



Universitat de Girona

# 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

**Juan Manuel SÁNCHEZ NAVARRO**

**Dipòsit legal: Gi. 1867-2012**

<http://hdl.handle.net/10803/96656>



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 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/)

© 1999, Juan Manuel Sánchez Navarro



Universitat de Girona

Departament de Química



**VICTÒRIA SALVADÓ MARTÍN**, profesora titular de Química Analítica de la Universitat de Girona,

CERTIFICA:

que los estudios recogidos en esta memoria, bajo el título **“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”**, han sido realizados bajo mi dirección por **Juan Manuel Sánchez Navarro**, licenciado en Ciencias, y constituyen su Tesis para optar al grado de Doctor por la Universitat de Girona.

Y para que así conste y tenga los efectos oportunos, firmo este certificado.

Girona, 2 de diciembre de 1998.

Dra. Victòria Salvadó



Universitat de Girona  
*Departament de Química*  
Unitat de Química Analítica

**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.**

*Juan Manuel Sánchez Navarro*

*Diciembre 1998*



Universitat de Girona  
*Departament de Química*  
Unitat de Química Analítica

**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.**

Memoria presentada por **Juan Manuel Sánchez Navarro**  
para optar al grado de Doctor por la Universitat de  
Girona.

Girona, diciembre de 1998

Los estudios que recoge la presente memoria forman parte de los proyectos de investigación:

- "Desarrollo de nuevos materiales en técnicas de separación. Membranas líquidas y materiales cromatográficos" (Referencias MAT93-0621-C03-03 y QUI96-1025-C03-03). Programa de la Comisión de Investigación Científica y Técnica (CICYT).  
Periodo 1993-1998

Asimismo, los estudios de electroforesis capilar han sido realizados en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Masaryk, Brno (Rep. Checa), durante una estancia financiada por el *Comissionat per a Universitats i Recerca* de la Generalitat de Catalunya (nº expediente 1997BEAI200232).

Parte de los estudios que se exponen en la presente memoria aparecen recogidos en las siguientes publicaciones:

J.M. Sánchez, E. Pallarols, E. Anticó, A. Masana, M. Valiente y V. Salvadó, "Coordinating Polymers based on Phosphine Sulphide for the Adsorption of Precious Metals", *SCIENTIA gerundensis*, **22** (1996) 141-150.

J.M. Sánchez, V. Salvadó y J. Havel, "Speciation of Iridium (IV) in Hydrochloric Acid Medium using Capillary Zone Electrophoresis and Spectrophotometry", *J. Chromatogr. A*, aceptado.

J.M. Sánchez, M. Hidalgo, M. Valiente y V. Salvadó, "New Macroporous Polymers for the Selective Adsorption of Gold (III) and Palladium (II). Part 1: Synthesis and Effect of the Spacer and Organic Solvents in the Adsorption", enviado a publicar.

J.M. Sánchez, M. Hidalgo, M. Valiente y V. Salvadó, "New Macroporous Polymers for the Selective Adsorption of Gold (III) and Palladium (II). Part 2: Batch Experiments", enviado a publicar.

J.M. Sánchez, M. Hidalgo, M. Valiente y V. Salvadó, "New Macroporous Polymers for the Selective Adsorption of Gold (III) and Palladium (II). Part 3: Chromatographic Separation in Column", en preparación.

Han pasado unos cuantos años desde que se inició esta tesis y no quisiera dejar pasar este momento sin dejar constancia de mi agradecimiento a todas aquellas personas que han hecho posible su realización, tanto desde el apartado científico como personal, comenzando por Victòria Salvadó, directora del trabajo.

Quisiera agradecer a todos los componentes del Área de Química Analítica, tanto los que se encuentran en la actualidad (Nela, Enriqueta, Mònica, Mercè, Clàudia, Pilar, Cris, Roser, Toni) como aquellos que nos han dejado por un motivo u otro (especialmente Amalia), su ayuda y comprensión.

Igualmente, quisiera recordar a los compañeros de la UAB, empezando por Manuel Valiente, que también han puesto su granito de arena.

No me gustaría olvidarme de todos aquellos que en algún momento han colaborado directamente en la realización de este trabajo, sufriendo y desesperándose con los metales nobles, Oleg, Josep Lluís y Xavier.

También quiero agradecer a Josef Havel que me permitiera realizar una parte del estudio en el laboratorio que él dirige en Brno, así como a todos los miembros de su equipo que hicieron que esa estancia fuese muy agradable, especialmente Alma y Gaby.

No puedo olvidarme de mis padres y mi hermana que han tenido que sufrir y aguantar durante este tiempo las inclemencias que provocaban los resultados obtenidos en mi carácter, ayudando a sobrepasar este tiempo de forma más placentera.

Sobretudo, quiero agradecer a Mar su comprensión y que haya sabido llevar tan bien las alegrías y los sinsabores durante este periodo.

Girona, diciembre de 1998.

*A Mar*



# ÍNDICE

---

<b>Capítulo 1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
Generalidades.....	3
Depósitos y minerales de oro y metales del grupo del platino.....	5
Oro.....	5
Depósitos que contienen oro.....	5
Minerales que contienen oro.....	6
Abundancia.....	6
Metales del grupo del platino.....	6
Depósitos que contienen metales del grupo del platino.....	6
Minerales que contienen metales del grupo del platino.....	7
Abundancia.....	7
Causas del interés en la recuperación de Metales Nobles.....	8
Separación de Metales Nobles.....	10
Aplicación de las técnicas hidrometalúrgicas.....	13
Extracción con disolventes.....	13
Extracción con sólidos.....	16
Comparación entre extracción líquido-líquido y sólido-líquido.....	19
Química en disolución acuosa de los Metales Nobles.....	20
Platino y paladio.....	21
Rodio e iridio.....	22
Rutenio y osmio.....	22
Oro y plata.....	22
Determinación de Metales Nobles.....	22
Objetivos.....	24
Biografía.....	24
<b>Capítulo 2. Síntesis de polímeros quelatantes.....</b>	<b>29</b>
Introducción.....	31
Polímeros quelatantes.....	33
Métodos sintéticos para la obtención de polímeros quelatantes.....	35
Características de la matriz polimérica.....	37
Resinas tipo gel.....	37
Resinas macroporosas (macroreticulares).....	38
Síntesis.....	39
Experimental.....	39
Elección del grupo funcional.....	40
Cyanex 471X.....	42
Lavados de los polímeros.....	44
Introducción de los espaciadores.....	45
Polímero 2.....	46

Reacción entre el polímero de partida y 8-cloro-1-octanol para obtener 7 .....	46
Polímero 3 .....	47
Reacción entre el polímero de partida y 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etanol para obtener 9 .....	47
Polímero 4 .....	47
Reacción entre el polímero de partida y tiourea para obtener 11 .....	47
Tratamiento del polímero 11 con pirrolidina para obtener 12 .....	48
Tratamiento del polímero 12 con 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etanol para obtener 13 .....	49
Tratamiento del polímero 13 con $PBr_3$ para obtener 14 .....	49
Polímero 5 .....	50
Tratamiento del polímero de partida con mercaptoetanol para obtener 16 .....	50
Tratamiento del polímero 16 con $PBr_3$ para obtener 17 .....	50
Funcionalización de los polímeros .....	50
Polímero 1 .....	51
Funcionalización del polímero de partida con óxido de di-isobutilfosfina para obtener 6 .....	51
Tratamiento del polímero 6 con $P_4S_{10}$ para obtener 1 .....	51
Polímero 2 .....	52
Funcionalización del polímero 7 con óxido de di-isobutilfosfina para obtener 8 .....	52
Tratamiento del polímero 8 con $P_4S_{10}$ para obtener 2 .....	52
Polímero 3 .....	52
Funcionalización del polímero 9 con óxido de di-isobutilfosfina para obtener 10 .....	52
Tratamiento del polímero 10 con $P_4S_{10}$ para obtener 3 .....	52
Polímero 4 .....	52
Funcionalización del polímero 14 con óxido de di-isobutilfosfina para obtener 15 .....	52
Tratamiento del polímero 15 con $P_4S_{10}$ para obtener 4 .....	52
Polímero 5 .....	53
Funcionalización del polímero 17 con óxido de di-isobutilfosfina para obtener 18 .....	53
Tratamiento del polímero 18 con $P_4S_{10}$ para obtener 5 .....	53
Caracterización de los polímeros.....	53
Caracterización de los polímeros después de la adición de los espaciadores .....	53
Caracterización de los polímeros funcionalizados.....	54
Morfología de los polímeros .....	55
Bibliografía.....	57

### **Capítulo 3. Caracterización de los polímeros. Estudios en discontinuo .....61**

Introducción .....	63
Experimental.....	64
Reactivos y disoluciones .....	64
Instrumentos y aparatos .....	64
Isotermas de adsorción .....	65
Estudios de adsorción con iones metálicos .....	68
Selectividad de los polímeros .....	72
Efecto de la adición de disolventes orgánicos .....	73
Efecto de la adición de tiocianato .....	75
Cinética de adsorción .....	76

Tiempo medio de carga .....	83
Efecto de la concentración de cloruro y la acidez .....	86
Pruebas de elución en discontinuo.....	89
Bibliografía .....	91
<b>Capítulo 4. Estudios en continuo .....</b>	<b>93</b>
Introducción.....	95
Experimental .....	95
Curvas de rotura.....	96
Elución en columna .....	100
Evaluación del tiempo de vida de los polímeros.....	104
Factor de separación de los polímeros.....	105
Efecto de la temperatura .....	107
Separación de Metales Nobles.....	110
Bibliografía .....	112
<b>Capítulo 5. Separación de Au(III) y Pd(II) con intercambiadores aniónicos     comerciales.....</b>	<b>113</b>
Introducción.....	115
Intercambiadores iónicos .....	115
Uso de resinas aniónicas en la recuperación y separación de Metales Nobles.....	118
Objetivos .....	119
Experimental .....	120
Reactivos .....	120
Aparatos.....	120
Isotermas de adsorción .....	121
Capacidad para enlazar oro y paladio a diferentes concentraciones de ácido clorhídrico .....	123
Cinética de adsorción.....	124
Tiempo medio de carga .....	126
Efecto de la temperatura sobre la adsorción.....	129
Separaciones en columna.....	132
Estudios de carga de las columnas.....	132
Elución en columna.....	135
Separación de oro y paladio .....	136
Comparación polímeros sintetizados con resinas aniónicas comerciales.....	137
Bibliografía .....	139
<b>Capítulo 6. Especiación de clorocomplejos de iridio(IV) .....</b>	<b>141</b>
Introducción.....	143
Especiación.....	143
Especiación de clorocomplejos de Ir(IV).....	145
Métodos de análisis .....	146
Experimental .....	147

Procedimiento .....	147
Reactivos .....	148
Estudios espectrofotométricos.....	148
Determinación del número de especies mediante la aplicación de técnicas quimiométricas .....	151
Estudios de electroforesis capilar.....	156
Optimización de las condiciones de electroforesis capilar .....	156
Selección del electrolito .....	157
Influencia de la temperatura .....	158
Influencia del voltaje de separación .....	160
Influencia del tiempo de inyección de muestra .....	160
Parámetros optimizados .....	161
Especiación mediante electroforesis capilar en zona.....	161
Asignación de las especies.....	161
Cinética del proceso de especiación.....	164
Bibliografía.....	169
<b>Capítulo 7. Separación de Metales Nobles mediante HPLC .....</b>	<b>171</b>
Introducción .....	173
Selección del reactivo quelatante .....	174
8-Hidroxiquinoleína.....	175
Experimental.....	175
Reactivos .....	175
Aparatos .....	176
Formación del quelato PGM-oxina .....	176
Longitud de onda de trabajo .....	177
Exceso de reactivo .....	180
Elección de la fase móvil .....	182
Efecto de la concentración de aditivo polar .....	185
Relación entre la anchura de pico y el tiempo de retención .....	188
Determinación cuantitativa de iridio y rodio .....	189
Bibliografía.....	192
<b>Conclusiones .....</b>	<b>193</b>
<b>Anexo .....</b>	<b>197</b>

## 1. INTRODUCCIÓN

---

**CONTENIDOS CAPÍTULO 1**

1.1	Generalidades .....	3
1.2	Depósitos y minerales de oro y metales del grupo del platino .....	5
1.2.1	<i>Oro</i> .....	5
1.2.1.1	Depósitos que contienen oro.....	5
1.2.1.2	Minerales que contienen oro.....	6
1.2.1.3	Abundancia.....	6
1.2.2	<i>Metales del grupo del platino</i> .....	6
1.2.2.1	Depósitos que contienen metales del grupo del platino.....	6
1.2.2.2	Minerales que contienen metales del grupo del platino.....	7
1.2.2.3	Abundancia.....	7
1.3	Causas del interés en la recuperación de Metales Nobles.....	8
1.4	Separación de Metales Nobles.....	10
1.4.1	<i>Aplicación de las técnicas hidrometalúrgicas</i> .....	13
1.4.1.1	Extracción con disolventes .....	13
1.4.1.2	Extracción con sólidos.....	16
1.4.1.3	Comparación entre extracción líquido-líquido y sólido-líquido.....	19
1.5	Química en disolución acuosa de los Metales Nobles.....	20
1.5.1	<i>Platino y paladio</i> .....	21
1.5.2	<i>Rodio e iridio</i> .....	22
1.5.3	<i>Rutenio y osmio</i> .....	22
1.5.4	<i>Oro y plata</i> .....	22
1.6	Determinación de Metales Nobles.....	22
1.7	Objetivos .....	24
1.8	Bibliografía.....	25

**1.1 GENERALIDADES**

Los Metales Nobles o Preciosos engloban a los seis metales del grupo del platino (“Platinum Group Metals”, PGM), Pt, Pd, Os, Rh, Ru e Ir, conjuntamente con oro y plata. Existe una cierta semejanza entre ellos por el carácter noble de los mismos debido a su pasividad ante los reactivos químicos. La mayor reactividad de la plata ha comportado que se haya considerado algunas veces como un metal semi-noble.

La abundancia de estos metales es escasa, pero el aumento de sus aplicaciones industriales junto a su elevado precio provoca que posean una gran importancia estratégica. La utilización de estos metales se ha incrementado de forma considerable en las últimas décadas, sobretodo en la industria petroquímica, automovilística y de componentes electrónicos. Hoy día, se aplican principalmente como catalizadores mixtos de coches, materiales para circuitos eléctricos y

microelectrónicos, para potenciómetros, termocouplés<sup>1</sup> y termómetros de resistencia, magnetos, componentes elásticos, soldadores, materiales estructurales a elevadas temperaturas, materiales resistentes a la corrosión, catalizadores, materiales de joyería, materiales dentales, etc.

La escasa abundancia de estos metales provoca que su producción a niveles considerables sea muy limitada. Debido a ello la recuperación y reciclaje de los estos metales es necesaria y esencial. Desde principios de siglo los Metales Nobles se han refinado a metales individuales de elevada pureza mediante técnicas químicas. Los sistemas de separación habituales requieren una cantidad de tiempo elevada debido a que los procesos de separación de estos metales son complejos, la eficacia de cada etapa no es ideal y son necesarias etapas de refinado y reciclados. De los diferentes tipos de procesos para la recuperación de los Metales Nobles, los que presentan unas posibilidades más amplias son las técnicas hidrometalúrgicas, ya que son las más útiles para separar metales en materiales donde están presentes a nivel de traza.

Debido a las similitudes entre los PGM, el análisis químico de estos metales ha sido uno de los procesos más complicados y caros de la química analítica clásica [1]. Hasta la década de los 80 existen diferentes estudios sobre la separación de un metal, generalmente Pd y en ocasiones Pt, del resto de PGM, pero escasamente se encuentran estudios de separación de todos los metales [1,2]. La demanda de separaciones mucho más selectivas de todos los Metales Nobles requiere el uso de reactivos selectivos así como el desarrollo de métodos de separación útiles. Tal y como indicó el profesor Freiser en 1980 en la conferencia del Instituto Internacional de Metales Preciosos en San Francisco (USA), "el estado actual del análisis de PGM está lejos de ser satisfactorio, por ello, el desarrollo de técnicas de extracción con quelatos es relevante y debería ser el punto de partida para desarrollar métodos con esta finalidad".

En las dos últimas décadas se han producido importantes avances en este campo. En unos casos mediante la utilización de sistemas de extracción con reactivos quelatantes ya existentes. En otros mediante el diseño de nuevos extractantes y sistemas de separación con la finalidad de incrementar la selectividad hacia los Metales Nobles.

El principal problema que aparece en la manipulación de los Metales Nobles es que la química en disolución de estos metales es muy compleja ya que coordinan mucho y presentan diferentes estados de oxidación. Uno de los principales inconvenientes que surge en los procesos de separación de estos metales es que la velocidad de formación de complejos de estos iones es a veces extremadamente lenta debido a la química de estos iones, formándose únicamente al calentar o manteniendo en contacto durante mucho tiempo. Por esta razón, los datos experimentales de extracción de PGM no son reproducibles en muchas ocasiones.

---

<sup>1</sup> Termómetros que miden la temperatura con una elevada precisión, permiten monitorizar procesos que ocurren en medios oxidantes. Un termocouplés de Ir permite medir con exactitud temperaturas superiores a los 2000°C.

## 1.2 DEPÓSITOS Y MINERALES DE ORO Y METALES DEL GRUPO DEL PLATINO

### 1.2.1 ORO

#### 1.2.1.1 Depósitos que contienen oro

Los depósitos de oro se suelen agrupar en tres tipos, de acuerdo con su origen y formación [3]:

##### a) Primarios o endogenéticos.

Son los formados por algún tipo de proceso plutónico. Los principales depósitos son los de oro-cuarzo y oro-cuarzo sulfuroso. Se trata de agregados de cuarzo compacto con diferentes proporciones de sulfuros (1-5 % los primeros y 15-30% los segundos).

En los primeros el oro se encuentra en forma nativa mayoritariamente y se distribuye irregularmente para formar distintas áreas enriquecidas. Sus principales depósitos se encuentran en Uzbequistán, Kolar (India), Canadá, USA y Australia.

En los segundos el oro se encuentra en estado libre y disperso como sulfuro finamente dividido. Sus principales depósitos se encuentran en los Urales, Yakutia, Kazakhsatán, USA, Canadá y Brasil.

##### b) Secundarios o exogenéticos.

Son debidos a la destrucción de depósitos primarios. Se trata de zonas que contienen oro procedente de menas que se han desarrollan como resultado de la lixiviación de menas de sulfuros auríferos por agentes atmosféricos, mediante reacciones hidrotérmicas, erosión, cambio de ubicación debido al curso de los ríos, etc. Mayoritariamente, este tipo de depósitos se encuentran en los ríos. Este tipo de depósitos son los más fáciles de manipular y, por ello, la mayoría de ellos han sido prácticamente agotados. A pesar de que muchos de estos depósitos no se explotan desde principios de siglo por su escaso contenido en oro, algunos de ellos son de mucha importancia para la economía de algunos países. En los depósitos de este tipo de oro-platino, los PGM se encuentran en exceso con respecto al oro.

Se encuentran principalmente en los Urales, Siberia, California, Australia, Nueva Zelanda, Canadá, Sudáfrica y el centro de África.

##### c) exogenéticos metamorfoseados.

Son productos de transformación de lugares más antiguos, conglomerados auríferos que en la gran mayoría de los casos contienen PGM conjuntamente con oro. Se encuentran en la República de Sudáfrica (el mayor depósito en reservas de oro del mundo), Brasil y Canadá.



### 1.2.1.2 *Minerales que contienen oro*

Existen más de 20 minerales de oro caracterizados. El principal es el oro nativo que suele ser la principal fuente de oro en sus depósitos. Otros minerales que aparecen ampliamente en sus depósitos son la Calaverita  $[\text{AuTe}_2]$  que contiene un 43.6% de Au y un 56.4% de Te; Krennerita  $[(\text{Au,Ag})\text{Te}_2]$  con una relación Au/Ag de aproximadamente 2.7 (un porcentaje habitual en este mineral es 32.99% Au, 7.22% Ag y 59.79% Te); Silvanita  $[\text{AuAgTe}_4]$ , con un 24.19% Au, 12.22% Ag y 62.59% Te; Petzita  $[(\text{Ag,Au})_2\text{Te}]$ , con un 42% Ag, 25.5% Au y 32.5% Te.

Existen otros minerales de oro, como la amalgama de oro ( $\text{Au}_2\text{Hg}_3$ ), pero su presencia en los depósitos principales es muy escasa.

### 1.2.1.3 *Abundancia*

El oro está ampliamente disperso pero su concentración promedio en la corteza terrestre es de tan sólo  $5 \mu\text{g Kg}^{-1}$ . La producción anual de oro en la década de los 80 era de aproximadamente 1.500 toneladas, siendo su producción histórica acumulada superior a las 100.000 toneladas [4].

La concentración promedio de oro en la corteza continental es de  $0.0025 \text{ mg Kg}^{-1}$  y de  $0.002 \text{ mg Kg}^{-1}$  en la corteza oceánica. Su concentración media en rocas no supera los  $0.004 \text{ mg Kg}^{-1}$  [5] ( $0.002 \text{ mg Kg}^{-1}$  en piedras calizas,  $0.0024 \text{ mg Kg}^{-1}$  en rocas graníticas,  $0.0025 \text{ mg Kg}^{-1}$  en esquistos,  $0.003 \text{ mg Kg}^{-1}$  en micas y  $0.004 \text{ mg Kg}^{-1}$  en rocas basálticas).

En el agua se encuentra presente a una concentración promedio de  $0.002 \text{ mg Kg}^{-1}$  en aguas de río y de  $0.01 \text{ mg Kg}^{-1}$  en aguas de mar (aguas profundas) [5].

