Hence, the complexation parameters of functional ligands are determined by the polymeric matrix and are controlled by the nature of the polymeric backbone, the nature and extent of the crosslinking agent, the nature of the ligand and its distribution and accessibility in the polymer. The versatility of these polymers is attributed to the triple function of ion exchange, chelate formation and physical adsorption. Chelating resins containing aminophosphonate (1), dithiocarbamate (2), hexylthioglycolate (3), iminodiacetate (4), isothiuronium (5), poly (ethylene mercaptoacetamide) (6), thioacetamide (7), thiol (8, 9), thiosemicarbazide (10) are generally employed for heavy metal sorption. Examples of various chelating groups and their application for selective preconcentration of inorganic elements have been reviewed by Kantipuly *et al.* (11). Diphonix resin containing both sulphonic and *gem*-diphosphonic acid groups exhibited a high affinity for extraction of actinide ions (12, 13, 14). The removal of uranium, cadmium and chromium from phosphoric acid solutions using chelating resins has been reported by Kabay *et al.*(15, 16). Recently, Trochimczuk and Streat (17) have synthesised a series of novel chelating ion exchangers containing an aminothiophosphonate group for selective removal of cadmium from aqueous solution. Most of the above mentioned chelating resins are applicable to heavy metal removal from water. However, they often suffer poor reaction kinetics. Moreover, steric hindrance of the polymeric backbone may limit the intrinsic chelating properties of the functional groups.

The functional group atoms responsible for chelate formation usually include nitrogen, oxygen and sulphur. It has been reported in the literature that sulphur containing ligands show greater affinity for noble and heavy metal ions than nitrogen and oxygen analogues (3, 10, 18, 19). Sulphur containing groups can be introduced into a polymer by chemical transformation of the matrix or by the synthesis of sorbents from monomeric ligands. The inclusion of suitable functional groups into a polymeric matrix promotes reaction with specific metal ions under favourable conditions. The selective removal of elements from aqueous effluents depends both on elemental speciation and the chelating properties of the polymer. The formation of mercaptides with several

heavy metal ions, *e.g.* mercury, copper, silver, gold, lead, cobalt and nickel by mercaptan-containing polymers is also well known. The selectivity of poly-mercaptan resins towards trace heavy metals offers various application possibilities in biological and analytical fields and in environmental remediation.

A new thiomethyl resin containing alkyl thiol groups has been synthesised by Purolite International Ltd., UK. Duolite GT-73 is a macroporous ion exchange resin based on a crosslinked polystyrene matrix. The functionality of this resin is attributed to the thiol group, with a minor proportion of sulphonic acid groups. Unlike thiomethyl resin, it is an aryl thiol polymeric resin *i.e.* the -SH group is directly bound to the aromatic ring. In the early 1970's Akzo Chemical Co., The Netherlands, developed a process for mercury removal using Duolite GT-73 (20). Very recently, the separation of palladium and gold using Duolite GT-73 have been studied by Iglesias *et al.* (21). However, no systematic investigation of base metal sorption from water using this chelating resin has been reported. Hence, the present work was directed towards characterisation and ion exchange studies of a thiomethyl resin as well as a commercially available Duolite GT-73 resin with respect to copper, cadmium, nickel and zinc sorption. Our main aim is to compare the performance of these two different types (alkyl and aryl) of thiol resins for the removal of trace heavy metal from water. The physical and chemical characterisation, metal sorption as well as desorption studies of these sorbents have been investigated.

EXPERIMENTAL

Materials

Thiomethyl resin was supplied by Purolite International Ltd., UK. The synthetic route of thiomethyl resin involves chloromethylation of polystyrene beads followed by reaction with thiourea to form an isothiuronium intermediate, which on subsequent alkaline hydrolysis produces the thiol resin (see Figure 1). Duolite GT-73, obtained from Supelco, USA, is a macroporous ion exchange resin based on a crosslinked

polystyrene matrix containing thiol functional groups which possess a very high selectivity towards mercury and can also bind certain other toxic metal ions.

← Figure 1

The acids used were laboratory grade hydrochloric acid and nitric acid and the alkali used was sodium hydroxide. All these materials were obtained from Fisher, UK. Analytical grade $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 and spectroscopic grade potassium bromide were obtained from Fisher, UK. Acetic acid and $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ were supplied by Fisons Scientific Equipment, UK. Volumetric standard solution of sodium hydroxide and laboratory grade sodium chloride were purchased from Aldrich Chemicals, USA. Standard metal ion solutions used for analysis in atomic absorption spectrophotometer were obtained from Fisher, UK.

Analysis

Solutions were analysed for metal ions using a Varian SpectraAA 200 Spectrophotometer in flame absorption mode. Copper, nickel, zinc and cadmium concentrations were analysed at wavelengths of 216.5, 232.0 or 352.5, 213.9 nm and 228 or 326 nm, respectively. The solution pH was measured using a Mettler Toledo 340 pH meter.

Scanning electron micrography (SEM)

Scanning electron microscopy was used to observe the surface morphology of both materials. The surface of a thiomethyl resin and Duolite GT-73 particle cut in half were scanned by a Cambridge Instruments 360 scanning electron microscope.

Surface area and pore size distribution measurements

Surface area and porosity measurements were carried out by nitrogen adsorption and desorption method using a Micromeritics ASAP 2000 automatic analyser fitted with an optional high stability 133.3 N.m^{-2} pressure transducer. Weighed samples of polymers were prepared by outgassing for a minimum period of 24 hours at 373 K on the degas ports of the analyser. Adsorption isotherms were generated by dosing nitrogen (>99.99% purity) onto the adsorbent contained within a bath of liquid nitrogen

at approximately 77K. Surface area was measured for linear relative pressure range between 0.1 and 0.2.

Fourier transform infra red (FTIR) spectroscopy analysis

FTIR spectra were recorded on a Nicolet 20-DXC FTIR spectrometer with a dry air purge, liquid-nitrogen cooled MCT (mercury-cadmium-telluride) detector and a Spectra-Tech diffuse reflectance accessory. Samples of thiomethyl resin and Duolite GT-73 in the particle size range 8-30 μm were mixed with finely divided spectroscopic grade potassium bromide in the ratio 1:50. Background spectra of potassium bromide and water vapour were subtracted. Spectra were recorded at a resolution of 4 cm^{-1} using a minimum 200 scans and an aperture setting of 15.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis

XPS spectra were recorded at a take-off angle of 90° (with respect to the sample surface) on a VG ESCALAB MK I spectrometer using a non-monochromatic AlK_α X-ray source (1486.6 eV) at a pressure of $\sim 10^{-7}$ mbar. Quantification was achieved by measurement of the peak area following the subtraction of a Shirley-type background. Correction was made for photoelectron cross section (22), inelastic mean free path (23), transmission of energy analyser (24) and angular asymmetry in photoemission (where appropriate) (25). The calibration of the spectrometer energy scale was conducted according to the peak of carbon contamination with the binding energy (E_b) 285.0 eV. Survey spectra were obtained at a pass energy of 100 eV using 0-1100 eV scan (0.3 eV step size) and a dwell time of 50 ms. Analysis of the C 1s peak was conducted, over the range 280-295 eV, at an analyser pass energy of 35 eV and a step size of 0.025 eV. All spectra were obtained using an anode power of 200 W (10 kV, 20 mA).

Zeta potential measurement

Zeta potential of the polymers in the size range 0-4 μm was measured using a Malvern Zetamaster instrument. The measurements were based on a Laser Doppler Electrophoresis technique. The technique operates by measuring the interference fringes of two laser beams at the point where the beams cross. Particles that cross the beams

will cause the interference fringes to shift and this can be related back to the particle's velocity and hence to the electrophoretic mobility. This technique offers several advantages over traditional microscopic methods. It averages the measurement over thousands of readings, generating an intensity distribution, greatly reducing statistical errors. Very low or zero zeta potential can also be measured accurately by virtue of an optical modulator which causes a Doppler shift in one of the beams.

About 0.02 g samples of polymers were equilibrated with different amounts of 0.1 M HCl and 0.01-0.1 M NaOH in 0.5 M NaCl solution. Deionised water was added so that the chloride ion concentration remained the same in all solutions. The samples were kept under gentle stirring conditions and the solution pH and zeta potential were measured after 24 hours.

Equilibrium sorption experiments

Sorption of metal ions from aqueous solutions was investigated in batch experiments. The effect of initial metal concentration and pH of the medium on the sorption rate and capacity were studied. Measured amounts of polymers were vigorously contacted in an arm shaker with 100 ml aqueous solution containing metal ions with a range of initial concentration (0.2-4 mM) in 250 ml flasks at 293 ± 1 K for 24 h. Solution pH was adjusted by adding acetic acid-sodium acetate buffer in sodium chloride background at an ionic strength of 0.2 M. The residual metal ion concentrations in the aqueous phases after the desired treatment were measured by an atomic absorption spectrophotometer. Sorption experiments were performed for copper, cadmium, nickel and zinc solution at a constant pH of 4 for thiomethyl resin and Duolite GT-73. The equilibrium copper sorption experiments were conducted at pH 2, 3 and 4 for both resins. The equilibrium sorption was calculated from the residual concentration of the sorbate in the equilibrated solution.

Kinetics study

Kinetics study was performed by taking 1 g of resin in 2 litres 1 mM metal chloride solution at a stirrer speed of 440 rpm at 293 ± 1 K and pH 4. Solution pH was

adjusted by adding acetic acid-sodium acetate buffer in sodium chloride background at an ionic strength of 0.2 M. The resin sample was introduced to the reaction flask at time zero and then specific amount of solution phase was collected at various time intervals. The aliquot was filtered using a 1 μm Whatman filter paper to remove particulates and the solution was analysed by atomic absorption spectrophotometer for metal ion concentration. The fractional approach to equilibrium, $F(t)$ was determined by calculating the ratio of the difference between initial solution concentration (c_o) and the concentration at any time (c_t) with the difference between the initial solution concentration (c_o) and the final solution concentration (c_e) after 7 h.

$$\text{Fractional attainment of equilibrium} = F(t) = \frac{c_o - c_t}{c_o - c_e} \quad (1)$$

Mini-column experiments

Samples of polymeric resins were tested against copper, cadmium, nickel and zinc solutions to assess metal sorption performance and selectivity towards the metal ion. About 1 g of dry sorbent was loaded into a mini-column (Isolute SPE columns of nominal capacity 6 ml, supplied by Jones chromatography Ltd, UK.) fitted with 20 μm polyethylene frits as bed supports. It is to be noted that all samples were contacted with deionised water before being placed in the mini-column. Metal bearing solutions were prepared by dissolving an appropriate amount of metal chloride salt into deionised water. The pH of the solution was adjusted by adding acetic acid-sodium acetate buffer in sodium chloride background at an ionic strength of 0.2 M. All experiments were carried out at a pH 4. The feed concentration of a specific adsorbate was constant (1 mM) for all experiments containing single metal ions. However, for experiments with mixture of metal ions the feed concentration of each metal ion was 1 mM. Solution containing metal ions was passed through the sorbent bed using a multi-cartridge peristaltic pump. The flow rate of the stream flowing through the column was kept constant ($\sim 10 \text{ BV.h}^{-1}$) for each experiment. The effluent from the column was either directed to the fraction collector or to the waste using three way solenoid valves. Samples were collected continuously every 50 minutes for each experiment and

analysed regularly to monitor the metal concentration leaving the column. This was continued until the concentration of metal leaving the column was very close to the feed. The pH of the effluent stream was also measured. A schematic diagram of the experimental set-up is shown in Figure 2.

← Figure 2

Desorption experiments

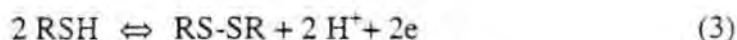
Batch desorption experiments were performed with different concentrations of hydrochloric and sulphuric acid (1 M and 4 M) and acidified thiourea. An accurately weighed quantity of (0.10 g) of wet resin which had a known quantity of sorbed metal ion (copper or cadmium), was shaken with 10 ml of stripping solution on an arm shaker for 24 h at 293 K and the stripping solution was analysed for the metal content using an atomic absorption spectrophotometer. The desorption ratio was calculated from the amount of metal ions adsorbed on the resins and the final metal ion concentration in the desorption medium, by using the following expression.

$$\text{Desorption ratio} = \frac{\text{amount of metal ions desorbed}}{\text{amount of metal ions adsorbed}} \times 100 \quad (2)$$

RESULTS AND DISCUSSION

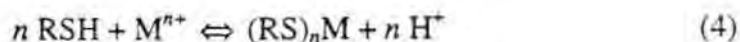
Sorption mechanism

Thiol groups are readily oxidised in the presence of weak oxidising agents. These groups form inter- and intramolecular sulphide bonds. These weak bonds, however, readily reduced back to thiol group as follows.

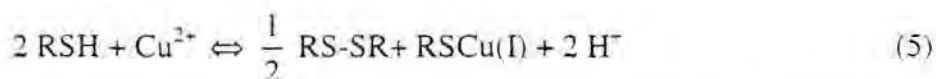


The rate and character of the thiol oxidation depends mainly on the relative oxidation-reduction potentials of the thiol group and of the oxidising agent. The other limiting factors are concentration, pH and temperature.

The metal-thiol complexation releases protons according to the following pH dependent reaction:

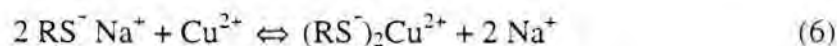


Chanda *et al.* (26, 27) studied the sorption of copper and silver by poly(ethylene mercaptoacetimide) (PEM) and poly(vinyl mercaptan) (PVM) resins. They observed that the mercaptyl resins reacted via a redox reaction with copper and silver ions. The mechanism of copper sorption by thiol resins depends on the form of the polymer. The sorption of copper by thiol resin in hydrogen form is explained by the reducing properties of mercaptans (28).



It is likely that complexes between the cupric and cuprous ions and the thiol and disulphide ligands take part in the fixation mechanism although the proton release would be in favour of the ML_2 chelate formation.

However, the mechanism of copper sorption by thiol resin in sodium form is entirely different from that in hydrogen form. The copper sorbed on sodium form thiol resin is in +2 state, which suggests that sorption predominantly takes place by ion exchange instead of a redox reaction:



It was reported that the sorption of cadmium and zinc also follow the similar complexation mechanism as copper in the presence of mercaptoacetamide resin (29). By analogy, in this work the sorption of metal ions by thiomethyl resin is expected to take place by ion exchange (see equation 6) instead of a redox reaction.

Scanning electron micrographv (SEM)

Figures 3 and 4 illustrate the SEMs of thiomethyl resin and Duolite GT-73 indicating the presence of macropores for both sorbents. The average bead size of thiomethyl resin (800 μm) is bigger than Duolite GT-73 (600 μm).

Surface area and pore size distribution

Porosity distribution of the polymers was calculated using the Density Functional Theory (DFT) model based on nitrogen adsorption assuming slit pore geometry. The complete details of the theory and mathematical formulations have been described by

← Figures
3 & 4

Evans (30) and Olivier (31). Using the DFT model, pore size distributions were obtained by deconvolution from experimental data for thiomethyl resin and Duolite GT-73. Figure 5 shows that a large volume of macropores are present within the polymers. BET and Langmuir surface areas of both sorbents are presented in Table 1.

Table 1: BET and Langmuir surface areas of thiomethyl resin and Duolite GT-73

Sorbent	BET surface area [m ² g ⁻¹]	Langmuir surface area [m ² g ⁻¹]
Thiomethyl resin	33.7	47.4
Duolite GT-73	47.3	64.8

Fourier transform infra red (FTIR) spectroscopy analysis

← Figure 5

FTIR spectra of thiomethyl resin and Duolite GT-73 are shown in Figures 6 and 7, respectively. It is to be noted that FTIR spectra of polymers are complicated and only a few peaks could be assigned with reasonable certainty. Both polymers show characteristic bands attributable to the vibrations of >CH-, -CH₂- and benzene rings. The aromatic out-of-plane C-H vibrations and ring out-of-plane vibrations in the region 900-700 cm⁻¹ signify this type of aromatic substitution. The adsorption bands at 820 cm⁻¹ and 700 cm⁻¹ suggest the presence of *p*-substituted benzene rings. The adsorption bands at 990-945 cm⁻¹ may be due to the C-S stretching vibration and bands at 840-825 cm⁻¹ due to the S-H deformation vibration of thiol groups. The weak band at 2595-2560 cm⁻¹ may be due to the S-H stretching vibration of thiol containing group. Evidence of thiol acid groups is also shown by the presence of an adsorption band at 1700-1690 cm⁻¹. The bands observed at 1075 cm⁻¹ and 1160 cm⁻¹ represent symmetric stretching of S=O and asymmetric stretching of S=O of sulphonic acid (-SO₃H) groups, respectively. Hence, FTIR spectra support the evidence that thiol groups and sulphonic acid groups are present within the polymer matrices.

← Figures 6 & 7

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was conducted to identify the surface concentration and the chemical state of sulphur and oxygen in the resin matrix,

'identified by the FTIR analysis. The atomic composition of the polymers are presented in Table 2. The concentration of oxygen and nitrogen is greater at the external surface of thiomethyl resin (depth < 10 nm) compared to the bulk material, which suggests that there is a concentration gradient in the polymer matrix. However, the concentration of sulphur remains the same in the bead and the crushed thiomethyl resin. The sulphur content of Duolite GT-73 (15.9%) is higher than that of thiomethyl resin (~9.5%). The slightly higher sorption capacity of Duolite GT-73 can be attributed to the presence of a greater number of thiol groups in the polymer. The oxygen content of both polymers is found to be very similar (~9%). Thiomethyl bead contains ~3% nitrogen. However, Duolite GT-73 contains only ~1% chlorine, but it does not contain any nitrogen in the resin matrix.

XPS spectra of the C 1s and S 2p orbital of thiomethyl bead, thiomethyl crushed and Duolite GT-73 resins are shown in Figures 8-10. The loss of a core electron by photoemission to the valence electrons associated with an atom appears to increase the nuclear charge. This major perturbation gives rise to substantial reorganisation of the valence electrons (referred to as 'relaxation') which may involve excitation of one of them to a higher unfilled level ('shake-up'). The energy required for this transition is not available to the primary photoelectron and thus the two-electron process leads to discrete structure on the low kinetic energy (K.E.) side of the photoelectron peak (shake-up satellites). Shake-up satellites with intensities of 5-10% of the primary C 1s peak and -6-7 eV to lower K.E. were found for both polymers. The shake-up lines indicate the presence of polystyrene aromatic backbone of the resins. The shake-up lines are due to $\pi\text{-}\pi^*$ transitions involving the two highest filled orbitals and the lowest unfilled orbital. The spectra also confirmed the presence of sulphur and oxygen in the polymers and these are not just physically adsorbed onto the polymers. The analysis of the thiomethyl beads indicated higher surface oxygen concentrations which may be attributed to heterogeneity of the polymer or the chemisorption of molecular oxygen at the resin surface. Figures 8 (a), 9 (a) and 10 (a) indicate that the chemical shift is caused by the oxygen. Analysis of the spectra of S 2p orbital [see Figures 8 (b), 9 (b) and 10 (b)] indicate that S is mostly present in +2 oxidation state *i.e.* in the thiol form. Duolite

GT-73 contains ~8% of total sulphur in +6 oxidation state. However, thiomethyl resin contains only ~4% of total sulphur in +6 oxidation state. This suggests that the proportion of sulphonic acid (-SO₃H) group in the Duolite GT-73 is more than the thiomethyl resin.

← Figures 8(a), 9(a), 10

Table 2: Atomic composition of thiomethyl resin and Duolite GT-73 determined by XPS

Sorbent	Atomic composition				
	Carbon (%)	Sulphur (%)	Oxygen (%)	Nitrogen (%)	Chlorine (%)
Thiomethyl bead	77.5	9.4	9.9	3.1	-
Thiomethyl crushed	86.3	9.6	3.4	0.7	-
Duolite GT-73	74.2	15.9	8.9	-	1.1

Zeta potential measurement

← Figures 8(b), 9(b), 10(b)

A double layer is formed when a sorbent is suspended in a solution containing positively and negatively charged ions. A charged sorbent particle will move with a fixed velocity in a voltage field. The particle mobility is related to the dielectric constant and viscosity of the suspending liquid and to the electrical potential at the boundary between the moving particle and the liquid. This boundary is called the slip plane and is usually defined as the point where the Stern layer and the diffuse layer meet. The Stern layer is considered to be rigidly attached to the sorbent, while the diffuse layer is not. As a result, the electrical potential at this junction is related to the mobility of the particle and is called zeta potential.

The zeta potential of sorbents at different pH values is shown in Figure 11, indicating zero cross over points at pH 1.0 and 3.0 for Duolite GT-73 and thiomethyl resin, respectively. The surface charge of Duolite GT-73 is more negative than

thiomethyl resin. Some added functionality of Duolite GT-73 in the form of sulphonic acid group (-SO₃H) might have reduced the surface charge.

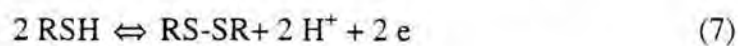
← Figure

Equilibrium sorption experiments

The equilibrium data for sorption of copper, cadmium, nickel and zinc from aqueous solutions by thiomethyl resin and Duolite GT-73 at pH 4 are plotted against equilibrium solution concentration in Figures 12 and 13, respectively. Batch equilibrium experiments show that 24 hours is sufficient to attain equilibrium for metal sorption. It can be seen from Figure 12 that only traces of nickel and zinc were adsorbed by thiomethyl resin. However, the results show that both resins can take up significant quantities of copper even from very dilute solutions. Copper sorption on Duolite GT-73 and thiomethyl resin is almost identical. At pH 4, maximum copper sorption capacity was found to be ~ 0.39 mM.g⁻¹ at an equilibrium copper concentration of 2.5 mM. The metal sorption capacity of the sorbents follows the order Cu²⁺>Cd²⁺>Zn²⁺>Ni²⁺.

← Figures 12 & 13

Metal bearing effluents from mineral processing and metal finishing industries contain base metals at acidic pH range. Hence, the effect of pH on the thiol groups in the polymeric resins is important for copper sorption. The effect of pH on equilibrium copper sorption by thiomethyl resin and Duolite GT-73 can be seen in Figures 14 and 15, respectively. Copper sorption is seen to be markedly influenced by pH and it increases with an increase in pH. For Duolite GT-73, the equilibrium copper sorption capacity increased from 0.12 mM.g⁻¹ to 0.4 mM.g⁻¹ with an increase in solution pH from 2 to 4 at an equilibrium copper concentration of 2.5 mM. The high pK_a of the thiol groups suggests that under acidic conditions these groups would be only slightly dissociated. Moreover, at low pH, disulphide bonds (-S-S-) may form (see equation 7), thereby reducing the availability of thiol (-SH) groups for interaction with metal ions.



← Figures 14 & 15

Kinetic considerations

The rate of sorption of a specific metal ion will depend on its mobility in the solution phase, the pore structure and the particle size of the adsorbent and the

hydrodynamics of contact between the solution and particle phase. The rate of metal sorption on thiomethyl resin and Duolite GT-73 are shown in Figures 16 and 17, respectively.

← Figures
16 & 17

The sorption of trace heavy metals from aqueous solution by polymeric thiol resins can be considered as an example of reactive ion exchange (32). A comprehensive theoretical treatment of various reactive ion exchange processes was described by Helfferich (33). It was established from qualitative considerations that the rate of conversion of weakly dissociated fixed ionogenic groups should be controlled in all cases, except very small particles, by the particle diffusion process. The extent of invasion of the outer shell and the overall sorption rate should increase with increasing solution concentration.

It is to be noted that kinetic studies were performed at very vigorous stirring condition and hence the results may be interpreted as indicating that film diffusion was not controlling in the sorption process under the operating conditions. To test the effects of particle diffusion, 'interruption test' (34) was conducted for metal sorption using thiol resins. Both resins showed an increase in the metal uptake rate after being subjected to a brief interruption of sorption. Moreover, the rate of attainment of equilibrium metal sorption was seen to be nearly independent of the substrate concentration. This indicated the possibility of ordinary particle diffusion control of the sorption process. Hwang and Helfferich (35) introduced a numerical technique to extend the Nernst-Planck model for intraparticle diffusion controlled ion exchange to multispecies systems with very fast reversible reactions at local equilibrium. This method is applicable to most reactions which are very fast compared with diffusion in ion exchange. However, the sorption of metal ions by thiol resins possibly occurs by multiple processes, involving complex formation, which are not elucidated. Hence, an approximate and simpler model based on Fick's flux equations was used to analyse the overall rate of metal sorption.

In order to compare the rate of metal sorption by thiol resins from aqueous solutions, an effective diffusion co-efficient for sorption into resins has been calculated by assuming particle phase control governed by Fick's second law. For practical use,

applying Vermeulen's equation, fractional attainment of equilibrium can be approximated to the following equation (36).

$$F(t) \cong \left[1 - \exp\left(-\frac{\bar{D}t\pi^2}{r_0^2}\right) \right]^{1/2} \quad (8)$$

In equation (8), r_0 is the resin particle radius assuming spherical geometry and D is the effective particle phase diffusivity. Thus the fractional attainment of equilibrium depends only on the magnitude of the dimensionless time parameter, $\frac{\bar{D}t}{r_0^2}$.