## 1.2.2 METALES DEL GRUPO DEL PLATINO

### 1.2.2.1 *Depósitos que contienen Metales del Grupo del Platino*

Los depósitos de PGM se dividen en dos tipos [3]:

a) Primarios o endogenéticos magmáticos.

A su vez se dividen entre depósitos de platino nativo y depósitos complejos de sulfuros de Cu-Ni.

Los primeros se caracterizan por el predominio de los metales más pesados (Pt, Ir, Os), siendo los minerales de este tipo de depósitos los de platino nativo, iridio-platino, osmio-iridio e iridio-osmio.

Los segundos son depósitos platinoferrosos de sulfuros de Cu-Ni. Se trata de depósitos que contienen mayoritariamente Pd, siendo la concentración de Rh y Ru superior a la de Ir y Os. Los PGM que se obtienen en este tipo de depósitos se obtienen normalmente como subproductos del procesado de las menas de cobre y níquel. Los principales depósitos de este tipo se encuentran localizados en la República de Sudáfrica y Canadá.

## b) Secundarios o exogénicos

En su modo de formación son muy similares a los de Au. En general forman mezclas de PGM con Au y Ag. Se encuentran localizados en los Urales, Colombia, Tasmania y USA.

1.2.2.2 *Minerales que contienen Metales del Grupo del Platino*

Existen más de 90 minerales que contienen PGM [3]. Los más numerosos son los minerales de paladio, seguido de los que contienen platino. Los minerales nativos de iridio, rutenio y osmio son escasos y sólo se conocen dos minerales nativos de rodio. Generalmente Rh y Ru se encuentran dispersos en los minerales de Pt, Pd, Ir y Os como impurezas isomórficas.

Los más comunes son el platino nativo (con una concentración de impurezas  $\leq 5\%$ ) y sus variedades (cuando las impurezas superan el 5%); como el isoferroplatino (Pt,Fe) que contiene un 20-25% de Fe, iridiosmio (5 a 80% de Os, Ir), sperrylita (PtAs<sub>2</sub>), cooperita (PtS), etc.

*Tabla 1.1. Distribución de Metales del Grupo del Platino en la Tierra [6]*

Zona	Concentración promedio de PGM (mg Kg <sup>-1</sup> )	Masa de PGM (toneladas)
Tierra (total)	≈30	≈2·10 <sup>17</sup>
Núcleo de la Tierra	≈70	≈2·10 <sup>17</sup>
Manto terrestre	≈0.05	≈5·10 <sup>14</sup>
Corteza terrestre	≈0.01	≈3·10 <sup>11</sup>
minerable	≈0.01	≈7·10 <sup>10</sup>
prospectado	---	≈6·10 <sup>4</sup>
minado	---	≈3·10 <sup>3</sup>
Hidrosfera	<10 <sup>-6</sup>	<10 <sup>6</sup>
Biomasa (fracción seca)	<10 <sup>-7</sup>	<10
Atmósfera	<10 <sup>-15</sup>	<1

1.2.2.3 *Abundancia*

La Tabla 1.1 muestra la distribución de PGM en la Tierra. El contenido de PGM en el núcleo de la Tierra es muy superior al de la corteza mineral. Las cantidades de estos metales presentes en la superficie terrestre (hasta una profundidad de 5 km) es elevada, pero sólo una pequeña fracción de las menas existentes son lo suficientemente ricas para su explotación comercial [6]. Los datos calculados en los años 70 sobre el potencial mineral en el último cuarto de siglo indicaban que

existían alrededor de 50.000 toneladas de PGM en las reservas conocidas; siendo unas dos veces superiores a las de oro [6].

El contenido de PGM en el agua de mar es inferior a  $0.001 \text{ mg m}^{-3}$  por lo que no es una fuente útil para la obtención de PGM.

La producción de PGM ha ido incrementándose de forma progresiva, desde aproximadamente 1 tonelada en 1880 y 7 en 1900 [6] a unas 200 toneladas en la actualidad ( $\approx 45\text{-}50\%$  Pd,  $\approx 40\text{-}45\%$  Pt,  $\approx 4\%$  Rh,  $\approx 4\%$  Ru,  $<1\%$  Os y  $<1\%$  Ir) [7,8], habiéndose duplicado la producción en los últimos diez años (Tabla 1.2).

A diferencia de lo que sucede con el oro, la producción de PGM se encuentra muy localizada ya que aproximadamente un 50% de la producción mundial se ubica en la República de Sudáfrica y Botswana, un 40-45 % en Rusia, un 7% en Norteamérica (Canadá y Estados Unidos) y un 2 % en el resto de países (mayoritariamente Japón) (Tabla 1.3). En el caso particular del rodio, hasta 1992 la producción de este metal se situaba exclusivamente en la República de Sudáfrica, Rusia y Norteamérica [7].

**Tabla 1.2.** Producción mundial de los principales PGM ( $\cdot 1000$  toneladas) [7,8]

	Año													
	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998*
<b>Pt</b>	78	80	88	93	97	106	118	108	124	128	141	141	141	143
<b>Pd</b>	77	83	90	94	92	100	111	110	121	150	180	222	206	204
<b>Rh</b>	6	8	9	9	9	10	10	11	11	12	12	13	18	14

\*Datos hasta finales de septiembre

### 1.3 CAUSAS DEL INTERÉS EN LA RECUPERACIÓN DE METALES NOBLES

El elevado interés industrial existente en la recuperación de Metales Nobles se debe a motivos económicos. Como ya se ha indicado, la producción mundial de estos metales es escasa pero probablemente no existiría un interés tan grande por su recuperación y reciclaje de no ser por el elevado valor de estos metales y su creciente utilización industrial, ya que ello provoca que sea económicamente viable el gasto que conlleva su recuperación. En la década de los 80, el 40% de los suministros de oro provenían de la recuperación y reciclado de residuos de este metal.

Uno de los hechos que provocaron el desarrollo de las técnicas de recuperación de Metales Nobles fue la liberalización del precio del oro en el año 1968. Con anterioridad a esta fecha su valor era de aproximadamente 1.2 dólares el gramo de oro estándar [9]. El hecho que el precio del oro se

determinase según el mercado provocó un aumento de más de 10 veces en su valor en un periodo muy corto de tiempo. Este hecho produjo una serie de cambios muy importantes:

1. El aumento de los beneficios incrementó el gasto en investigación, desarrollo y explotación de nuevos depósitos por parte de las compañías.
2. El tratamiento de los depósitos de bajas concentraciones se hizo económicamente viable, al igual que la recuperación.
3. Aparecieron nuevas compañías que introdujeron muchos cambios en una industria que hasta ese momento había sido muy conservadora y reticente a los cambios.

*Tabla 1.3. Porcentajes de producción de los principales PGM [7,8].*

<b>País</b>	<b>Pd</b>	<b>Pt</b>	<b>Rh</b>
Rep. Sudáfrica	25	74	77
Rusia	66	18	18
Norteamérica	8	5	3
Otros	1	3	1

Estos cambios han comportado grandes avances en las técnicas de separación y recuperación de los Metales Nobles en general ya que muchas de las menas de baja concentración son depósitos exogenéticos en donde el oro se encuentra asociado a PGM y Ag. Por ejemplo, en las menas de sulfuros de Cu-Ni en Ontario, los PGM se encuentran a niveles de trazas, conteniendo alrededor de  $1 \text{ mg Kg}^{-1}$  de PGM y cantidades significativas de Au y Ag [10].

Otra causa importante en el desarrollo de nuevas técnicas de separación y recuperación de los Metales Nobles ha sido el endurecimiento de las legislaciones medioambientales [9]. En general, desde 1990 se ha producido un control medioambiental mucho más riguroso sobre las industrias de metales preciosos. Este mayor control ha tenido una influencia significativa sobre la elección de los diagramas de separación de los metales, seleccionando reactivos menos nocivos, lo que también ha repercutido en los costes de los diferentes tratamientos. Actualmente, el desarrollo de nuevas tecnologías "limpias", o sea, la necesidad de encontrar nuevos reactivos menos nocivos para el medioambiente y las personas que sean económicamente viables es uno de los mayores estímulos en esta industria.

Posiblemente, el ejemplo más claro sea la aparición en los años 70 de una nueva legislación federal en los USA que ordenó una reducción significativa del nivel de hidrocarburos emitidos por los tubos de escape de los automóviles. Ello obligó a los fabricantes de coches a adoptar nuevas tecnologías, basadas en el uso de conversores catalíticos que favorecen la oxidación de los hidrocarburos, para poder cumplir con los nuevos niveles de emisión más exigentes. Los

catalizadores utilizados fueron de Pt y Pd (0.04% Pt y 0.015% Pd) conocidos como catalizadores de 2 vías. La aparición con posterioridad de normativas más estrictas obligó a modificar la composición de estos catalizadores, reemplazándolos por otros de Pt, Pd y Rh (0.8% Pt, 0.4% Pd y 0.005-0.007% Rh), catalizadores de 3 vías. La utilización de estos catalizadores en una industria tan importante como la automovilística ha provocado que en la actualidad un 35% de la producción de platino, un 51% de Pd y un 94 % de Rh se utilicen en la fabricación de catalizadores de automóviles.

La incorporación de normativas similares en todos los países occidentales ha provocado que la cantidad de PGM que se encuentra repartida en los desguaces de automóviles sea muy importante. En 1984 había aproximadamente 8154 toneladas de catalizador que contenían 3.2 toneladas de Pt y 1.4 toneladas de Pd en los desguaces. En 1988 esta cantidad había aumentado a unos 18120 toneladas de catalizador con 8.5 toneladas de Pt, 3.5 de Pd y 0.6 de Rh [11]. Estas cantidades de PGM representan un valor de unos 200 millones de dólares, lo que provoca que la recuperación de estos metales de los catalizadores sea necesaria, más teniendo en cuenta que la concentración de PGM en catalizadores es, en general, mayor que en la mayoría de los depósitos existentes actualmente. Debido a ello, en las dos últimas décadas la cantidad de Pt, Pd y Rh reutilizados en la industria automovilística está sufriendo un aumento progresivo (Tabla 1.4). Para asegurar un proceso económicamente viable, es necesario que las recuperaciones de los PGM de los catalizadores supere el 90% [11], por lo que son necesarios métodos de separación muy selectivos.

**Tabla 1.4.** Demanda de PGM para la fabricación de catalizadores de automóviles (~1000 toneladas). Entre paréntesis las cantidades que se han utilizado recicladas. [7,8]

	Año													
	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998*
<b>Pt</b>	27.8 (2.0)	32.3 (2.6)	35.6 (3.3)	37.3 (4.5)	41.2 (5.0)	43.5 (6.0)	44.4 (5.8)	43.9 (6.5)	47.8 (7.2)	53.0 (8.2)	52.4 (9.1)	53.3 (9.9)	53.0 (10.5)	51.0 (11.6)
<b>Pd</b>	9.1 (0.9)	7.5 (1.1)	7.7 (1.4)	7.4 (1.8)	7.5 (2.0)	8.9 (2.4)	10.1 (2.4)	13.9 (2.7)	20.0 (2.8)	27.6 (3.0)	51.0 (3.1)	66.9 (4.1)	90.7 (4.1)	119.1 (4.5)
<b>Rh</b>	3.8 (0)	5.3 (0)	6.4 (0.1)	6.6 (0.2)	7.5 (0.2)	9.5 (0.4)	8.5 (0.5)	8.6 (0.6)	10.1 (0.7)	10.7 (1.0)	13.1 (1.0)	12.0 (1.3)	11.8 (1.4)	12.8 (1.6)

\*Datos hasta finales de septiembre

## 1.4 SEPARACIÓN DE METALES NOBLES

Un ejemplo del proceso de obtención de Metales Nobles a partir de depósitos diluidos es el denominado proceso Inco. En la división de Ontario de Inco Metals se obtienen subproductos de concentrados de Metales Nobles en los procesos de refinado de sulfuros de Cu y Ni (Fig. 1.1). El

concentrado proveniente del circuito del níquel contiene un 60-80% de PGM y oro, junto a pequeñas cantidades de plata y metales base (Te, Sb, Sn, Pb, Bi, Cu, Ni, Fe). El concentrado del circuito del cobre contiene principalmente paladio y platino, y algo de rodio, con una concentración mucho menor de metales base.

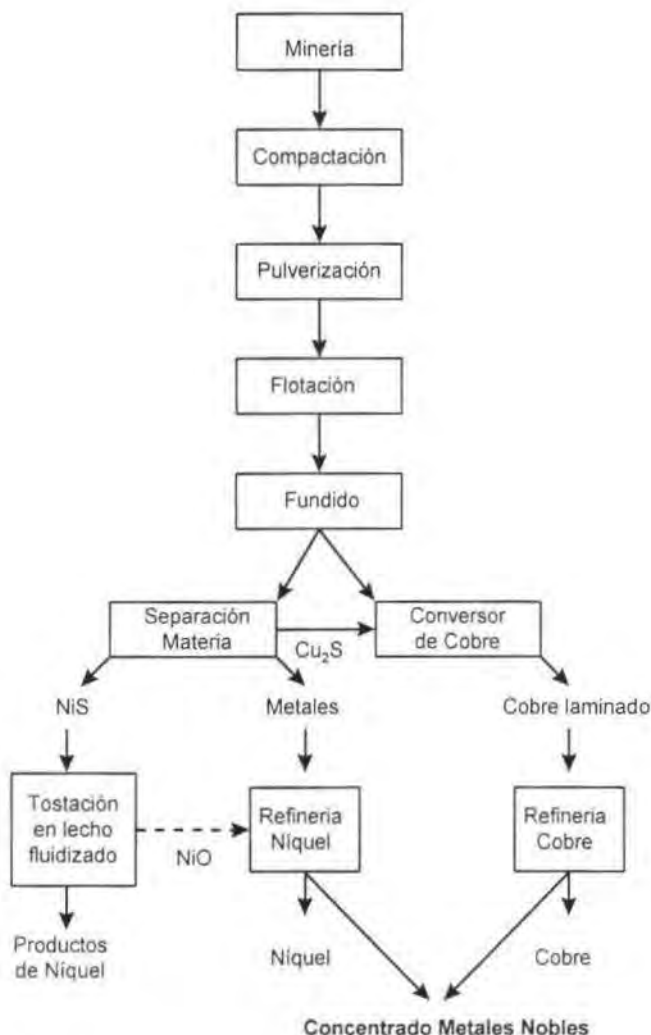
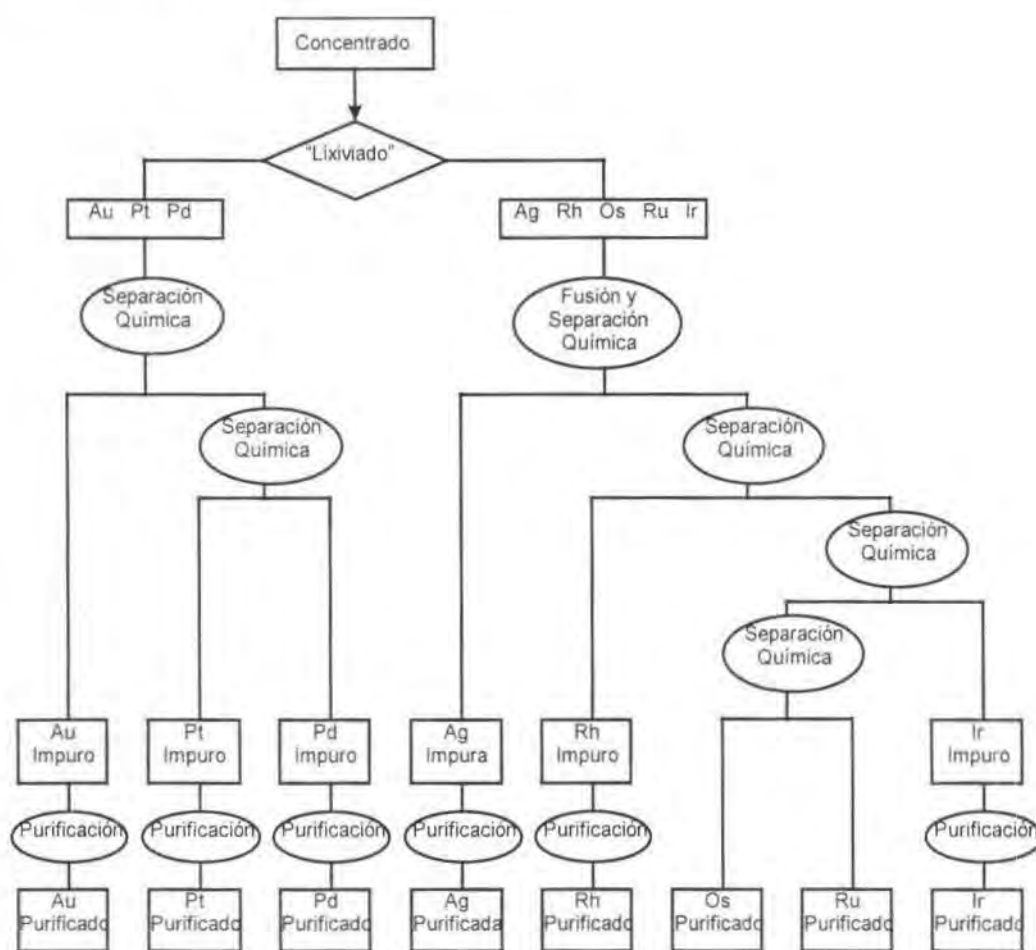


Fig. 1.1. Diagrama de flujo usual en Inco Metals' para la obtención de Ni y Cu y concentrado de Metales Nobles como subproducto.

Durante un periodo de unos cien años la separación de los PGM y oro de las menas se ha realizado mediante un proceso conocido como "fire assay" (Fig.1.2); sin que se hayan producido prácticamente cambios durante este tiempo, lo que indica su utilidad práctica. Se basa en un tratamiento inicial con *agua regia* que da lugar a una separación previa entre los metales solubles (metales base, Pd, Pt, Au) y los que quedan en forma insoluble en el concentrado (Rh, Ir, Ru, Os que no son atacados y Ag que forma AgCl insoluble) [12]. Posteriormente, cada metal se precipita a partir de disoluciones que contienen varios elementos [13,10]. La rentabilidad de este proceso esta limitada por diversos motivos:

- El tratamiento con agua regia no disuelve totalmente todos los PGM primarios (Pd y Pt), quedando una parte insoluble conjuntamente con los PGMs secundarios (Rh, Ir, Ru y Os) y plata [14].
- Es necesario un elevado número de separaciones sólido-líquido que provocan una pobre selectividad y un grado de operabilidad muy elevado.
- El rendimiento de las distintas fases de la operación no es cuantitativo.
- La presencia de metales base, unido a la pobre selectividad de muchas de las etapas de separación, provoca que el proceso sea extremadamente complicado ya que implica muchas unidades de operación y flujos de reciclaje.



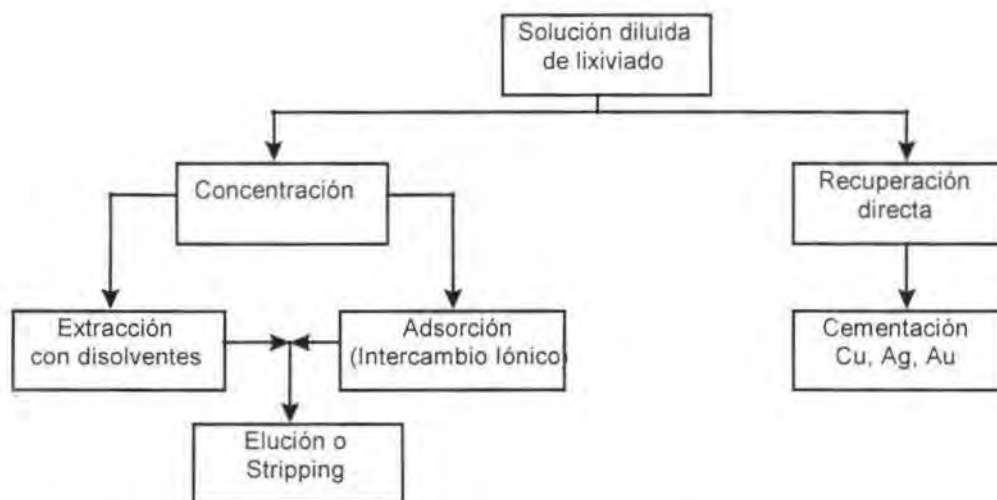
*Fig.1.2. Proceso clásico de separación de Metales Nobles. La separación química se realiza mediante precipitación.*

Todo ello provoca una pérdida de Metales Nobles durante los procesos intermedios, lo que repercute de forma importante en los costes económicos del proceso. Además, el elevado número de etapas de este proceso provoca que el tiempo necesario para la separación de todos los metales se sitúe entre los 4-6 meses [3].

La aparición de nuevas plantas y procesos hidrometalúrgicos, nuevos materiales y técnicas de extracción han permitido mejoras considerables de la eficacia del proceso de separación de los Metales Nobles. Así, un nuevo proceso desarrollado por el Instituto Nacional de Metalurgia de Sudáfrica permite realizar la separación de los Metales Nobles en 20 días, obteniendo metales de una pureza del 99.95% y recuperaciones para cada metal del 97-98% [3].