The half time for adsorption is given by substituting $F(t) = 0.5$ i.e.

$$t_{50} = 0.03r_0^2 / D \quad (9)$$

The calculated values of D for metal sorption on each resin samples are given in Table 3. Effective diffusivities for both samples lie in the range $0.75-3.59 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Figures 18 and 19 show the experimental and pore-diffusion model predicted values for copper and cadmium sorption rate by thiomethyl resin and Duolite GT-73, respectively. The average particle diameter of Duolite GT-73 and thiomethyl resin are $600 \mu\text{m}$ and $800 \mu\text{m}$, respectively. It can be seen from the figures that pore diffusion model fitted the experimental data fairly well. The t_{50} values of copper sorption for thiomethyl resin and Duolite GT-73 were 22 and 26 min, respectively. However, the same for cadmium sorption were found to be 31 and 37 min, respectively. The bigger size, lower mobility in the solution phase and lesser charge density of cadmium ions might have reduced the sorption process compared to relatively smaller copper ions.

Mini-column experiments

Samples of chelating resins were tested against copper, cadmium, nickel and zinc solutions in mini-columns to predict the metal sorption performance and selectivity towards the metal ion. Figures 20 and 21 represent breakthrough curves for single metal sorption for thiomethyl resin and Duolite GT-73 at pH 4. 5% breakthrough capacity was calculated based on the total amount of metal removed when the outlet metal concentration reached 5% of the feed concentration. Both sorbents show a similar trend for copper, cadmium, zinc and nickel sorption. The metal sorptive capacity of Duolite

← Figures 18 & 19

GT-73 is slightly higher than thiomethyl resin. For Purolite thiomethyl resin, 5% breakthrough capacity for copper and cadmium (single metal solution) were 0.13 and 0.03 mM.g⁻¹, respectively. 5% breakthrough capacity for copper and cadmium were 0.24 and 0.03 mM.g⁻¹ for Duolite GT-73.

← Figures 20, 21

Table 3: Kinetic parameters

Sorbent	Sorbed metal	Diffusion co-efficient (cm ² .s ⁻¹)
Thiomethyl resin	Cu	3.59 x 10 ⁻⁸
	Cd	2.62 x 10 ⁻⁸
	Ni	1.48 x 10 ⁻⁸
	Zn	2.43 x 10 ⁻⁸
Duolite GT-73	Cu	1.70 x 10 ⁻⁸
	Cd	1.21 x 10 ⁻⁸
	Ni	0.75 x 10 ⁻⁸
	Zn	0.80 x 10 ⁻⁸

Selective sorption of copper ion in the presence of cadmium, nickel and zinc ions can be seen in Figures 22 and 23 for thiomethyl resin and Duolite GT-73, respectively. For solution containing a mixture of copper, cadmium, nickel and zinc ions (1 mM each metal ion), 5% breakthrough capacities of thiomethyl resin were 0.13, 0.012, 0.007 and 0.010 mM g⁻¹ respectively at pH 4. In the case of mixtures, 5% breakthrough capacities of Duolite GT-73 were found to be 0.16 mM Cu.g⁻¹, 0.04 mM Cd.g⁻¹, 0.008 mM Ni.g⁻¹ and 0.03 mM Zn.g⁻¹. These mini-column experiments confirmed very high copper selectivity of the polymer in the presence of other metal ions. The results of these experiments are in good agreement with the batch adsorption studies.

← Figures 22, 23

Desorption experiments

The desorption of copper and cadmium from metal loaded resin was studied using different concentrations (1 M and 4 M) of hydrochloric acid, sulphuric acid and acidified thiourea.

Table 4: Desorption of metal ions

Sorbent	Eluant	Desorbed metal	Desorption ratio (%)
Thiomethyl resin	1 M HCl	Cu	33
	4 M HCl	Cu	51
	1 M H ₂ SO ₄	Cu	17
	4 M H ₂ SO ₄	Cu	37
	1 M HCl	Cd	47
	4 M HCl	Cd	49
	1 M H ₂ SO ₄	Cd	32
	4 M H ₂ SO ₄	Cd	37
Duolite GT-73	1 M HCl	Cu	75
	4 M HCl	Cu	83
	1 M H ₂ SO ₄	Cu	70
	4 M H ₂ SO ₄	Cu	76
	1 M HCl	Cd	61
	4 M HCl	Cd	71
	1 M H ₂ SO ₄	Cd	55
	4 M H ₂ SO ₄	Cd	56
	0.5 M Thiourea	Cu	24
	0.5 M Thiourea, 1 M HCl	Cu	52
	0.8 M Thiourea, 1 M HCl	Cu	50
	0.1 M Thiourea, 1 M HCl	Cu	68

The desorption ratio was calculated using the expression given in equation (2). The results of desorption ratios are summarised in Table 4. Hydrochloric acid was

found to be a better eluant than sulphuric acid for copper and cadmium desorption. For Duolite GT-73, maximum desorption ratios of copper and cadmium were 83% and 71%, respectively using 4 M hydrochloric acid as an eluant. However, for thiomethyl resin, the desorption ratios of copper and cadmium were 51% and 49% for the same eluant.

The desorption of copper from Duolite GT-73 was attempted with 0.5 m thiourea, however, the desorption ratio was reduced significantly. Hence, different concentrations of acidified thiourea was used to strip the adsorbed metal. The maximum observed copper desorption ratio was 68% for Duolite GT-73 using 0.1 m thiourea with 1 m HCl. Hence, acidified thiourea is not recommended as an effective eluant of copper and cadmium desorption for these chelating resins.

CONCLUSIONS

Physical and chemical characterisation of thiomethyl resin and Duolite GT-73 are essential in determining the sorptive performance of these polymers for the removal of heavy metals from water. Pore size distribution measurements indicate that both sorbents contain macropores in the polymer matrix. BET and Langmuir surface area of Duolite GT-73 are higher than thiomethyl resin. Infra red spectroscopic analysis indicated the presence of sulphur containing functional groups at the sorbent surface. XPS analysis showed that percentage of thiol groups in Duolite GT-73 is more than thiomethyl resin. Duolite GT-73 showed slightly better performance than thiomethyl resins for the removal of copper, cadmium, nickel and zinc in mini-column experiments because of the presence of relatively greater number of thiol groups in its matrix. Metal sorption is highly influenced by the solution pH and it increases with an increase in pH. The metal sorption capacity of the sorbents follows the order $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Kinetics study showed that heavy metal sorption by these polymers is intra-particle diffusion controlled. The metal loaded sorbents were regenerated by eluting with hydrochloric acid (1 M and 4 M), sulphuric acid (1 M and 4 M) and acidified thiourea. The maximum copper desorption ratios were 51% and 83% for thiomethyl resin and Duolite GT-73, respectively using 4 M hydrochloric acid solution. However, cadmium

desorption ratios were found to be 49% and 71% for thiomethyl resin and Duolite GT-73, respectively under otherwise identical conditions.

ACKNOWLEDGEMENT

Purolite International Ltd., UK are acknowledged for supplying a special thiomethyl ion exchange resin.

NOMENCLATURE

c_e	final solution concentration after 7 h
c_0	initial solution concentration
c_t	concentration at any time in solution phase
D	effective particle phase diffusivity
$F(t)$	fractional attainment of equilibrium
r_0	radius of resin particle
t	time for metal sorption
t_{50}	half-time for metal sorption

REFERENCES

1. R. R. Grinstead, *J. Met.*, 31, 13 (1979)
2. A. Lezzi and S. Cobianco, *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 889 (1994).
3. E. M. Moyers and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, 48 (8), 1117 (1976).
4. M. Pesavento, R. Biesuz, M. Gallorini and A. Profumo, *Anal. Chem.*, 65, 2522 (1993)
5. G. Zuo and M. Muhammed, *React. Polym.*, 24, 165 (1995).
6. P. M. Styles, M. Chanda, G. L. Rempel, *React. Funct. Polym.*, 31, 89 (1996).
7. B. Konar and S. Basu, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 348, 281 (1994).
8. H. Egawa, T. Nonaka and H. Maeda, *Sep. Sci. Tech.*, 20, 653 (1985).
9. A. Lezzi, S. Cobianco and A. Roggero, *J. Polym. Sci., Part A - Polymer Chemistry*, 32 (10), 1877 (1994).
10. S. Siddhanta and H. R. Das, *Talanta*, 32, 457 (1985).
11. C. Kantipuly, S. Katragadda, A. Chow and H. D. Gesser, *Talanta*, 37 (5), 491 (1990).
12. E. P. Horwitz, R. Chiarizia, H. Diamond, R. C. Gatrone, S. D. Alexandratos, A. Q. Trochimczuk, D. W. Crick, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 11 (5), 943 (1993).
13. E. P. Horwitz, R. Chiarizia, S. D. Alexandratos, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 12 (4), 831 (1994).
14. R. Chiarizia, E. P. Horwitz, S. D. Alexandratos, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 12 (1), 211 (1994).
15. N. Kabay, M. Demircioglu, S. Yayli, E. Günay, M. Yüksel, M. Saglam and M. Streat, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1983 (1998).
16. N. Kabay, M. Demircioglu, H. Ekinci, M. Yüksel, E. Günay, M. Saglam, M. Akcay and M. Streat, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 2541 (1998).

17. A. W. Trochimczuk and M. Streat, *React. Funt. Polym.*, in press (1998).
18. A. Sugii, N. Ogawa, H. Hashizume, *Talanta*, 27, 627 (1980).
19. A. Sugii, N. Ogawa, Y. Hagiwara, *Talanta*, 31, 1079 (1984).
20. G. J. DeJong and C. J. N. Rickers, *J. Chromatography*, 102, 443 (1974).
21. M. Iglesias, E. Anticó and V. Salvadó, *Anal. Chim. Acta.*, accepted (1998).
22. J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 8, 129 (1976).
23. M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.*, 1, 2 (1979).
24. M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.*, 2, 222 (1980).
25. R. F. Reilman, A. Msezane and S. T. Manson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 8, 389 (1976).
26. M. Chanda, K. F. O'Driscoll and G. L. Rempel, *React. Polym.*, 4, 225 (1986).
27. M. Chanda, K. F. O'Driscoll and G. L. Rempel, *React. Polym.*, 4, 213 (1986).
28. K. A. Kun and R. Kunin, *J. Polym. Sci., A1*, 4, 847 (1966).
29. A. Deratani and B. Seville, *Anal. Chem.*, 53, 1742 (1981).
30. R. Evans, *Adv. Phys.*, 28 (1979) 143.
31. J. P. Olivier, *J. Porous Materials*, 2, 9 (1995).
32. G. E. Janauer, R. E. Gibbons, Jr. and W. E. Bernier, in Ion Exchange and Solvent Extraction, Vol. 9, J. A. Marinsky and Y. Marcus, Eds., Marcel Dekker, New York, 1985, Chap. 2.
33. F. Helfferich, in Ion Exchange, Vol. 1, J. A. Marinsky, Ed., Marcel Dekker, New York, 1966, Chap. 2.
34. F. Helfferich, Ion Exchange, McGraw Hill, New York (1962).
35. Y. L. Hwang and F. Helfferich, *React. Polym.*, 5, 237 (1987).
36. T. Vermeulen, *Ind. Engng. Chem.*, 45, 1664 (1953).

List of Figures

- FIGURE 1 Synthetic pathway of thiomethyl resin
- FIGURE 2 Schematic diagram of mini-column experiment
- FIGURE 3 Scanning electron micrographs of thiomethyl resin (a) bead, (b) porous surface
- FIGURE 4 Scanning electron micrographs of Duolite GT-73 (a) bead, (b) porous surface
- FIGURE 5 Pore size distribution diagram of thiomethyl resin and Duolite GT-73
- FIGURE 6 Diffuse reflectance FTIR spectra of thiomethyl resin
- FIGURE 7 Diffuse reflectance FTIR spectra of Duolite GT-73
- FIGURE 8 (a) C 1s spectra of thiomethyl bead
- FIGURE 8 (b) S 2p spectra of thiomethyl bead
- FIGURE 9 (a) C 1s spectra of thiomethyl crushed resin
- FIGURE 9 (b) S 2p spectra of crushed thiomethyl resin
- FIGURE 10 (a) C 1s spectra of Duolite GT-73
- FIGURE 10 (b) S 2p spectra of Duolite GT-73
- FIGURE 11 Zeta potential of thiomethyl resin and Duolite GT-73
- FIGURE 12 Batch metal sorption isotherm of thiomethyl resin at pH 4
- FIGURE 13 Batch metal sorption isotherm of Duolite GT-73 at pH 4
- FIGURE 14 Copper sorption isotherm of thiomethyl resin at various pH
- FIGURE 15 Copper sorption isotherm of Duolite GT-73 at various pH
- FIGURE 16 Rate of metal sorption on thiomethyl resin at pH 4
- FIGURE 17 Rate of metal sorption on Duolite GT-73 at pH 4
- FIGURE 18 Comparison of experimental and pore diffusion model predicted Cu(II) and Cd(II) sorption by thiomethyl resin at pH 4
- FIGURE 19 Comparison of experimental and pore diffusion model predicted Cu(II) and Cd(II) sorption by Duolite GT-73 at pH 4
- FIGURE 20 Breakthrough curve for thiomethyl resin for copper and cadmium sorption (single metal); Influent concentration = 1 mM Cu²⁺/Cd²⁺; pH= 4; Flow rate = ~10 BV.h⁻¹
- FIGURE 21 Breakthrough curve for Duolite GT-73 for copper and cadmium sorption (single metal); Influent concentration = 1 mM Cu²⁺/Cd²⁺; pH= 4; Flow rate = 10 BV.h⁻¹
- FIGURE 22 Breakthrough curve of thiomethyl resin for sorption of copper, nickel, zinc and cadmium from mixture; Influent concentration = 1 mM Cu²⁺/Cd²⁺/ Ni²⁺/ Zn²⁺; pH= 4; Flow rate = ~10 BV.h⁻¹
- FIGURE 23 Breakthrough curve of Duolite GT-73 for sorption of copper, nickel, zinc and cadmium from mixture; Influent concentration = 1 mM Cu²⁺/Cd²⁺/ Ni²⁺/ Zn²⁺; pH= 4; Flow rate = ~10 BV.h⁻¹

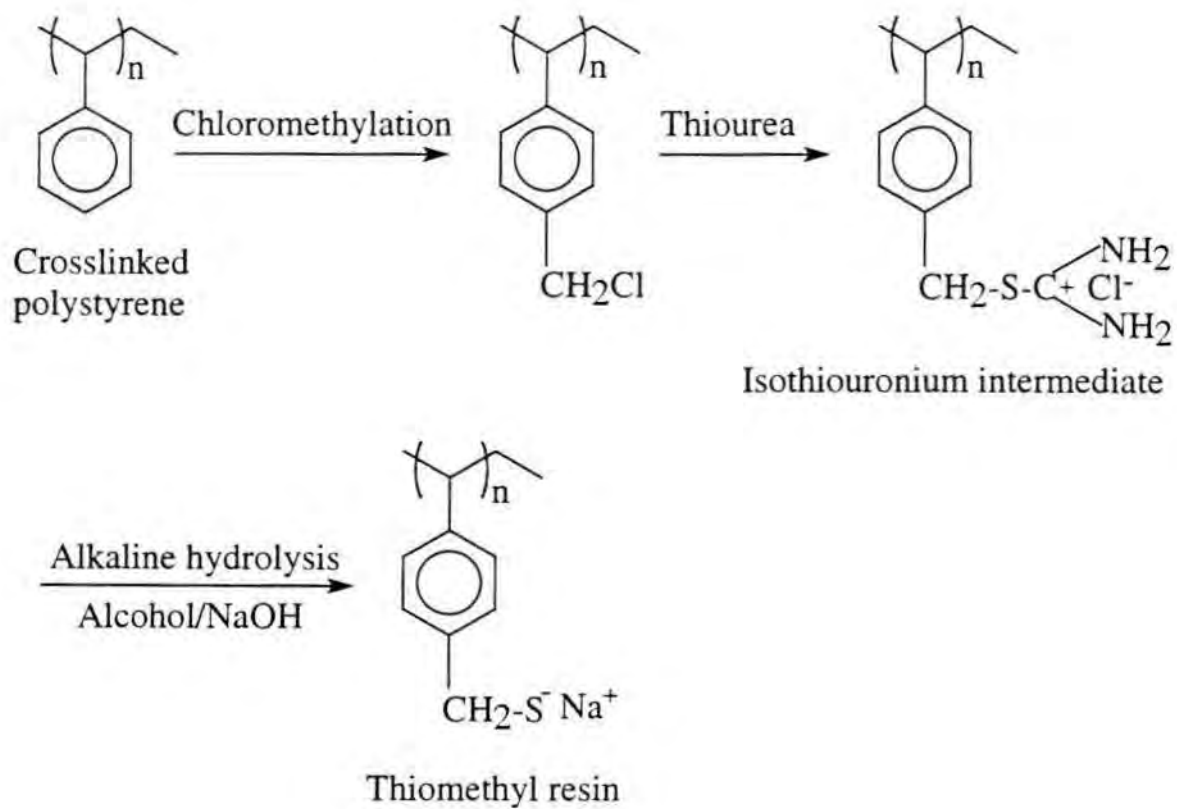


Figure 1 Synthetic pathway of Thiomethyl resin

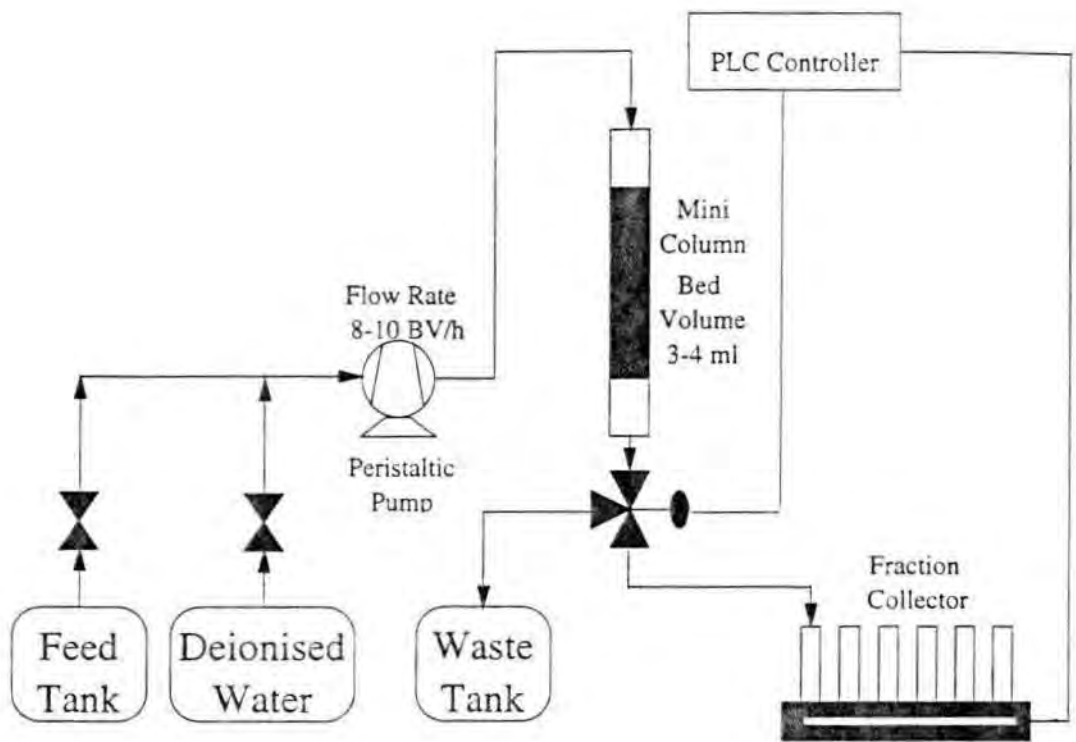
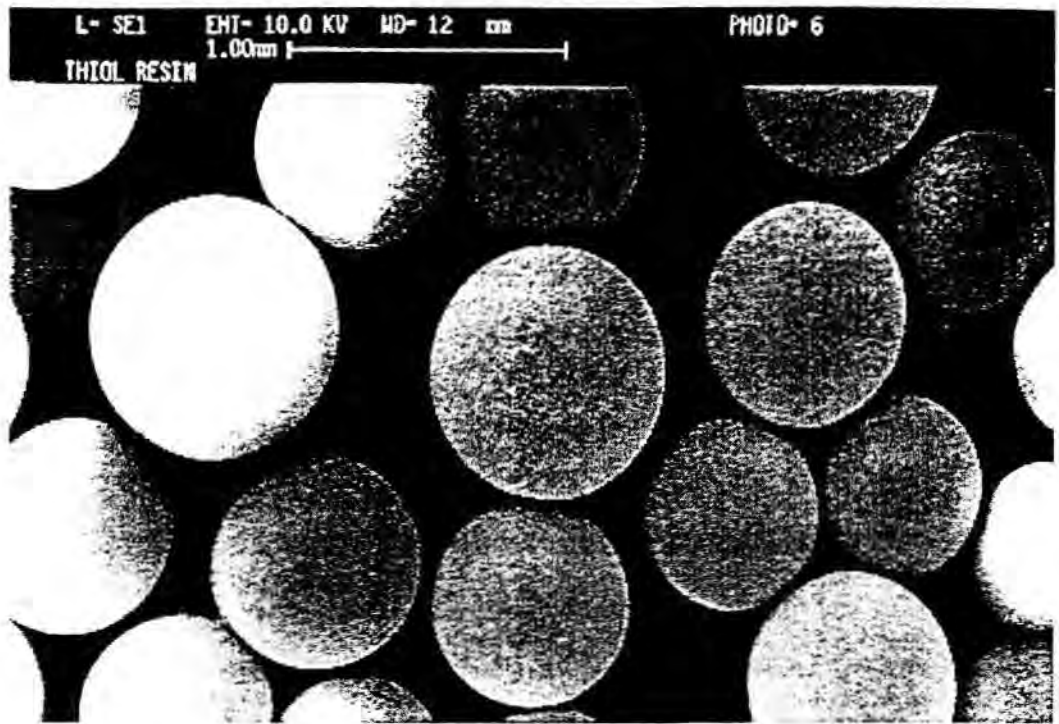
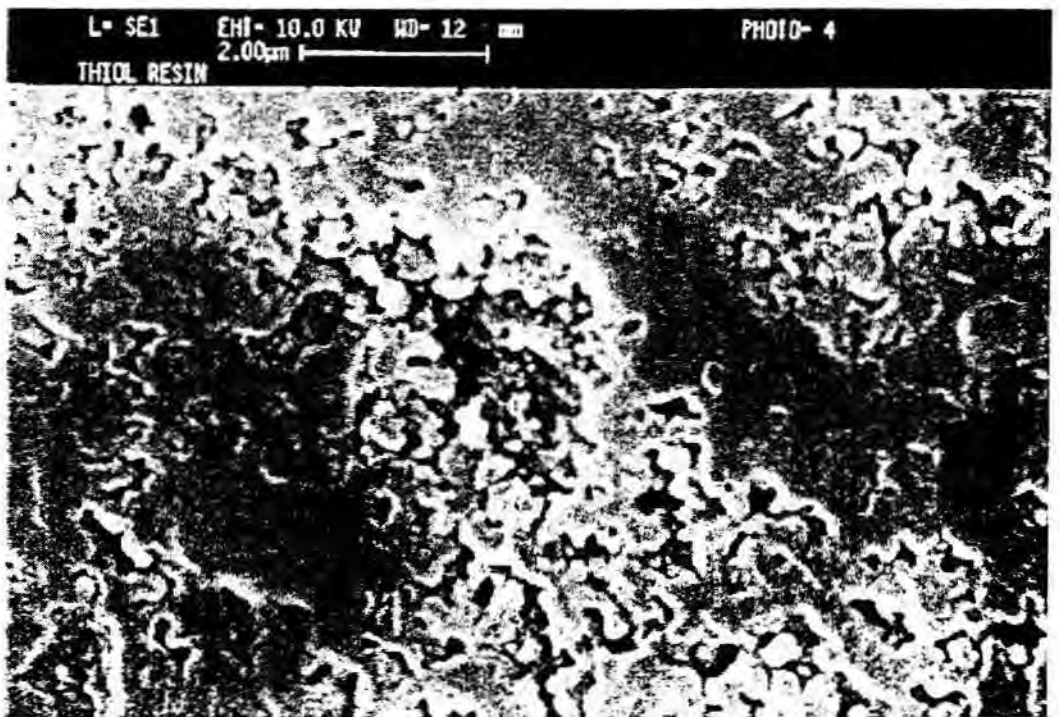


Figure 2 Schematic diagram of mini-column experiment

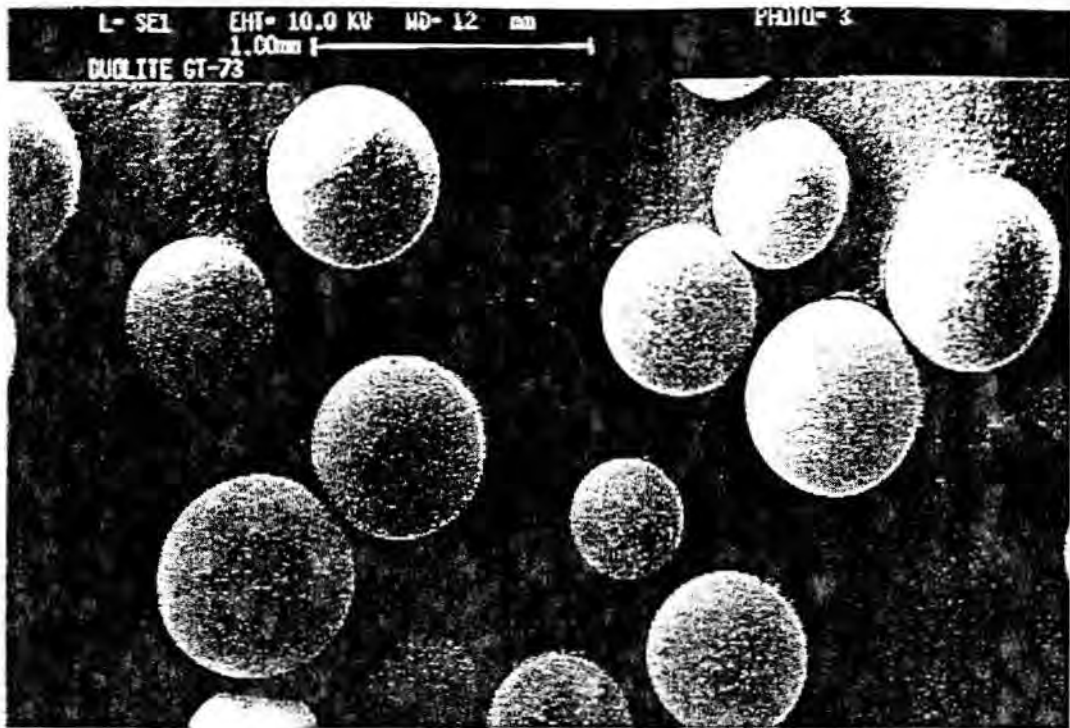


(a)

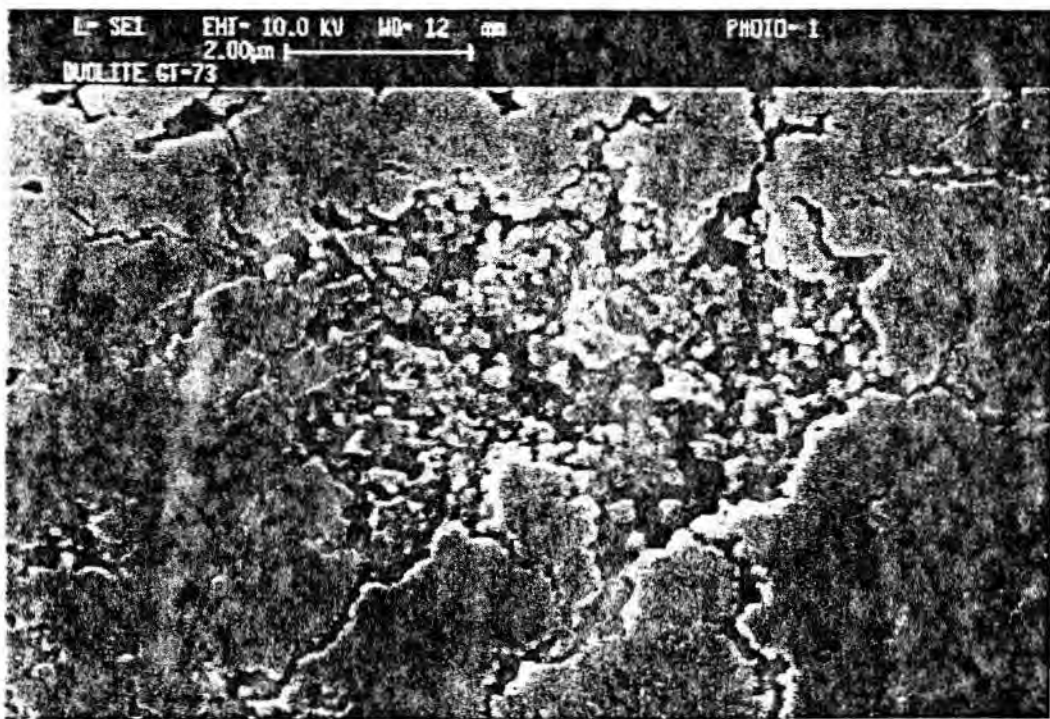


(b)

Figure 3 Scanning electron micrographs of thiomethyl resin (a) bead, (b) porous surface



(a)



(b)

Figure 4 Scanning electron micrographs of Duolite GT-73 (a) bead. (b) porous surface