#### 1.4.1 APLICACIÓN DE LAS TÉCNICAS HIDROMETALÚRGICAS

Las técnicas hidrometalúrgicas requieren un consumo energético superior que las clásicas de fusión y también presentan más problemas medioambientales. Por ello, no han conseguido sustituir a las técnicas de fusión para metales base, y no es probable que lo lleguen a hacer. Sin embargo, la aplicación de las técnicas hidrometalúrgicas para la recuperación de metales valiosos de menas diluidas (p.e. Cu, Au, Ag, U) es muy importante [15]. Ello es debido a que las técnicas hidrometalúrgicas permiten efectuar separaciones en materiales de baja concentración, imposibles por otros medios. Además, pueden ser utilizadas para algunos metales sin excesivas reducciones de volumen de las disoluciones que los contienen. El tratamiento hidrometalúrgico de menas poco concentradas es un excelente ejemplo de separación de sólidos diluidos y fases líquidas. La Fig.1.3 muestra los pasos que se pueden emplear en el tratamiento de fluidos diluidos de cobre, oro y plata. En este caso en particular, la recuperación directa de cobre mediante cementación sobre hierro es comercialmente posible. Sin embargo, la tendencia general se dirige hacia el uso de la extracción con disolventes o resinas.



*Fig.1.3. Esquema de los posibles flujos de separación en disoluciones provenientes de menas diluidas.*

##### 1.4.1.1 Extracción con disolventes

En 1969 se utilizó por primera vez la extracción líquido-líquido para separar el oro de una mena [3], y a partir de 1971 se introdujo un proceso comercial para la extracción de oro de disoluciones de PGMs mediante dibutil carbitol (2,2'-dibutoxidietil éter o dietilenglicol-dibutil éter, DBC) en



Inco Metals [10]. Desde entonces, la utilización de la extracción con disolventes en la separación de Metales Nobles se ha incrementado substancialmente. Actualmente los procesos de extracción con disolventes es la alternativa más eficaz a las técnicas tradicionales de precipitación para la separación de Metales Nobles. La introducción de la extracción líquido-líquido ha introducido una gran variedad de opciones para la separación de Metales Nobles [16].

El método utilizado difiere fundamentalmente del proceso clásico en que se basa en una operación de lixiviación total, mucho más selectiva, utilizando  $\text{HCl}/\text{Cl}_2$  [10,13,14]. La obtención de un concentrado totalmente soluble en  $\text{HCl}$  ha permitida la aplicación de nuevos métodos como son la extracción con disolventes, intercambio iónico y destilación. El resultado final es que se simplifica el diagrama de separación ya que los metales pueden ser extraídos directa y secuencialmente a partir del lixiviado total.

La lixiviación se realiza mediante el tratamiento del concentrado de Metales Nobles proveniente de las menas con  $\text{HCl}/\text{Cl}_2$ . Primeramente se trata el concentrado con  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$  1:1 a 90-95°C añadiendo  $\text{Cl}_2$  según la necesidad, dando lugar a una parte soluble que contiene Au, Pd, Pt y metales base y otra insoluble con el resto de Metales Nobles. Se realiza una fusión con peróxidos de la parte insoluble utilizando el doble de peso de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  que de residuo, de esta forma se logra que Rh, Ru, Os e Ir pasen a la disolución. Se realiza una segunda lixiviación con  $\text{HCl}/\text{Cl}_2$  previamente a la incorporación de la disolución de Metales Nobles a los procesos de extracción.

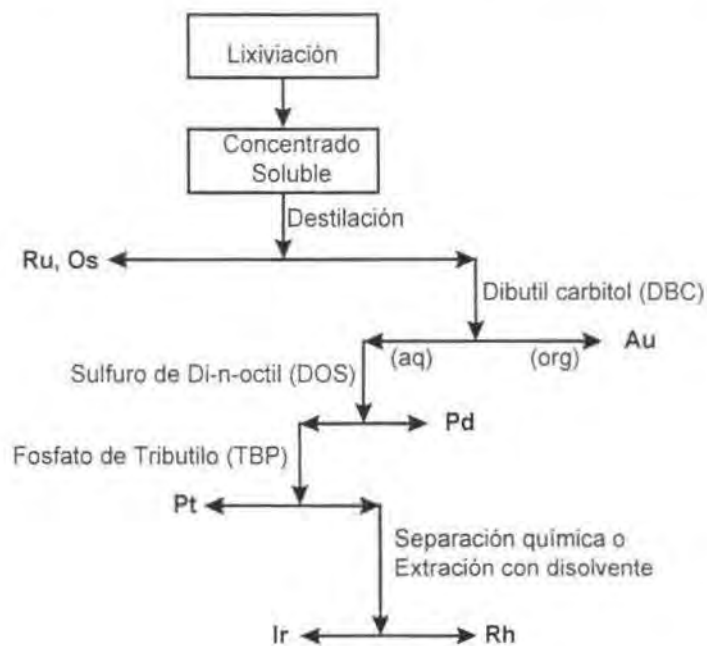


Fig. 1.4. Esquema de separación de Metales Nobles en "Inco Metals" [10]

La extracción con disolventes, mediante el uso de extracción en múltiples etapas, ofrece una mayor selectividad y una separación de los metales más completa que los métodos de

precipitación. Además, la recuperación del metal de la fase orgánica (“stripping”) sirve a la vez como proceso de purificación del metal, lo que disminuye el número de etapas necesarias.

Dos ejemplos de utilización de estas tecnologías para la separación de Metales Nobles son los procesos utilizados en Inco Metals (Fig. 1.4) [10] y Matthey Rustenburg Refiners [13] (Fig. 1.5).

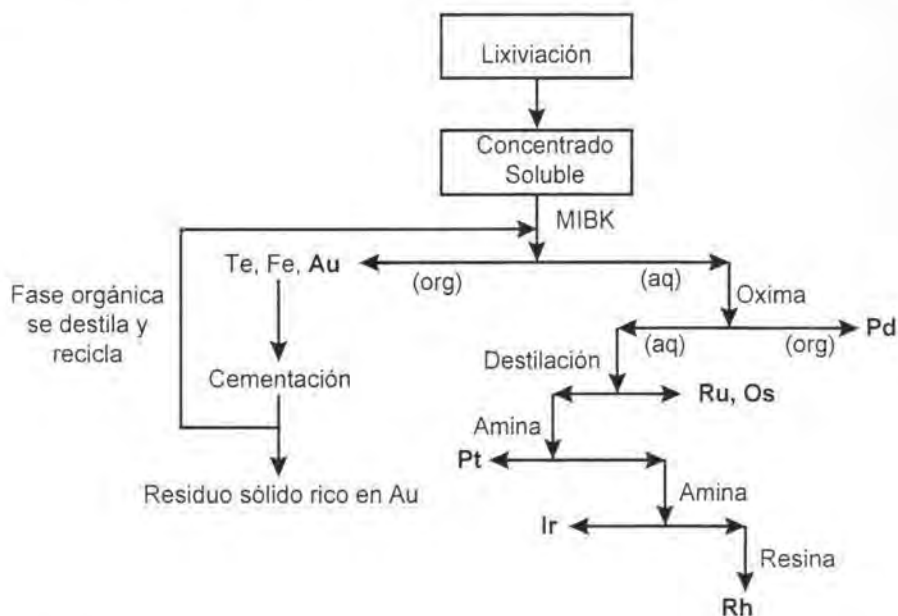


Fig. 1.5. Proceso de separación de Metales Nobles en "Matthey Rustenburg Refiners" [13]

Los reactivos utilizados en los procesos de extracción con disolventes pueden actuar mediante tres mecanismos diferentes: complejación, formación de pares iónicos o solvatación [14].

*Mecanismo por complejación:* implica la formación de un enlace entre el átomo metálico y la molécula orgánica extractante, lo que implica la sustitución de aniones cloruro por el reactivo. De todos los Metales Nobles, únicamente plata, oro y paladio presentan una reactividad suficientemente elevada para actuar por este mecanismo. Los reactivos de este tipo son mucho más selectivos que los de los otros mecanismos, pero presentan el inconveniente de que su cinética de reacción es más lenta y la retro-extracción es más complicada, no siendo cuantitativa en muchas ocasiones. Los ligandos que actúan mediante este mecanismo suelen contener átomos donadores de nitrógeno, oxígeno o azufre, aunque también se han utilizado ligandos que contiene átomos de fósforo (Tabla 1.5).

*Mecanismo de formación de par iónico:* implica la formación de un par iónico eléctricamente neutro entre el clorocomplejo del Metal Noble y un reactivo orgánico protonado básico. Suele tratarse de aminas o sales de amonio cuaternario (Tabla 1.5) que poseen una selectividad muy limitada, dependiendo de su basicidad. Cuanto mayor es su basicidad (aminas primarias < secundarias < terciarias < cuaternarias) más fuerte es el par iónico formado, lo que repercute en una mejor extracción pero una menor selectividad y una mayor dificultad para la

recuperación de los metales extraídos. Los reactivos de este tipo presentan el problema de que también extraen los clorocomplejos aniónicos de los metales base.

*Mecanismo solvatante:* La extracción se produce mediante reactivos orgánicos neutros por solvatación de los complejos metálicos presentes en la disolución. Los reactivos orgánicos solvatantes suelen contener átomos de oxígeno o azufre (cetonas, éteres, sulfuros orgánicos, óxidos de fosfinas o sulfuros de fosfinas).

**Tabla 1.5.** Extractantes usados habitualmente en la separación y purificación de Metales Nobles

Mecanismo	Extractante	Metales extraídos	Ref.
Complejante	Oxinas	Pd(II)	17,18
	Ditiofosfatos	Ag(I)	19
	Tiopicolinamidas (TPA)	Pt(IV), Ag(I), Au(III), Pd(II), Ir(IV)	20,21
Par iónico	Aminas (secundarias, terciarias)	Pd(II), Pt(IV), Ir(IV), Au(III)	17,22
	Aminas primarias (Primene 81R)	Au(I) (medio CN <sup>-</sup> )	23,24
	Sales de amonio cuaternario	Pd(II), Pt(IV), Ir(IV), Rh(III)	17,25
	Oxinas	Au(III), Pt(IV)	18, 26
	Amidas	Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Ir(III), Ir(IV), Rh(III)	27
Solvatante	Cetonas (MIBK)	Au(III)	17
	Fosfato de tri-butilo (TBP)	Pd(II), Pt(IV), Ir(IV), Rh(III)	10,17,28
	Éteres (DBC)	Au(III)	10,29
	Sulfuro de fosfina (TIBPS)	Pd(II), Ag(I), Au(III)	30-39
	Derivados Tiourea	Rh(III), Pt(IV)	37,40
	Sulfuro de alquilo (R <sub>2</sub> S)	Pd(II), Pt(IV)	10,38,39, 41
	Polí tioéter	Pd(II), Au(II)	42
	Oxido de fosfina (Cyanex 923)	Au(III)	43

#### 1.4.1.2 Extracción con sólidos

Los adsorbentes sólidos se aplicaron inicialmente a la recuperación de oro mediante carbón activado en lechos cianurados. La utilidad del carbón activado para la recuperación de oro y plata

en estos lechos es conocida desde 1847 [44], aunque no fue utilizado comercialmente hasta los años 20. En la década de los 70 se hizo económicamente viable la utilización de carbón activado para la recuperación de oro gracias al desarrollo de las técnicas de CIL (“carbon-in-leach”) y CIP (“carbon-in-pulp”) [9,45].

En las técnicas de cementación convencionales era necesario realizar una filtración previa a la recuperación del oro. Esta etapa provocaba pérdidas del oro soluble alrededor del 1% de la solución nodriza (entre 30-50 ppb) en el caso de sólidos fácilmente filtrables [9,45]. Las técnicas CIL y CIP permiten extraer el complejo cianurado de oro directamente de los lixiviados sin necesidad de realizar una filtración previa. Además, son técnicas menos vulnerables a impurezas en el lixiviado que las clásicas, lo que no hace necesario un control tan estricto de parámetros como la concentración de cianuro y oxígeno, y pH. Ello permite un ahorro de los costes del 20-50%. Debido a ello, el tratamiento de menas de escaso valor se hizo económicamente viable. Actualmente más del 50% de las plantas de producción de oro utilizan estas técnicas [9].

El interés del uso de carbón activado al resto de Metales Nobles (PGM) está relacionado con procesos de catálisis y el uso del carbón como un material de soporte, pero no se utiliza para la recuperación y purificación de estos metales [45]. Recientemente Bruckard et al. [46] han propuesto un método para la extracción de platino, paladio y oro en menas situadas en Coronation Hill (Australia) mediante cianuración a temperaturas elevadas (100-125°C) a pH inferior al utilizado habitualmente (9.5-10.0). Los porcentajes de extracción obtenidos son de aproximadamente un 95% (90% de paladio y 80% de platino), pero la separación de los metales extraídos no se puede realizar directamente mediante este método.

Otra técnica de extracción con sólidos surgida en los años 60 es la RIP (“resin-in-pulp”), que ha sido muy utilizada en la industria del uranio en los USA durante los años 60 y 70 [9].

El uso de resinas en la recuperación y purificación de Metales Nobles es muy adecuado cuando se trata de disoluciones diluidas y para tratar grandes volúmenes. Por ello, su aplicación en procesos hidrometalúrgicos es extensa y continua aumentando. En el caso concreto del oro, especialmente en medio cianuro, la extracción con disolventes no presenta ventajas sobre otras técnicas, como la cementación con polvo de zinc, adsorción sobre carbón activo e incluso el intercambio iónico. Sin embargo, las resinas presentan una serie de ventajas muy importantes:

1. Las resinas son superiores a todos los tipos de carbones activados granulados con respecto a velocidad y capacidad de equilibrio de aurocianuros. Ello repercute en unos costes del proceso, tanto de capital como operacionales, menores.
2. Las resinas se eluyen a temperatura ambiente o inferiores a 60°C mientras que la elución del carbón activado tiene que efectuarse a temperaturas superiores (alrededor de 120-130°C) a presión.

3. Los carbones activados tienen que ser reactivados a temperaturas elevadas para eliminar la materia orgánica adsorbida. Ello no es necesario para las resinas.
4. Las resinas no son contaminadas por especies orgánicas como los reactivos de flotación, aceites de máquinas y lubricantes o disolventes que pueden inhibir la adsorción de oro sobre carbón activado.

Existen diferentes tipos de resinas: de intercambio iónico, impregnadas y quelatantes. Las resinas de intercambio iónico son utilizadas para la separación y purificación de los Metales Nobles, ya que el tratamiento de las menas que contienen mezclas de PGM y Au con HCl/Cl<sub>2</sub> da lugar a la obtención de clorocomplejos aniónicos de estos metales. El principal inconveniente de esta técnica se debe a que las resinas aniónicas convencionales también adsorben los complejos aniónicos de los metales de transición, por lo que este tipo de resinas se han mostrado muy eficaces para la concentración de Metales Nobles pero no para su separación [16]. A pesar de su baja selectividad, las resinas de intercambio aniónico se han utilizado para la preconcentración y separación de Metales Nobles en rocas [47], sedimentos<sup>2</sup> [48], materiales geológicos [49,50], catalizadores de automóviles [51], aguas naturales y marinas [48,52,53], separación de Rh de subproductos de la fisión de Plutonio y Uranio [54].

Las resinas impregnadas (SIR) se forman a partir de matrices poliméricas que se impregnan con disoluciones orgánicas que contienen reactivos extractantes selectivos para los metales que se quieren separar. La extracción de Au(III) con este tipo de resinas se ha realizado con los sistemas XAD2-Cyanex 471 [22], XAD2-TLAHCl [55] y XAD2-Aliquat 336 [56]. La selectividad en el proceso de separación con las resinas impregnadas está relacionada con las propiedades del reactivo orgánico utilizado.

La síntesis de nuevos materiales poliméricos, incorporando ligandos selectivos hacia los Metales Nobles (polímeros quelatantes), es un campo de gran interés debido al elevado potencial que presentan en la separación y concentración de metales de elevado valor, ya que la funcionalización de los polímeros con grupos funcionales quelatantes incrementa en gran medida la selectividad en el proceso de adsorción de los mismos. Los grupos que intervienen en la formación de los quelatos contienen habitualmente átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre. Para eluir los metales de este tipo de resinas hay que utilizar disoluciones que contengan reactivos formadores de complejos con los mismos.

---

<sup>2</sup> La determinación de Platino e Iridio en sedimentos tiene interés geoquímico ya que se pueden utilizar como indicadores sedimentados de impactos de meteoritos en el pasado [48].

### 1.4.1.3 Comparación entre extracción líquido-líquido y sólido-líquido

La **extracción líquido-líquido** es una técnica bien establecida y ampliamente utilizada en la separación de iones, fundamentalmente en hidrometalurgia, ya que existen una gran cantidad y variedad de extractantes disponibles comercialmente. Si se introducen en una matriz polimérica grupos funcionales formados por compuestos quelatantes iguales o similares a los utilizados en la extracción líquido-líquido, los resultados obtenidos en la separación de iones metálicos son bastantes similares con respecto a la selectividad. En este caso se habla de extracción, o mejor, **adsorción sólido-líquido**.

Comparando ambas técnicas se observa que la extracción líquido-líquido presenta una serie de ventajas:

- Se encuentran disponibles una elevada cantidad de sistemas bien caracterizados con una gran variedad de extractantes, y actualmente es un proceso muy establecido en hidrometalurgia.
- La extracción de los iones metálicos está favorecida cinéticamente.
- El sistema se puede ajustar fácilmente a la demanda de fluido acuoso mediante la variación del extractante.
- Económicamente presentan la ventaja de que el equipamiento necesario es simple y los procesos requieren poco tiempo.

Las principales desventajas son:

- Se produce una pérdida de extractante debido a su solubilidad en la fase acuosa, lo cual produce la consiguiente contaminación de esta.
- Su adaptación a operaciones en continuo es complicada.
- La utilización de disolventes orgánicos conlleva unos riesgos muy elevados para la salud humana y el medio ambiente. La creciente sensibilidad hacia estos temas y la aparición de legislaciones cada vez más estrictas provocan que las empresas tengan que realizar inversiones muy elevadas para garantizar la seguridad y tratar los residuos tóxicos generados.

Por su parte, la adsorción sólido-líquido también presenta una serie de ventajas muy importantes, sobre todo a escala industrial:

- Se elimina totalmente la pérdida de extractante por solubilidad y por tanto no se contamina la fase acuosa.
- El soporte polimérico actúa como disolvente y no se requiere el uso de disolventes adicionales, que generalmente son nocivos tanto para el medio ambiente como para las personas.
- El sistema es muy fácil de adaptar a operaciones en continuo durante periodos de tiempo largos, lo cual es muy apropiado en la recuperación de metales de disoluciones diluidas. La extracción cuantitativa con sólidos es mecánicamente mucho más fácil de adaptar a sistemas

múltiples que la extracción líquido-líquido ya que la extracción en fase sólida puede ser utilizada en columna.

- Aunque el equipamiento necesario sea numeroso, es muy simple y fácil de manipular.
- La regeneración de la resina para su reutilización suele ser un proceso simple y cuantitativo, lo que permite su utilización en repetidas ocasiones.
- La no utilización de disolventes orgánicos reduce la toxicidad de los residuos generados, por lo que el gasto que deben realizar las empresas es mucho menor.

También presenta una serie de desventajas:

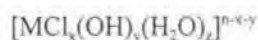
- Elevado coste inicial debido a la síntesis del polímero. Muchas de las resinas comerciales sólo pueden ser producidas mediante procedimientos muy elaborados y, en la mayoría de los casos, costosos.
- Las velocidades de extracción son inferiores a las de los extractantes líquidos debido a limitaciones difusionales.
- Puede haber una pérdida de extractante a través del desgaste del polímero (limitación mecánica).
- Económicamente presentan el problema de que es necesario un equipamiento mucho mayor que en la extracción líquido-líquido y los procesos requieren más tiempos.

Industrialmente, los diferentes procesos industriales de recuperación de Metales Nobles, *Inco Metals* (UK), *Matthey Rustenburg Refiners* (UK) y *Lonhro* (Rep. Sudáfrica) utilizan la extracción sólido-líquido en combinación con la extracción líquido-líquido. A pesar de ello, el uso de la extracción líquido-líquido no es económicamente viable en la manipulación de grandes volúmenes de disoluciones que contienen pequeñas cantidades de iones metálicos [57]. Los intercambiadores iónicos son mucho más útiles en este campo y sólo es necesario el desarrollo de materiales con elevada selectividad. Hay que tener en cuenta que aunque el coste pueda parecer elevado en un principio, los polímeros pueden ser utilizados en los procesos de recuperación o regeneración muchas veces sin que se produzca una variación significativa en sus capacidades de intercambio, lo que hace viable su utilización.

## **1.5 QUÍMICA ACUOSA DE LOS METALES NOBLES**

La química de las especies acuosas de Metales Nobles es muy compleja lo que dificulta mucho su separación [16,58-60]. La característica más destacada es que poseen una gran tendencia a formar complejos en disolución, aunque acostumbran a ser cinéticamente inertes, y presentan estados de oxidación muy variados.

En general, en medio ácido clorhídrico se encuentran presentes una gran variedad de iones formando complejos del tipo:



donde  $n$  es el estado de oxidación del metal. La estructura y carga de los complejos varía considerablemente entre los diferentes metales, y también depende del estado de oxidación, acidez, etc. Además, la estabilidad de los complejos es muy diferente en función del metal, variando la especiación con el envejecimiento de las disoluciones. Debido a ello, se pueden dividir los Metales Nobles en dos grupos en función del complejo que forman [16]:

1. Elementos que forman clorocomplejos estables en un amplio rango de concentraciones de HCl ( $AuCl_4^-$ ,  $PdCl_4^{2-}$  y  $PtCl_4^{2-}$ ).
2. Elementos que forman clorocomplejos únicamente a elevadas concentraciones de HCl. Al disminuir la acidez se forman diferentes aquo-cloro o hidroxocloro complejos (Ru, Rh, Os e Ir).

Los procesos de separación de estos complejos no pueden basarse exclusivamente en factores termodinámicos. La velocidad de reacción de estos compuestos también es un factor muy importante de su química, ya que, en general, su cinética es muy lenta. Además, la reactividad de los diferentes complejos metálicos es muy variada, siendo posible conseguir separaciones basadas en diferencias cinéticas cuando existe una reacción entre fases. Los metales que muestran una reactividad razonable cuando se encuentran en forma de clorocomplejos son Ag, Au, Pd(II) y posiblemente Pt(II), poseyendo el resto una reactividad muy lenta para que la reacción pueda tener lugar en un tiempo razonable. El orden de reactividad de estos complejos metálicos es  $Ag(I), Au(I) \gg Pd(II) > Au(III) > Pt(II) > Ru(III) \gg Ru(IV) > Ir(III) > Os(III) \gg Ir(IV), Pt(IV)$  [60].

### 1.5.1 PLATINO Y PALADIO

El estado de oxidación más habitual es +2 ( $d^8$ ), formando complejos diamagnéticos que muestran una gran preferencia hacia la geometría plano-cuadrada. En el estado de oxidación +4 presentan estructura octaédrica ( $t_{2g}^6$ ) [61].

En el estado divalente ambos iones muestran las características de la clase-b y forman complejos estables con  $CN^-$  y ligandos que contengan átomos de nitrógeno y azufre (incluyendo sulfitos y tiosulfatos), mientras que con ligandos que contienen átomos de oxígeno se forman pocos complejos. En contra, Pt(IV) es más próximo a la clase-a.

Los complejos del tipo  $[MX_4]^{2-}$  ( $X=Cl, Br, I, SCN, CN$ ) son fáciles de obtener, siendo  $PdCl_4^{2-}$  y  $PtCl_4^{2-}$  materiales de partida habituales para la preparación de otros complejos por sustitución de los ligandos cloruro.



### 1.5.2 RODIO E IRIDIO

El estado de oxidación más habitual es +3 ( $d^6$ ). Forman complejos diamagnéticos, la gran mayoría de geometría octaédrica ( $t_{2g}^6$ ) [61], que son cinéticamente inertes. En el estado de oxidación +4 los complejos no son tan estables y, por tanto, son más reactivos.

El estado de oxidación +4 se suele presentar de forma apreciable en el caso del iridio, pero no ocurre lo mismo para el rodio. En este estado de oxidación, las disoluciones acuosas de los compuestos de iridio suelen sufrir una reducción espontánea a Ir(III) que varía en función de la acidez de la disolución, siendo cuantitativa a valores de pH básicos [62].

En ácido clorhídrico forman clorocomplejos del tipo  $[MCl_6]^{2-}$  y  $[MCl_6]^{2-}$  que se hidrolizan incluso a elevada concentración de ácido, formando aquo-cloro complejos.

### 1.5.3 RUTENIO Y OSMIO

El estado de oxidación más habitual de estos iones es +4. Forman complejos  $[OsX_6]^{2-}$  ( $X=F, Cl, Br, I$ ) y  $[RuX_6]^{2-}$  ( $X=F, Cl, Br$ ), siendo estos últimos más fácilmente reducibles al estado +3 que los de osmio. Presentan una geometría octaédrica en ambos estados de oxidación [61].

### 1.5.4 ORO Y PLATA

El estado de oxidación más estable para el oro es +3, formando complejos del tipo  $AuX_4^-$  ( $X=Cl, F, Br, I, CN, SCN, NO_3$ ) de geometría planocuadrada [61]. También forma numerosos complejos catiónicos con aminas.

En el caso de la plata el estado de oxidación más estable es +1, formando complejos 2-coordinados, al igual que Au(I). El ion Ag(I) tiene una gran tendencia a formar complejos lineales, por lo que los ligandos quelatantes tienden a producir especies poliméricas.

El ion Au(I) es muy susceptible a la oxidación y dismutación, por lo que todos sus compuestos binarios, excepto  $Au(CN)_2^-$ , son inestables en disolución acuosa.

Ambos iones pertenecen a la clase-b, coordinando con compuestos que contengan átomos de P, As y S.

## 1.6 DETERMINACIÓN DE METALES NOBLES

Uno de los problemas analíticos más complicados es la determinación de los Metales Nobles debido a la tendencia de estos metales a sufrir reacciones de complejación, hidrólisis y redox. Además, el hecho que en disolución acuosa cada elemento se puede encontrar en diferentes formas iónicas dificulta aún más la determinación de estos metales.

Los métodos gravimétricos clásicos han sido ampliamente utilizados durante décadas para la determinación de PGM y oro [63-66], existiendo más de 60 procedimientos gravimétricos para paladio, 27 para platino, 16 para rodio, 9 para iridio, 7 para rutenio, 9 para osmio y 30 para oro.

Los reactivos gravimétricos no son útiles para los requerimientos de análisis actuales ya que requieren muchas etapas y tiempo para la determinación de muestras que contengan mezclas de Metales Nobles.

Con la incorporación de las técnicas de extracción en los procesos de separación de los Metales Nobles se produjo un aumento considerable de los métodos de determinación colorimétricos de estos metales. Ello fue debido a que en muchos casos los reactivos utilizados para la extracción de los iones metálicos permitían la determinación colorimétrica cuantitativa del compuesto formado en la fase orgánica. La conversión de los viejos métodos visuales por los métodos espectrofotométricos incremento la utilidad de la espectrofotometría UV-Visible en la determinación de Metales Nobles [66-76]. El principal problema radica en que la gran mayoría de los reactivos no permiten la determinación de mezclas de Metales Nobles en una misma muestra si no han sido previamente separados ya que todos ellos forman productos coloreados con un mismo reactivo. Además, la escasa reactividad y cinética lenta de estos metales provoca que las condiciones de reacción necesarias para la obtención de los productos absorbentes sean muy drásticas, mediante la utilización de ácidos concentrados, agentes reductores u oxidantes, temperaturas y tiempos de reacción elevados, etc.

En las últimas décadas se han aplicado diferentes métodos analíticos para la determinación de Metales Nobles en muestras diluidas tales como aguas naturales, sedimentos y rocas: espectrometría atómica de absorción con horno de grafito (GFAAS) [77-80] o llama (AAS) [81,82], espectrometría de masas de ionización térmica negativa (NTIMS), análisis de activación de neutrones (NAA) [83], voltamperometría de "stripping" (ACVS) [84], espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (ICP) [48]. Estas técnicas poseen unos límites de detección lo suficientemente bajos (tras una etapa de preconcentración) para el análisis de muestras naturales.

En los últimos años ha aumentado considerablemente el uso de métodos cromatográficos para la determinación de muestras complejas de Metales Nobles, siendo la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) uno de los métodos que se ha desarrollado más.

HPLC presenta una serie de ventajas sobre otros métodos instrumentales de análisis ya que posee una sensibilidad elevada y permite una determinación secuencial rápida de varios elementos en una misma muestra.

Los Metales Nobles pueden ser separados y determinados por HPLC mediante:

- Formación de *compuestos organometálicos*. Estos compuestos no son útiles para finalidades analíticas [85].
- Formación de *quelatos* [85-91]. Son similares en estructura y propiedades a los compuestos orgánicos, lo que facilita las condiciones para su separación en base a la experiencia acumulada en HPLC para compuestos orgánicos. Un procedimiento común es la utilización de una etapa preliminar de preconcentración (extracción, etc.) seguida de un tratamiento

cromatográfico del extracto, permitiendo de esta manera obtener separaciones más efectivas y rápidas, y una disminución significativa de los límites de detección.

- como *iones* libres (cromatografía iónica) [92,93]. No son útiles para la determinación cuantitativa de Metales Nobles, pero permiten diferenciar las diferentes formas iónicas en que se encuentran los metales en disolución.

En la última década se ha producido un incremento notable en la aplicación de la Electroforesis Capilar (CE) para la determinación de compuestos inorgánicos [94] y en estos últimos años han aparecido diferentes estudios aplicados a la separación y determinación de Metales Nobles en medio ácido mediante CE [95-100]. Esta técnica muestra una gran versatilidad, no sólo para la determinación de Metales Nobles en muestras diluidas, sino también para la especiación de los aquoclorocomplejos de estos metales.

## 1.7 OBJETIVOS

Como ya se ha comentado en esta introducción, la utilización de resinas en los procesos de separación y recuperación de metales presentan unas ventajas adicionales con respecto a la extracción líquido-líquido. Por este motivo, en los estudios incluidos en esta memoria se han empleado resinas quelatantes (sintetizadas en nuestro laboratorio) y resinas intercambiadoras de aniones para la recuperación de Metales Nobles, a la vez que se caracterizaba el proceso de separación cromatográfico. También se incluye en la memoria la utilización de otras técnicas de separación como la cromatografía líquida de alta resolución para la determinación de los metales del grupo del platino, y la electroforesis capilar para caracterizar la especiación del Ir(IV) en medio ácido clorhídrico.

Concretamente, los estudios realizados perseguían los objetivos siguientes:

1. Síntesis y caracterización de nuevos polímeros quelatantes para la adsorción y separación selectiva de Metales Nobles.
2. Estudio del mecanismo y cinética de adsorción de los polímeros quelatantes sintetizados.
3. Separación cromatográfica de Metales Nobles con los polímeros sintetizados.
4. Comparación del proceso de adsorción y separación de Metales Nobles en medio HCl entre resinas aniónicas comerciales y los polímeros sintetizados.
5. Especiación de los clorocomplejos de Ir(IV) en medio HCl mediante electroforesis capilar.
6. Determinación de Metales Nobles mediante cromatografía líquida de alta resolución en fase reversa.

27. J.S. Preston y A.C. Du Preez, *Proceedings Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'93*, York (1993) 1295.
28. E.W. Berg y E.Y. Lau, *Anal. Chim. Acta*, **27** (1962) 248.
29. B.F. Rimmer, *Chem. Ind.*, **2** (1974) 63.
30. Y. Baba, M. Oshima y K. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59** (1986) 3829.
31. R.D. Walker y R. Bautista, *Proceed. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'86*, paper II-107, Munich (1986).
32. V. Salvadó, M. Hidalgo, A. Masana, M. Muñoz, M. Valiente y M. Muhammed, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **8(3)** (1990) 491.
33. M. Muñoz, X. Ribas y M. Valiente, *Química Analítica*, **10(1)** (1991) 11.
34. M. Hidalgo, A. Masana, V. Salvadó, M. Muñoz y M. Valiente, *Talanta*, **38(5)** (1991) 438.
35. S. Martínez, Tesis Doctoral, Fac. CC. Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid (1996).
36. L. Boyadzhiev y K. Dimitrov, *Sep. Science Technol.*, **31(18)** (1996) 2531.
37. G. Zuo y M. Muhammed, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **13(5)** (1995) 879.
38. K. Inoue y Y. Baba, *Proceedings Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'86*, paper II-263, Munich (1986).
39. Y. Baba y K. Inoue, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27** (1988) 1613.
40. P. Vest, M. Schuster y K.H. König, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **339** (1991) 142.
41. K. Inoue, M. Koba, K. Yoshizuka y M. Tazaki, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **12(1)** (1994) 55.
42. E. Lachowicz y M. Czapiuk, *Talanta*, **37(10)** (1990) 1011.
43. S. Martínez, A. Sastre, N. Miralles y F.J. Alguacil, *Hydrometallurgy*, **40** (1996) 77.
44. J. Gross y J.W. Scott, Technical Paper 378, US Bureau of Mines, Washington (USA) (1927).
45. G.J. McDougall y C.A. Fleming, en *Ion Exchange and Sorption Processes in Hydrometallurgy*, M. Streat y D. Naden Ed., Critical Reports on Applied Chemistry Vol. 19, John Wiley & Sons, Chichester (UK) (1987) 57.
46. W.J. Bruckard, K.J. McDonald, C.M. McInnes, G.J. Sparrow y J.T. Woodcock, *Hydrometallurgy*, **30** (1992) 211.
47. J. Enzweiler y P.J. Potts, *Talanta*, **42** (1995) 1411.
48. D.C. Colodner, E.A. Boyle y J.M. Edmond, *Anal. Chem.*, **65** (1993) 1419.
49. S.J. Parry, *Analyst*, **105** (1980) 1157.
50. M. Grote y A. Kettrup, *Anal. Chim. Acta*, **201** (1987) 95.
51. R. Gaita y S.J. Al-Bazi, *Talanta*, **42(2)** (1995) 249.
52. J.B. McHugh, *Talanta*, **33(4)** (1986) 349.
53. M. Koide, D.S. Lee y M.O. Stallard, *Anal. Chem.*, **56** (1984) 1956.
54. H.B. Evans, C.A.A. Bloomquist y J.P. Hughes, *Anal. Chem.*, **34(13)** (1962) 1692.
55. I. Villaescusa, V. Salvadó y J. de Pablo, *React. Polym.*, **32** (1997) 125.
56. I. Villaescusa, V. Salvadó y J. de Pablo, *Hydrometallurgy*, **41** (1996) 303.
57. L.L. Tavlarides, J.H. Bae y C.K. Lee, *Sep. Science & Tech.*, **22(2-3)** (1987) 581.
58. R.I. Edwards, *J. of Metals*, **28** (1976) 4.
59. S.J. Al-Bazi y A. Chow, *Talanta*, **31** (1984) 815.

## 1.8 BIBLIOGRAFÍA

1. F.E. Beamish y J.C. Van Loon, Recent Advances in the Analytical Chemistry of the Noble Metals, Pergamon Press, Oxford (UK) (1972).
2. T. Sekine y Y. Hasegawa, Solvent Extraction Chemistry. Fundamentals and Applications, Marcel Dekker, New York (USA) (1977).
3. E.M. Savitskii, Handbook of Precious Metals, Hemisphere Publishing Corporation, London (UK) (1989).
4. C.F. Shaw, en Metals and their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance, E. Merian y T.W. Clarkson Eds., VCH Publishers, New York (1991) 931.
5. K.H. Wedepohl, en Metals and their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance, E. Merian y T.W. Clarkson Eds., VCH Publishers, New York (1991) 1.
6. H. Renner y G. Schmuckler, en Metals and their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance, E. Merian y T.W. Clarkson Eds., VCH Publishers, New York (1991) 1135.
7. Platinum 1998, Johnson Matthey, London (UK)
8. Platinum 1990, Johnson Matthey, London (UK)
9. C.A. Fleming, *Hydrometallurgy*, **30** (1990) 127.
10. J.E. Barnes y J.D. Edwards, *Chemistry and Industry*, **March** (1982) 151.
11. J.E. Hoffmann, *J. Metals*, **June** (1988) 40.
12. D.F.C. Morris y M. Ali Khan, *Talanta*, **15** (1968) 1031.
13. L.R.P. Reavill, *Platinum Metals Rev.*, **28** (1984) 2.
14. G.P. Demopoulos, *J. of Metals*, **June** (1986) 12.
15. M.E. Wadsworth, *Sep. Sci. Tech.*, **22 (2&3)** (1987) 711.
16. A. Warshawsky, en Ion Exchange and Sorption Processes in Hydrometallurgy, M. Streat y D. Naden Ed., Critical Reports on Applied Chemistry Vol. 19, John Wiley & Sons, Chichester (UK) (1987) 127.
17. M.J. Cleare, P. Charlesworth y D.J. Bryson, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **29** (1979) 210.
18. G.P. Demopoulos y P.A. Distin, *Hydrometallurgy*, **11** (1983) 389.
19. D. Atanassova y A.N. Shishkov, *Talanta*, **37(5)** (1990) 527.
20. E.G. Rukhadze, A.N. Shkil' y Y.A. Zolotov, *J. Anal. Chem.*, **44** (1989) 1026.
21. A.N. Shkil' y E.G. Rukhadze, *J. Anal. Chem.*, **44** (1989) 981.
22. I. Villaescusa, N. Miralles, J. de Pablo, V. Salvadó y A.M. Sastre, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **11(4)** (1993) 613.
23. C.Caravaca, F.J. Alguacil y A. Sastre, *Hydrometallurgy*, **40** (1996) 263.
24. C.Caravaca, F.J. Alguacil, A. Sastre y M. Martínez, *Hydrometallurgy*, **40** (1996) 89.
25. K. Yamamoto, T. Fujibayashi y S. Motomizu, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **10(3)** (1992) 459.
26. B. Côté, G.P y Demopoulos, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **12(3)** (1994) 517.

- 
60. R.I. Edwards y W.A.M. de Riele, en Handbook of Solvent Extraction, T. Lo, M.H.I. Baird y C. Hanson Eds., Wiley Interscience, New York (USA) (1983) 725.
61. N.N. Greenwood y A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, 1ª Ed., Pergamon Press, Oxford (UK) (1986).
62. S.E. Livingstone, en Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 3, J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyhlom y A.F. Trotman Eds., Pergamon Press, New York (USA) (1975) 1254.
63. F.E. Beamish, *Talanta*, **1** (1958) 3.
64. F.E. Beamish, *Talanta*, **8** (1961) 85.
65. F.E. Beamish, *Talanta*, **13** (1966) 773.
66. F.E. Beamish, The Analytical Chemistry of the Noble Metals, Pergamon Press, Oxford (UK) (1966).
67. F.E. Beamish y W.A.E. McBryde, *Anal. Chim. Acta*, **9** (1953) 349.
68. F.E. Beamish y W.A.E. McBryde, *Anal. Chim. Acta*, **18** (1958) 351.
69. F.E. Beamish y J.C. Van Loon, Recent Advances in the Analytical Chemistry of the Noble Metals, Pergamon Press, Oxford (UK) (1972).
70. Z. Marczenko, Spectrophotometric Determination of Elements, Ellis Horwood, Chichester (UK) (1976).
71. Z. Marczenko y E. Kowalczyk, *Anal. Chim. Acta*, **108** (1979) 261.
72. Z. Marczenko y M. Jarosz, *Talanta*, **28** (1981) 561.
73. Z. Marczenko y M. Jarosz, *Analyst*, **106** (1981) 751.
74. Z. Marczenko y J. Uscinska, *Anal. Chim. Acta*, **123** (1981) 271.
75. Z. Marczenko y J. Uscinska, *Microchem. J.*, **26** (1981) 453.
76. Z. Marczenko y K. Kalinowski, *Anal. Chim. Acta*, **144** (1982) 173.
77. E. Adriaenssens y P. Knoop, *Anal. Chim. Acta*, **68** (1973) 37.
78. K. Brajter y K. Slonawska, *Talanta*, **30(7)** (1983) 471.
79. V.F. Hodge, M. Stallard, M. Koide y E. Goldberg, *Anal. Chem.*, **58** (1986) 616.
80. M. Koide, V.F. Hodge, J.S. Yang y E.D. Goldberg, *Anal. Chem.*, **59** (1987) 1802.
81. F.S. Grimaldi y M.M. Schnepfe, *Talanta*, **17** (1970) 617.
82. J.G. Sen Gupta, *Anal. Chim. Acta*, **58** (1972) 23.
83. R.R. Keays, R. Ganapathy, J.C. Laul, U.R.S. Krahenbuhl y J.W. Morgan, *Anal. Chim. Acta*, **72** (1972) 1.
84. C.M.G. Van den Berg y G.S. Jacinto, *Anal. Chim. Acta*, **211** (1988) 129.
85. I.P. Alimarin, E.M. Basova, T.A. Bol'shova y V.M. Ivanov, *J. Anal. Chem.*, **41** (1986) 1.
86. Q. Liu, J. Liu, Y. Tong y J. Cheng, *Anal. Chim. Acta*, **269** (1992) 223.
87. Q. Liu, T. Zhao, J. Liu y J. Cheng, *Mikrochim. Acta*, **122** (1996) 27.
88. B. Wenclawiak, A. Eicke, W.K. Sichtermann and A. Bernninghoven, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **329** (1987) 447.
89. E.M. Basova, T.A. Bol'shova, V.M. Ivanov y N.B. Morozova, *J. Anal. Chem.*, **44** (1989) 553

90. T.A. Bol'shova, P.N. Nesterenko, E.M. Basova, V.M. Ivanov y N.B. Morozova, *J. Anal. Chem.*, **42**(1987) 1313.
91. J.P. Alimarin, E.M. Basova, A.Y. Malykhin y T.A. Bol'shova, *Talanta*, **37**(5) (1990) 485.
92. D. Nachtigall, S. Artelt y G. Wunsch, *J. Chromatogr. A*, **775** (1997) 197.
93. R.D. Rocklin, *Anal. Chem.*, **56** (1984) 1959.
94. C. Vogt y G. Werner, *J. Chromatogr. A*, **686**(2) (1994) 325.
95. H.W. Zhang, L. Jia y Z.D. Hu, *J. Chromatogr. A*, **704**(1) (1995) 242.
96. B.Baraj, A. Sastre, A. Merkoci y M. Martínez, *J. Chromatogr. A*, **718** (1995) 227.
97. B. Baraj, A. Sastre, M. Martínez y K. Spahiu, *Anal. Chim. Acta*, **319** (1996) 191.
98. M. Mojski, I. Gluch y N. Obarski, *Chemia Analityczna*, **42** (1997) 825.
99. M.J. Thorton y J.S. Fritz, *J. Chromatogr. A*, **770** (1997) 301.
100. A. Pirogov y J. Havel, *J. Chromatogr. A*, **772** (1997) 347.