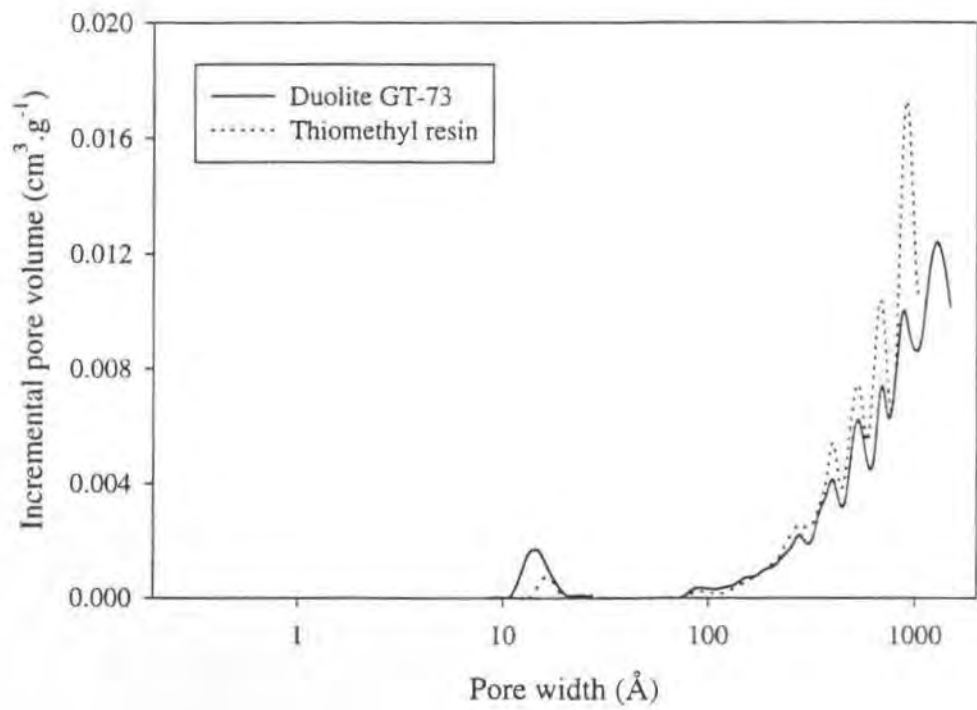


Figure 5 Pore size distribution diagram of thiomethyl resin and Duolite GT-73

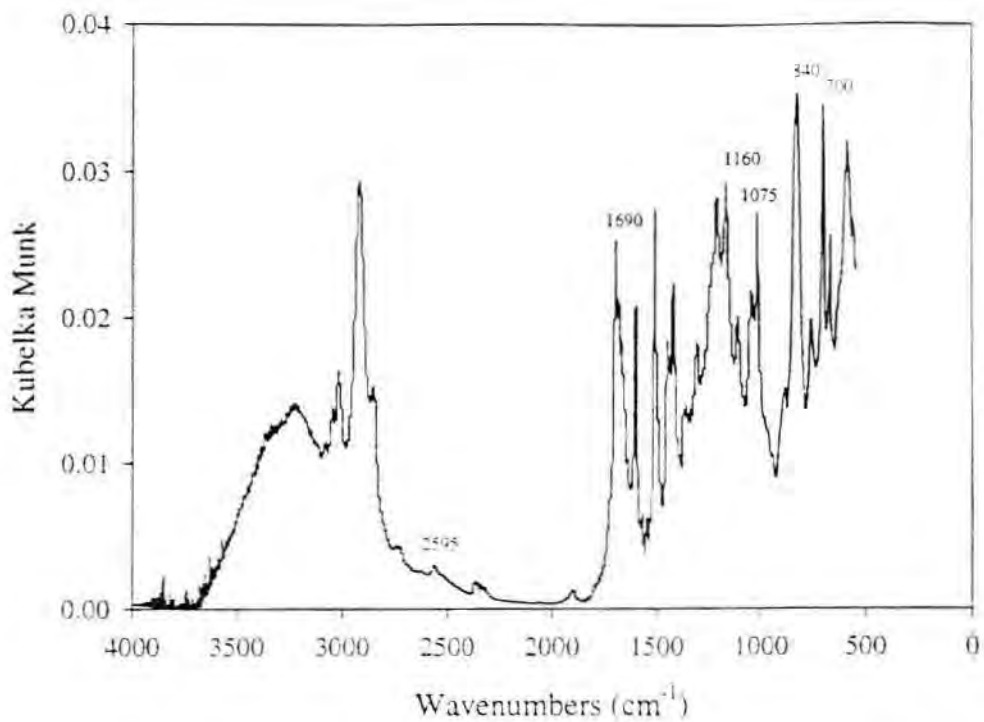


Figure 6 Diffuse reflectance FTIR spectra of thiomethyl resin

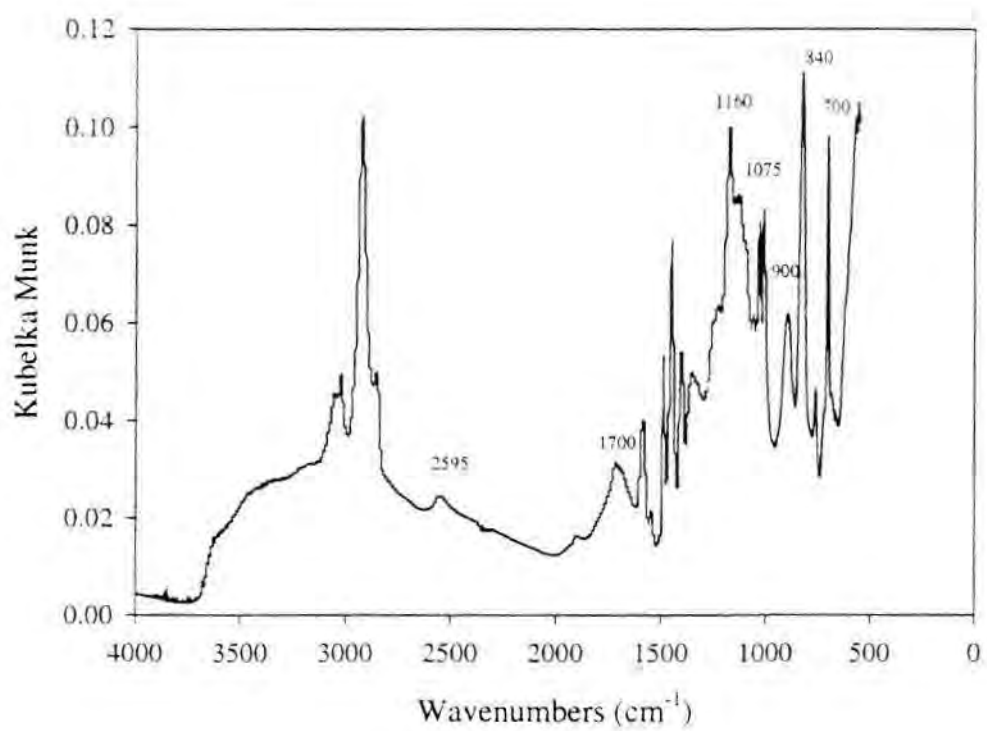


Figure 7 Diffuse reflectance FTIR spectra of Duolite GT-73

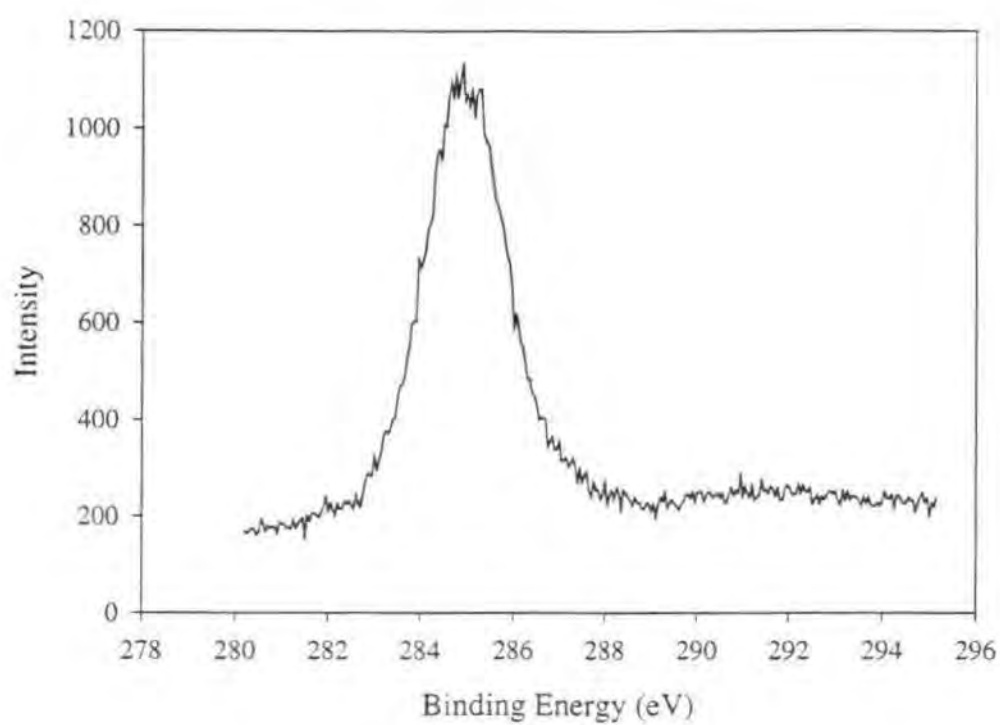


Figure 8 (a) C 1s spectra of thiomethyl bead

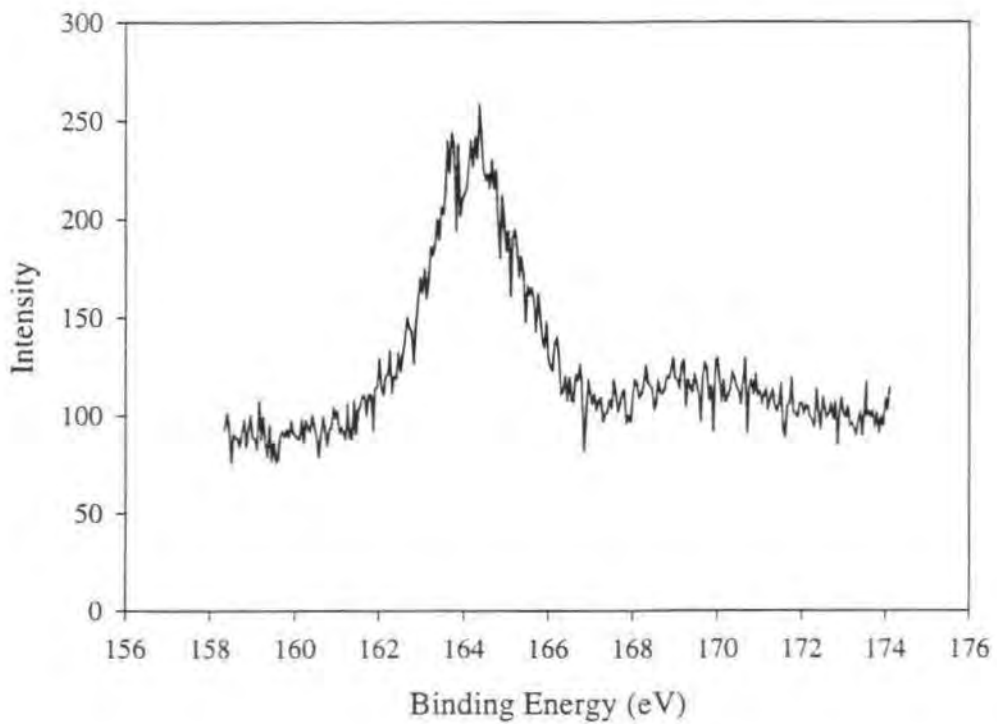


Figure 8 (b) S 2p spectra of thiomethyl bead

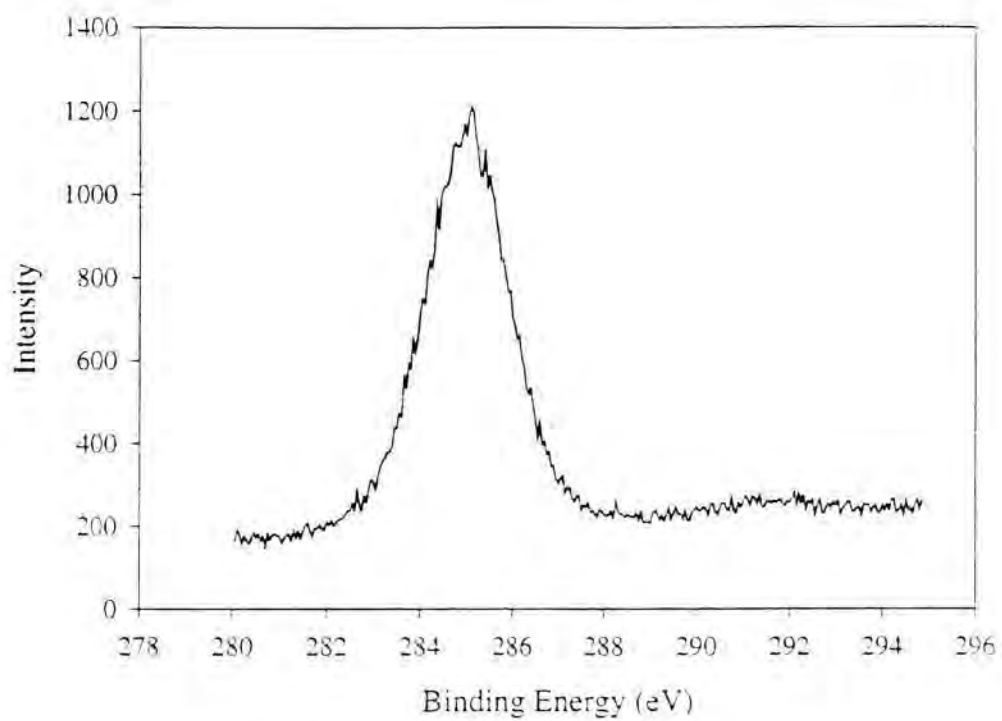


Figure 9 (a) C 1s spectra of thiomethyl crushed resin

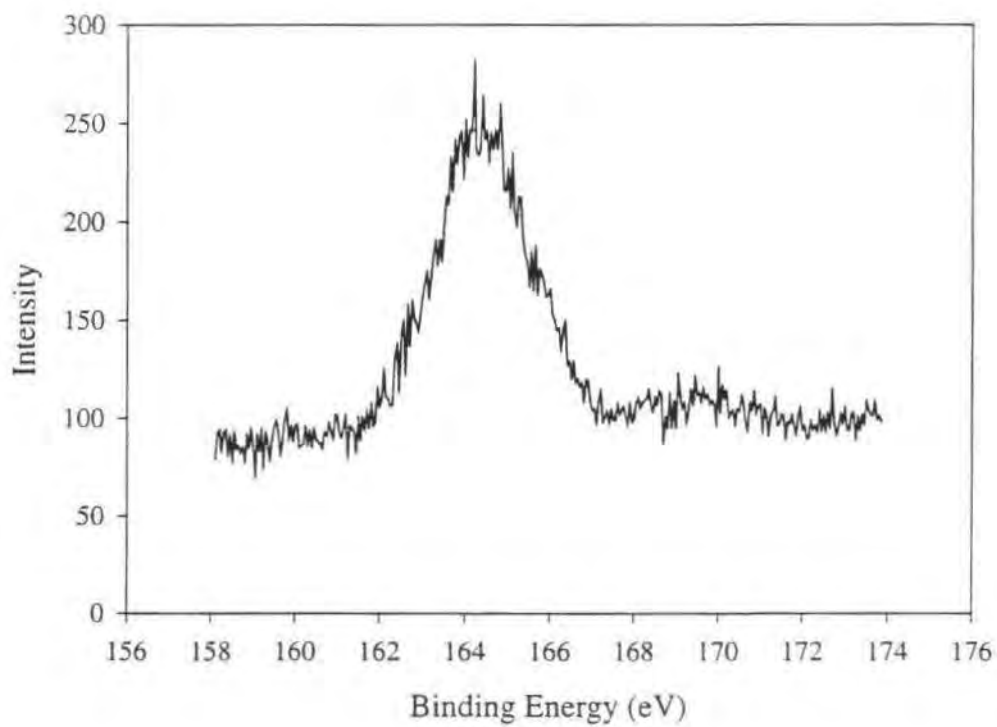


Figure 9 (b) S 2p spectra of crushed thiomethyl resin

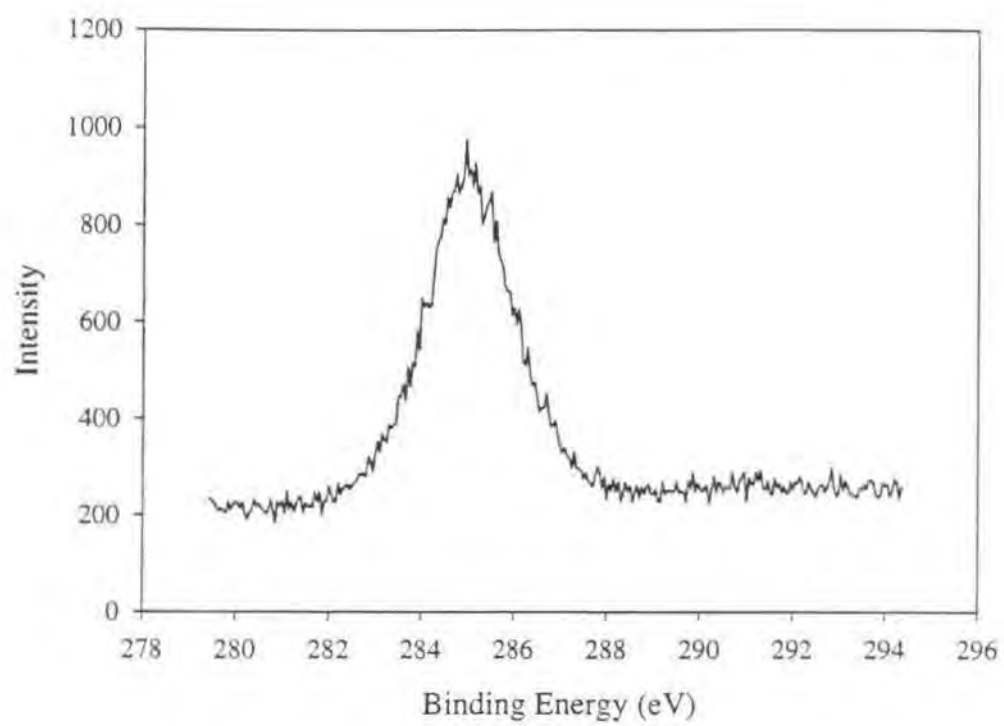


Figure 10 (a) C 1s spectra of Duolite GT-73

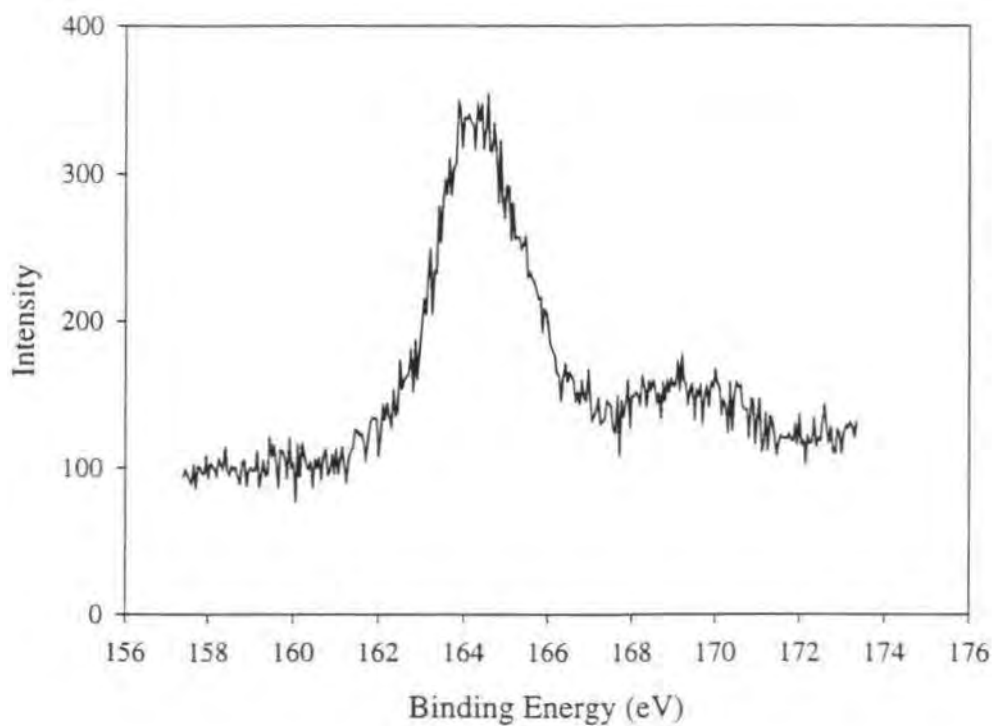


Figure 10 (b) S 2p spectra of Duolite GT-73

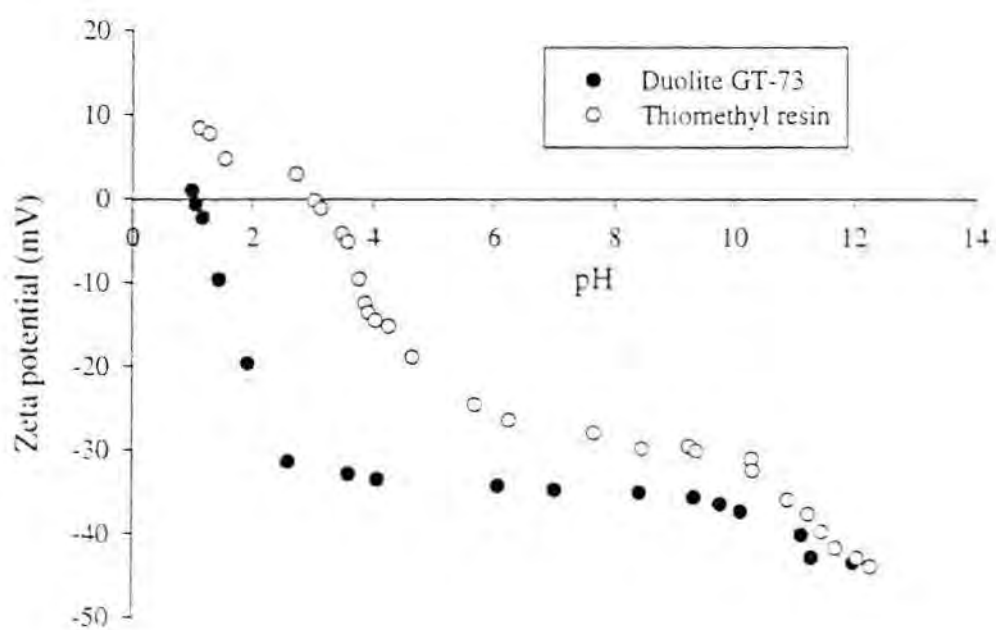


Figure 11 Zeta potential of thiomethyl resin and Duolite GT-73

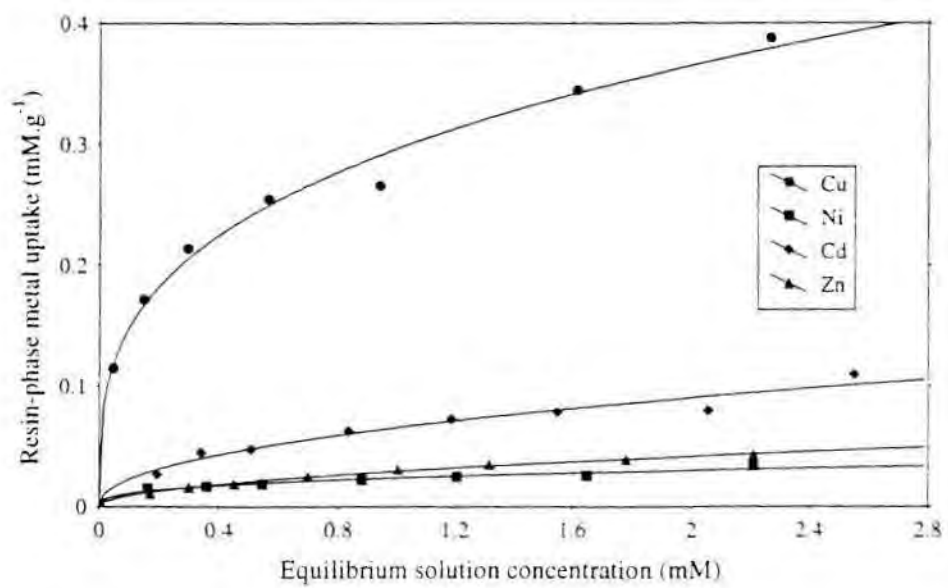


Figure 12 Batch metal sorption isotherm of thiomethyl resin at pH 4

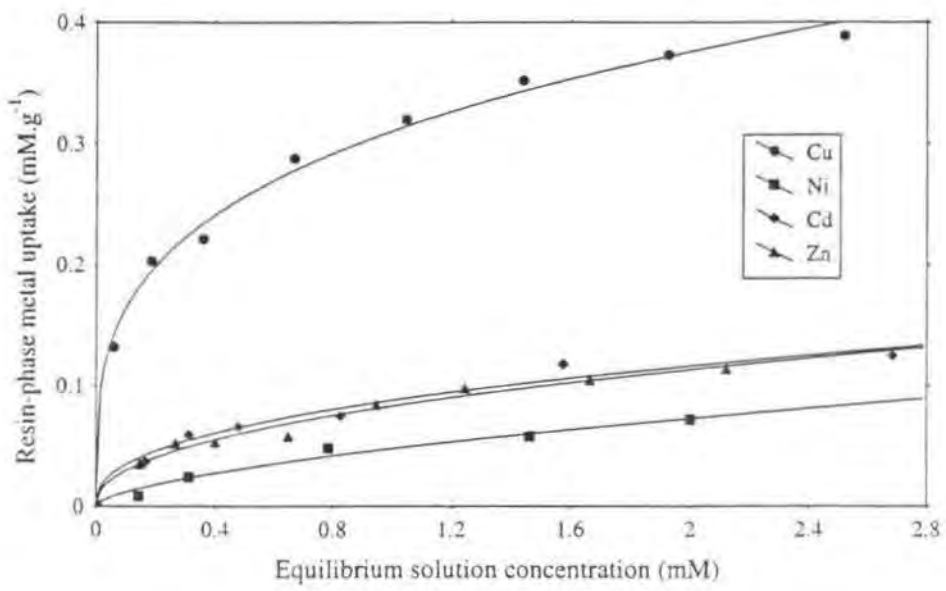


Figure 13 Batch metal sorption isotherm of Duolite GT-73 at pH 4

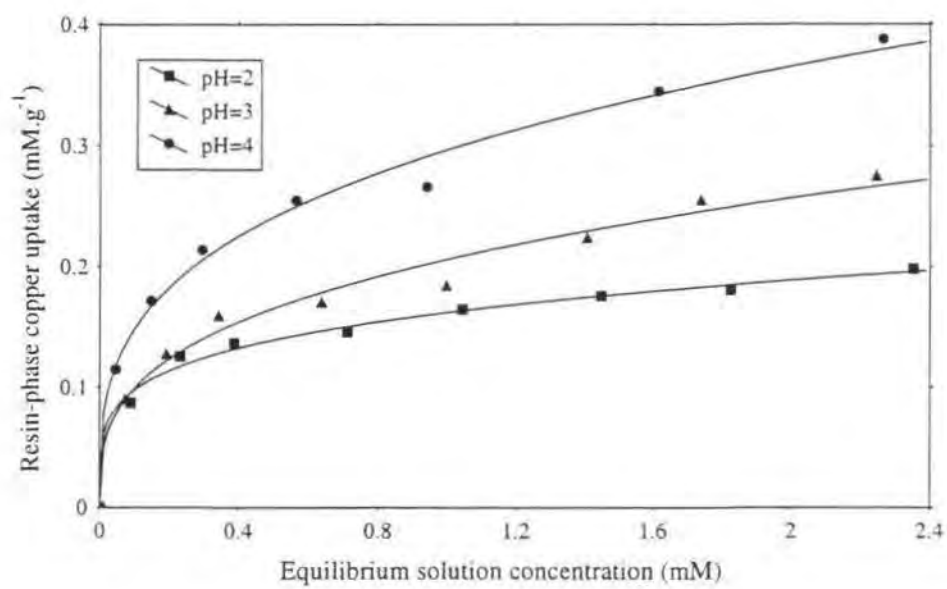


Figure 14 Copper sorption isotherm of thiomethyl resin at various pH

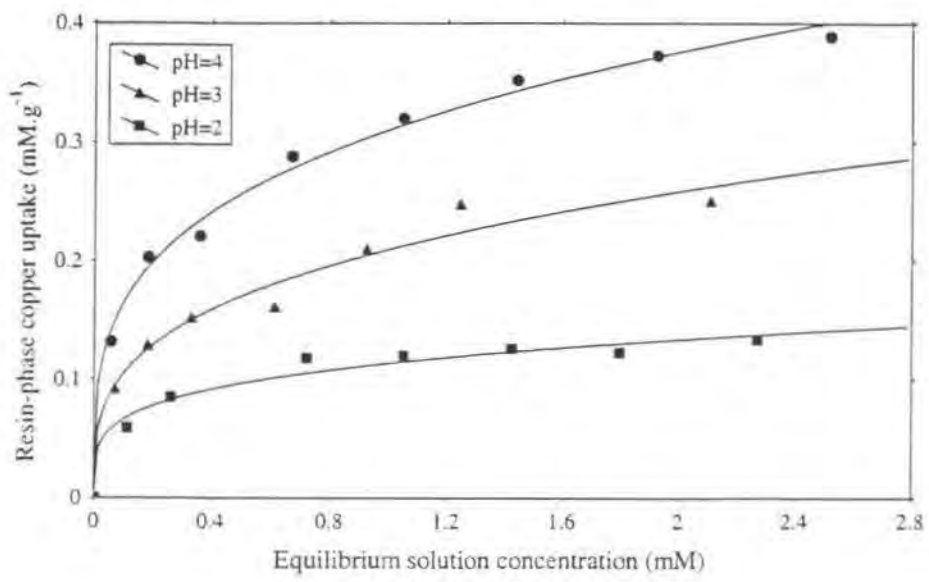


Figure 15 Copper sorption isotherm of Duolite GT-73 at various pH

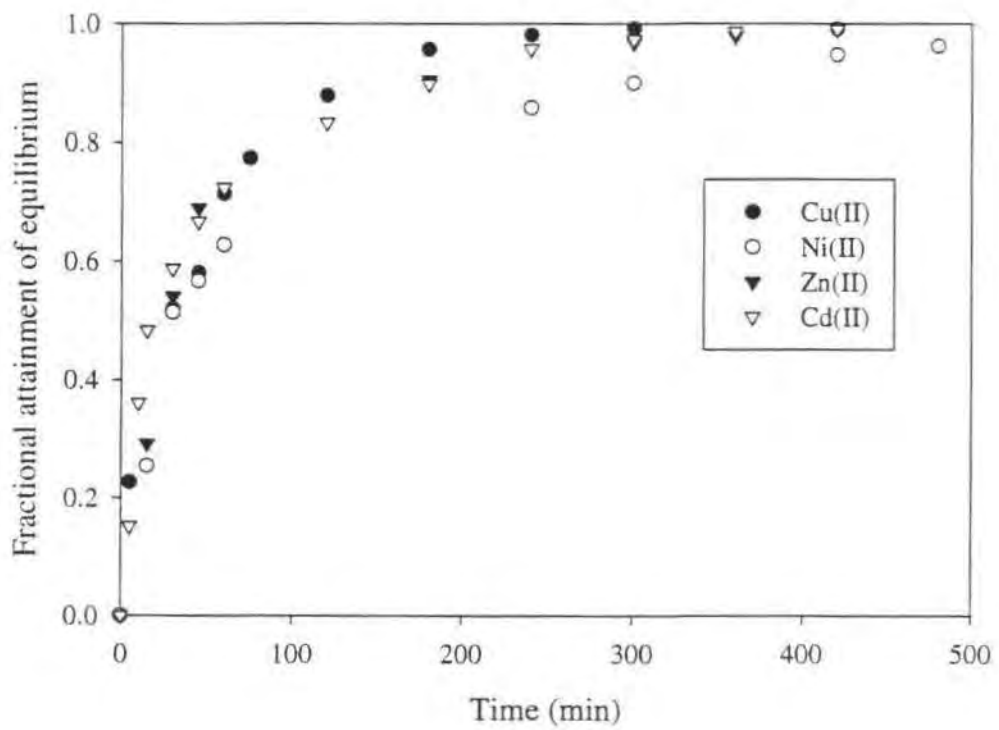


Figure 16 Rate of metal sorption on thiomethyl resin at pH 4

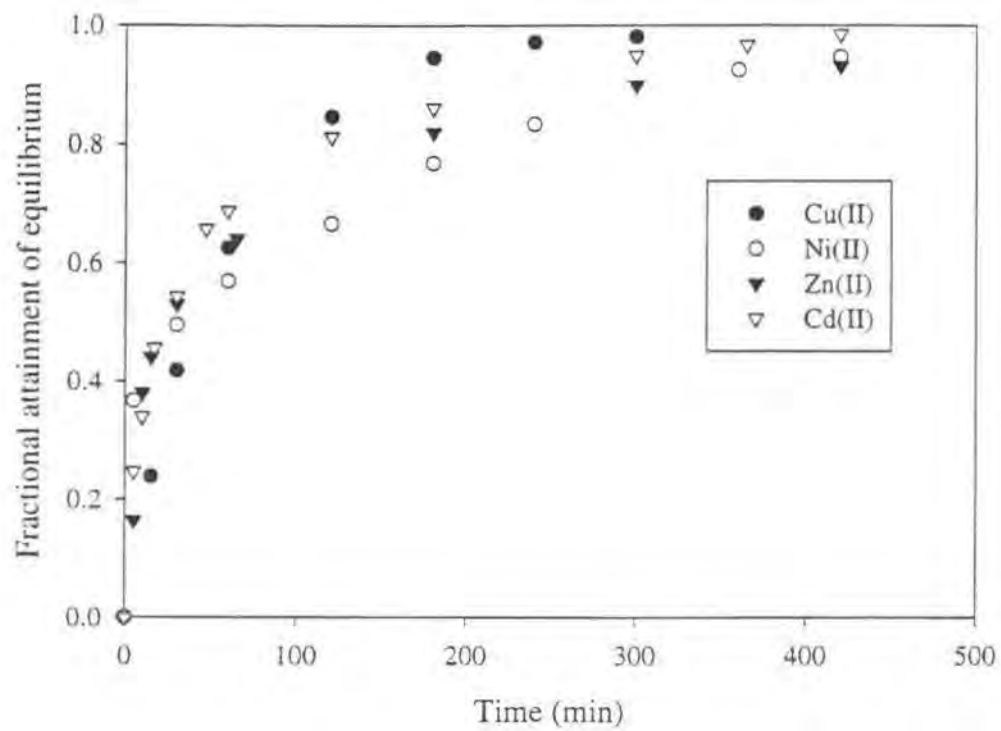


Figure 17 Rate of metal sorption on Duolite GT-73 at pH 4

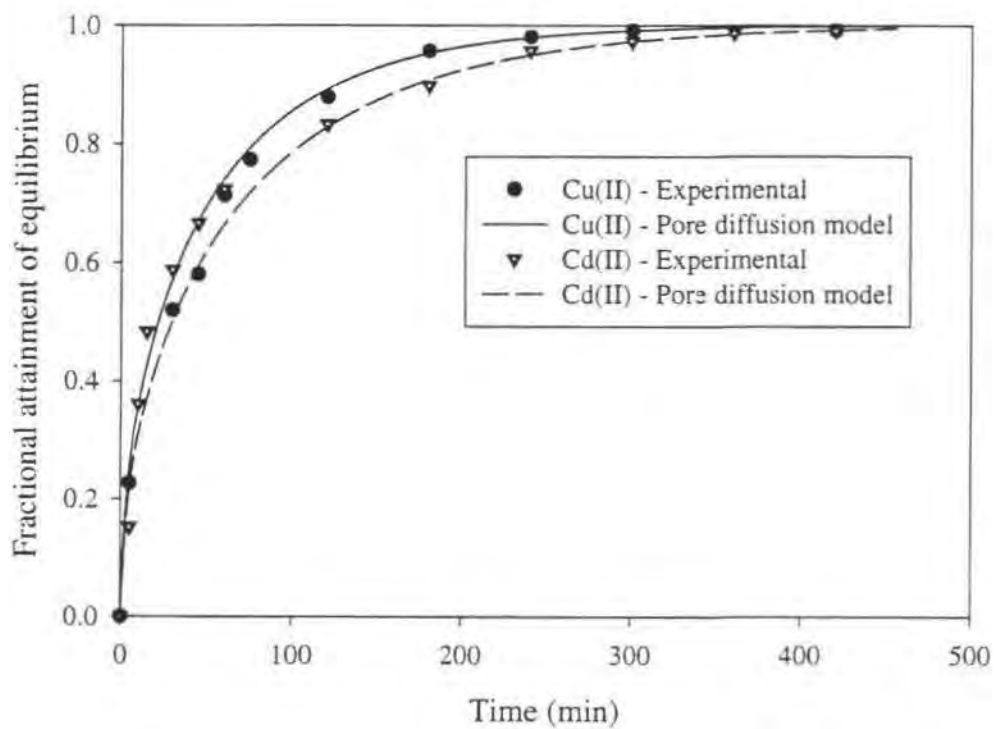


Figure 18 Comparison of experimental and pore diffusion model predicted Cu(II) and Cd(II) sorption by thiomethyl resin at pH 4

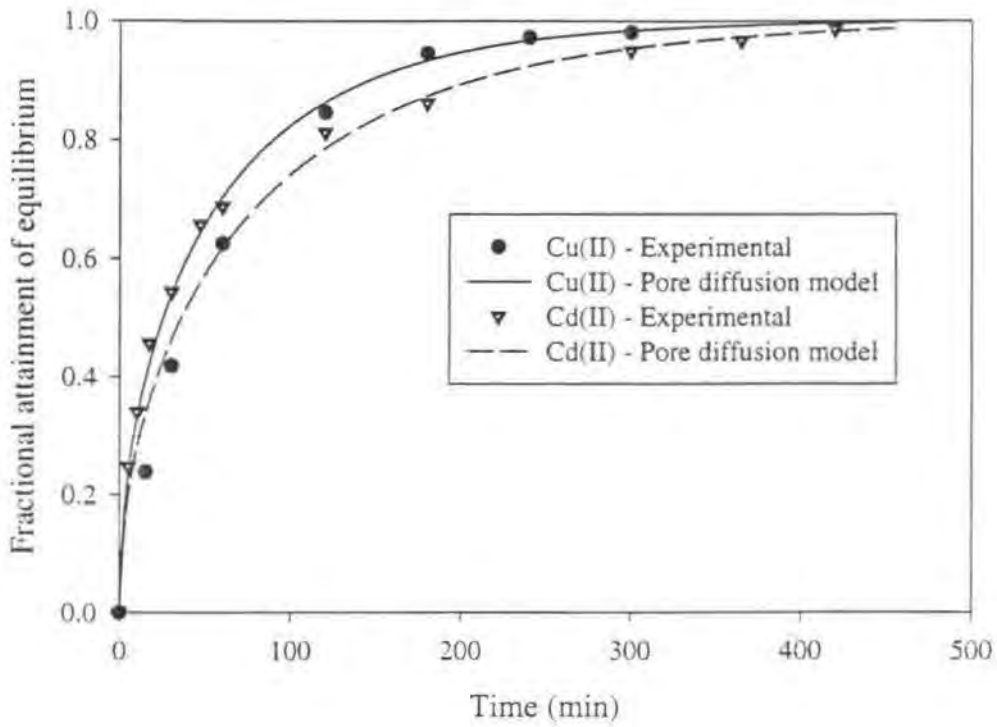


Figure 19 Comparison of experimental and pore diffusion model predicted Cu(II) and Cd(II) sorption by Duolite GT-73 at pH 4

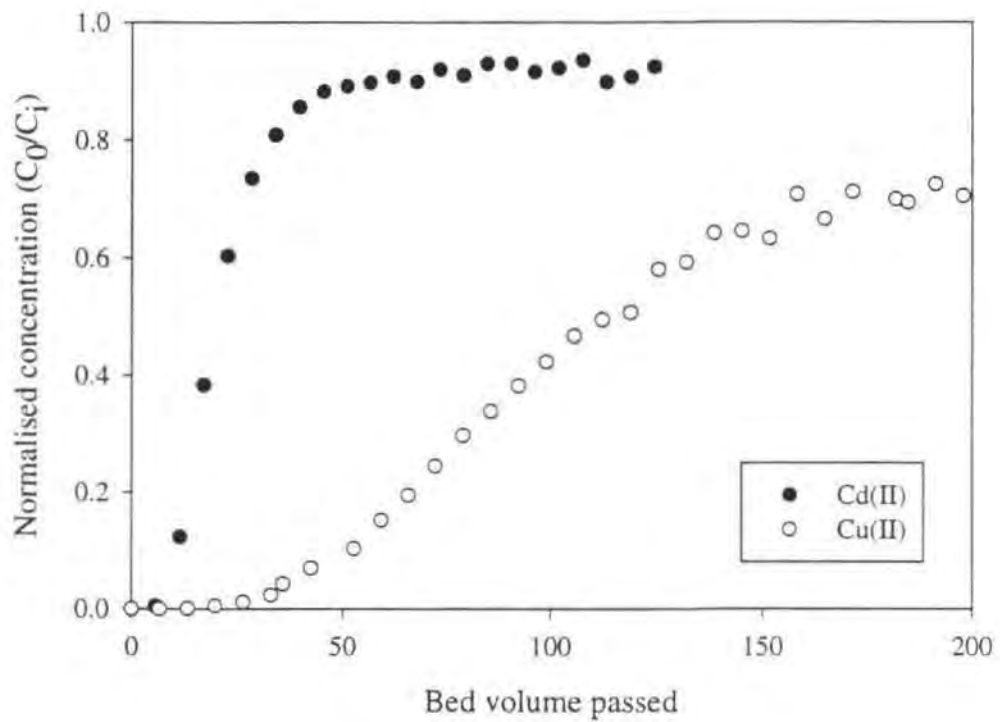


Figure 20 Breakthrough curve for thiomethyl resin for copper and cadmium sorption (single metal)

Influent concentration = 1 mM $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$; pH= 4; Flow rate = $\sim 10 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$

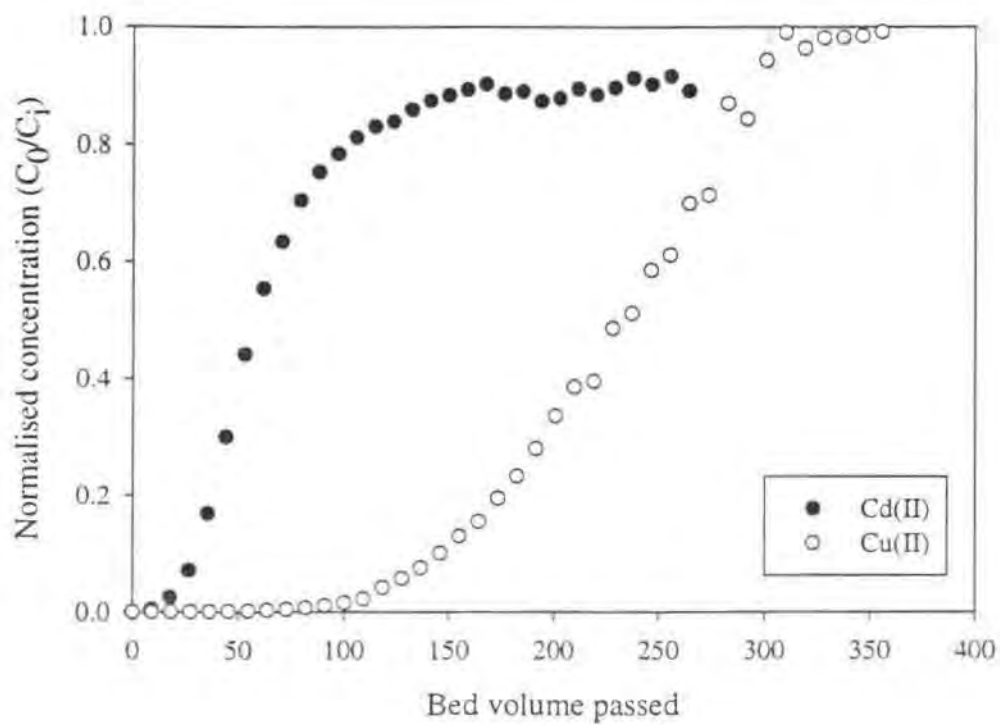


Figure 21 Breakthrough curve for Duolite GT-73 for copper and cadmium sorption (single metal)

Influent concentration = 1 mM $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$; pH= 4; Flow rate = 10 BV.h⁻¹

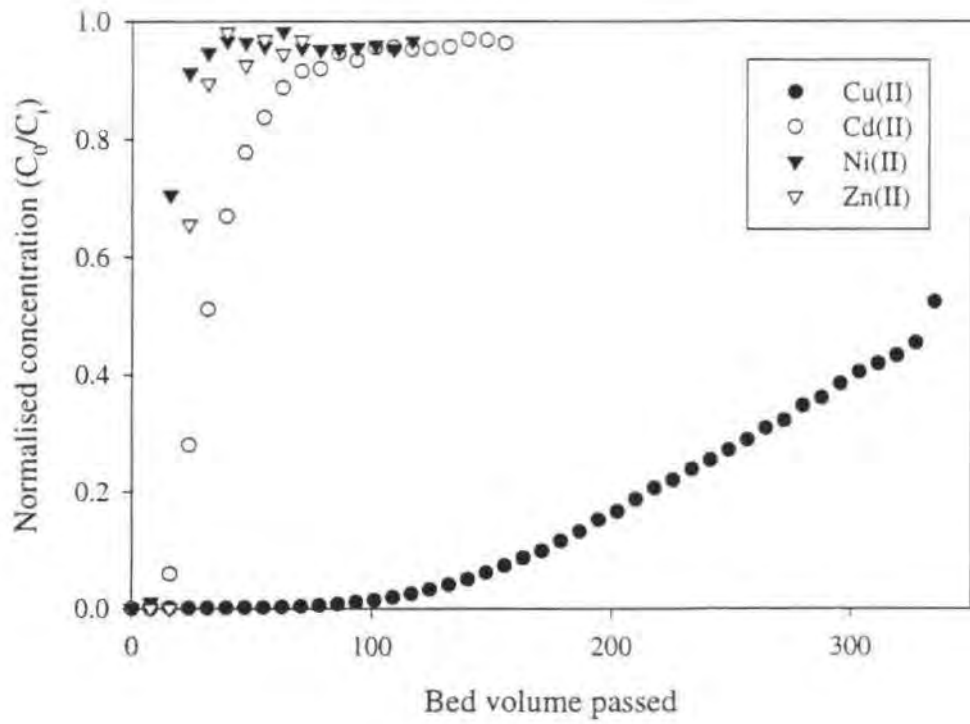


Figure 22 Breakthrough curve of thiomethyl resin for sorption of copper, nickel, zinc and cadmium from mixture
 Influent concentration = 1 mM $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$; pH= 4;
 Flow rate = $\sim 10 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$

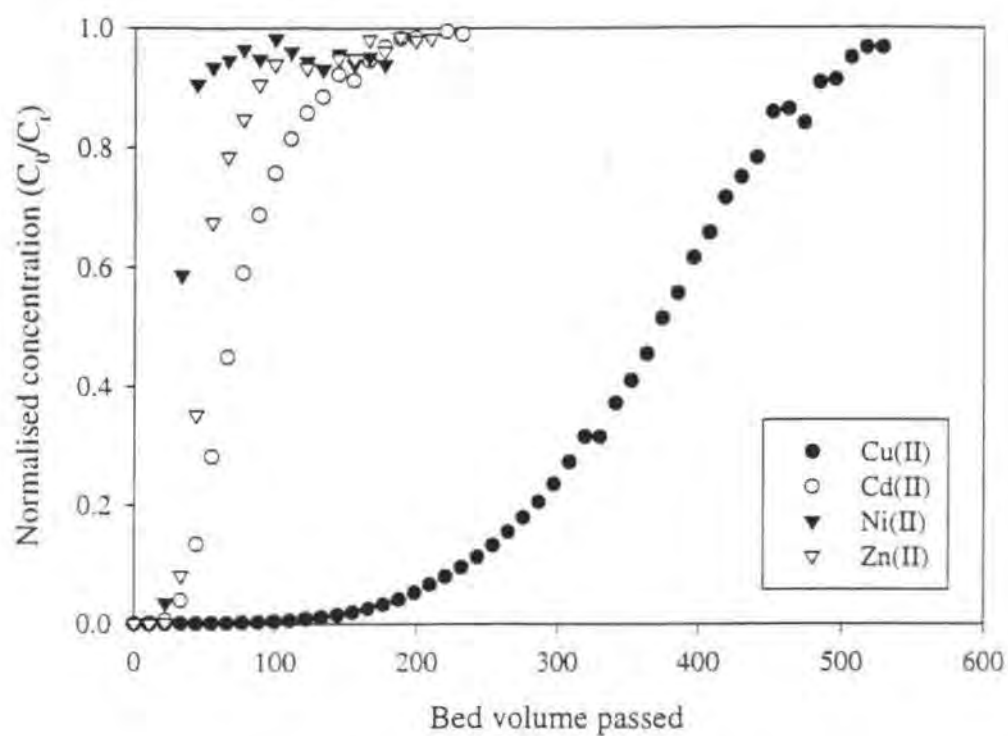


Figure 23 Breakthrough curve of Duolite GT-73 for sorption of copper, nickel, zinc and cadmium from mixture
 Influent concentration = 1 mM $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$; pH= 4;
 Flow rate = $\sim 10 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$

ANNEX 6

The characterisation of silver adsorption by chelating resins containing thiol and amino groups.

M. Iglesias, E. Anticó and V. Salvadó.

Dept. de Química, Facultat de Ciències, Universitat de Girona, 17071 Girona.

Abstract

We have investigated the adsorption capacity of Ag (I) on three different resins bearing a thiol chelating group. Duolite GT-73, Purolite thiomethyl resin and Spheron thiol, as well as Chelamine, a resin with a tetraethylenepentamine moiety. The metal adsorbed by the resins at 0.01 M HNO₃ follows the order: Purolite thiomethyl resin > Duolite GT-73 > Spheron thiol. As this result does not correlate with the sulphur content of each resin we have studied the physical characteristics of the resins in order to try and explain this behaviour. In the case of Chelamine, a nitrogen containing resin, silver adsorption increases when the pH increases and so makes it ineffective in the removal of silver in this media (0.01 M HNO₃). A kinetic study of the three polymers with the same functional group (-SH), has also been carried out in order to discover more about the adsorption mechanism. The differences observed between the three polymers cannot be explained exclusively as chemical control of the sorption process as the nature of the polymeric matrix and the morphology of the resins must also be considered. Finally, we have studied the elution process of silver and found that, with each resin, thiourea 0.1 M in HNO₃ 0.1 M was the most effective elution agent.

1. Introduction

The recovery of silver contained in certain low-grade waste may be viable only when a hydrometallurgical process is used. In this process, the first stage is leaching, which may be done by: chloride base oxidation, nitric acid or sodium cyanide and thiourea. This first stage can be followed by any of the following techniques: precipitation of silver chloride, a process of metal-replacement, ion flotation, solvent extraction, or solid-liquid extraction.

Precious metal ions are soft acids which co-ordinate with reagents containing S or N atoms to form strong complexes. Earlier studies have investigated the solvent extraction of silver from nitrate or sulphate media [1,2] and chloride media [3,4] by sulphur bearing extractants; and also with nitrogen containing reagents such as formazans [5]. These reagents have been applied in classical liquid-liquid extraction techniques as well as in liquid membrane configurations [6].

In this study we have chosen to use solid-liquid extraction as it offers a series of advantages when it is necessary to treat large volumes of metal solutions. Although non-commercial resins have given good results [7], commercial polymers are more widely available and less costly. The main objective of the present study is to compare the usefulness of different commercial resins in the preconcentration and recovery of Ag(I) from nitrate media. We have studied three resins bearing an -SH group; Duolite GT-73, Purolite thiomethyl and Spheron Thiol 1000, as well as one resin with a tetraethylenepentamine chelating group, Chelamine. These resins have been chosen as a result of our previous experience with resin use in the separation and recovery of precious metals [8,9,10].

We have studied the adsorption isotherms and the kinetics of the adsorption process in order to characterise the silver adsorption by these polymeric supports. Given the lack of correlation of the results, we physically characterised the resin to further understand this behaviour.

2. Experimental

2.1 Reagents and solutions

The Ag(I) stock solution was prepared from AgNO₃ (Johnson and Matthey Chemicals Ltd.) and the required amount of HNO₃ standardised solution. Working solutions were prepared by dilution and the addition of appropriate volumes of standardised HNO₃ solution to adjust the H⁺ concentration to 0.01 M. Buffer solutions were prepared with acetic acid and sodium hydroxide with the ionic strength adjusted to NaNO₃ 0.01 M for pH dependence studies with Chelamine.

Purolite thiomethyl macroporous resin was supplied by Purolite International Ltd., UK. Its synthetic pathway involves chloromethylation of polystyrene beads followed by reaction with thiourea to form an isothiuronium intermediate, which on subsequent alkaline hydrolysis produces the thiol resin [10].

Duolite GT-73 (Supelco, USA) is a macroporous resin based on a cross-linked polystyrene matrix containing thiol functional groups.

Spheron Thiol 1000 is a glycolmethacrylate support functionalised with a thiol group. This gel type resin, was kindly supplied by Lachema (Brno, Czech Rep.).

Metalfix Chelamine, kindly supplied by Fluka Chemie AG (Switzerland), is a polyamine functionalised resin with tetraethylenepentamine groups. This is also a gel

type resin and has a non-porous surface and a particle diameter size of around 40-120 μm [11].

Other reagents used were of analytical grade and supplied by Panreac (Spain).

2.2. Apparatus

A Labinco rotary mixer was used to shake the solid and liquid phases in stoppered glass tubes. A Varian Spectra A-300 atomic absorption spectrophotometer was used for the determination of Ag(I). pH measurements were carried out by a model micro-pH 2000 pH-meter (Crison, Spain) equipped with a Crison model 50-02 combined electrode (Crison, Spain). The particle size morphology was observed by a model DSM 960 A scanning electron microscope (Carl-Zeiss, Germany).

2.3. Procedures

2.3.1 Pretreatment of the resins

Spheron thiol was used as received. Duolite GT-73 was drained under low vacuum aspiration for several minutes [8]. Purolite thiomethyl resin was used after centrifugation and the moisture content, calculated in separate samples, was taken into account. Finally, Metalfix Chelamine was dried at 60°C until constant weight [11]. Differences in the pretreatment of the resins are ascribed to their different chemical resistances and the different conditions under which they were supplied.

2.3.2. Determination of the resin capacity

Batch adsorption procedures were applied. Weighed amounts of resin beads were shaken mechanically with 20 ml of aqueous metal solution at 0.01 M HNO_3 medium for 24 h. After equilibrium was reached, the metal remaining in the aqueous phase was

determined by atomic absorption spectrometry and the metal adsorbed by the resin was calculated by mass balance. Resin capacities are expressed in mmol per g of dry resin. The theoretical capacity of the resins was estimated by determining the nitrogen or sulphur content in the polymer (see Table 1). Duplicate experiments were carried out at a controlled room temperature of $22 \pm 2^\circ \text{C}$.

Table 1. Elemental analysis.

	%Element ^a	Co-ordinator group content(mmol/g)	ref
Duolite GT-73	13.7	4.3	this paper
	15.9	5.0	[10]
Purolite thiomethyl	9.4	2.9	[10]
Spheron thiol	6.4	2.0	[9]
Chelamine	19.7	2.8	[11]

^a %S for Duolite GT-73, Purolite thiomethyl and Spheron thiol and % N for Chelamine

2.3.3. Kinetic studies

Weighed samples of dry resin were mixed mechanically with the corresponding metal solution for different periods of time. The metal remaining in the aqueous phase was determined by atomic absorption spectrometry and the amount of metal ions loaded on the resin was obtained by calculating the difference from the initial concentration.

2.3.4. Elution

After the adsorption process, the resin was filtered off, washed with distilled water and placed in a glass tube with 20 ml of different stripping solutions, where the resulting mixtures were agitated for 12 hours. The metal concentration in the solutions was determined afterwards.

3. Results and discussion

3.1. Adsorption of silver by chelating resins

Fig.1 shows the adsorption isotherms for Ag(I) at 0.01 M HNO₃ obtained for the four resins studied. As can be seen in this figure, silver adsorption increases with the initial silver concentration until a constant value is achieved. The metal adsorbed for the resins follows the order: Purolite thiomethyl resin (2.79 mmol Ag / g resin) > Duolite GT-73 (1.48 mmol Ag / g resin) > Spheron Thiol (1.11 mmol Ag / g resin) > Chelamine (0.05 mmol Ag / g resin). The highest capacity was obtained for Purolite thiomethyl resin, which rose to a value close to that which was theoretically calculated. Although Duolite GT-73 showed quite a high value for silver adsorption, it was only a third of the theoretical capacity. For Spheron Thiol the experimental capacity was about half of that which was calculated from the sulphur content. This latter value can be explained by a possible 2:1 coordination (thiol:silver) which was also found in earlier studies of Spheron Thiol with palladium [9].

Both the physical characteristics of the resin beads and the chemical nature of the polymeric matrix may influence their adsorption behaviour. We therefore took micrographs of the polymers (Fig.2) in order to investigate their physical characteristics with the result that great differences were observed between Spheron Thiol (2C) and the other two resins. This photograph shows that the lack of porosity of the surface makes Spheron Thiol a gel type resin. This feature and the greater hydrophilicity of its matrix (glycolmethacrylate) may favour the interaction of silver with the thiol groups.

The micrographs also confirmed the macroporous structure of Purolite thiomethyl and Duolite GT-73 resins (2A and 2B respectively) although they were unable to explain the

differences in the adsorption behaviour of both resins. We had expected to find similar behaviour given that Duolite GT-73 and Purolite share the same polystyrene matrix and the same functional group. The crosslink degree of the resins may help to explain the differences observed. In Figure 2 more detailed photographs of both resins are shown (2D and 2F). These photographs reveal a more homogeneous porous distribution on the surface of Purolite. This fact may explain why the silver capacity almost reaches the theoretically calculated value in the case of Purolite assuming a 1:1 (thiol:silver) coordination. We suspect that the theoretical value of Duolite GT-73 was not reached experimentally due to a possible higher degree of crosslinkage resulting in a less homogeneous porous distribution and hence inaccessibility to the ionogenic groups causing a decrease in the capacity [12]. This explanation would agree with the results obtained by Alexandratos and Natesan [13] where resins with three different crosslink levels showed, even in macroporous resins, a decrease in the metal capacity as the crosslinkage increased. Whilst we are unaware of the degree of crosslinkage, the little influence of a swelling agent (dioxan) observed in the palladium adsorption by Duolite GT-73 [8] would suggest that the crosslinkage is quite high. In a previous study [10], surface area and porosity measurements were carried out for both resins. Pore size distribution indicates that a large volume of macropores are present within the polymers, but in the case of Purolite the number of pores with a large volume is slightly higher than for Duolite. This result and the results of SEM micrographs seem to indicate that the degree of crosslinkage is higher for Duolite GT-73 resin and would explain why Duolite GT-73 has a lower capacity than Purolite.

As can be seen from Fig.1, the level of adsorption of Chelamine in 0.01 M HNO₃ is very low. This fact is attributed to the protonation of all nitrogen atoms of the tetraethylenepentamine (tetren) group in this media, which produces electrostatic

repulsion between this functional group and silver cations. This behaviour was also observed by Blain et al. [14] for Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn. In Figure 3, the great influence of the pH on silver adsorption by Chelamine is observed. As the pH increases, silver adsorption increases because the deprotonation at higher pHs results in the major co-ordination capacity of the functional group. Experiments at pHs > 6.5 have not been performed in order to avoid the possibility of silver precipitation as oxide. As can be seen in Fig. 3, no differences between experiments at different ionic strengths have been observed.

3.2. Kinetics of the adsorption process

The time dependence of silver adsorption on thiol resins is shown in Fig.4. Equilibrium was reached faster for Spheron Thiol (< 30 min) than for Duolite GT-73 (6 hours) and Purolite thiomethyl (around 10 hours).

Chelating polymers usually show slow kinetics which may, in some cases, be attributed to co-ordinating reactions between the chelating group and the metal ions in solution. However, the chemical nature of the polymer matrix and the physical properties of the resin beads may also influence the rate of metal uptake. The three polymers with the same functional group (-SH), display different kinetic behaviour that cannot be explained simply as chemical reaction control of the sorption process.

The adsorption of silver by Spheron Thiol was found to give the fastest process. This may be ascribed to the numerous hydrophilic hydroxyl groups in the polymeric matrix, which facilitate the interaction of the resin with the solution and the fact that the small particle size gives a great surface area (Fig 5C) when compared to Purolite thiomethyl

resin (Fig 5A) and Duolite GT-73 (Fig. 5B). Given the possible application to a column dynamic process, Spheron Thiol proves to be a very interesting resin.

The differences in the silver adsorption rate between Duolite GT-73 and Purolite thiomethyl are not very important and can be ascribed to their different physical characteristics. The chemical nature of these two resins are basically the same (cross-linked polystyrene). The sizes of the particles are slightly different, the surface areas are also different (DuoliteGT-73>Purolite) [10] and in the case of Purolite there are a significant amount of small beads, as can be seen in Fig. 5A.

3.3. Elution

Acidic solutions and complexing agents were used to elute silver from the resins. The results are presented in Table 2.

As observed, the resins displayed very similar behavioural patterns. Hence, acidified thiourea solutions appear to be the best stripping agents for the four resins as they can quantitatively separate silver from Spheron Thiol and Chelamine and gives a recovery rate of 93 % for Purolite thiomethyl and 77% for Duolite GT-73.

Table 2. Elution efficiency.

Eluent solution	Duolite GT-73	Purolite t.	Spheron T.	Chelamine
NH ₃ 0.1 M	0.4%	9.7%	4.1%	33.5%
H ₂ SO ₄ 0.05 M	9.9%	3.9%	13.6%	80.3%
Thiourea 0.1M, HNO ₃ 0.1 M	77.0%	93.5%	105.2%	105.6%
Na ₂ S ₂ O ₃ 0.1 M	71.8%	29.3%	73.4%	65.8%

In general, the elution of adsorbed silver is easier for sorbent Chelamine than for thiol bearing resins due to the different strength of the silver-functional group interactions governed by the hard and soft acid-base (HSAB) theory [15].

4. Conclusions

We have investigated the silver adsorption capacity of three different resins bearing a thiol chelating group, Duolite GT-73, Purolite thiomethyl resin and Spheron Thiol, as well as Chelamine, a resin with a tetraethylenepentamine moiety. The metal adsorbed by the resins in 0.01 M HNO₃ follows the order: Purolite thiomethyl resin (2.79 mmol Ag / g resin) > Duolite GT-73 (1.48 mmol Ag / g resin) > Spheron Thiol (1.11 mmol Ag / g resin) > Chelamine (0.05 mmol Ag / g resin). Our study has shown the influence of the physical and chemical characteristics of these resins over the process of silver adsorption and the kinetics of the metal uptake. The two gel type resins we have experimented with, Spheron Thiol and Chelamine, gave faster adsorption and easier elution than the macroporous resins. The chemical nature of the functional group and the polymeric matrix are also important for the relative stability of their metal-resin complexes which obey the hard and soft acid-base (HSAB) theory. These results correlate with the elution process of silver in which we found that thiourea 0.1 M in HNO₃ 0.1 M was the most effective elution agent for all of the resins.

5. Acknowledgements

This work was carried out under CICYT (Spanish Commission for Research and Development) Project No. QUI96-1025-CO3-03.

References

- [1] K Saito, I. Taninaka, S. Murakami and A. Muromatsu. *Talanta*, 46 (1998) 1187.
- [2] M. Muñoz, X. Ribas, M. Valiente. *Química Analítica*, vol 10 (1991), núm. 1, p. 11.
- [3] M. Shafiqi Alam, K. Inoue, K. Yoshizuka, Y. Dong and P. Zhang. *Hydrometallurgy*, 44 (1997) 245.
- [4] G. Zuo and M Muhammed. *Separation Science and Technology*, 25(13-15), (1990), 1785.
- [5] M. Grote, R. Weskamp, U. Hüppe and A. Kettrup, *Analytica Chimica Acta*, 207 (1988) 171.
- [6] M. Muñoz, C. Palet and M. Valiente. *Analytical letters*, 23(8), (1990) 1591.
- [7] J. M. Sanchez, E. Pallarols, E. Anticó, A. Masana, M. Valiente and V. Salvadó. *Sciencia Gerundensis*, 22 (1996) 141-150.
- [8] M. Iglesias, E. Anticó and V. Salvadó, *Analytica Chimica Acta*, 381 (1999) 61.
- [9] E. Anticó, A. Masana, V. Salvadó, M. Hidalgo and M. Valiente. *Analytica Chimica Acta*, 296 (1994) 325.
- [10] B. Saha, M. Iglesias and M. Streat. *Solv. Extr. and Ion Exc.* in press (2000).
- [11] M. Iglesias, E. Anticó and V. Salvadó. In preparation.
- [12] Konrad Dofner. "Ion Exchangers". Ed. Konrad Dofner. Walter de Gruyter. Berlin. New York, 1991.
- [13] S. D. Alexandratos and Subramanian Natesan, *European Polymer Journal*, 35 (1999) 431.
- [14] S. Blain, P. Appriou and H. Handel, *Analytica Chimica Acta*, 272 (1993) 91.
- [15] R. G. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533.

Figure captions

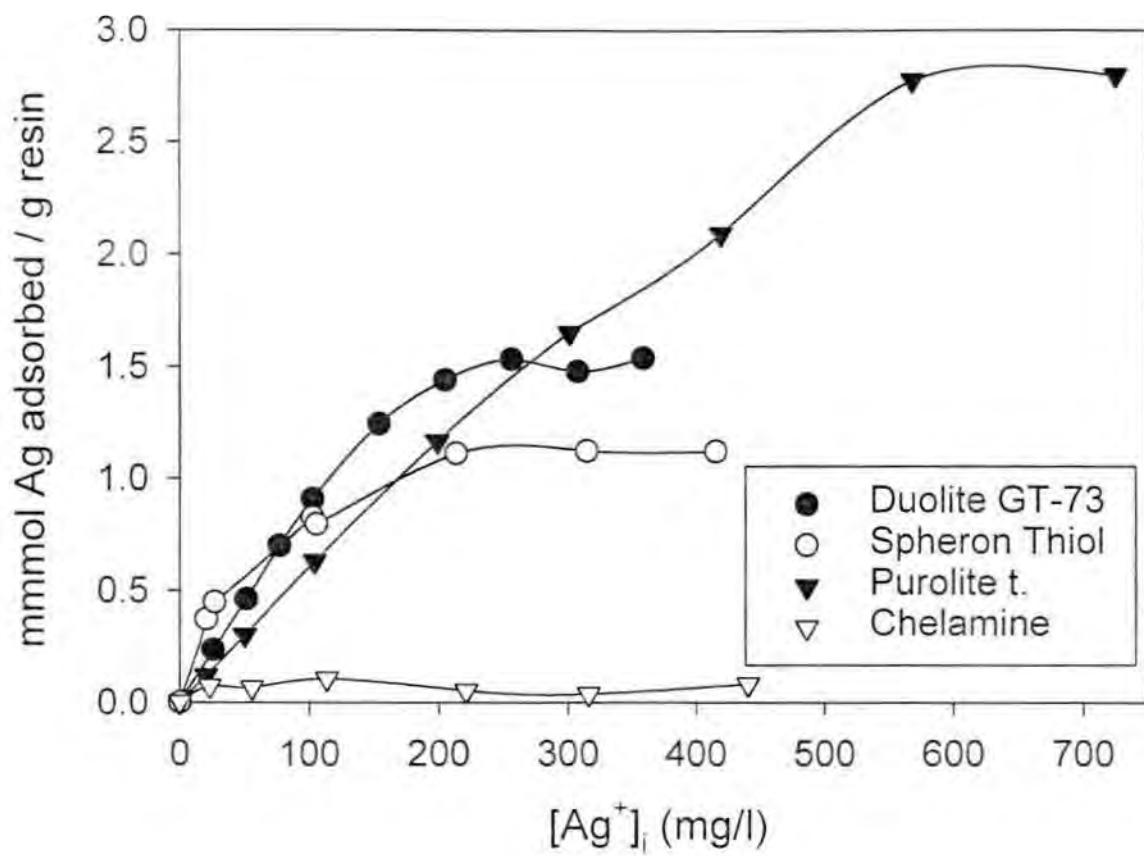
Figure 1. Silver adsorption isotherms for the four chelating resins. $[\text{HNO}_3] = 0.01 \text{ M}$.

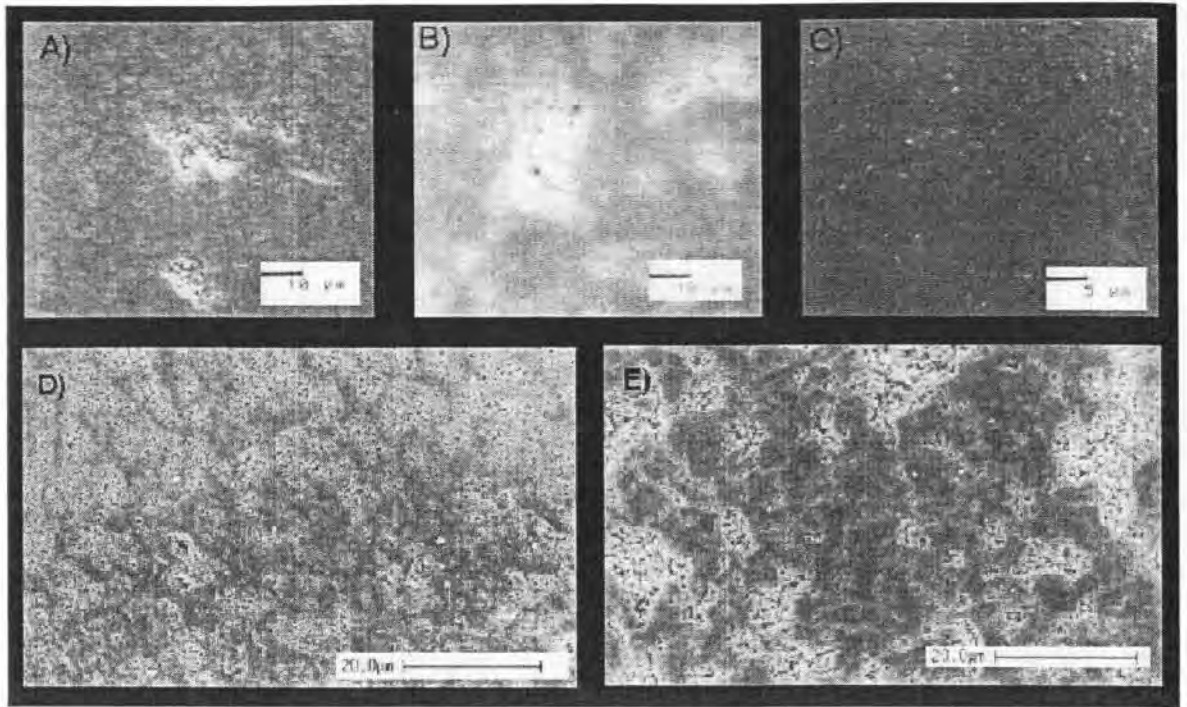
Figure 2. Scanning electron micrographs. Detail of resins surface. A) and D) Purolite thiomethyl resin. B) and E) Duolite GT-73 and C) Spheron Thiol.