## 2. SÍNTESIS DE POLÍMEROS QUELATANTES

---



## CONTENIDO CAPÍTULO 2:

2.1 Introducción .....	31
2.1.1 Polímeros quelatantes .....	33
2.1.2 Métodos sintéticos para la obtención de polímeros quelatantes .....	35
2.1.3 Características de la matriz polimérica .....	37
2.1.3.1 Resinas tipo Gel .....	37
2.1.3.2 Resinas macroporosas (macroreticulares) .....	38
2.2 Síntesis .....	39
2.2.1 Experimental .....	39
2.2.2 Elección del grupo funcional .....	40
2.2.2.1 Cyanex 471X .....	42
2.2.3 Lavados de los polímeros .....	44
2.2.4 Introducción de los espaciadores .....	45
2.2.4.1 Polímero 2 (Fig. 2.3) .....	46
2.2.4.1.1 Reacción entre el polímero de partida y 8-cloro-1-octanol para obtener 7 .....	46
2.2.4.2 Polímero 3 (Fig. 2.4) .....	47
2.2.4.2.1 Reacción entre el polímero de partida y 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etanol para obtener 9 .....	47
2.2.4.3 Polímero 4 (Fig. 2.5) .....	47
2.2.4.3.1 Reacción entre el polímero de partida y tiourea para obtener 11 .....	47
2.2.4.3.2 Tratamiento del polímero 11 con pirrolidina para obtener 12 .....	48
2.2.4.3.3 Tratamiento del polímero 12 con 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etanol para obtener 13 .....	49
2.2.4.3.4 Tratamiento del polímero 13 con PBr <sub>3</sub> para obtener 14 .....	49
2.2.4.4 Polímero 5 (Fig. 2.6) .....	50
2.2.4.4.1 Tratamiento del polímero de partida con mercaptoetanol para obtener 16 .....	50
2.2.4.4.2 Tratamiento del polímero 16 con PBr <sub>3</sub> para obtener 17 .....	50
2.2.5 Funcionalización de los polímeros .....	50
2.2.5.1 Polímero 1 (Fig. 2.7) .....	51
2.2.5.1.1 Funcionalización del polímero de partida con óxido de di-isobutilfosfina para obtener 651 .....	51
2.2.5.1.2 Tratamiento del polímero 6 con P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> para obtener 1 .....	51
2.2.5.2 Polímero 2 (Fig. 2.3) .....	52
2.2.5.2.1 Funcionalización del polímero 7 con óxido de di-isobutilfosfina para obtener 8 .....	52
2.2.5.2.2 Tratamiento del polímero 8 con P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> para obtener 2 .....	52
2.2.5.3 Polímero 3 (Fig. 2.4) .....	52
2.2.5.3.1 Funcionalización del polímero 9 con óxido de di-isobutilfosfina para obtener 10 .....	52
2.2.5.3.2 Tratamiento del polímero 10 con P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> para obtener 3 .....	52
2.2.5.4 Polímero 4 (Fig. 2.5) .....	52
2.2.5.4.1 Funcionalización del polímero 14 con óxido de di-isobutilfosfina para obtener 15 .....	52
2.2.5.4.2 Tratamiento del polímero 15 con P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> para obtener 4 .....	52
2.2.5.5 Polímero 5 (Fig. 2.6) .....	53
2.2.5.5.1 Funcionalización del polímero 17 con óxido de di-isobutilfosfina para obtener 18 .....	53
2.2.5.5.2 Tratamiento del polímero 6 con P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> para obtener 5 .....	53
2.3 Caracterización de los polímeros .....	53

---

2.3.1 Caracterización de los polímeros después de la adición de los espaciadores .....	53
2.3.2 Caracterización de los polímeros funcionalizados.....	54
2.4 Morfología de los polímeros.....	55
2.5 Bibliografía.....	57

---

## 2.1 INTRODUCCIÓN

El término polímero derivado del griego (*poly* + *meros* = muchas + partes) hace referencia a moléculas que contienen un gran número de unidades base de masa molecular pequeña (monómeros), que están unidas mediante enlaces primarios. Existen en la literatura muchas formas diferentes de clasificar dichas moléculas. Así, se han clasificado en función de la estructura de la cadena, su comportamiento térmico, la composición de los monómeros, el mecanismo de polimerización, su aplicación [1] y atendiendo a su origen. Dentro de esta última clasificación aparecen los polímeros inorgánicos (aquellos que en su estructura contienen otros átomos diferentes de C, O y N) como son las resinas de intercambio iónico o intercambiadores iónicos, de gran aplicación en química analítica en la separación y preconcentración de iones.

Los primeros intercambiadores iónicos investigados, materiales inorgánicos naturales, fueron rápidamente desplazados por resinas iónicas sintetizadas debido a la creciente demanda de materiales que pudieran satisfacer los requerimientos industriales de estabilidad física y química. Por ello, la mayoría de los intercambiadores iónicos modernos, más del 90%, son materiales basados en polímeros sintéticos orgánicos [2]. En 1935 se sintetizaron los primeros polímeros de intercambio iónico [3]. Desde entonces se ha producido un rápido desarrollo de las resinas intercambiadoras iónicas. El principal inconveniente radica en que, si bien tales resinas tienen una gran utilidad como materiales de preconcentración, son bastante ineficaces para la separación de iones. Esto es debido a que los intercambiadores iónicos convencionales, con grupos sulfónicos, carboxílicos o amina, tienen un potencial limitado para su utilización en la separación de metales de transición, ya que presentan una baja selectividad, particularmente frente a iones alcalinos y alcalino térreos, y pueden adsorber todos los iones conjuntamente, tanto los que se desea eliminar como los que no. A su vez, ello comporta la necesidad de una cantidad de regenerante mucho más elevada de la que sería necesaria si se eliminasen ciertos iones de forma específica.

La falta de selectividad de los intercambiadores iónicos convencionales llevó al descubrimiento y desarrollo de un nuevo tipo de polímeros conocidos inicialmente como resinas de intercambio iónico específicas o selectivas [4]. Actualmente se les conoce mayoritariamente como polímeros quelatantes o resinas iónicas quelatantes ya que se trata de matrices poliméricas que incorporan diferentes grupos quelatantes en su estructura. Desde su descubrimiento a finales de los años cuarenta [5], la producción y aplicación de estos polímeros ha ido en aumento, siendo utilizados actualmente en diferentes campos como son la separación de iones de metales de transición, de iones alcalinos y alcalino-térreos, preconcentración y recuperación de trazas de iones metálicos,

catálisis, síntesis orgánica, química nuclear, tratamiento de aguas naturales y residuales, control de contaminación y procesos industriales, hidrometalurgia, etc. [5]

Los compuestos quelatantes utilizados en la extracción líquido-líquido con elevada selectividad hacia los iones metálicos han demostrado que también poseen una elevada capacidad y selectividad hacia tales iones cuando son introducidos como grupos funcionales en una resina polimérica insoluble [6], formando un polímero quelatante. Ello se debe a que la extracción líquido-líquido y las resinas de intercambio iónico se basan en principios químicos similares, aunque difieren en los principios tecnológicos.

Smits et al. [7] compararon varios procesos para la concentración de trazas de metales y concluyeron que el uso de grupos complejantes inmovilizados en una red polimérica era el más simple, obteniendo un buen porcentaje de recuperación.

### 2.1.1 POLÍMEROS QUELATANTES

En el análisis cuantitativo gravimétrico muchos iones son determinados específicamente mediante precipitación con moléculas orgánicas específicas (por ejemplo Níquel con Dimetilglioxima), las cuales también pueden ser utilizadas como agentes complejantes. Debido a la gran estabilidad de los complejos formados se pensó que la incorporación de puntos específicos o quelatantes sobre una matriz polimérica para obtener el correspondiente polímero específico o quelatante sería de gran interés científico y práctico [3].

Los polímeros o resinas quelatantes (también llamados coordinantes) son un tipo especial de polímeros reactivos claramente diferenciados de los intercambiadores iónicos habituales. Se trata de polímeros insolubles a los cuales se les ha unido mediante un enlace covalente uno o más grupos funcionales (agentes quelatantes) que contienen uno o más átomos capaces de enlazar directamente con iones metálicos o con sus complejos [8], excluyendo al resto en un amplio intervalo de condiciones. Estos polímeros quelatantes se distinguen de las resinas iónicas típicas porque su afinidad por un ion metálico particular depende mayoritariamente de la naturaleza del grupo quelatante, del tamaño del ion, su carga y otras propiedades físicas de importancia secundaria.

El primer polímero quelatante aparece a finales de los años cuarenta [5], aunque es a partir de 1963 [9], momento en el que Merrifield utiliza la síntesis sólido-líquido para la preparación de un grupo protector insoluble para sintetizar péptidos, cuando se produce un gran avance en la preparación y obtención de estos polímeros insolubles. Actualmente el polímero comercial más conocido de este tipo es el **Dowex A-1** (con grupos funcionales iminodiacético), en el cual los grupos funcionales están directamente enlazados a una matriz de poliestireno, aunque existen una gran variedad de polímeros quelatantes comerciales con distintos grupos funcionales [5].

El mecanismo de complejación en los polímeros quelatantes es diferente al de los correspondientes reactivos análogos de bajo peso molecular. Hay que tener en cuenta el hecho de

que un agente quelatante selectivo en disolución puede perder su selectividad cuando se incorpora a una matriz polimérica [10] (generalmente se trata de ligandos que no forman complejos 1:1 en disolución [5]). Esta pérdida de selectividad es debida a problemas estéricos ya que la configuración quelatante que se obtiene en solución puede no ser mantenida en un polímero entrecruzado.

La selectividad de un polímero quelatante depende de las diferencias de estabilidad de los complejos metálicos formados por el polímero. Por lo tanto, el mecanismo está gobernado por el tipo de polímero utilizado, naturaleza y porcentaje de agente entrecruzante, naturaleza del grupo funcional y distribución y accesibilidad de los grupos funcionales en el polímero [11].

Al referirnos a polímeros quelatantes hay que tener en cuenta que constan esencialmente de dos componentes (grupo quelatante y matriz polimérica) y que las propiedades de ambos han de ser consideradas en la síntesis de resinas de este tipo:

- El grupo funcional que se introduce ha de ser estable durante el proceso de polimerización o sustitución.
- El grupo funcional ha de ser lo suficientemente compacto para evitar que su capacidad quelatante sea obstaculizada por la matriz polimérica (más densa).
- Los brazos que forman las estructuras quelatantes deberán estar formados siempre por la misma unidad y en una configuración espacial apropiada.
- Es preferible que el ligando quelatante sea multidentado, con posibilidad de formación de quelatos 1:1.
- El polímero resultante debería ser monofuncional.

Con respecto a su utilización, es necesario tener en cuenta los siguientes puntos:

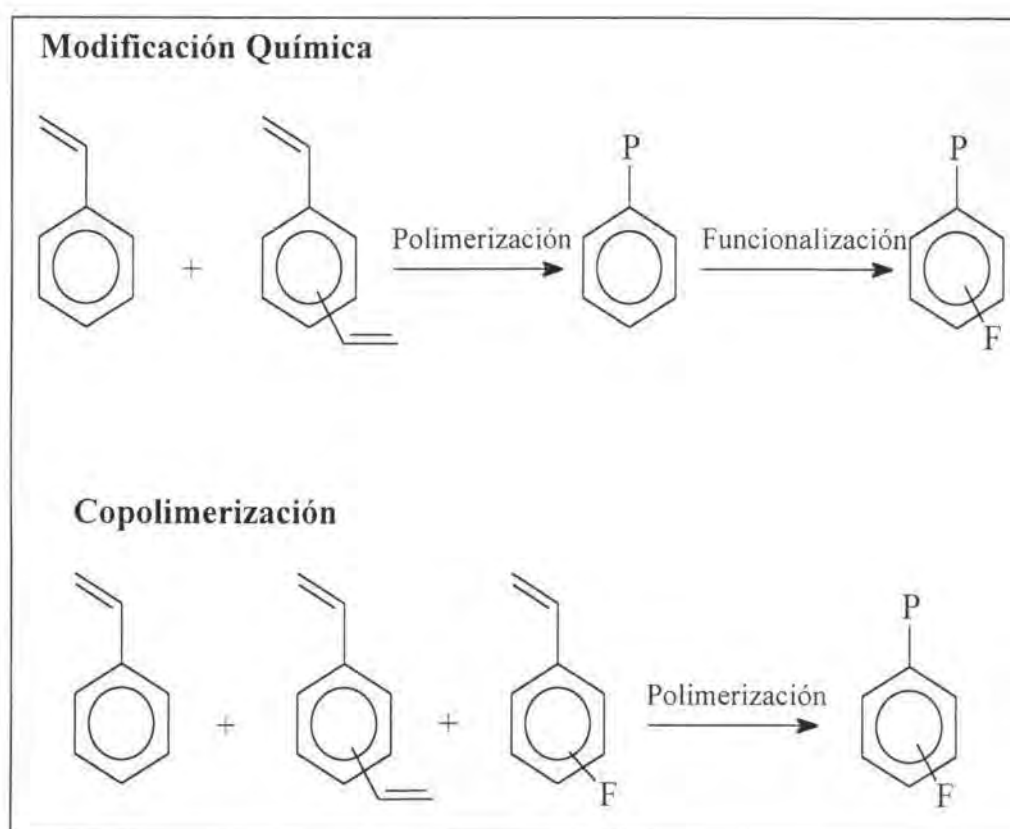
- El polímero resultante debe tener una capacidad de adsorción suficientemente elevada.
- Un grupo funcional que permita cinéticas de intercambio rápidas, aunque generalmente estas resinas no tienen un mecanismo de reacción simple sino que combinan los procesos de intercambio iónico y los de formación de complejos. Debido a ello, el proceso de intercambio en un polímero quelatante es más lento que en las resinas iónicas típicas, lo cual es una desventaja. Sin embargo, parece ser que este aspecto está controlado bien por difusión de partícula o por una reacción de segundo orden, o ambas conjuntamente.
- Una gran estabilidad de la matriz, tanto física como química.
- Una fijación selectiva de los iones, sobre todo que no tenga afinidad por iones alcalinos o alcalino térreos.
- Una fuerte fijación de los iones a adsorber.

- Que la complejación sea fácilmente reversible para permitir una recuperación de los iones sin destrucción del polímero.

### 2.1.2 MÉTODOS SINTÉTICOS PARA LA OBTENCIÓN DE POLÍMEROS QUELATANTES

Existen dos formas usuales de realizar la síntesis de polímeros: **policondensación** y **poliadición**, pudiéndose realizar en ambos casos por dos vías sintéticas diferentes (Fig. 2. 1):

1. *Copolimerización*: polimerización de monómeros funcionalizados.
2. *Modificación Química*: polimerización de monómeros no-funcionalizados, seguido de su modificación.



*Fig. 2. 1 Esquema de las dos vías sintéticas para la obtención de una matriz polimérica con un grupo funcional (F)*

#### I. Policondensación

Es uno de los métodos más antiguos y la forma más común de funcionalizar polímeros. Se inicia a partir de monómeros de ácidos dicarboxílicos, diésteres, dialdehídos, dioles, ditioles, fenoles o compuestos aromáticos activos con reactivos bifuncionales, los cuales condensan formando homopolímeros lineales o se entrecruzan para obtener materiales insolubles. En la práctica, la formación de las redes poliméricas se inicia por la formación de partículas de gel

pequeñas e insolubles. Después de pasar por este punto, la cantidad de partículas de gel aumenta hasta la formación de matrices mayores.

Mediante policondensación los polímeros más importantes que se han obtenido son poliésteres (muy aplicados en la obtención de fibras, films y plásticos), poliamidas (fibras y plásticos, siendo el más conocido el Nylon -1930-), poliuretanos (fibras, elastómeros, espumas y plásticos), resinas epoxy (adhesivos), resinas de fenol-formaldehído (adhesivos). En este grupo se encuentra uno de los primeros polímeros sintetizados (Bakelita -1907-). Sin embargo, no se utiliza prácticamente para la obtención de polímeros quelatantes.

## II. Poliadicción

Normalmente se utiliza para la obtención de polímeros a partir de monómeros de vinilo (estireno o acrilato), siendo los polímeros más importantes obtenidos por este método los de polietileno, polipropileno, poliestireno, cloruro de polivinilo, acetato de polivinilo y poliacrilato.

La copolimerización tiene muchas ventajas pero no se ha utilizado ampliamente debido a la dificultad para obtener estructuras con porosidad adecuada para una fácil accesibilidad de los grupos funcionales. Por su parte, la modificación química es el método más usual para la obtención de polímeros quelatantes ya que existen diferentes matrices poliméricas aromáticas comerciales (especialmente de poliestireno entrecruzado con divinilbenzeno -DVB-) en varias formas porosas (geles poliméricos y matrices micro y macroporosas) y sus propiedades físicas son bien conocidas.

En la funcionalización de las matrices de poliestireno-DVB se pasa previamente por un intermedio que es la bromación, nitración o clorometilación del poliestireno-DVB. Ello permite la obtención de una gran variedad de resinas en las cuales la introducción de grupos funcionales (ionogénicos) se produce de forma similar a la reacción en poliestireno lineal soluble, aunque es más complicada de realizar debido a la insolubilidad de la resina, la presencia de impurezas en la superficie del sólido como consecuencia del proceso de polimerización y la dificultad para caracterizar los reactivos insolubles resultantes. Además, durante el proceso de introducción del grupo funcional, la estructura de la matriz debe permanecer invariable.

En el proceso de síntesis de resinas hay tres factores decisivos:

- El material utilizado para la construcción del esqueleto o matriz.
- El tipo de moléculas enlazantes para el entrecruzamiento e insolubilidad de los polímeros.
- El tipo y número de grupos ionogénicos.

### 2.1.3 CARACTERÍSTICAS DE LA MATRIZ POLIMÉRICA

Las propiedades físicas de la matriz polimérica son las que determinan las características de una resina, aunque para su acción química sea decisivo el grupo ionogénico que es el que transforma la matriz hidrofóbica en un material hidrofílico.

A la hora de elegir la matriz polimérica que se ha de utilizar como soporte se ha de tener en cuenta la facilidad con la que se pueden preparar polímeros con el grupo funcional apropiado, la necesidad de obtener el polímero en la forma física adecuado y, en especial, la resistencia del polímero a la degradación, tanto química como física. Generalmente, las matrices más utilizadas son las de poliestireno entrecruzadas con DVB ya que ofrecen muchas ventajas [12,13]:

1. Es un polímero industrial económico de sintetizar.
2. Tiene una elevada resistencia, tanto física como a la degradación por ácidos, bases, oxidantes o temperaturas elevadas.
3. Pueden ser funcionalizadas mediante reacciones de sustitución aromática electrofílica o por sustitución nucleofílica simple.
4. Es compatible con un gran número de disolventes orgánicos usados en síntesis orgánica.
5. Las matrices de poliestireno se pueden encontrar comercialmente en varias formas, matrices rígidas macroporosas o bien tipo gel.

Sin embargo, presentan también algunas desventajas [12]:

1. A las concentraciones de DVB utilizadas normalmente para la síntesis de polímeros, los copolímeros de poliestireno-DVB tienen una baja fortaleza mecánica. Por ello, cuando se utilizan en un reactor con agitador o se someten a variaciones grandes de presión, pueden desintegrarse en partículas muy finas.
2. Tienen una cierta reactividad química debido al elevado número de dobles enlaces "colgantes" que existen en los polímeros, aunque este inconveniente no afecta cuando se utiliza en disoluciones acuosas.

En general, estos problemas están relacionados con la elevada reactividad del DVB utilizado como agente entrecruzante y la subsiguiente formación de nódulos muy entrecruzados.

#### 2.1.3.1 Resinas tipo Gel

Son aquellas que durante la polimerización de estireno y DVB dan lugar a la formación de una red que es un gel. Dicho término se refiere a que, macroscópicamente, se ha sintetizado una red homogénea que es elástica y que contiene disolventes del proceso de polimerización. Las propiedades de estos copolímeros o matrices puede variar cambiando las relaciones entre las cantidades de monómeros individuales (estireno y DVB) utilizadas durante la síntesis.

Hay que señalar que el término "resinas tipo gel" se refiere a matrices poliméricas que no contienen poros reales. Este tipo de resinas se hincha en solución acuosa ("swelling"<sup>1</sup>), lo que abre ampliamente su estructura y permite a los iones difundir fácilmente dentro de la matriz a una velocidad rápida. Generalmente este hinchamiento de la matriz es mayor cuanto menor sea el porcentaje de agente entrecruzante (a partir de un 10% de agente entrecruzante ya no se produce este efecto en solución acuosa). Por lo tanto, en las resinas tipo gel, el grado de hinchamiento del polímero es lo que determina el tamaño de la especie, ion o molécula que puede penetrar e intercambiarse en su estructura, así como la velocidad de difusión e intercambio.

El grado de hinchamiento de los polímeros tipo gel depende en gran medida del medio de trabajo, variando en función del disolvente y de la fuerza iónica de la disolución, lo que dificulta su utilización. Sin embargo, habitualmente está bien definido y el grado de reproducibilidad es elevado si el medio se mantiene en las mismas condiciones. En general, las propiedades de "swelling" se pueden regular por la presencia de grupos hidrofílicos.

En cuanto a la modificación de la matriz polimérica para la adición de los grupos ionogénicos, los polímeros tipo gel permiten la entrada de las moléculas de reactivo en su red tridimensional cuando están hinchadas, lo que limita la cantidad de disolventes a utilizar en la adición de los grupos funcionales ya que debe tratarse de disolventes que permitan hinchar lo máximo posible la matriz polimérica. Este inconveniente presenta una ventaja, ya que permite que la reacción tenga lugar tan solo en una fracción de los puntos disponibles controlando el grado de hinchamiento.

### 2.1.3.2 Resinas macroporosas (macroreticulares)

Son aquellas resinas que poseen una estructura porosa. Estas estructuras macroporosas, dotadas de grandes superficies internas, pueden ser sulfonadas fácil y completamente y son mucho más resistentes a cambios osmóticos que las resinas tipo gel, no produciéndose un hinchamiento del polímero. Son extremadamente uniformes en la forma externa. Se pueden obtener tamaños de poro de cientos de nanómetros de diámetro, lo que permite la entrada en su estructura de moléculas mucho mayores que las que pueden penetrar en las resinas tipo gel, así como áreas superficiales superiores a  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , muy superiores también a las que se obtienen con las resinas tipo gel. Para prevenir un colapso de la estructura se debe utilizar una gran proporción de agente entrecruzante. Además de su gran porosidad interna, estos polímeros cuentan con una serie de ventajas tales como una menor diferencia de inflamamiento entre solventes polares y no polares, una menor pérdida de volumen durante el secado, y una mayor resistencia a la oxidación. A causa de su elevada porosidad pueden penetrar en su interior grandes moléculas las cuales pueden ser

---

<sup>1</sup> El término "swelling" se refiere al cambio de volumen del polímero en función del medio en que se encuentra. Se produce por la presión osmótica que se ejerce en el interior del polímero contra el exterior (solución más diluida) debido a que la captación de solvente reduce la concentración interna.



eluidas de forma más completa que en las tipo gel. Generalmente, las resinas macroporosas tienen unas velocidades de intercambio más rápidas que sus homólogas tipo gel.

Las matrices macroreticulares presentan también una serie de ventajas desde el punto de vista de la síntesis, como es el hecho de que al no requerirse un inflamiento de la resina se puede realizar la incorporación del grupo ionogénico con una variedad de disolventes mucho más amplia que con las resinas tipo gel. Por otro lado, las matrices macroporosas suelen tener menos impurezas, debidas al proceso de polimerización, en la superficie.

## 2.2 SÍNTESIS

Se ha realizado la síntesis de un nuevo polímero quelatante selectivo a **Metales Nobles** (Au, Ag y Metales del Grupo del Platino -PGM-). La introducción en la matriz polimérica de un reactivo quelatante selectivo a los metales de interés se ha efectuado mediante el proceso de *modificación química* a partir de matrices tanto micro como macroporosas. También se han introducido diferentes espaciadores para observar el efecto que producen sobre el proceso de adsorción de los iones metálicos estudiados.

### 2.2.1 EXPERIMENTAL

La síntesis de los polímeros se ha realizado mediante modificación química a partir de diferentes matrices de poliestireno clorometilado entrecruzado con DVB. Como matriz microporosa se ha utilizado el Polímero de Merrifield (MP) (Aldrich, con 1 meq Cl/g polímero). Para la obtención de los mismos polímeros a partir de una matriz macroreticular, se ha utilizado la resina Amberlite XE-305 clorometilada (con 4 meq Cl/g polímero y tamaño de partícula de 50 mesh) cedida por el Instituto Weizman (Israel).

Para la introducción de los espaciadores y del grupo funcional los reactivos utilizados han sido 8-cloro-1-octanol, 2-[2-(2-cloroetoxy)etoxy]etanol 98%, pirrolidina 99%, 2-mercaptoetanol 98%, fosfato de dietilo 98%, cloruro de isobutil magnesio 2 M en éter dietílico y pentasulfuro de fósforo 99 % (Aldrich, Alemania), tri-bromuro de fósforo 1 M en diclorometano (Aldrich, USA) y tiourea (Panreac, España).

Como disolventes se ha usado Tetrahidrofurano (THF) 99%, 1-4-Dioxano, N,N-Dimetilanilina (DMA) 99 % (Aldrich, Alemania), éter dietílico, metanol, etanol y acetona (Panreac, España). Tanto el THF como la DMA fueron purificados y anhidrizados previamente a su utilización.

Otros reactivos utilizados en la síntesis fueron sodio metálico (Probus, España) y benzofenona (Scharlau, España).

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno.

Los análisis infrarrojos se realizaron mediante pastilla de KBr utilizando un infrarrojo de transformada de Fourier, Nicolet 205 FT-IR (Nicolet Analytical Instruments, USA).

## 2.2.2 ELECCIÓN DEL GRUPO FUNCIONAL

Las resinas de intercambio aniónico han sido muy utilizadas en la separación de Metales Nobles porque tienen gran tendencia a formar complejos aniónicos, sobretodo con Cl y Br. Estas resinas también enlazan fuertemente los complejos aniónicos de metales de transición, provocando que estas resinas sean útiles para la recolección de metales preciosos pero no como medio de separación para estos metales [14]. Esta tendencia de los Metales Nobles a formar complejos hace que los polímeros quelatantes aparezcan como compuestos particularmente útiles en su separación [15].

Los polímeros quelatantes selectivos para Metales Nobles deben contener grupos funcionales afines por los iones de dichos metales nobles. Estos metales, por sus características, se clasifican como “ácidos débiles”, o clase-b, según la teoría de Pearson [16], excepto cuando se encuentran en estados de oxidación elevados que actúan como clase-a (p.e. platino<sup>IV</sup>). Atendiendo a esta clasificación, los compuestos que contengan átomos donadores clasificados como “bases débiles” (p.e. S, N) serán útiles para formar compuestos con los Metales Nobles. Los polímeros con grupos funcionales que contienen átomos de azufre, nitrógeno y oxígeno han mostrado una gran eficacia en la adsorción selectiva de Metales Nobles, siendo los compuestos con átomos de azufre más selectivos que sus análogos de nitrógeno y oxígeno [17,18]. Aunque aquellos que no contienen átomos de azufre se han mostrado más selectivos en presencia de metales de transición (Cu, Ni, Co, etc) [15].

Se han sintetizado y estudiado una gran variedad de polímeros quelatantes que contienen diferentes grupos funcionales selectivos para los Metales Nobles (Tabla 2.1). Posiblemente las más conocidas y utilizadas sean las resinas de poli-isotiurea (PITU) [14], las cuales se han comercializado tanto en forma gel (Srafion NMRR) como macroreticular (Monivex).

En general, los polímeros indicados en la Tabla 2.1 se caracterizan en que los grupos funcionales contienen átomos de azufre y/o nitrógeno, debido a la elevada selectividad de estos átomos hacia los Metales Nobles.

Aunque los polímeros indicados se consideran quelatantes, en algunos casos el mecanismo de adsorción no es exclusivamente quelatante. Ello es debido a que a concentraciones elevadas de protones muchos de los polímeros sintetizados se protonan y se comportan como intercambiadores aniónicos. Un ejemplo claro lo proporcionan las resinas PITU debido a las propiedades de base débil de los grupos funcionales iso-tiurea [14], los cuales están sujetos al equilibrio ácido-base descrito en la ecuación 2.A:

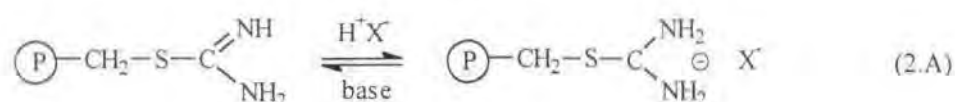


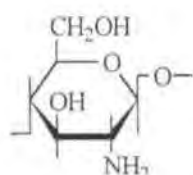
Tabla 2.1. Polímeros quelatantes para la separación de Metales Nobles.

Grupo funcional	Matriz polimérica	Metales adsorbidos	Ref.
sulfoguanidina	poliestireno	Pd, Pt	14, 15, 19
diazo derivados conteniendo ligandos de azufre y nitrógeno	poliestireno	Pt, Pd, Au	14, 15
formazanos	poliestireno, celulosa, metacrilato	Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au, Ag	14, 15, 20
ácidos ditiocarboxílicos	silica gel		14
ditizona	poliestireno, poli(vinilpiridina)	Pd, Pt, Ru, Rh, Os, Ir, Au	14, 21-25
iminoeteno	polietileno	Rh, Ir, Pd, Pt	14
tiodiazol	polivinilo	Pd, Au, Pt, Rh	14
1-nitroso-2-naftol	poliestireno	Pd, Pt, Ag	14
dietilenamina	glicidil metacrilato - etileno dimetacrilato	Pd, Rh, Pt	14
ditiocarbamato	silica gel, poliamida-poliurea	Rh, Ir	14,26,27
tioglicolato	poliestireno	Pt, Au, Ag	14,28
L-cisteina	acrilonitrilo-divinilbenzeno	Pt, Au, Ag	29
nitrosoaminazo	poliestireno	Au, Pd	15
tio-oxina	poliestireno	Pt,Pd,Rh,Ir,Ru,Os,Au, Ag	15,30
8-hidroxiquinoleiona (oxina)	glicolmetacrilato	Pd	31,32
azo-rodamina	poliestireno	Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Au	15
tioamida	celulosa-acrilonitrilo, PVA-acrilonitrilo	Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Au, Ag	15
isonitrosoacetamida	poliestireno	Pd, Ag	15
iminodiacetato	glicidil metacrilato-etileno dimetacrilato	Pt, Pd, Rh, Ir	15
tiol	poliestireno, poliacrilamida	Pt, Pd, Rh, Ag, Au	18,31,33, 34
tiourea	poliestireno, fibra de poliacrilonitrilo	Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os, Au, Ag	8,14,15, 35-39
tiosemicarbazida	poliestireno	Pd, Pt, Rh, Ru, Ir	40
dietilentriamina	polivinilo, poliestireno	Pd, Pt, Rh, Ru, Ir	41,42
N-aminoetil	poliacrilamida	Pd, Pt, Ir, Ru, Rh, Au	43
aminoacetona	polivinilo	Pd, Rh, Ru, Au	44
tetrazina	poliestireno	Pd, Pt, Ru, Rh, Au	45
romoazurool-S		Pd, Au	46
alizarin red-S		Pd, Pt, Au	47
hidrazona	poliestireno	Pd, Pt, Au	48
derivados de tiohidrazida	poliestireno	Pd, Pt, Au	48

Tabla 2.1. Continuación

Grupo funcional	Matriz polimérica	Metales adsorbidos	Ref.
amina primaria	polioéter	Au, Ag	49
$\alpha$ -amino piridina	polifenileno	Pd, Pt, Ir	50
dipiridilcarbamida		Pd	51
2-mercaptobenzotiazol	silica gel	Pt, Pd, Au	52
5-tio-2H-tetrazolium		Au	53
guanidil	copolímero de acrilonitrilo-acetato de vinilo-DVB	Au	54
tiopropionamida	polivinilo	Pd, Pt, Ir, Au	55
pirazol	poliestireno	Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Au, Ag	15,56
imidazol	poliestireno, resina epoxy	Pt, Pd, Rh, Ir, Au	15,57,58
N-propil-N'[1-(2-tiobenzotiazol)-2,2',2''-tricloroetil]urea	silica gel	Au	59
hidroxámico		Ag, Au	60
Chitosan* modificado	copolímero de chitosan	Pd, Pt, Ir, Rh	61

\* Estructura química del chitosan [61]



La aplicación de estos polímeros a muestras reales implica la necesidad de estudiar su comportamiento a concentraciones elevadas de ácido clorhídrico, debido al tratamiento que sufren las menas de Metales Nobles con  $\text{HCl}/\text{Cl}_2$  para su total disolución. El estudio del comportamiento ácido base de los polímeros, así como del mecanismo de adsorción a valores de acidez elevados serán parámetros de gran importancia a la hora de caracterizar los nuevos polímeros selectivos a Metales Nobles que se sintetizan.

### 2.2.2.1 Cyanex 471X

El extractante Cyanex 471X [62], cuya especie activa es sulfuro de tri-isobutilfosfina (TIBPS), ha sido ampliamente estudiado en procesos de separación de Metales Nobles, incluyendo extracción líquido-líquido de iones plata [63-66], oro [67,68] y paladio [63, 69-72], membranas líquidas [73-77] y resinas impregnadas [65,78].

En los estudios de extracción líquido-líquido con Cyanex 471X se ha determinado que el mecanismo de extracción de este reactivo es solvatante. Los diferentes complejos extraídos tienen una estequiometría metal:extractante 1:1 y 1:2 en el caso de los iones Au(III) [67,68], 1:1 para los iones Ag(I) [65], y 1:2 y 2:2 (complejo dinuclear) para los iones Pd(II) [63,69-71]. Como se ha indicado con anterioridad, uno de los requisitos que suele ser necesario para que un reactivo conserve sus propiedades quelatantes al incorporarse a una matriz polimérica es la formación de quelatos 1:1. Teniendo en cuenta este requerimiento, el sulfuro de tri-isobutil fosfina aparece como un buen grupo funcional para la adsorción de los iones oro (III) y plata (I) al incorporarse a una matriz polimérica insoluble. La adsorción de los iones paladio (II) no presenta, a priori, buenas perspectivas debido a la no formación del quelato 1:1 en los procesos de extracción líquido-líquido.

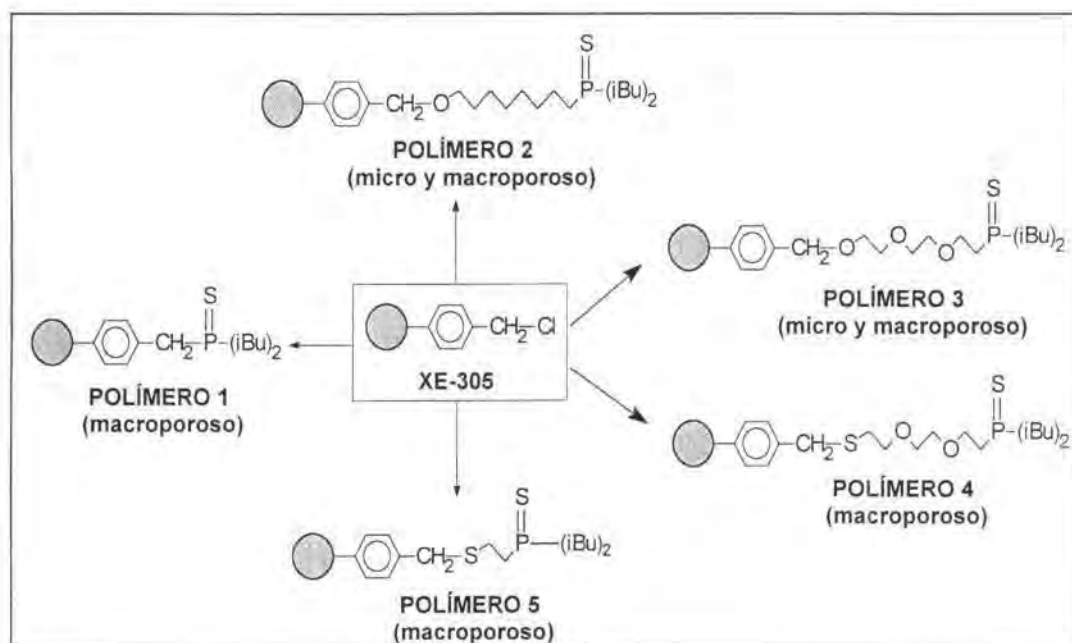


Fig. 2.2. Polímeros sintetizados a partir de poliestireno entrecruzado con divinilbenzeno

Otra característica importante del Cyanex 471X es que, a diferencia de otros compuestos fosforados similares, no se produce extracción de protones por parte del extractante al aumentar la acidez de las disoluciones acuosas [67,68]. Debido a ello, no es de esperar un cambio de mecanismo de extracción al aumentar la concentración de HCl tal y como sucede con otros polímeros quelatantes selectivos a Metales Nobles (Ec. 2.A).

Previamente a este estudio, el reactivo Cyanex 471X ha sido incorporado sobre una matriz microporosa de poliestireno entrecruzado con DVB [79] mostrando un buen comportamiento en la adsorción de oro y paladio, aunque no ha sido caracterizado el proceso de adsorción y la matriz microporosa muestra problemas de reproducibilidad de los resultados.

En este estudio se han sintetizado diferentes polímeros quelatantes con el mismo grupo funcional, basado en el extractante Cyanex 471X, a partir de matrices poliméricas de poliestireno tanto micro como macroporosas. De esta forma se ha podido evaluar el efecto que produce la matriz polimérica sobre el proceso de adsorción. También se han introducido diferentes espaciadores entre la matriz polimérica y el grupo funcional con la finalidad de modificar la hidrofobicidad de los polímeros y estudiar la posible participación de la cadena espaciadora en el proceso de adsorción de iones metálicos.

La Fig. 2.2 muestra la estructura de las diferentes resinas creadas, indicando en cada caso, cuales se han sintetizado a partir de matriz microporosa y cuáles de macroporosa.

### 2.2.3 LAVADOS DE LOS POLÍMEROS

El polímero de partida y los diferentes polímeros sintetizados, tanto las resinas resultantes como los productos intermedios, deben ser lavados para eliminar las impurezas resultantes del proceso sintético, así como para secarlos totalmente. Este proceso es más importante en el caso de matrices microporosas debido a su mayor facilidad de variar el volumen en función de los disolventes (*swelling*).

En primer lugar se debe realizar un **lavado de purificación** para eliminar todos los restos de reactivos que han quedado en los poros, especialmente en las matrices microporosas. El proceso seguido ha sido el siguiente:

- Se filtra la solución donde se ha realizado la reacción una vez se encuentra a temperatura ambiente.
- Se recoge el polímero y se pone en contacto con la correspondiente mezcla de disolventes (un disolvente que infle el polímero y otro que elimine las impurezas), dejándolo bajo agitación un periodo de tiempo fijo (aproximadamente 20 min).
- Se repite el proceso de lavado hasta que no quedan reactivos en las aguas de lavado (normalmente se repite el lavado entre 3 y 4 veces cuando las impurezas son solubles).

Una vez eliminados los restos de reactivos en los polímeros, debe eliminarse el agua presente en los poros mediante los **lavados de secado**. Se trata de ir pasando mezclas de disolventes a través de los polímeros que arrastren el agua, comenzando por disolventes que inflen para que eliminen el agua del interior de los poros y finalizando por otros que no inflen para que los polímeros queden totalmente cerrados; este proceso es mucho más importante en las matrices microporosas.

Por último se acaban de secar totalmente los polímeros al vacío a la temperatura adecuada durante unas 24 h.

La Tabla 2.2 muestra los diferentes lavados de purificación y secado efectuados sobre los polímeros de partida (MP y XE-305) previamente a la adición de los correspondientes espaciadores o grupos funcionales.

*Tabla 2.2. Lavados de purificación y secado para la limpieza de los polímeros de partida (XE-305 y MP) en la síntesis de las diferentes resinas*

	<b>Disolventes</b>	<b>Relación</b>	<b>nº lavados</b>
	THF/H <sub>2</sub> O	1:1	2
Lavados	THF/H <sub>2</sub> O	1:4	2
de	THF/H <sub>2</sub> O	1:5	2
purificación	THF/Acetona	1:1	3
	THF/Acetona	1:2	3
	THF/Acetona	1:1	3
	THF/Éter	4:1	1
Lavados	THF/Éter	2:1	1
de	THF/Éter	1:1	1
secado	THF/Éter	1:2	1
	THF/Éter	1:4	1
	Éter		2

## 2.2.4 INTRODUCCIÓN DE LOS ESPACIADORES

### 2.2.4.1 Polímero 2 (Fig. 2.3)

#### 2.2.4.1.1 Reacción entre el polímero de partida y 8-cloro-1-octanol para obtener 7

En un balón de tres bocas se introduce solución de 8-cloro-1-octanol a una suspensión de hidruro sódico (suspensión al 60 %) en THF anhidro y atmósfera de nitrógeno. Después de agitar durante 1 h la mezcla a temperatura ambiente se le añade el polímero de partida (MP o XE-305) y se deja reaccionar durante 24 h a reflujo. El polímero resultante se filtra y se lava con (4x30 mL) porciones de las siguientes mezclas: HCl 1M-dioxano, agua-dioxano, acetona-dioxano, dioxano-éter y éter. El polímero 7 se recoge y se seca al vacío a 60°C durante 24 h.

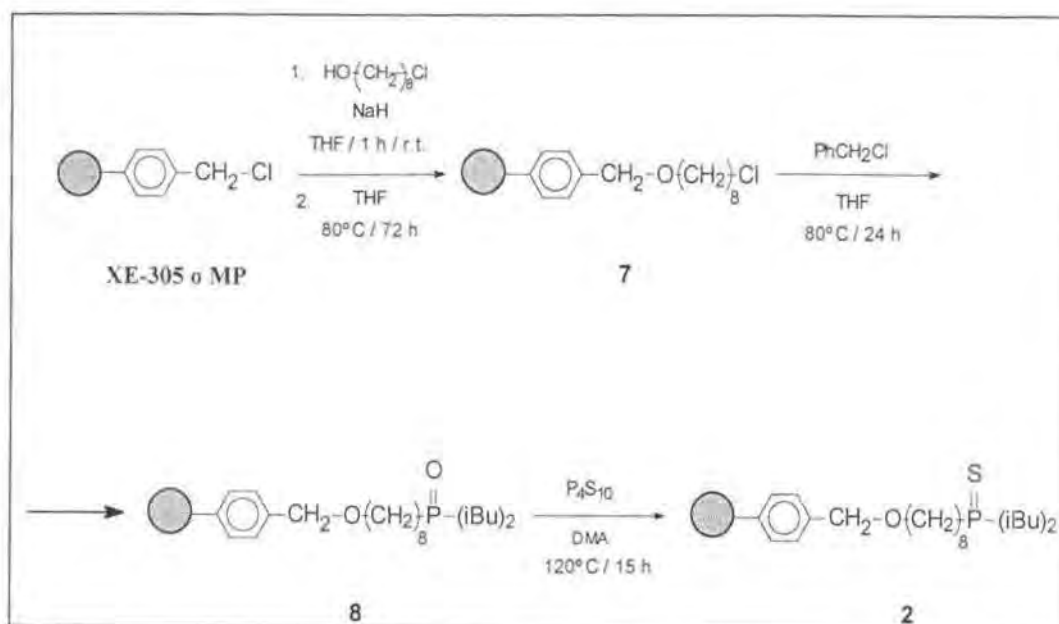


Fig. 2.3. Esquema de la síntesis del polímero 2

Los resultado de los análisis efectuados sobre el polímero 7 se indican a continuación:

IR (KBr);  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3024(s), 2930(s), 1609(m), 1512(m), 1451(m), 1420(m) 1364(w), 1309(w), 1263(m), 1180(w), 1101(m), 1019(m), 908(w), 816(m), 760(m), 700(m), 674(w), 547(m)

AE (%): C 78.86, H 7.08, Cl 10.02 (el contenido de Cl indica la presencia de 2.83 meq Cl/g polímero 7)



## 2.2.4.2 Polímero 3 (Fig. 2.4)

## 2.2.4.2.1 Reacción entre el polímero de partida y 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etanol para obtener 9

La reacción se produce en las mismas condiciones que para la obtención del polímero 7, substituyendo en este caso la solución de 8-cloro-1-octanol por 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etanol. El lavado del polímero 9 también se efectúa de igual forma que en el caso anterior.