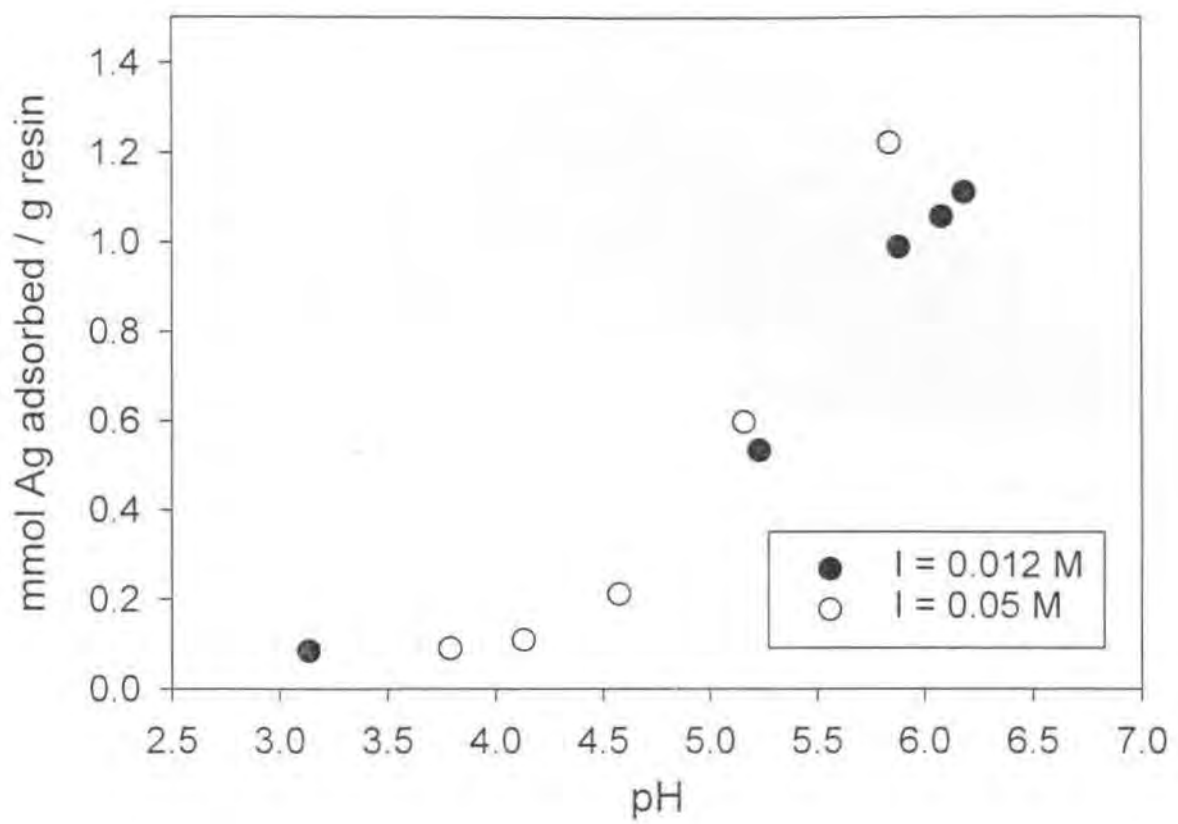
Figure 3. Silver adsorption by Chelamine as a function of the pH of the aqueous solution at two different ionic strengths in nitrate media. Initial silver concentration 250 mg/l.

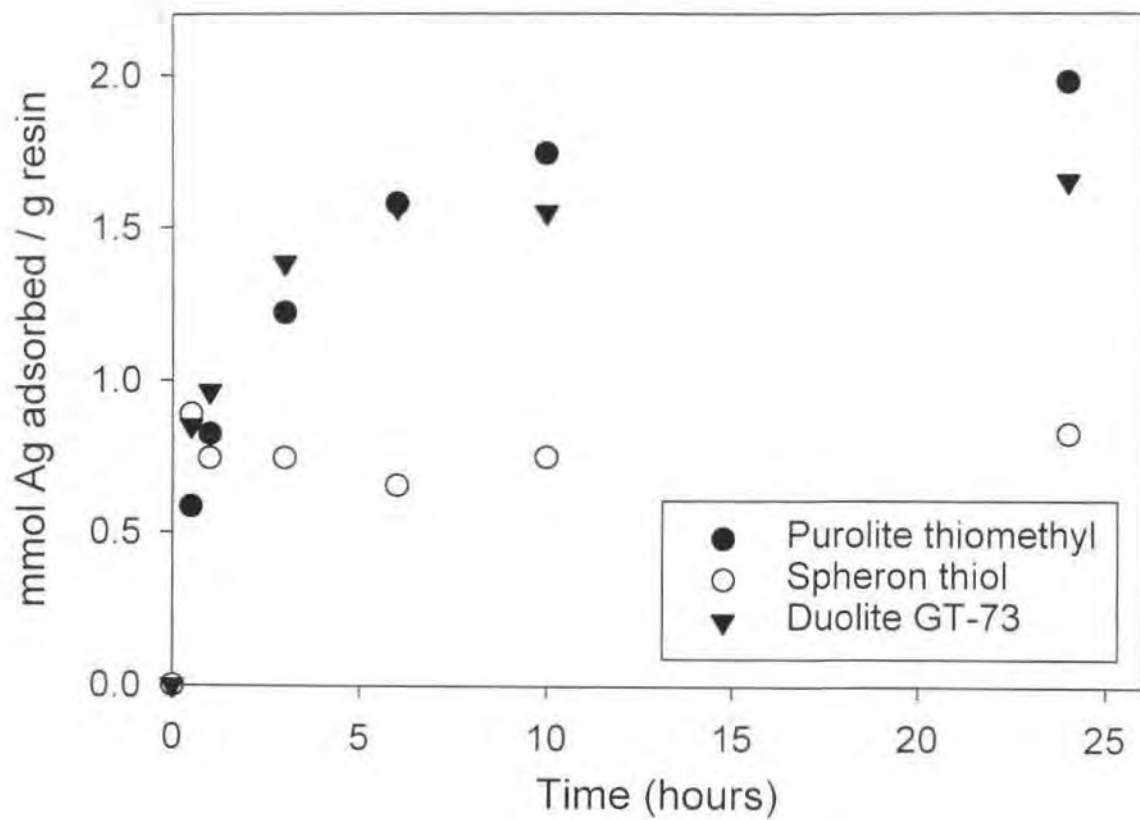
Figure 4. Silver adsorption kinetics for the thiol bearing resins. Initial silver concentration 360 mg/l. $[\text{HNO}_3] = 0.01 \text{ M}$.

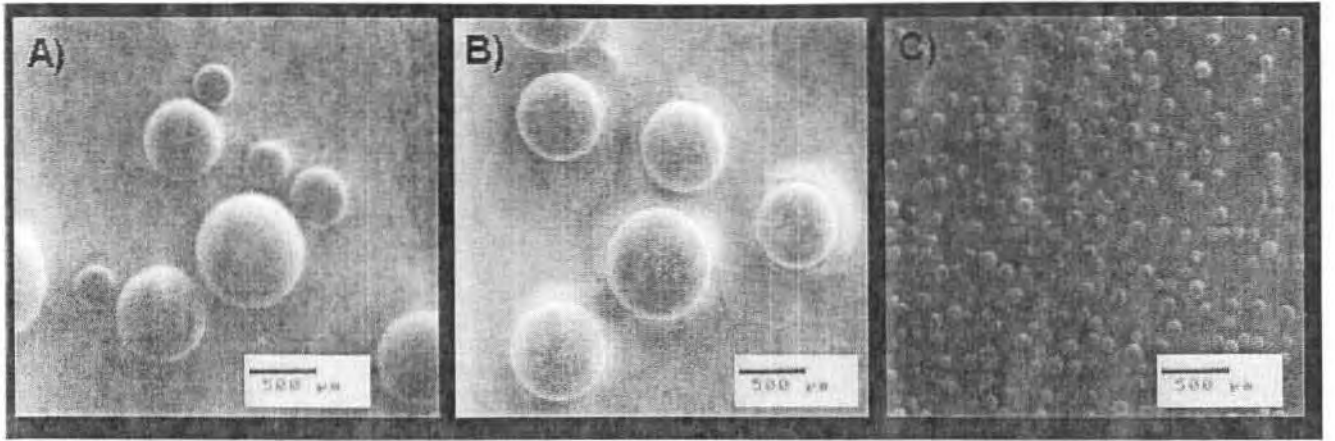
Figure 5. Scanning electron micrograph of resins beads. A) Purolite thiomethyl resin. B) Duolite GT-73 and C) Spheron thiol.











CHARACTERISATION OF METALFIX-CHELAMINE AND ITS APPLICATION IN PRECIOUS METAL ADSORPTION

M. Iglesias, E. Anticó and V. Salvadó.*

Dept. de Química. Universitat de Girona. Campus Montilivi.

17071 Girona (Spain).

ABSTRACT

The physical and chemical characteristics of the chelating resin Chelamine, which contains a pentamine ligand, are investigated in order to consider its application in the separation of precious metals. Adsorption isotherm experiments for Pt, Pd and Au and kinetic experiments were carried out under batch procedures. The resin presents a high level of adsorption selectivity for Pt(IV), Au(III) and Pd(II) giving a capacity of 2.8 mmol/g, 3.1 mmol/g and 2.0 mmol/g respectively. Acidic solutions, complexing agents, lipophilic anions and ammonia were used for metal elution. NaClO₄ solutions are the most effective eluting agents for Pt(IV) while thiourea is the best stripping agent for both Pd(II) and Au(III). Selective separation of the three metals can be achieved by sequential elution from the resin with NaClO₄ solutions in different HCl concentrations and thiourea 0.5 M.

Keywords: Chelamine resin, physical characterisation, gold (III), palladium (II), platinum (IV), adsorption, separation.

* Author for correspondence. E-mail: victoria@fc.udg.es

INTRODUCTION

In order to obtain precious metals, which occur at trace levels in copper/nickel sulphide ores, a conventional mineral concentration treatment and extractive metallurgical techniques followed by electrolytic refining are used. In this latter operation, precious metals are collected in the anode slimes. These slimes are then treated with aqua regia, where gold, palladium and platinum dissolve, while rhodium, ruthenium and iridium remain largely unattached within the silver chloride residue. In these lixiviation solutions, Pd(II), Pt(IV) and Au(III) are present in the form of chloro- and aquachloro complexes. This aqua regia solution also contains small amounts of base metals, mainly Cu and Ni.

Given that precious metal complexes can be extracted from aqua regia solutions by a variety of sorbents containing N and S coordinating atoms, there are many polymeric resins with functional groups bearing S donor atoms such as thiol [1-4], isothiuronium [5], dithiocarbamate [6], tributylphosphine [7,8]. When amino sorbents are used, both ion exchange and complex formation mechanisms can take place via the nitrogen atoms of the functional groups. The precise type of mechanism depends on factors such as the nature of the functional group and the sorption conditions. Amberlite IRA-416 and IRA-910 [9] are used as strong anion exchangers in precious metal separation, and formazans [10], imidazoline [11], pyrazolone [12] and Polyorgs [13] are used as chelating sorbents.

A new commercial chelating resin, Chelamine, has been produced by the immobilization of a pentamine ligand (1,4,7,10,13-pentaazatridecane or tetren) on an organic polymer. Until now, the selectivity of this resin towards base metals has allowed its application to the preconcentration and speciation of these metals from seawater and natural waters. The sorption capacity of the resin is pH dependent due to the protonation of the nitrogen atoms of the functional group. Neither Cd, Cu, Mn, Ni, Pb nor Zn are adsorbed at pH less than 2 [14].

Recently, Coedo et al.[15] reported the use of Metalfix-Chelamine for the preconcentration and matrix separation of precious metals from ores. The selectivity of this adsorbent for platinum group metals and gold was found to be very high. However, a quantitative desorption of the metal chlorocomplexes from the resin was not achieved and microwave assisted acid digestion had to be applied in order to destroy the resin and recover the precious elements.

Kubrakova et al. [16] used a similar polyamine functionalised resin, a sorbent containing diethylenetriamine groups (DETA) based on polystyrene, for the preconcentration of precious metals. In their study, chlorocomplex adsorption is achieved via an anion exchange mechanism resulting from electrostatic interaction between the anion metal complex and the protonated nitrogen of the amine functional group. Highly charged anhydrous complexes were the most efficiently adsorbed while the formation of aqua-chlorocomplexes with a smaller charge led to decreased adsorption. The experiments were carried out in highly concentrated HCl media (1-6 M) and in the 0 to 5 pH range.

In this paper we will demonstrate that Chelamine resin gives a high rate of adsorption for precious metals making it possible to separate them from base metals. Furthermore we will show that the recovery of palladium, platinum and gold can be easily achieved without the destruction of the resin. The use of different elution agents for each metal permits their sequential separation.

EXPERIMENTAL

Reagents and Solutions

Metalfix-Chelamine is a polymeric functionalised resin containing the tetraethylenepentamine (tetren) group. The resin was kindly supplied by Fluka Chemie AG (Switzerland).

The aqueous stock solutions of the precious metals were prepared from solid PdCl_2 (for synthesis; Merck, Germany), solid HAuCl_4 (Merck, Germany) and

PtCl₄ (Johnson Matthey, Germany) and the required amount of standardised HCl solution. Cu(II) and Ni(II) aqueous stock solutions were prepared from solid CuCl₂·2H₂O (A. R.; Probus, Spain) and NiCl₂·6H₂O (A. R.; Probus, Spain) in HCl media.

Working solutions were prepared by dilution of the stock solutions. The appropriate amount of standardised HCl or NaCl solutions were added to adjust the H⁺ concentration and the ionic strength to the desired value.

Solutions of metal mixture were prepared by dilution of the stock solutions. The metal concentrations in the working solutions were determined by AAS after calibration with standard solutions prepared from atomic absorption standards of 1000 mg.l⁻¹ (Aldrich, USA)

Other reagents used were of analytical grade from Panreac (Spain)

Apparatus

A Labinco rotary mixer was used to shake the solid and liquid phases in stoppered glass tubes. The metal analysis was carried out by atomic absorption with a Varian Spectra A-300 atomic absorption spectrophotometer. IR spectra were recorded on an FT-IR Mattson-Galaxy Satellite. The particle size morphology of the sorbent was observed in a scanning electron microscope (SEM) CARL-ZEISS model DSM 960 A (Germany) and the energy dispersive X-ray experiments were performed with this same microscope coupled to a Link (Link analytical ISIS) L200B energy-dispersive X-ray analysis system.

Procedures

Pretreatment of the resin

Samples of the resin were dried at 60°C until a constant weight was obtained. The moisture content was determined to be between 11 and 12% (w/w).

Determination of the equilibrium time and the resin capacities.

Samples of 0.02 g of dry resin were shaken mechanically with 10 ml of aqueous metal solution at 0.1M HCl concentration. At different intervals of contact time, the metal content in the aqueous solutions was determined by atomic adsorption spectrometry. The amount of metal adsorbed by the resin was calculated from the difference with its initial concentration in the aqueous solution. The time required for each metal to reach the equilibrium was determined.

Batch sorption procedures were applied in order to determine the resin capacity for each metal. 0.02 g of dry resin were placed in stoppered glass tubes with 10 ml of the corresponding metal solution and shaken for 45 min. When equilibrium was reached, the remaining metal in the aqueous solution was analysed and the resin capacities were calculated by applying mass balance. Resin capacities are expressed in mmol per gram of dry resin.

Elution

After the adsorption process, the resin was filtered and washed with distilled water and then soaked in 10 ml of stripping solution. The suspension was stirred for 45 min before the determination of the metal concentration in the stripping solution.

Duplicate experiments were carried out at a controlled room temperature of $22\pm 2^{\circ}\text{C}$.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterisation of the Resin

The characterisation of the resin was carried out by elemental analysis, IR spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM)

Results of the elemental analysis of Metalfix-Chelamine are given in Table 1. The nitrogen content was determined to be 19.7%, corresponding to approximately 14 mmol N per gram of dry resin. Given that every tetren group has 5 nitrogen atoms, we took 2.8 mmol of the functional groups per gram of dry resin as the theoretical capacity.

The remaining 25-26 % (see Table 1) of the total weight of the resin must be attributed to elements other than N, H, C and S. EDX (Energy dispersion X-Ray spectroscopy) analysis indicated that Metalfix-Chelamine contains O and also a small amount of Cl.

TABLE 1. Elemental analysis of Metalfix-Chelamine resin.

% C	% N	% H	% S	Total
47.32 %	19.70 %	7.72 %	0 %	74.74 %

The acid base behaviour of the resin was assumed to be similar to that of the tetren ligand. The fraction diagram of this ligand vs. pH was calculated from the pK_a values [17]. In the 0-2.5 pH range there is a predominance of the species with five protonated nitrogen atoms although as the pH increases the amount of the four protonated species also increases. This suggests that the functional group of the resin is protonated in our experimental conditions although it must be remembered that the attachment of the functional group to the polymeric support slightly modifies its acidic properties.

As well as elemental analysis, resin characterisation was carried out by IR spectroscopy in order to determine the chemical nature of the functional group and the polymeric matrix, and by SEM to characterise the physical structure.

The IR spectrum of the resin is shown in Figure 1. The most significant peaks in the figure can be assigned as follows: 3568.7 cm^{-1} (st. NH and NH_2), 2924.3 cm^{-1} and 2853.2 (st. CH and CH_2), 1290.2 cm^{-1} (δ_w CH_2 and δ_r CH_2), 1170.4 cm^{-1} (st. C-N), 1109.1 cm^{-1} (δ C-N) and 817.9 cm^{-1} (δ NH_2 and δ NH) [18,19]. Although this data confirms the existence of an amine group in the Metalfix-Chelamine resin, the chemical nature of the matrix is difficult to ascertain. However, the 817.9 cm^{-1} band and the band at 711.8 cm^{-1} may also indicate p-substituted benzene rings, and the two bands at approximately 737.3 cm^{-1} and 711.8 cm^{-1} may indicate mono-substituted rings which can correspond to a styrene-divinylbenzene matrix. Due to the absence of a C=O peak we can assume that the matrix is not acrylic. The detection of chloride in the elemental analysis is a further indication that the polymeric matrix seems to be a styrene-divinylbenzene matrix.

The micrographs of the polymer obtained by scanning electron microscopy, presented in Figure 2, show a uniform structure. As can be seen, the lack of surface porosity, makes Chelamine a gel type resin. Surface area is large as the particle size is relatively small and heterogeneous (40-120 μm).

Determination of the Equilibrium Time and Resin Capacities.

Time dependence experiments were carried out for Pd(II), Au(III) and Pt(IV) at 0.1 M HCl concentration and the results are plotted in Figure 3. The adsorption of the metals by Chelamine is very fast and equilibrium for all the metal chlorocomplexes was reached after 10 minutes of contact time. Experiments carried out using different initial metal concentrations gave similar results. This rapid uptake is important as it allows Chelamine to be used in column experiments.

Figure 4 shows the adsorption isotherms for Pd(II), Au(III) and Pt(IV) at 0.1 M HCl obtained in separate experiments. As the metal concentration increases, palladium, gold and platinum adsorption approach a constant value of 2.1 mmol/g

resin, 3.1 mmol/g resin and 2.8 mmol/g resin, respectively. Although the capacity values obtained for gold and platinum agree with the theoretical capacity of the resin, assuming a 1:1 interaction, the capacity for palladium is slightly lower. In a previous study [9] with Amberlite IRA 416, a microporous anion-exchange resin, the capacity value for palladium adsorption in 0.1 M HCl was also lower (1.57 mmol/g) than the value obtained for gold adsorption (2.04 mmol/g). Moreover, the fast kinetics of the adsorption process suggest an anion-exchange mechanism, which is even clearer when it is observed that the capacity values are higher for AuCl_4^- than for PtCl_6^{2-} [20].

In order to try to improve the uptake of palladium by Chelamine we tested the effect of the pH and the chloride concentration in the aqueous phase on palladium adsorption. The results obtained are shown in Figure 5. As can be seen, pH variation between 1.0 to 2.5 and variation of the chloride concentration from 0.01 to 0.15 M at pH=2.0 did not alter the amount of palladium adsorbed by Chelamine. Calculations from the results of these experiments give a capacity value of 1.98 ± 0.04 mmol Pd adsorbed / g resin. This value is slightly lower than the theoretical capacity (2.8 mmol/g).

To verify the selectivity of Chelamine towards precious metals at this low pH [14] we tested the adsorption of Cu(II) and Ni(II), which are usually present in precious metals sources. As Cu and Ni are not adsorbed by the resin, it is possible to separate precious metals from these base metals in the mentioned experimental conditions.

Adsorption of Metal Mixtures.

The suitability of Chelamine as an adsorbent for mixtures of precious metals found in hydrometallurgical lixiviation solutions was tested using different amounts of resin (20, 50, 80 and 100 mg). In these experiments, the concentration of precious metals in the initial solution had the same concentration ratio as the aqua regia solutions obtained from the treatment of copper/nickel sulphide ores

(5:25:25 of Au:Pt:Pd respectively) [21]. Copper and nickel were not added to the solution because, as we have shown, Chelamine does not adsorb them from 0.1 M HCl solutions.

The results obtained are summarised in Figure 6. In all cases Pt(IV) is the most efficiently adsorbed metal and its adsorption is quantitative for 50 mg of resin or more. Au(III) and Pd(II) reach 85% and 70% of efficiency respectively. In conclusion, the uptake of precious metal mixtures by Chelamine is very efficient and, in our experimental conditions, follows the order Pt>Au>Pd.

Elution

Acidic solutions, complexing agents and lipophilic anions were tested as elutants for the metals adsorbed by Chelamine. The results are presented in Table 2. As observed, NaClO₄ 0.5 M solutions are the most effective elutants for Pt(IV), while Pd(II) and Au(III) recoveries are very low, 0.2% and 4.9% respectively, when the HCl concentration is 0.05 M. Nevertheless, a high degree of Au(III) elution (77.7%) can be obtained with a NaClO₄ solution at 1.0 M HCl. The recovery of Pd(II) was only 17 % using this solution. The formation of stable cationic Pt(IV)- perchlorate complexes which pass into the eluate explains the greater efficiency of NaClO₄ solutions in eluting Pt(IV)-chlorocomplexes [22].

Thiourea solutions in acidic media are needed in order to increase the amount of palladium recovered but this has the disadvantage that Au(III) and Pt(IV) are also eluted. By using thiourea 0.5 M in hydrochloric acid, the elution is quantitative for Pd(II) and reaches 80% for Au(III). The percentage of Pt (IV) eluted with thiourea solutions is around 22%. The adsorbed trivalent gold and Pt(IV) are first reduced by thiourea before forming the thiourea-complexes while Pd(II) reacts directly with the complexing agent. This elution behaviour had previously been observed when anion-exchange sorbents were used in precious metal adsorption [22].

TABLE 2. Elution efficiency

Elutants	Pd(II) Eluted (%)	Au(III) Eluted (%)	Pt(IV) Eluted (%)
HCl 6 M	70.3	62.6	28.9
NaSCN	18.1	53.0	5.9
NaClO ₄ 0.5M, HCl 0.05 M	0.2	4.9	65.2
NaClO ₄ 0.5M, HCl 1.0 M	17.3	77.7	70.9
NH ₃ 0.1M, NH ₄ 0.5 M	10.0	10.9	30.8
HNO ₃ 3.0 M	0.8	12.1	35.4
Thiourea 0.3 M, HCl 0.1 M	89.7	64.9	21.7
Thiourea 0.3 M, HCl 1.0 M	89.0	67.1	22.8
Thiourea 0.5 M, HCl 0.1 M	101.3	80.7	21.5
Thiourea 0.5 M, HCl 1.0 M	100.6	80.0	21.8

The sorption of precious metal chlorocomplexes by sorbents containing nitrogen can take place via an ion exchange mechanism when the nitrogen atoms are protonated, or can be proceeded by the formation of metal complexes when the nitrogen acts as a coordinating atom. The elution of platinum and gold from the resin with solutions containing sodium perchlorate again indicates a simple anion-exchange mechanism [23] but in the case of Pd(II) it is possible that other forces may be at work given that Pd(II) is not eluted by these solutions. The stripping of Pd(II) by NaClO₄ solutions increases to 17 % as the HCl concentration increases but Au(III) and Pt(IV) are eluted at the same time. The use of a complexing agent such as thiourea for Pd (II) provides a quantitative elution although a high rate of Au(III) is also recovered.

Elution of the three metals, which is almost selective, may be possible taking advantage of the results of the elution experiments. NaClO₄ 0.5 M in 0.05 M HCl

can be used in the first stage to elute Pt(IV), and then NaClO₄ 0.5 M in 1.0 M HCl to separate Au(III), and finally thiourea 0.5 M to recover Pd(II).

CONCLUSIONS

Metalfix Chelamine, a pentamine functionalised resin, has been characterised by elemental analysis, IR and SEM. From the results obtained, we have proved that it is a gel type resin with a large surface area due to its small particle size of 40-120 µm of diameter. Although the chemical nature of its matrix is difficult to confirm by IR, some bands present in the spectra seem to indicate a styrene-divinylbenzene matrix. The resin is highly selective in adsorbing Pt(IV), Au(III) and Pd(II), with capacities of 2.8 mmol/g, 3.1 mmol/g and 2.0 mmol/g respectively in 0.1 M HCl, when base metals are present. The adsorbed metals can be separated to a degree which is almost selective by elution using NaClO₄ 0.5 M in 0.05 M HCl for Pt(IV), NaClO₄ 0.5 M in 1.0 M HCl for Au(III) and thiourea 0.5 M for Pd(II). Metalfix Chelamine also has the advantage of reaching equilibrium quickly and hence may be used in column experiments.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by the CICYT (Spanish Commission for Research and Development). Project n°. QUI96-1025-CO3-03.

REFERENCES

- [1] M. Iglesias, E. Anticó, V. Salvado, *Anal. Chim. Acta*, 381 61 (1999).
- [2] E. Anticó, A. Masana, V. Salvadó M. Hidalgo, M. Valiente, *Anal. Chim. Acta*, 296 325 (1994).
- [3] M. Iglesias, B. Saha, M. Streat, accepted for publication in *Solv. Ext. and Ion Exch.*
- [4] J. Polakovicová, J. Medved, V. Stresko, J. Kubová and A. Celková, *Anal. Chim. Acta*, 320 145 (1996).
- [5] G. Zuo and M. Muhammed, *Reactive Polymers*, 24 165 (1995).
- [6] K.M. Dingman, K.M. Gloss, E.A. Milano and S. Siggia, *Anal. Chem.*, 46 774 (1974).
- [7] M.A. Congost, D. Salvatierra, G. Marquès, J.L. Bourdelande, J. Font and M. Valiente, *Reactive&Functional Polymers*, 28 191 (1996).
- [8] J.M. Sánchez, E. Pallarols, E. Anticó, A. Masana, M. Valiente and V. Salvadó, *Scientia Gerundensis*, 22 141 (1996).
- [9] J. M. Sánchez, M. Hidalgo, V. Salvadó, manuscript in preparation.
J.M. Sánchez. Doctoral Dissertation, University of Girona (1999).
- [10] M. Grote, A. Schwalk, Uhüppe and A. Kettrup. *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 316 247 (1983).
- [11] Z. Su, Q. Pu, X. Luo, X. Chang, G. Zhan, F. Ren, *Talanta*, 42 1127 (1995).
- [12] O. Todorova, E. Ivanova, A. Terebenina, N. Jordanov, K. Dimitrova, G. Borisov, *Talanta*, 36 817 (1989).
- [13] G.V. Myasoedova, I.I. Antokol'skaya and S.B. Savvin, *Talanta*, 32 1105 (1985).
- [14] S. Blain, P. Appriou and H. Handel, *Anal. Chim. Acta*, 272 91 (1993).
- [15] A. G. Coedo, M.T. Dorado, I. Padilla and F. Alguacil, *Anal. Chim. Acta*, 340 31 (1997).
- [16] I.V. Kubrakova, T.F. Kudinova, N.M. Kuz'min, I.A. Kovalev, G.I. Tsysin and Y.A. Zolotov. *Anal. Chim. Acta*, 334 167 (1996).

- [17] R.M. Smith and A.E. Martell, "Critical Stability Constants, Plenum, New York, 1975.
- [18] E. Presch, T. Clerc, J. Seibl and W. Simon. "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos", Ed Alhambra. Madrid (1988).
- [19] M. Streat, L.A. Sweetland, *Reactive & Functional Polymers*, 35 99 (1997).
- [20] B.K. Leung, M.J. Hudson. *Solv. Ext. and Ion Exch.*, 10(1) 173 (1992).
- [21] B.F. Rimmer, *Chemistry and Industry*, January 1974,63.
- [22] J. Korkisch. "Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry", Vol. III. CRC Press, Florida, USA (1989).
- [23] C:Pohlandt and J.S. Fritz. *J. Chromatogr.*, 176 189 (1979).

FIGURE CAPTIONS

FIGURE 1. IR spectrum of the Metalfix Chelamine resin.

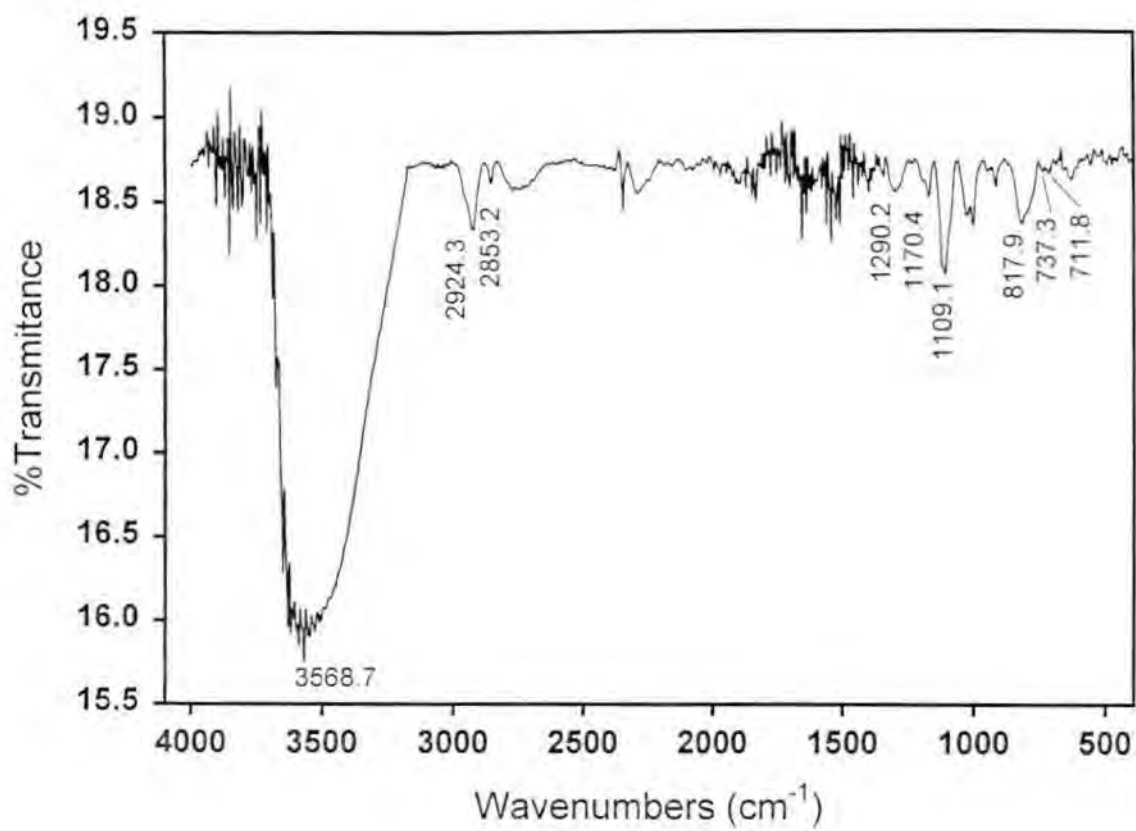
FIGURE 2. Scanning electron micrographs of the Metalfix Chelamine resin beads.

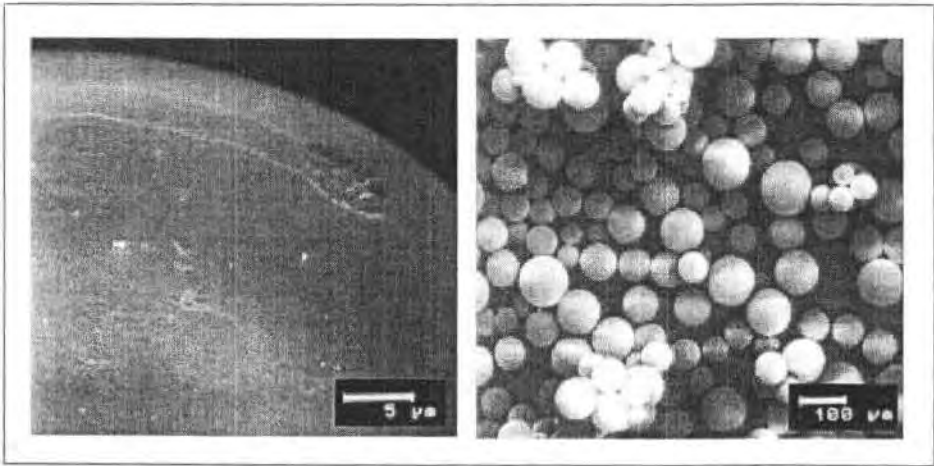
FIGURE 3. Adsorption of Pt(IV), Au(III) and Pd (II) vs. time (0.1 M HCl). Initial metal concentration approximately 100 mg/l.

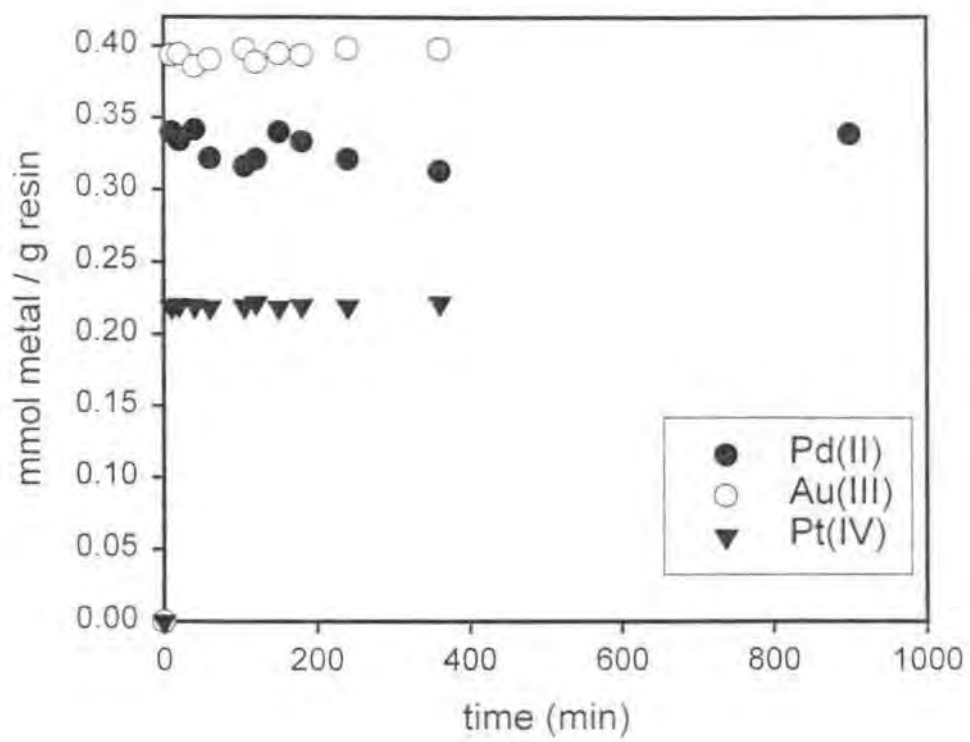
FIGURE 4. Pt(IV), Au(III) and Pd (II) adsorption as a function of metal concentration (0.1 M HCl, 0.02 g of dry resin).

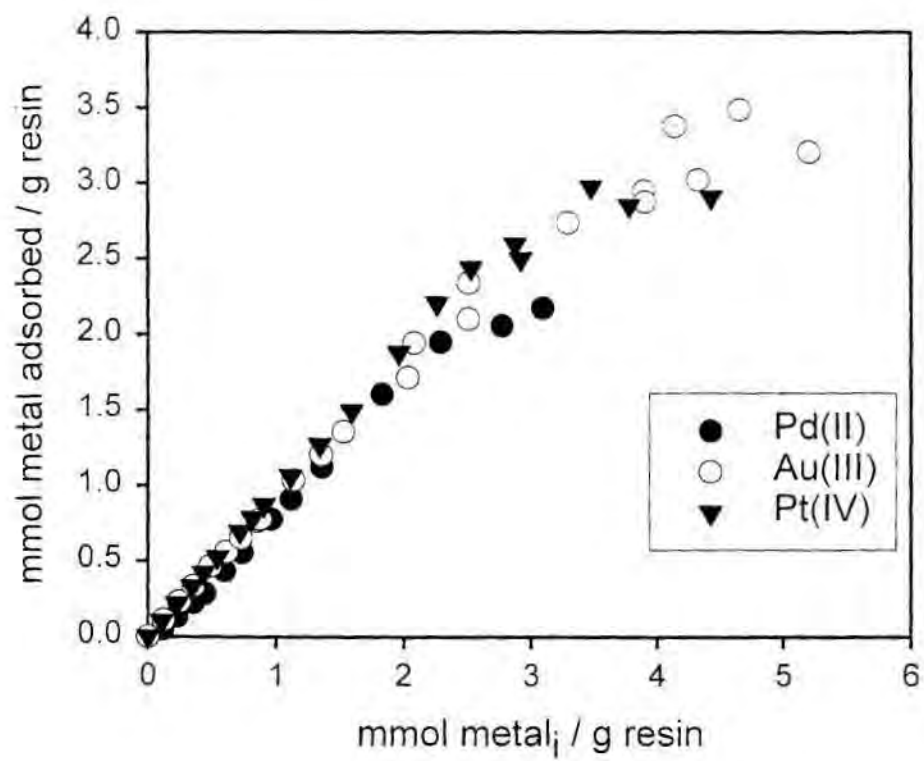
FIGURE 5. a) Effect of pH on the adsorption capacity of Pd(II). Initial concentration 600 mg/l Pd(II). ($[Cl^-] = 0.1$ M, 0.02 g of dry resin). **b)** Effect of the chloride concentration on the adsorption capacity of Pd(II). Initial concentration 600 mg/l Pd(II). (pH = 2.0, 0.02 g of dry resin).

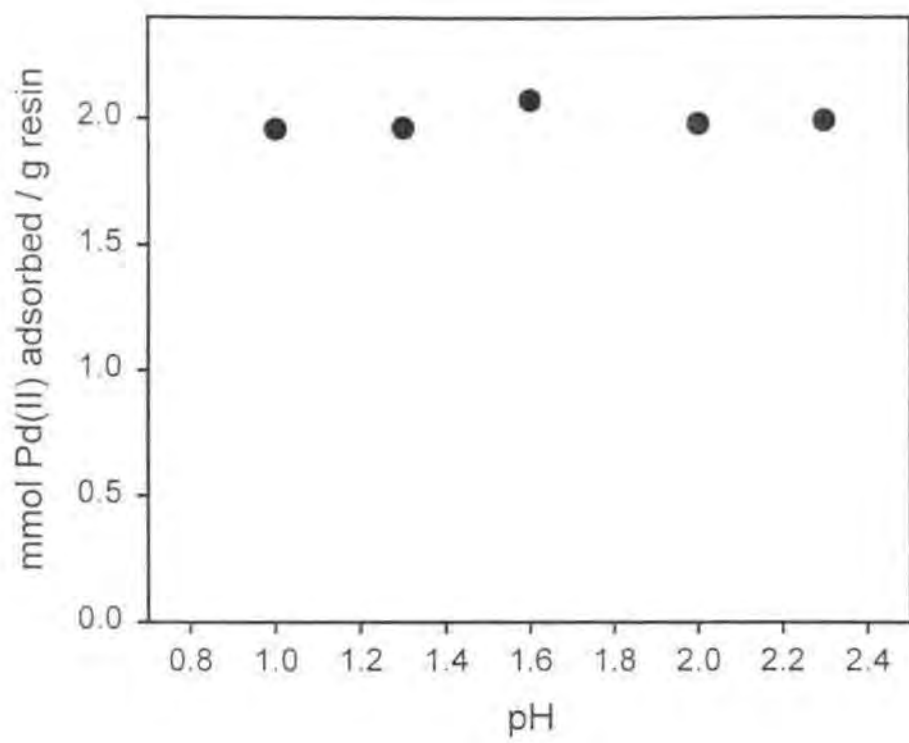
FIGURE 6. Adsorption of metal mixtures with different amounts of Chelamine resin (0.1 M HCl). Initial concentrations: 75-80 mg/l Au(III), 360-390 mg/l Pt(IV) and 400-420 mg/l Pd(II).

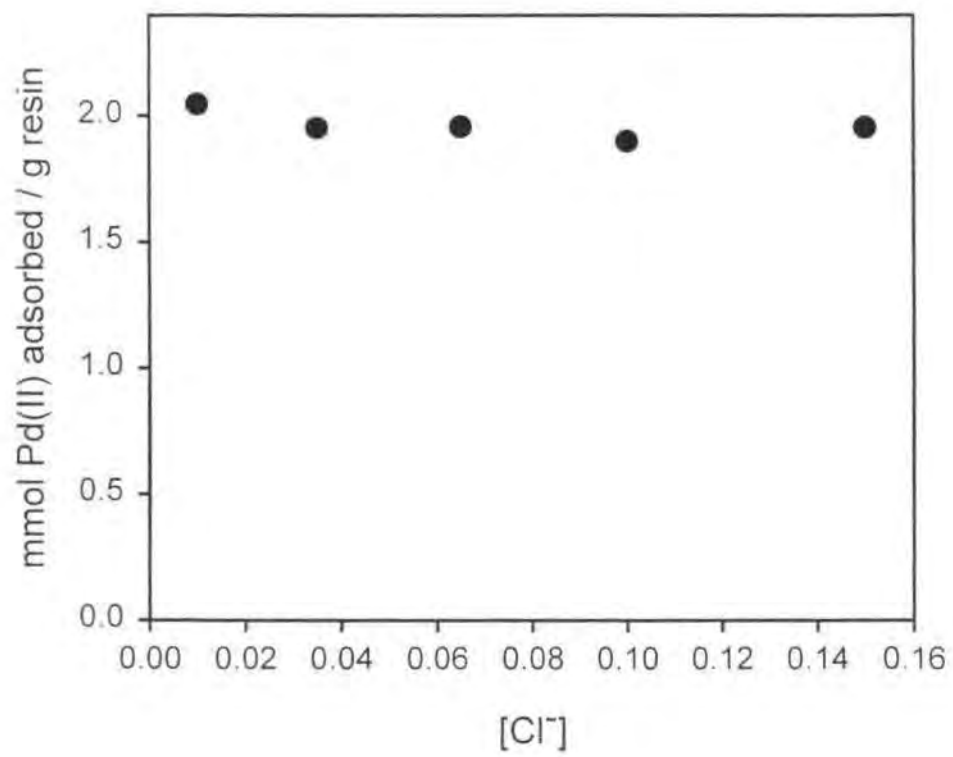


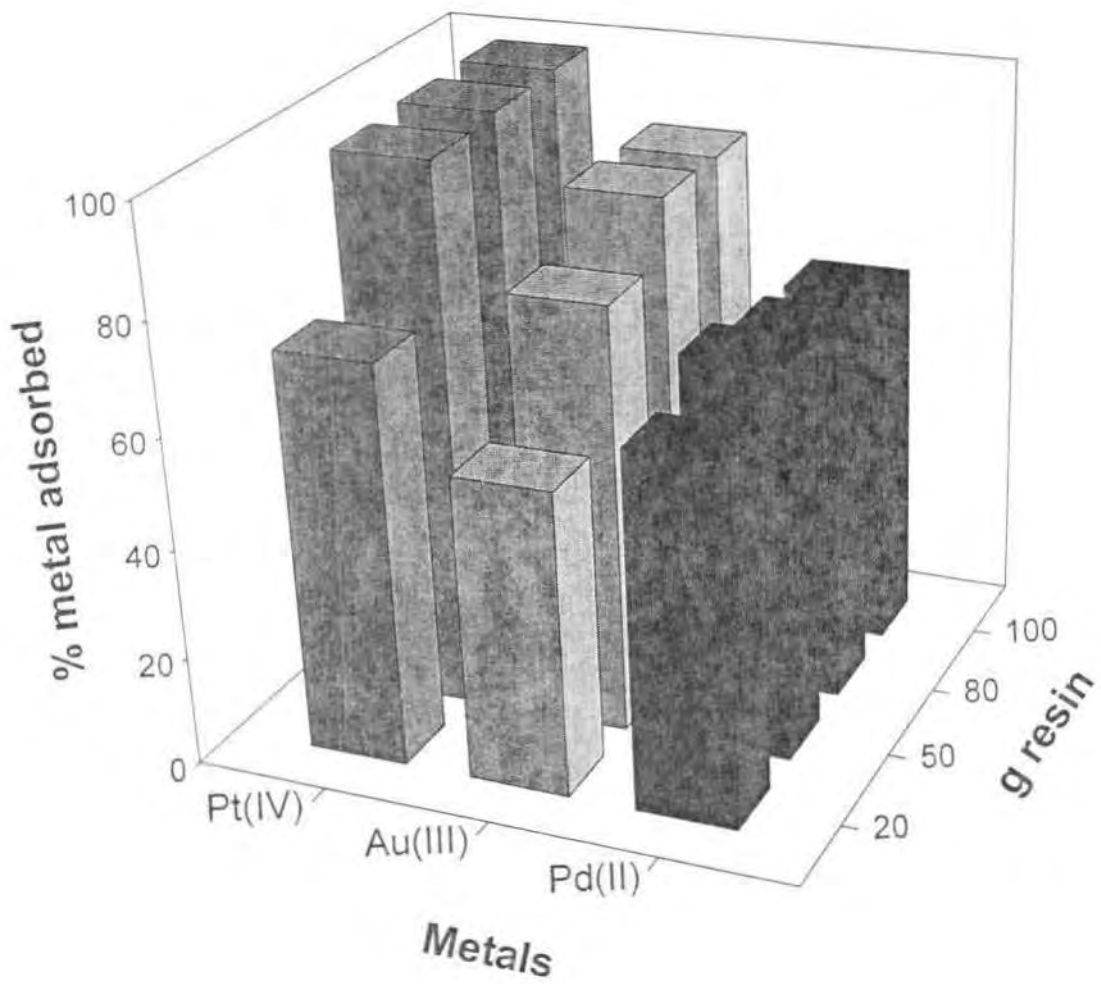












On-line determination of sub-mg/l levels of palladium by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with Metalfix-Chelamine resin.

M. Iglesias, E. Anticó and V. Salvadó*

Dept. Química. Universitat de Girona. Campus Montilivi. 17071 Girona (Spain).

Abstract

A flow injection on-line method for the preconcentration of palladium is developed using a microcolumn filled with Metalfix-Chelamine resin. After elution, the metal is determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS).

Column experiments are performed to determine the optimum conditions for carrying out quantitative adsorption and elution processes. From the results obtained, 0.1 g of dry resin is placed in the column in order to analyse 100 ml of palladium solution with a flow rate of $9 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. The efficiency of 0.5 M thiourea in 0.1 M HCl solutions to elute the metal adsorbed is not affected by the flow rate or the loop volume of the elution injection valve.

Under the optimum hydrodynamic conditions, an enrichment factor of about ten is achieved (3.43% RSD, $n=20$). Each analysis takes 3.5 minutes and hence we obtain a throughput of 17 samples per hour. The detection limit (3σ) of the proposed method is $0.13 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. The applicability of the preconcentration method to the analysis of palladium traces in real samples is evaluated by its determination in synthetic geological samples. The results obtained with this method agree with the known palladium content of the samples despite the presence of other precious and base metals.

Keywords: Pd(II) preconcentration, on-line sub-mg/l determination, flame atomic absorption spectrometry, Metalfix-Chelamine resin.

* Author for correspondence, E-mail: victoria@fc.udg.es.

1. Introduction

The determination of precious metals (PM) in rocks and other materials is economically important [1]. Since the concentration of these metals in these materials is often below the detection limits of common analytical techniques, a preconcentration step is required in order to increase the levels of concentration in the solutions to be analysed. This preconcentration step also permits the separation of the analytes from matrix interferences.

Standard preconcentration/separation methods include fire assay, coprecipitation, liquid-liquid extraction and solid-liquid extraction [2]. Among the techniques reported, column configuration solid phase extraction methods are most frequently used due to the relatively high concentration factor achieved and the ease with which large volume samples can be treated. This technique has the advantage over other preconcentration techniques that it employs a contamination-free closed system. The application of solid-liquid extraction for palladium and platinum has been reviewed by K. Pyrzynska [3].

Most off-line preconcentration methods require time consuming multiple sample operations [4,5]. The use of a flow-injection analysis (FIA) procedure as an on-line sample preconcentration system coupled with FAAS not only reduces the time required for analysis but also enhances the sensitivity of the method.

On-line techniques were developed in the early 1980s when Olsen et al. [6] employed a microcolumn with Chelex 100, an iminodiacetate chelating resin, for the on-line preconcentration of some heavy metal ions in sea water prior to FAAS determination.

Since then, on-line preconcentration and matrix isolation using immobilised chelating agents has been widely reported in the literature [7,8].

There is a growing interest in obtaining the benefits gained from coupling flow systems with AAS. Qui et al. [9] and Di and Davey [10] presented methods exploiting on-line

preconcentration and FAAS determination for the analysis of gold. They reported that sensitivity and analysis frequency were greatly improved with this technique.

Although some studies dealing with on-line platinum group metal (PGM) determination have recently been published [11,12], the lack of appropriate adsorbents has severely limited the development of these methods.

Unlike off-line preconcentration methods, an on-line method requires fast adsorption and elution reactions. In our previous study [13], Metalfix-Chelamine was used as a sorbent for precious metals (Pd(II), Pt(IV) and Au(III)) as it presented fast kinetic reactions and low selectivity towards base metals. Moreover, palladium elution was found to be quantitative with thiourea 0.5 M in HCl 0.1M.

In the present study, Metalfix-Chelamine is applied for on-line enrichment of palladium prior to FAAS determination. We designed a simple low cost flow injection system similar to that described by Marshall and Mottola [8]. Hydrodynamic conditions and manifold parameters were investigated and optimised. The behaviour of the resin is found to be excellent in both preconcentration and elution stages and its application to on-line preconcentration and FAAS determination of trace palladium in geological samples is discussed.