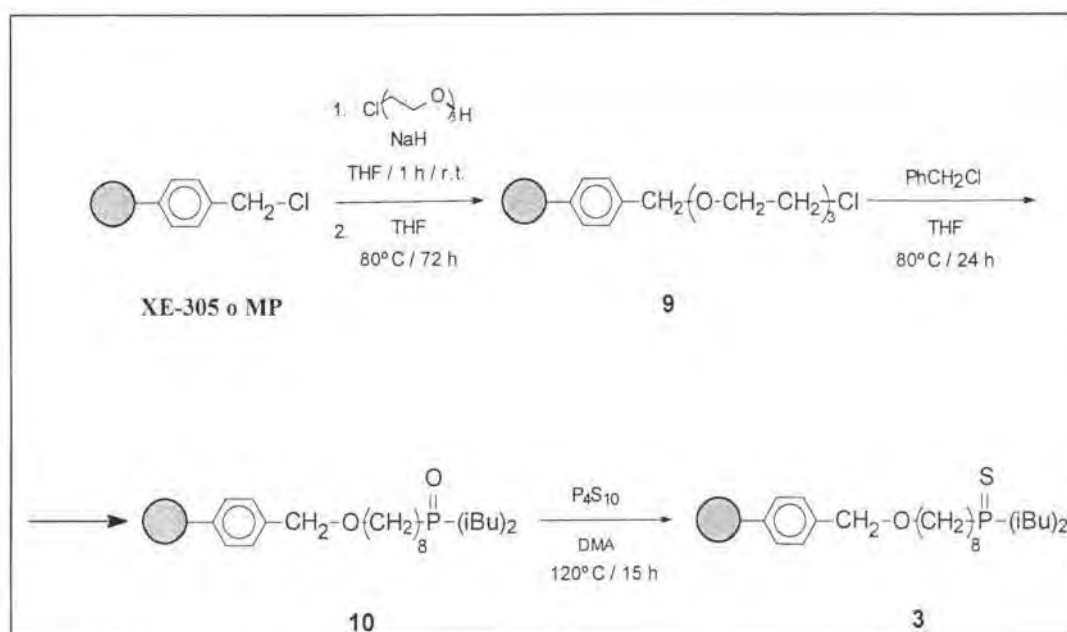


Fig. 2.4. Esquema de la síntesis del polímero 3

IR (KBr);  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3023(s), 2921(s), 1607(m), 1508(s), 1447(s), 142s(m) 1354(w), 1265(s), 1108(m), 1022(w), 907(w), 822(m), 756(m), 700(m), 674(m), 545(m)

AE (%): C 77.07, H 7.28, Cl 8.03 (2.27 meq Cl/g polímero 9)

## 2.2.4.3 Polímero 4 (Fig. 2.5)

## 2.2.4.3.1 Reacción entre el polímero de partida y tiourea para obtener 11

En el balón de reacción se introduce el polímero de partida (XE-305 o MP) y tiourea, utilizando como solvente una mezcla de dioxano:etanol (4:1) [80]. La reacción se agita a 85°C durante 15 h. El producto resultante se filtra y se lava con (4x15 mL) porciones de etanol a 70°C, (2x15 mL) dioxano a temperatura ambiente y (2x15 mL) pentano a temperatura ambiente. El polímero con la sal de tiouronio enlazada se seca al vacío a 60°C durante 24 h.

IR (KBr);  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3026(s), 2921(s), 1650(s), 1544(m), 1507(m), 1420(s) 1312(w), 1260(m), 1202(w), 1112(m), 1080(m), 1022(m), 896(w), 842(m), 811(m), 759(m), 701(s), 674(m), 563(m)

AE (%): C 60.56, H 6.38, S 9.10 (2.84 meq S/g polímero 11), N 7.89

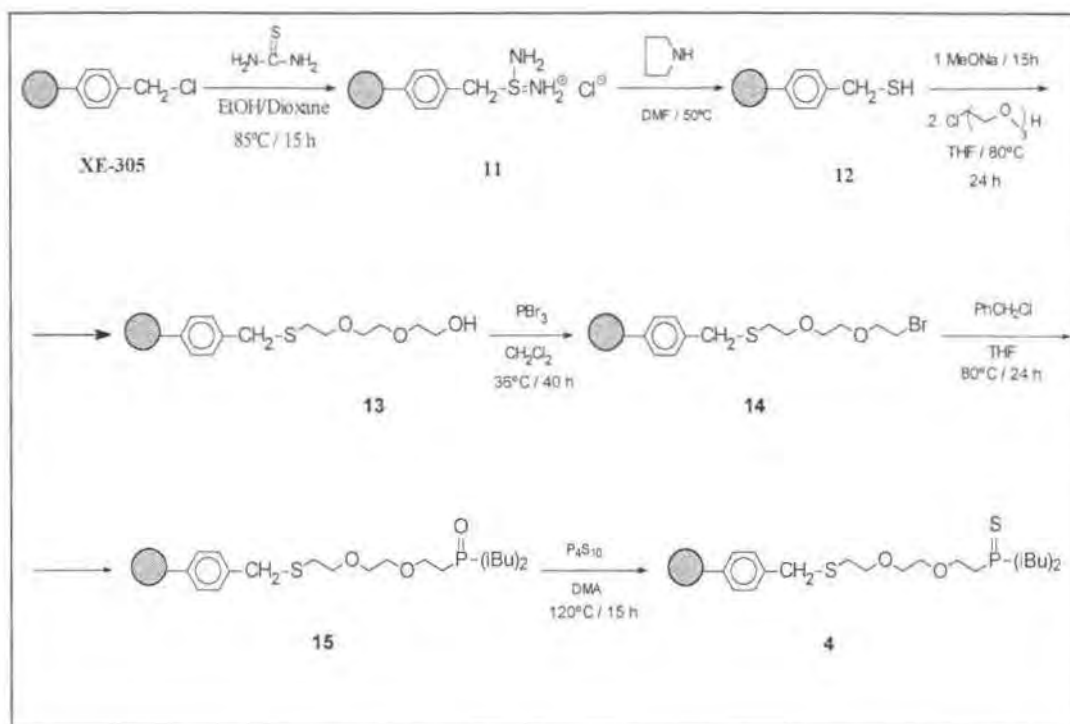


Fig. 2.5. Esquema de la síntesis del polímero 4

#### 2.2.4.3.2 Tratamiento del polímero 11 con pirrolidina para obtener 12

Se añade pirrolidina a una suspensión del polímero 11 y DMF. La mezcla se agita a 50°C durante 17 h. Se lava posteriormente con (4x30 mL) porciones de las siguientes mezclas: HCl 1M-dioxano, agua-dioxano, dioxano, dioxano-éter y éter. Finalmente se seca el polímero 12 al vacío durante 24 h.

IR (KBr);  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3026(s), 2924(s), 2727(w), 1698(s), 1606(s), 1508(m) 1449(m), 1420(m), 1381(w), 1347(w), 1308(w), 1216(w), 1210(m), 1171(m), 1111(m), 1022(m), 959(w), 877(w), 823(m), 766(m), 701(s), 659(w), 552(m)

AE (%): C 76.04, H 6.98, S 9.06 (2.83 meq S/g polímero 12), N < 0.3

2.2.4.3.3 Tratamiento del polímero 12 con 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etanol para obtener 13

Se prepara metóxido sódico a partir de una mezcla equimolar de metanol y sodio en atmósfera de nitrógeno. Se introduce dentro de la disolución de metóxido sódico el polímero 12 y se agita a temperatura ambiente durante 20 h. Después de la desprotonación del grupo tiol, se elimina el metóxido sódico con ayuda de una jeringa y se añade THF y 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etanol, dejando reaccionar a reflujo durante 24 h. El polímero se filtra y se lava con (4x30 mL) porciones de las siguientes mezclas: HCl 1 M-dioxano, agua-dioxano, dioxano, dioxano-éter y éter, secando finalmente al vacío a 60°C durante 24 h.

IR (KBr);  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3640(s), 3024(s), 2930(s), 1700(s), 1635(m), 1609(s) 1504(m), 1448(m), 1420(m), 1377(w), 1352(w), 1271(m), 1180(w), 1117(m), 1019(m), 822(m), 758(m), 702(m), 667(w), 554(m)

AE (%): C 75.75, H 6.90, S 7.62 (2.38 meq S/g polímero 13)

2.2.4.3.4 Tratamiento del polímero 13 con PBr<sub>3</sub> para obtener 14

En el balón de reacción se introduce el polímero 13, tribromuro de fósforo y diclorometano, agitando durante 40 h a 36°C [11] bajo atmósfera de nitrógeno. El polímero se lava sucesivamente con (3x30 mL) porciones de las mezclas siguientes: diclorometano, dioxano-diclorometano, dioxano-éter y éter, secando por último al vacío durante 24 h.

IR (KBr);  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3022(s), 2851(s), 1603(m), 1503(m) 1443(m), 1425(m), 1352(w), 1248(m), 1189(m), 1108(m), 1020(m), 828(m), 758(m), 700(m), 608(m), 552(m)

AE (%): C 74.92, H 6.72, S 7.49 (2.34 meq S/g polímero 14)

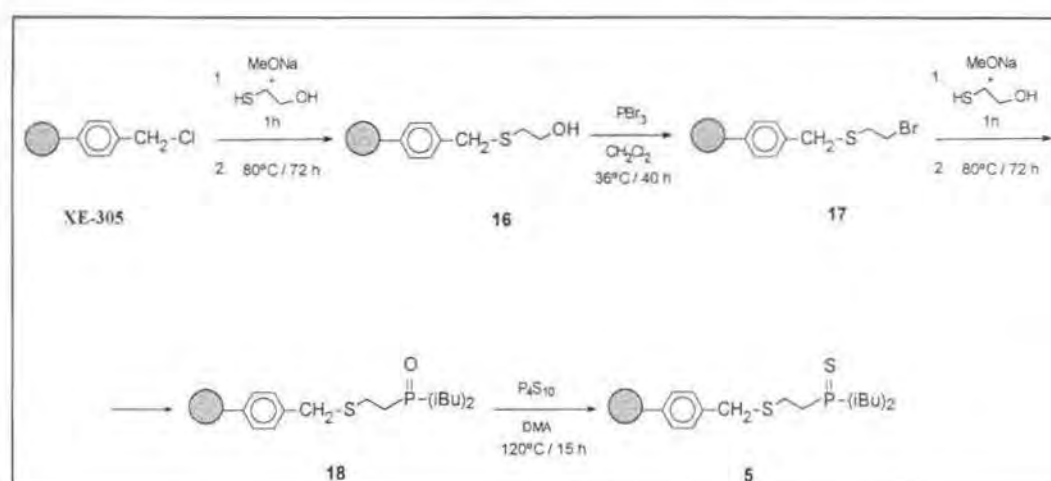


Fig. 2.6. Esquema de la síntesis del polímero 5

#### 2.2.4.4 Polímero 5 (Fig. 2.6)

##### 2.2.4.4.1 Tratamiento del polímero de partida con mercaptoetanol para obtener 16

En un balón de dos bocas, se prepara metóxido sódico con mezcla equimolar de metano y sodio en atmósfera de nitrógeno. Se añade mercaptoetanol y se agita durante 2 h a temperatura ambiente. Una vez desprotonado el grupo tiol, se añade el polímero de partida y se agita durante 72 h a 80°C. El polímero se filtra y se lava con (4x30 mL) porciones de las siguientes mezclas: HCl 1 M-dioxano, agua-dioxano, acetona-dioxano, dioxano, dioxano-éter y éter. Por último, el polímero 16 se seca al vacío a 60°C durante 24 h.

IR (KBr);  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3640(s), 3023(s), 2920(s), 1604(m), 1505(m), 1448(m), 1421(m), 1378(w), 1328(w), 1287(w), 1242(w), 1179(w), 1051(m), 1015(m), 825(m), 760(m), 700(m), 546(m)

AE (%): C 75.08, H 7.56, S 9.88 (3.08 meq S/g polímero 16), Cl<0.2

##### 2.2.4.4.2 Tratamiento del polímero 16 con PBr<sub>3</sub> para obtener 17

Se utilizan las mismas condiciones de reacción que las descritas para la preparación del polímero 14.

IR (KBr);  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3022(s), 2921(s), 1603(m), 1503(m), 1443(m), 1427(m), 1377(w), 1248(m), 1189(m), 1108(m), 1020(m), 828(m), 758(m), 700(m), 608(m), 551(m)

AE (%): C 63.81, H 6.05, S 10.83 (3.38 meq S/g polímero 17)

### 2.2.5 FUNCIONALIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS

La funcionalización de todos los polímeros sigue el mismo proceso sintético descrito por Congost et al. [79] ya que todos ellos contienen el mismo grupo funcional. La única variación consistirá en las cantidades de reactivos utilizadas debido a que el porcentaje de funcionalización de los polímeros será variable en función de la matriz utilizada y del porcentaje de reacción obtenido en la introducción del espaciador.

La reacción de funcionalización comprende dos etapas. En primer lugar se produce la introducción de la fosfina con los dos grupos isobutil y posteriormente su sulfuración para obtener la tiofosfina.

En la primera etapa, es necesaria previamente la obtención del óxido de di-isobutilfosfina. Para ello, se añade dietil fosfonato a una suspensión de cloruro de isobutilmagnesio en THF anhidro y se agita bajo atmósfera de nitrógeno durante 1 hora, manteniendo la temperatura a 20-30°C. Una vez sintetizado el reactivo, se le añade el polímero y la mezcla se deja a reflujo durante 15 horas. El polímero resultante se filtra y se procede a efectuar los lavados, tanto de purificación como de secado mediante porciones (4x30 mL) de las siguientes mezclas: HCl 1M-dioxano, agua-dioxano,

dioxano-metanol, dioxano-metanol-éter, dioxano-éter y éter. Finalmente se seca el polímero al vacío durante 24 horas.

En la segunda etapa, se añade pentasulfuro de fósforo a una suspensión del polímero previamente funcionalizado con la fosfina y N,N-dimetilanilina (DMA). La mezcla se agita durante 15 h a 120°C. El polímero resultante se filtra y se lava con 4x30 mL de cada una de las siguientes mezclas: HCl 1 M-dioxano, agua-dioxano, acetona-dioxano, éter-dioxano y éter. Por último se seca al vacío durante 24 horas.

A continuación se indica para cada uno de los polímeros resultantes en ambos pasos de la funcionalización el resultado obtenido de los análisis elementales y espectrometría infrarroja.

### 2.2.5.1 Polímero 1 (Fig. 2.7)

#### 2.2.5.1.1 Funcionalización del polímero de partida con óxido de di-isobutilfosfina para obtener 6

IR (KBr);  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3024(s), 2932(s), 1609(m), 1508(m), 1451(s), 1422(m), 1365(w), 1309(w), 1263(w), 1243(m), 1167(m), 1101(m), 1024(w), 908(w), 816(w), 760(m), 704(m), 674(m), 547(m)

AE (%): C 78.70, H 8.00

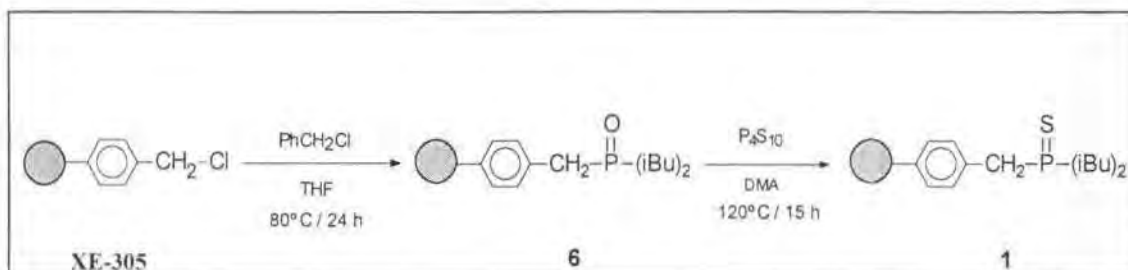


Fig. 2.7. Esquema de la síntesis del polímero 1

#### 2.2.5.1.2 Tratamiento del polímero 6 con P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> para obtener 1

IR (KBr);  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3021(s), 2920(m), 1594(s), 1512(s), 1447(m), 1424(w), 1364(m), 1302(w), 1233(w), 1202(w), 1110(s), 1023(w), 946(w), 813(w), 765(w), 679(m), 529(m)

AE (%): C 74.73, H 7.82, S 7.91 (2.47 meq S/g polímero 1)

## 2.2.5.2 Polímero 2 (Fig. 2.3)

## 2.2.5.2.1 Funcionalización del polímero 7 con óxido de di-isobutilfosfina para obtener 8

IR (KBr);  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3024(s), 2930(s), 1609(s), 1507(m), 1451(m), 1420(w) 1365(w), 1314(w), 1263(w), 1243(w), 1167(s), 1101(m), 1024(w), 908(w), 857(m), 816(w), 760(m), 704(m), 674(w), 547(m)

AE (%): C 75.96, H 9.12, Cl<0.3

2.2.5.2.2 Tratamiento del polímero 8 con  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  para obtener 2

IR (KBr);  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3024(s), 2924(s), 1616(m), 1506(m) 1424(w), 1364(m), 1243(w), 1167(w), 1108(m), 850(m), 700(m), 679(m), 590(m)

AE (%): matriz macroporosa- C 76.10, H 9.06, S 5.26 (1.64 meq S/g polímero 2)  
matriz microporosa - C 82.29, H 7.62, S 3.14 (0.98 meq S/g polímero 2)

## 2.2.5.3 Polímero 3 (Fig. 2.4)

## 2.2.5.3.1 Funcionalización del polímero 9 con óxido de di-isobutilfosfina para obtener 10

AE (%): C 73.44, H 7.94, Cl 1.99

2.2.5.3.2 Tratamiento del polímero 10 con  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  para obtener 3

AE (%): matriz macroporosa- C 68.98, H 6.54, S 5.96 (1.86 meq S/g polímero 3)  
matriz microporosa- C 75.82, H 6.86, S 3.18 (0.99 meq S/g polímero 3)

## 2.2.5.4 Polímero 4 (Fig. 2.5)

## 2.2.5.4.1 Funcionalización del polímero 14 con óxido de di-isobutilfosfina para obtener 15

IR (KBr);  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3022(s), 2923(s), 1609(m), 1511(m) 1455(m), 1420(m), 1370(w), 1264(m), 1223(w), 1167(s), 1019(m), 871(m), 830(m), 759(m), 700(m), 554(m)

AE (%): C 66.46, H 6.07, S 4.88 (1.52 meq S/g polímero 15)

2.2.5.4.2 Tratamiento del polímero 15 con  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  para obtener 4

IR (KBr);  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3022(s), 2924(s), 1595(m), 1504(w) 1448(m), 1363(m), 1221(w), 1103(m), 1019(m), 815(m), 759(m), 695(m), 590(m), 534(m)

AE (%): C 65.48, H 6.48, S 11.38 (3.56 meq S/g polímero 4)

### 2.2.5.5 Polímero 5 (Fig. 2.6)

#### 2.2.5.5.1 Funcionalización del polímero 17 con óxido de di-isobutilfosfina para obtener 18

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3022(s), 2922(s), 1698(w), 1605(m), 1507(m) 1448(m), 1423(m), 1374(w), 1270(w), 1240(w), 1199(w), 1165(m), 1100(m), 1022(m), 828(m), 760(m), 701(m), 547(m)

AE (%): C 69.65, H 6.76, S 10.55 (3.30 meq S/g polímero 18)

#### 2.2.5.5.2 Tratamiento del polímero 6 con $\text{P}_4\text{S}_{10}$ para obtener 5

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3021(s), 2925(s), 1697(w), 1610(m), 1503(m) 1448(m), 1426(m), 1368(w), 1275(w), 1238(w), 1199(w), 1098(m), 1022(m), 830(m), 762(m), 704(m), 679(m), 547(m)

AE (%): C 69.65, H 6.76, S 16.70 (5.22 meq S/g polímero 5)

## 2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS

Debido a la insolubilidad de los polímeros sintetizados, sólo los análisis por espectrometría de Infrarrojos (IR), Análisis Elementals (AE) y, en algunos casos, análisis por espectroscopia de difracción de rayos X (EDX), para determinar la presencia de algunos átomos difíciles de determinar por IR e imposibles de analizar mediante AE, son adecuados para la caracterización de los diferentes polímeros obtenidos en los procesos de síntesis.

### 2.3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS DESPUÉS DE LA ADICIÓN DE LOS ESPACIADORES

En la síntesis de los polímeros 2 y 3 (Fig. 2.3 y Fig. 2.4), la adición de los espaciadores produce una fuerte banda de absorción a  $1101 \text{ cm}^{-1}$  en el IR debido al "stretching"  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ . Esta banda es mayor en el caso del polímero 3 debido a que se adiciona un espaciador con 3 grupos éster mientras que en el polímero 1 el espaciador sólo contiene un grupo éster.