2. Experimental

2.1. Reagents and solutions.

Aqueous Pd(II) stock solution was prepared from solid PdCl₂ (for synthesis; Merck, Germany) and the required amount of HCl standardised solution. Working solutions were prepared by dilution adjusting the H⁺ concentration to the desired value.

Metalfix-Chelamine, a polyamine functionalised resin, was kindly supplied by Fluka Chemie AG (Switzerland).

A 0.5 M thiourea solution in 0.1 M HCl, for the elution of palladium, was prepared from solid thiourea (P.A., Panreac Spain) and the required amount of standardised HCl solution.

Synthetic samples containing palladium, other PGMs and base metals were prepared from 1000 mg.dm⁻³ atomic standard solutions of palladium (Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, USA) and stock solutions of Pt (IV), Au (III), Ir (III), Rh(III), Ru (III), Fe(III), Cu(II) and Ni(II). Working solutions of the mixtures were prepared by adding the required volumes of the respective stock solutions and diluting them with HCl to adjust the pH to the desired value.

All other reagents were of analytical grade and supplied by Panreac (Spain).

2.2. Apparatus

A Varian SpectrAA-300 atomic absorption spectrometer (Varian, Australia) was used for all determinations.

A Gilson Minipuls 2 peristaltic pump (Gilson Medical Electronics, France) was employed for the propulsion of the solutions through the column. A Gilson FC 203 fraction collector (Gilson Medical Electronics, USA) was used to collect effluent samples at the column outlet.

2.3. Operating procedures

The preparation of the microcolumns

Each sorption column was prepared with a 154 mm long Pasteur pipette. The lower end was blocked with a small glass wool plug. The column was then filled with the desired amount of Metalfix-Chelamine resin.

Optimisation of column operating parameters

The optimisation of the variables, under dynamic conditions, affecting both the adsorption and the elution steps was achieved by the off-line procedure. The experimental set-up for adsorption optimisation is shown in Figure 1.a. Fractions were collected at different intervals (2-5 ml) in order to monitor the adsorption of palladium. Atomic absorption was used to determine the metal content of these fractions and the difference between these values and the initial metal concentrations was used to calculate the metal uptake. Eluting conditions were optimised using the manifold, represented in Figure 1.b, which consisted of a peristaltic pump, two rotatory injection valves and a microcolumn, except that the atomic absorption spectrophotometer was not directly connected. The elution solutions, which were injected into the system, were collected in volumetric flasks after passing through the column. The eluted metal was determined by FAAS and the difference with the metal adsorbed was used to calculate the amount of metal recovered.

On-line palladium preconcentration and FAAS determination

In these experiments, the manifold shown in Fig. 1 b was used after connecting the outlet of the column directly to the spectrometer via the nebulizer inlet tubing. HCl 0.1 M was used as the carrier stream.

Samples travelled through the column after being introduced into the carrier stream through the first injection valve. The carrier solution was released into the column for 30 seconds before introducing the eluent into the carrier stream through the second

rotatory valve. The metal content in the column was eluted and introduced into the atomic absorption spectrometer. Finally, the carrier solution was pumped through the column for 40 seconds in order to restore the initial conditions before starting the next retention-elution cycle.

In order to test the effectiveness of the preconcentration step we removed the column and the sample injection valve and injected a sample containing Pd(II) into the carrier through the elution injection valve. This solution was then passed directly through the flame.

3. Results and discussion

3.1. The optimisation of the operating parameters

The main factors affecting the preconcentration process are the flow rate, the pH of the sample solution, the type of eluent and the volumes of the feed and eluent solutions to be used. The selection of a pH=1, at which base metals are not adsorbed by the resin, for the feed solution, and thiourea 0.5 M in HCl 0.1 M as a quantitative eluent, is the result of previous study [13]. In this study we have optimised the palladium solution volume, the flow rate and the amount of resin required. The results obtained, expressed as a percentage of retention efficiency, are summarised in Table 1. As can be seen, the fast kinetics of the adsorption process allows the use of high flow rates (9 ml/min). The capacity of the resin is also sufficiently high to be able to use just 0.1 g of dry resin for the treatment of 100 ml of metal solution.

Different flow rates and loop volumes were tested in order to optimise the elution process. The results obtained for 4.7 ml of loading solution are shown in Figures 2 and 3 respectively. As can be observed, these two variables have no effect on the total recovery of palladium from the column although insignificant amounts of metal are always found in the second fraction. To avoid cross-contamination, three injections of eluent were made into the system during the on-line processing of the samples. The first injection was made in order to recover and determine the metal and the other two injections were made to ensure the complete removal of residual palladium. In Figures 2 and 3 the percentages of palladium eluted in each fraction and the total values are given.

3.2. On-line FI-FAAS method.

An on-line preconcentration/matrix isolation system was coupled to an FAAS unit (Figure 1.b) in order to obtain low detection limits, improved sensitivity and to reduce the manipulation of samples to a minimum. This experimental set-up can be modified by introducing a three-way valve to drain off the sample matrix and stop it entering the spectrometer.

The flow rates that can be used in the flow injection system must be greater than the normal aspiration rate of the nebulizer when this is coupled to the flame atomic absorption instrument. We therefore fixed the aspiration rate of the nebulizer to give the maximum absorption signal and fixed the flow provided by the peristaltic pump at a slightly higher value (approx. 7.5 ml/min). In order to simplify the experimental set-up, the same flow rate was used for both the adsorption and the elution steps. A sample loop of 4.7 ml was chosen in the performance of these experiments.

Under these conditions, the relative standard deviation (RSD) was determined to be 3.24% for 20 consecutive injections of a 1 ppm palladium solution when the integrated

peak area was measured, and 3.43% when the peak height was used as the quantification parameter. The time required to preconcentrate and analyse 4.7 ml of sample solution using this automatic system was around 3.5 minutes with a sample throughput of 17 h^{-1} approximately. The column was used 60 times without any noticeable deterioration in performance. An enrichment factor of approximately ten was obtained in these conditions. This value can only be improved by increasing the sample loading volume as the elution volume used is very low (200 μl).

3.3. Pd(II) preconcentration results for an on-line FI-FAAS analytical calibration.

The calibration curves for the on-line sub-mg/l palladium analysis were determined by using the same experimental conditions to be employed in the analysis of the samples. Two sets of calibrations were obtained with an elution loops of 200 and 500 μl . The initial loading concentration of palladium was varied in each set from 0.2 to 2.0 mg/l in order to determine the linear range of the on-line preconcentration method. The results obtained, shown in Figures 4 and 5, were compared to those obtained without the preconcentration step. To perform these experiments, we used the same on-line system but without the column and the sample injection valve. The linear correlation coefficients were better in both cases when the absorption was measured from the peak area rather than for the corresponding peak height. As can be seen by comparing Figures 4 and 5, greater linearity is achieved when the 200 μl elution loop is substituted for one of 500 μl , and the metal quantification is established from peak area measurements. With the proposed preconcentration method, in the optimum conditions, the linear calibration range for palladium determination is 0.2-2.0 mg/l. The detection limit, calculated as three-times the standard deviation of the calibration curve (3σ), is 0.13 mg/l.

3.4. The analysis of synthetic samples.

Different synthetic mixtures (Table 2) containing palladium traces were analysed in order to evaluate the applicability of the on-line preconcentration method to the determination of palladium in geological samples. Each synthetic mixture solution, containing several precious metals and base metals at the levels corresponding to the sample type, was prepared following the procedures reported in references [14] and [15]. Precise volumes of a 1000 mg l⁻¹ palladium standard solution were added for the preparation of the samples in order to verify the exactitude with which our method determines palladium.

The results obtained using the optimised FI-FAAS preconcentration system for the analysis of palladium in these samples are shown in Table 3. As can be seen, there is a high level of correspondence between the palladium content in synthetic chromitite and platinum ores and the values determined by the proposed method. The comparatively low value of palladium found in the analysis of synthetic osmiridium is attributed to the much greater iridium and platinum content of the solution than of the other samples (Table 2). Platinum-chloro complexes are efficiently adsorbed by Chelamine resin as was previously reported [13] and when metal mixtures were studied the adsorption follows the order Pt(IV) > Au(III) > Pd(II); iridium-chloro complexes are also adsorbed by Chelamine [5]. These metals may compete with palladium in the preconcentration step and so reduce the efficiency of the process and interfere with the determination of palladium. Furthermore, a similar concentration of palladium(II) and gold (III), both eluted with 0.5 M thiourea in HCl 0.1 M, is found in the osmiridium solution. Nevertheless, with this eluent, palladium is quantitatively eluted while the recovery of gold (III) is around 80 % [13].

The base metals associated with the platinum group metals in the ores are not adsorbed by the resin in our experimental conditions [13]. Matrix separation in the preconcentration stage is therefore possible by the introduction of a three-way valve in the on-line system.

4. Conclusions

Preconcentration and matrix separation with Metalfix-Chelamine resin combined with FAAS has reliably been applied for the determination of palladium. The proposed flow-injection system enables effective on-line palladium preconcentration and final determination improving the sensitivity of the FAAS, and reduces analysis time and sample contamination. Sample volumes of 4.7 ml resulted in an enrichment factor of about ten and permitted the determination of sub-mg/l levels of palladium. This system is sufficiently fast, allowing a throughput of 17 samples.h⁻¹, as to be useful for routine sample analysis. The method has been validated for the determination of trace palladium in Platinum and Chromitite ores but where other precious metal content is very high, a difference between the amount of palladium determined and the actual palladium content has been found.

5. Acknowledgements

This work was supported by the CICYT (Spanish Commission for Research and Development). Project n°. QUI96-1025-CO3-03.

References

- [1] Y.B. Qi, *Analyst*, 121 (1996) 139-161.
- [2] R.R. Barefoot, J.C. Loon, *Talanta* 49 (1999) 1-14.

- [3] K. Pyrzynska. *Talanta* 47 (1998) 841-848.
- [4] R. Shah. S. Devi. *Anal. Chim. Acta* 341 (1997) 217-224.
- [5] A.G. Coedo. M.T. Dorado. I. Padilla. F. Alguacil. *Anal. Chim. Acta* 340 (1997) 31-40.
- [6] S. Olsen. L.C.R. Pessenda. J. Ruzicka and E.H. Hansen. *Analyst* 108 (1983) 905.
- [7] F. Malamas. M. Bengtsson and G. Johansson. *Anal. Chim. Acta*, 160 (1984) 1-10.
- [8] M.A. Marshall and H.A. Mottola. *Anal. Chem.* 57 (1985) 729-733.
- [9] W. Qi. X. Wu. C. Zhou. H. Wu and Y. Gao, *Anal. Chim. Acta*, 270 (1992) 205-211.
- [10] P. Di and D.E. Davey, *Talanta* 41 (1994) 565-571.
- [11] A. Cantarero, M.M. Gómez. C. Cámara, M.A. Palacios, *Anal. Chim. Acta*, 296 (1994) 205-211.
- [12] P. Di and D.E. Davey, *Talanta* 42 (1995) 685-692.
- [13] M. Iglesias. E. Anticó and V. Salvadó, submitted to *Solvent Extr. Ion Exch.*.
- [14] J.G.S. Gupta. *Anal. Chim. Acta*, 58 (1972) 23-37.
- [15] C.J.B. Gowing and P.J. Potts, *Analyst* 116 (1991) 773-779.

Figure captions

Figure 1. Flow manifolds for (a) off-line loading studies and (b) on-line preconcentration - FAAS system.

Figure 2. Influence of the elution flow rate on the Pd(II) elution. With a 500 μl eluent volume. ● total fraction, ○ first fraction, ▼ second fraction and ▽ third fraction

Figure 3. Influence of the eluent loop volume on the Pd(II) elution. Flow rate 7.5 ml/min. ● total fraction, ○ first fraction, ▼ second fraction and ▽ third fraction

Figure 4. Calibration curves for the on-line determination of palladium with 200 μl elution loop volume. Comparison of the curves obtained with ○ and without ● preconcentration. a) Peak height measurements and b) Peak area measurements.

Figure 5. Calibration curves for the on-line determination of palladium with 500 μl elution loop volume. Comparison of the curves obtained with ○ and without ● preconcentration. a) Peak height measurements and b) Peak area measurements.

Table 1. The effect of palladium solution volumes passed through the column and flow rates on the loading step with different quantities of resin.

Flow rate	[Pd(II)]	0.4 g resin	0.2 g resin	0.1 g resin
2 ml/min	2.3 ppm	100% (60 ml)	100% (80 ml)	100% (60ml)
3 ml/min	2.3 ppm	100% (90 ml)	100% (90 ml)	100% (90 ml)
4.5 ml/min	2.3 ppm		100% (80 ml)	100% (90 ml)
	9.1ppm		100% (90 ml)	100% (90 ml)
7 ml min	2.3 ppm			100% (100 ml)
9 ml/min	2.3 ppm			100% (100 ml)

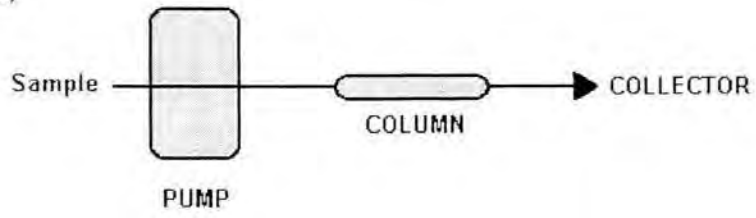
Table 2. The composition of synthetic mixtures of palladium-containing ores. Data in mg/l.

Sample	Pd	Pt	Au	Ir	Rh	Ru	Cu	Ni	Fe	Reference
Osmiridium	0.406	10	0.6	150	5		6	2.75	12	[14]
Platinum ore	1.522	3.75	0.31	0.073	0.24	0.43	40	4		[15]
Chromitite	0.203	0.280		3.024			40	4		[15]

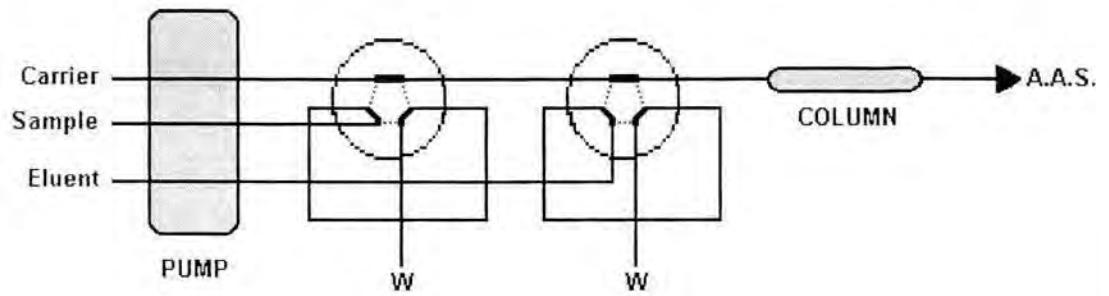
Table 3. Results of palladium determination in synthetic geological samples.

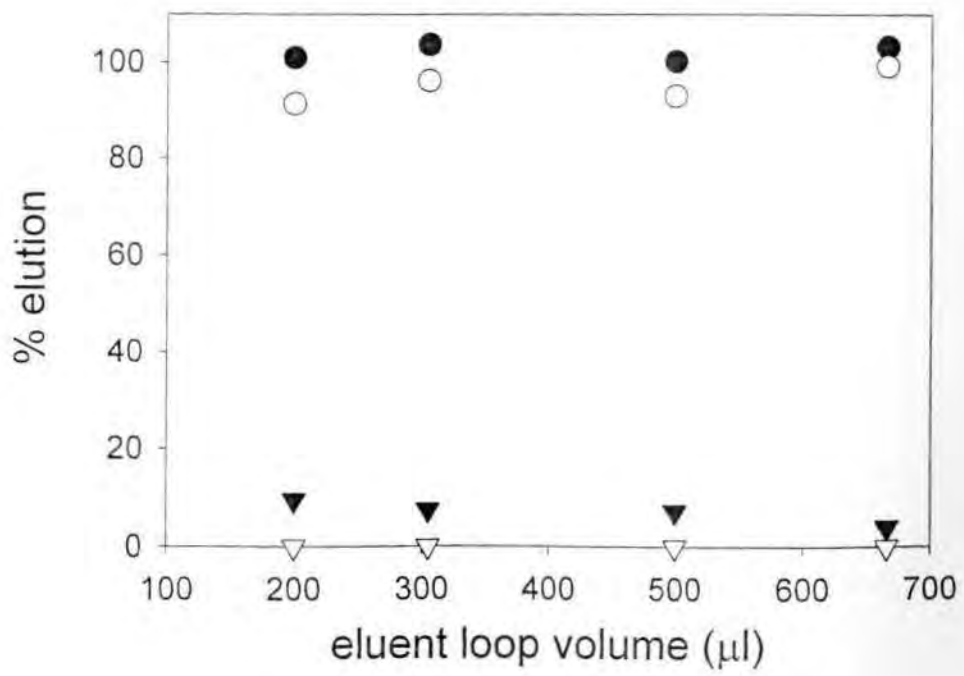
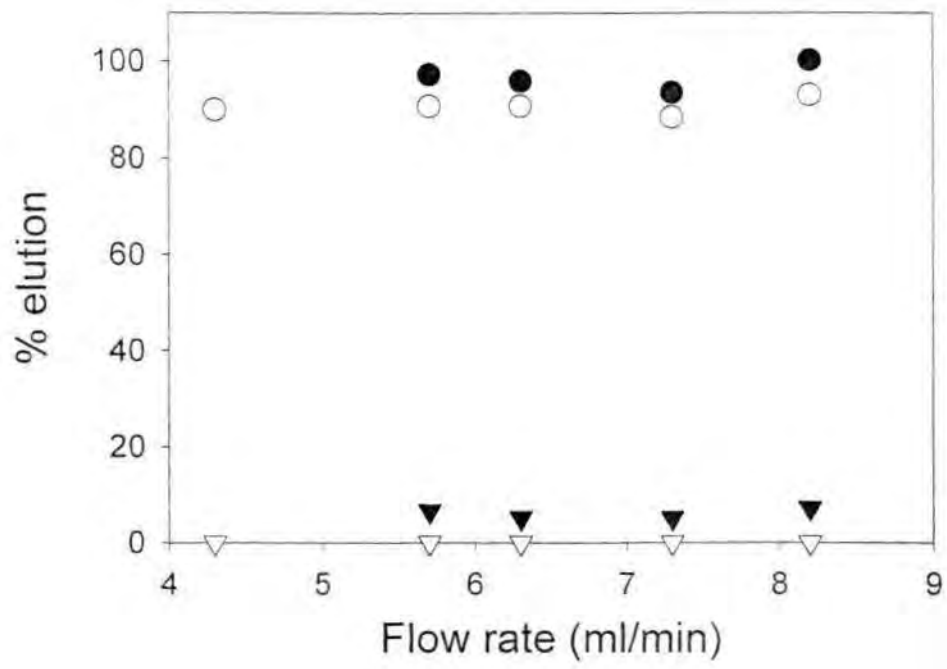
Sample	Number of det.	Pd(II) conc. (mg/l)	
		found	added
Osmiridium	6	0.356±0.096	0.406
Platinum ore	5	1.62±0.27	1.522
Chromitite	5	0.202±0.038	0.203

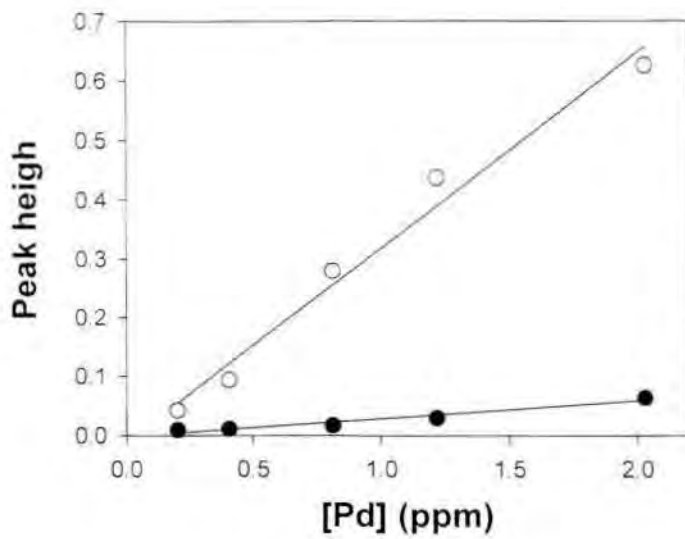
(a)



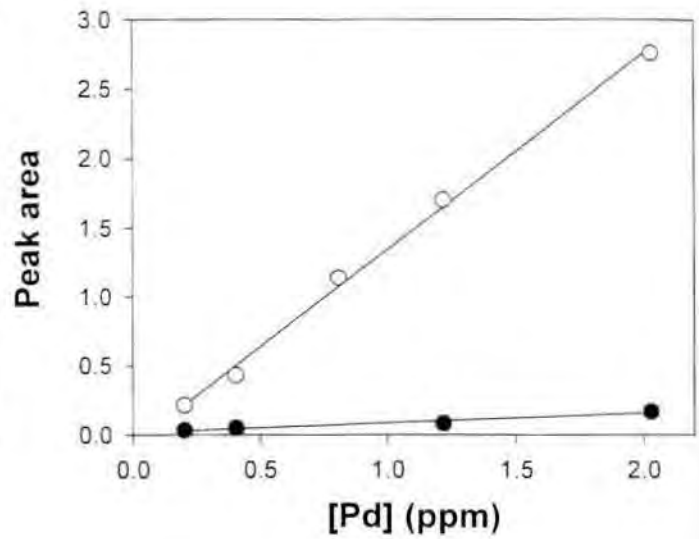
(b)



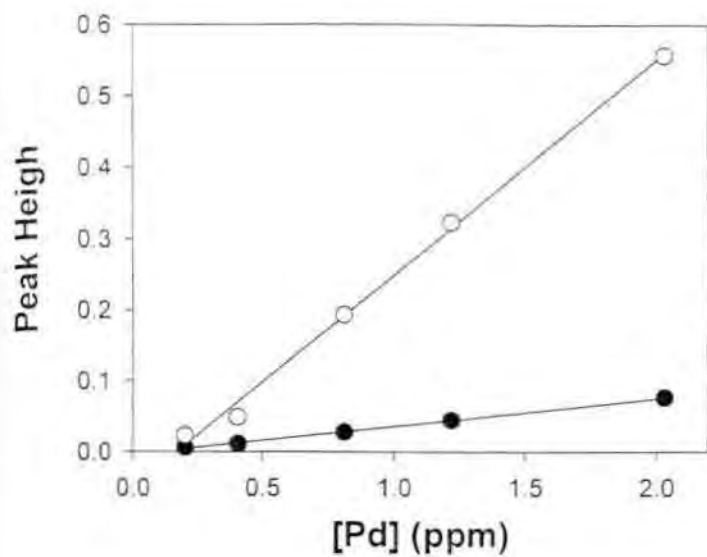




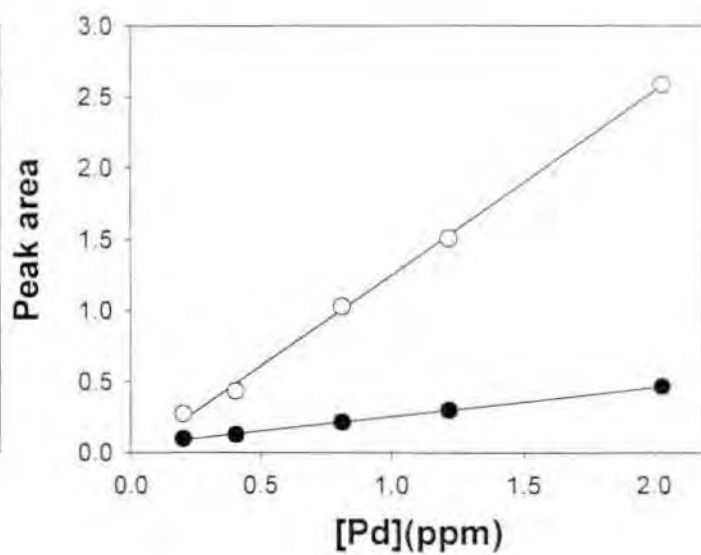
- $b=0.03044$ $S_b=0.00397$ $r=0.9755$
 $a=-0.00223$ $S_a=0.00451$ $S_{x/y}=0.00576$
- $b=0.3297$ $S_b=0.02763$ $r=0.9896$
 $a=-0.01264$ $S_a=0.03143$ $S_{x/y}=0.04013$



- $b=0.0706$ $S_b=0.01048$ $r=0.9787$
 $a=0.01518$ $S_a=0.01263$ $S_{x/y}=0.01515$
- $b=1.414$ $S_b=0.04598$ $r=0.9984$
 $a=-0.0720$ $S_a=0.05231$ $S_{x/y}=0.06679$



- $b=0.03929$ $S_b=0.00086$ $r=0.9993$
 $a=-0.00349$ $S_a=0.00098$ $S_{x/y}=0.00125$
- $b=0.3015$ $S_b=0.01072$ $r=0.9981$
 $a=-0.05228$ $S_a=0.0122$ $S_{x/y}=0.01557$



- $b=0.2064$ $S_b=0.00391$ $r=0.9995$
 $a=0.04749$ $S_a=0.00445$ $S_{x/y}=0.00568$
- $b=1.284$ $S_b=0.03087$ $r=0.9991$
 $a=-0.03445$ $S_a=0.03511$ $S_{x/y}=0.04484$