En la síntesis del polímero 4 (Fig. 2.5), la formación del polímero con la sal de tiouronio enlazada se determina por la presencia de azufre y nitrógeno en su análisis elemental. La resina 12 se caracteriza por la presencia de una banda a  $2727 \text{ cm}^{-1}$  en su IR, correspondiente al grupo S-H, y por la desaparición de nitrógeno en el análisis elemental. El polímero 13 se determina por la presencia de una banda a  $1110 \text{ cm}^{-1}$  en el IR, debida a las cadenas éster introducidas, y por la aparición de una banda a  $3640 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo OH. La aparición de una banda a  $608 \text{ cm}^{-1}$  en el IR del polímero 14 puede atribuirse a la presencia de un "stretching" C-Br. Además, la desaparición de la banda a  $3640 \text{ cm}^{-1}$  indica que el grupo OH ha sido sustituido, en este caso por un bromuro. Para confirmar la presencia de átomos de Br en la estructura polimérica,

se han realizado análisis por EDX (Fig. 2.8) que muestran la presencia de la línea  $K\alpha$  correspondiente a Br.

En la síntesis del polímero **5** (Fig. 2.6), la formación del polímero **16** se confirma por la presencia de una banda a  $3640\text{ cm}^{-1}$  (grupos OH) en su IR, y por la presencia de azufre determinado por su análisis elemental. El polímero **17** se caracteriza por la desaparición de la banda a  $3640\text{ cm}^{-1}$  y la aparición de una nueva a  $608\text{ cm}^{-1}$  (C-Br "stretching"). Análisis por EDX confirman la presencia de átomos de Br en el polímero.

### 2.3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS

El primer paso de la funcionalización se caracteriza por la presencia de una banda de IR a  $1167\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los grupos P=O, la cual desaparece cuando los átomos de oxígeno son sustituidos por azufre en la reacción final, y por la presencia de la línea  $K\alpha$  del fósforo en el análisis por EDX (Fig. 2.8).

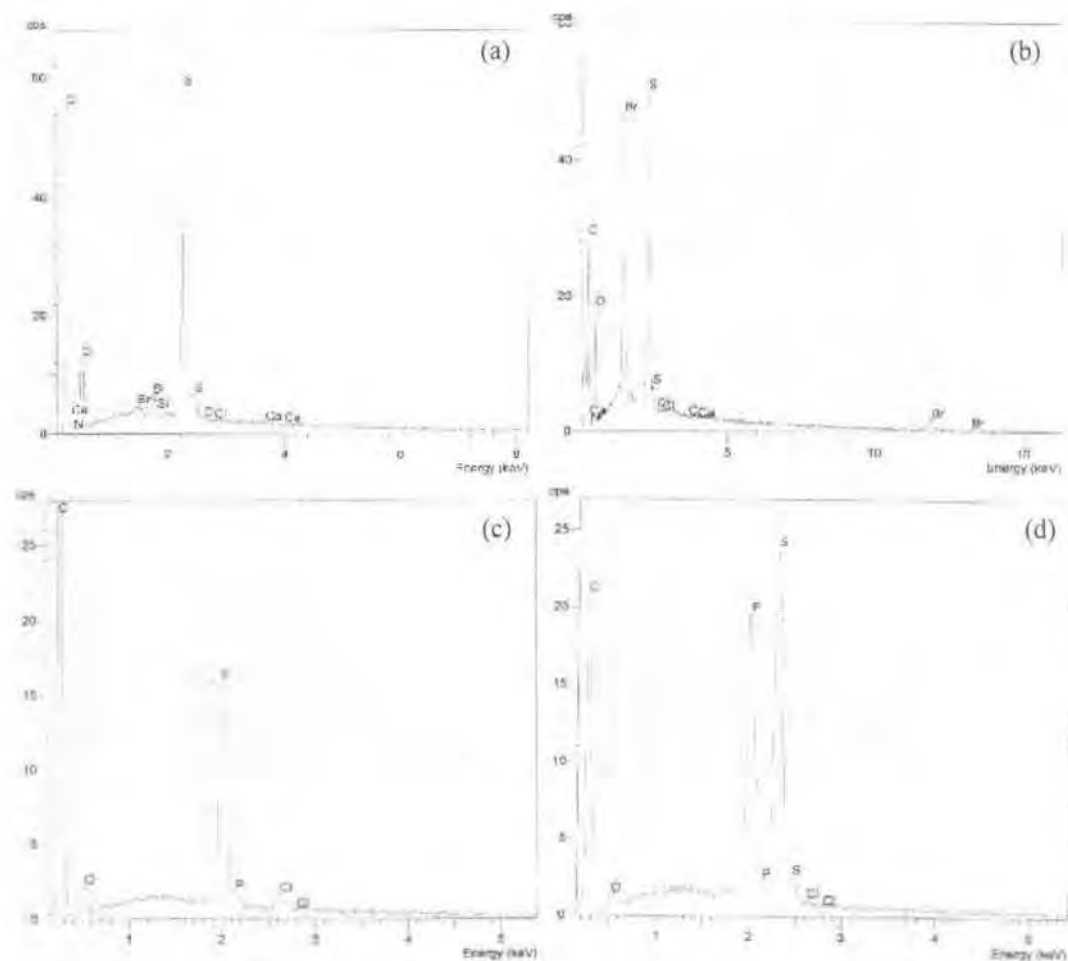


Fig. 2.8. Imágenes EDX de los polímeros **13** (a), **14** (b), **10** (c) y **3** (d)

Las resinas finales se caracterizan por la presencia de azufre en el análisis elemental (polímeros **1**, **2** y **3**) o por el aumento del contenido de azufre (polímeros **4** y **5**). Además, una banda a  $590\text{ cm}^{-1}$  característica del grupo P=S aparece en los espectros de infrarrojo.



El resultado de los análisis elementales de los polímeros indican que más del 70 % de los grupos clorometilados han sido funcionalizados en todos los casos (Tabla 2.3). Además, a partir de los contenidos de azufre encontrados en los AE de los polímeros finales se ha calculado la capacidad analítica<sup>2</sup> de las resinas sintetizadas (Tabla 2.4)

*Tabla 2.3. Rendimientos de la síntesis de las diferentes resinas, calculados a partir de los análisis elementales*

Resina	Matriz	% Funcionalización
Polímero 1	XE-305	98.1
Polímero 2	MP	99.0
	XE-305	83.7
Polímero 3	MP	97.1
	XE-305	74.6
Polímero 4	XE-305	90.8
Polímero 5	XE-305	79.6

## 2.4 MORFOLOGÍA DE LOS POLÍMEROS

La matriz de poliestireno utilizada como base para la síntesis de las resinas macroporosas (XE-305) tiene un tamaño de partícula de 50 "mesh"<sup>3</sup> (equivalente a partículas de 297  $\mu\text{m}$  de diámetro), mientras que el polímero de Merrifield, utilizado en el caso de las microporosas, tiene un tamaño de 200 "mesh" (equivalente a partículas de 74  $\mu\text{m}$  de diámetro). En los estudios de laboratorio en columna se suele trabajar con polímeros entre 300 y 500  $\mu\text{m}$  de diámetro (50 "mesh" o inferior) ya que es el límite inferior en las instalaciones industriales. Para separaciones cromatográficas se suelen emplear polímeros con tamaños de partícula entre 100 y 200 "mesh" ya que las partículas pequeñas son más estables mecánicamente [33].

<sup>2</sup> Definiciones del término **capacidad** [33]:

*Capacidad Total.*- Cantidad total de contraiones capaces de intercambiarse.

*Capacidad Operacional.*- Aquella que puede ser utilizada en una columna de intercambio bajo unas condiciones seleccionadas.

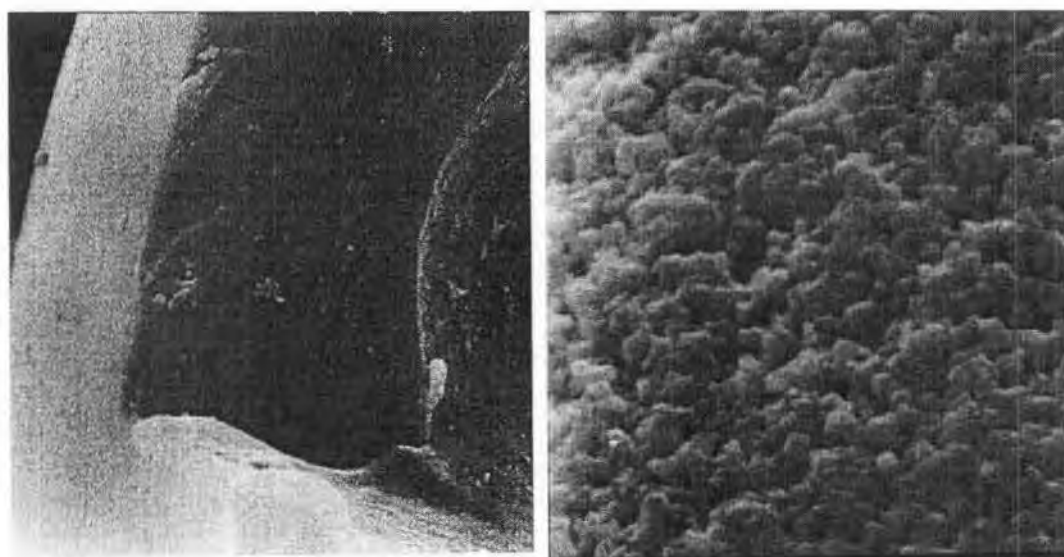
*Capacidad Analítica.*- Según los resultados de los Análisis Elementales.

<sup>3</sup> Para determinar el tamaño de partícula se desarrolló una técnica microscópica basada en un "análisis de pantalla" utilizando diferentes conjuntos pantallas con unos reticulados de tamaños estandarizados. El término "mesh" se refiere a estos *tamaños de pantalla estandarizados*, a partir de los cuales se determina el tamaño de partícula (diámetro en  $\mu\text{m}$  o mm) mediante la aplicación de una fórmula que varía según el estándar americano (diámetro de partícula en  $\text{mm}=16/\text{mesh}$ ) o inglés [3, 81].

La Fig. 2.9 muestra imágenes de los polímeros sintetizados obtenidas por Microscopio Electrónico de Rastreo (SEM). Como se puede observar, la superficie de la resina varía en función del polímero, pero ello es debido únicamente a la diferencia del tamaño de partícula de los polímeros y a su diferente porosidad.

**Tabla 2.4.** Capacidad analítica de las resinas sintetizadas, calculadas a partir del contenido de azufre determinado por análisis elemental y dividido por el número de átomos de azufre presentes en el espaciador y el grupo funcional

Resina	número de átomos de S	% S	matriz	Capacidad analítica (mmoles S/g polímero)
Polímero 1	1	7.91	XE-305	2.47
Polímero 2	1	5.26	XE-305	1.64
		3.14	MP	0.98
Polímero 3	1	5.96	XE-305	1.86
		3.18	MP	1.00
Polímero 4	2	11.38	XE-305	1.78
Polímero 5	2	16.70	XE-305	2.61



**Fig. 2.9.** Fotografías obtenidas por Microscopio Electrónico de Rastreo para el polímero 3 sintetizado a partir de matriz macroporosa (XE-305) (derecha) y microporosa (Polímero de Merrifield) (izquierda). XX aumentos

## 2.5 BIBLIOGRAFIA

1. G. Challa, Polymer Chemistry, an Introduction, Ellis Horwood, London (1993).
2. G. Kühne, en Ion Exchangers, K. Dorfner Ed., Walter de Gruyter, Berlin (1991).
3. K. Dorfner, en Ion Exchangers, K. Dorfner Ed., Walter de Gruyter, Berlin (1991).
4. G. Den Boef y A. Hulanicki, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 554.
5. S.K. Sahni y J. Reedijk, *Coordination Chemistry Reviews*, **59** (1984) 1.
6. J.R. Millar, *Chem. Ind.*, (1957) 606.
7. J.A. Smits, J. Nelissen y R.E. Van Grieken, *Anal. Chim. Acta*, **111** (1979) 215.
8. G. Zuo y M. Muhammed, *React. Polym.*, **24** (1995) 165.
9. R.B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 2149.
10. E. Blasius y B. Brozio, en Chelates in Analytical Chemistry Vol. 1, H.A. Flascka y A.J. Barnard Eds., M. Dekker, New York (1967) 49.
11. A. Lezzi, S. Cobianco y A. Roggero, *J. Pol. Science Part A: Pol. Chem.*, **32** (1994) 1877.
12. M.J. Sundell y J.H. Näsman, *Chemtech*, **December** (1993) 16.
13. S.D. Alexandratos, M.A. Strand, D.R. Quillen y A.J. Walder, *Macromolecules*, **18(5)** (1985) 829.
14. A. Warshawsky, en Ion Exchange and Sorption Processes in Hydrometallurgy, Critical Reports on Applied Chemistry Vol. 19, M. Streat y D. Naden Eds., John Wiley and Sons, Chichester (1987) 127.
15. G.V. Myasoedova, I.I. Antokol'skaya y S.B. Savvin, *Talanta*, **32(12)** (1985) 105.
16. R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 3533.
17. F.E. Beamish, *Talanta*, **14** (1967) 991.
18. E.M. Moyers y J.S. Fritz, *Anal. Chem.*, **48(8)** (1976) 1117.
19. A. Gulko, H. Feiggenbaum y G. Suchmuckler, *Anal. Chim. Acta*, **59** (1972) 397.
20. M. Grote, A. Sechwalk y A. Kettrup, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **313** (1982) 297.
21. M. Grote y A. Kettrup, *Anal. Chim. Acta*, **172** (1985) 223.
22. M. Grote y A. Kettrup, *Anal. Chim. Acta*, **175** (1985) 239.
23. M. Grote y A. Kettrup, *Anal. Chim. Acta*, **201** (1987) 95.
24. R. Shah y S. Devi, *Analyst*, **121** (1996) 807.
25. U. Schumacher, S. Semmelbeck y M. Grote, en Ion Exchange Developments and Applications, Pre-prints IEX'96, J.A. Greig De, SCI; Bodmin (UK) (1996) 201.
26. J.F. Dingman, K.M. Gloss, E.A. Milano y S. Siggia, *Anal. Chem.*, **46 (6)** (1974) 774.
27. D.E. Leyden y G.H. Luttrell, *Anal. Chem.*, **47 (9)** (1975) 1612.
28. R.J. Phillips y J.S. Fritz, *Anal. Chem.*, **50 (11)** (1978) 1504.
29. C.Y. Liu, y P.J. Sun, *Anal. Chim. Acta*, **132** (1981) 187.
30. S.B. Savvin, I.I. Antokol'skaya, G.V. Myadoedova, L.I. Bol'shakova y O.P. Shvoeva, *J. Chromatog.*, **102** (1974) 287.

31. E. Anticó, A. Masana, V. Salvadó, M. Hidalgo y M. Valiente, *Anal. Chim. Acta*, **296** (1994) 325.
32. E. Anticó, A. Masana, V. Salvadó, M. Hidalgo y M. Valiente, *J. Chromatogr. A*, **706** (1995) 159.
33. Z. Slovak, M. Smrz, B. Docekal y S. Slovarkova, *Anal. Chim. Acta*, **111** (1979) 243.
34. A. Deratani y B. Seville, *Anal. Chem.*, **53** (1981) 1742.
35. G. Koster y G. Schmulder, *Anal. Chim. Acta*, **38** (1967) 179.
36. A. Warshawsky, M.M.B. Fieberg, P. Mihalik, T.G. Murphy y Y.B. Ras, *Sep. Purif. Methods*, **9(2)** (1980) 209.
37. R.A. Nadkarni y G.H. Morrison, *Anal. Chem.*, **46** (1974) 232.
38. R.A. Nadkarni y G.H. Morrison, *Anal. Chem.*, **50** (1978) 294.
39. X. Chang, Z. Su, G. Zhan, X. Luo y W. Gao, *Analyst*, **119** (1994) 1445.
40. S. Siddhanta y H.R. Das, *Talanta*, **32(6)** (1985) 457.
41. X. Chang, Y. Li, X. Luo, G. Zhan, Z. Su y J. Gao, *Anal. Chim. Acta*, **245** (1991) 13.
42. I.V. Kubrakova, T.F. Kudinova, N.M. Kuz'min, I.A. Kovalev, G.I. Tsysin y Y.A. Zolotov, *Anal. Chim. Acta*, **334** (1996) 167.
43. X. Chang, Y. Li, G. Zhan, X. Luo y W. Gao, *Talanta*, **43** (1996) 407.
44. X. Chang, X. Luo, G. Zhan y Z. Su, *Talanta*, **39 (8)** (1992) 937.
45. K.D. Topp y M. Grote, *React. Funct. Polym.*, **31 (2)** (1996) 117.
46. C.L. Bao, Z.W. Li, K. Zhang, Q.H. Shun e Y.Z. Chen, *Microchemical J.*, **54 (1)** (1996) 1.
47. Z.W. Li, C.L. Bao y K. Zhang, *Chemical J. Chinese Universities-Chinese*, **19 (7)** (1998) 1062.
48. X.P. Ge, B.W. Zhang y M. Grote, *Mikrochimica Acta*, **129 (3-4)** (1998) 303.
49. W.S. Li, Z.Q. Shen y Y.F. Zhang, *Chemical J. Chinese Universities-Chinese*, **19 (2)** (1998) 322.
50. P. Di y D.E. Davey, *Talanta*, **42 (5)** (1995) 685.
51. F. Sinner, M.R. Buchmeiser, R. Tessadri, M. Mupa, K. Wurst y G.K. Bonn, *J. Am. Chem. Soc.*, **120 (12)** (1998) 2790.
52. Q.S. Pu, Z.X. Su, Z.H. Hu, X.J. Chang y M. Yang, *J. Anal. Atomic Spectr.*, **13 (4)** (1998) 249.
53. M. Grote y U. Schumacher, *React. Funct. Polym.*, **35 (3)** (1997) 179.
54. B.N. Kolarz, D. Bartkowiak, A.W. Trochimczuk, W. Apostoluk y B. Pawlow, *React. Funct. Polym.*, **36 (2)** (1998) 185.
55. Z. Su, X. Chang, K. Xu, X. Luo y G. Zhan, *Anal. Chim. Acta*, **268** (1992) 323.
56. I.I. Antokol'skaya, G.V. Myasoedova, L.I. Bol'shakova, M.G. Ezernitskaya, M.P. Volynets, A.V. Karyakin y S.B. Savvin, *J. Anal. Chem.*, **31 (4)** (1976) 742.
57. G.V. Myasoedova, I.I. Antokol'skaya, G.A. Dmitrieva, ..., *J. Anal. Chem.*, **43 (4)** (1988) 673.
58. X. Chang, Z. Su, D. Yang, B. Gong, Q. Pu y S. Li, *Anal. Chim. Acta*, **354** (1997) 143.
59. N.A. D'yachenko, A.K. Trofimchuk y V.V. Sukhan, *J. Anal. Chem.*, **50 (8)** (1995) 772.
60. F. Vernon y W. M. Zin, *Anal. Chim. Acta*, **123** (1981) 309.

61. K. Inoue, T. Yamaguchi, M. Iwasaki, F. Ohto y K. Yoshizuka, *Sep. Sci. Technol.*, **30** (12) (1995) 2477.
62. American Cyanamid Inc. "Cyanex 471 Extractant", Información técnica.
63. K. Inoue y Y. Baba, *Proceed. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'86*, paper II-263, Munich (1986).
64. M. Muñoz, X. Ribas y M. Valiente, *Química Analítica*, **10**(1) (1991) 11.
65. G. Zuo y M. Muhammed, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **13**(5) (1995) 879.
66. L. Boyadzhiev y K. Dimitrov, *Sep. Sci. Technol.*, **31**(18) (1996) 2531.
67. V. Salvadó, M. Hidalgo, A. Masana, M. Muñoz, M. Valiente y M. Muhammed, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **8**(3) (1990) 491.
68. S. Martínez, Tesis Doctoral, Fac. CC. Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid (1996).
69. R.D. Walker y R. Bautista, *Proceed. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'86*, paper II-107, Munich (1986).
70. Y. Baba, M. Oshima y K. Inoue, *Bull Chem. Soc. Jpn.*, **54** (1986) 3829.
71. Y. Baba y K. Inoue, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27** (1988) 1613.
72. M. Hidalgo, A. Masana, V. Salvadó, M. Muñoz y M. Valiente, *Talanta*, **38**(5) (1991) 438.
73. V. Salvadó, M. Hidalgo, A. Masana, M. Muñoz, M. Valiente y M. Muhammed, *Pre-prints ISEC'90*, (1990) 1511.
74. V. Salvadó, A. Masana, M. Hidalgo, M. Valiente y M. Muhammed, *Anal. Letters*, **22**(11&12) (1989) 2613.
75. M. Muñoz, C. Palet y M. Valiente, *Analytical Letters*, **23**(8) (1990) 1591.
76. M. Hidalgo, A. Masana, H. Freiser, S.J. Al-Bazi y M. Valiente, *Anal. Chim. Acta*, **251** (1991) 233.
77. E. Anticó, M. Hidalgo, A. Masana, V. Salvadó y M. Valiente, *React. Polym.*, **28** (1996) 103.
78. I. Villaescusa, V. Salvadó, J. De Pablo, M. Valiente y M. Aguilar, *React. Polym.*, **17** (1992) 69.
79. M.A. Congost, D. Salvatierra, G. Marqués, J.L. Bourdelande, J. Font y M. Valiente, *React. Polymers*, **28**(2) (1996) 191.
80. D. Obrecht, A. Grieder y J.M. Villalgordo, *Helv. Chim. Acta*, **80** (1997) 65.
81. R.E. Majors, *LC-GC*, **11**(7) (1998) 434.

### **3. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS.**

#### **ESTUDIOS EN DISCONTINUO**

---

**CONTENIDO CAPÍTULO 3:**

3.1 Introducción .....	63
3.2 Experimental .....	64
3.2.1 Reactivos y disoluciones.....	64
3.2.2 Instrumentos y aparatos .....	64
3.3 Isotermas de adsorción .....	65
3.4 Estudios de adsorción con iones metálicos.....	68
3.5 Selectividad de los polímeros.....	72
3.6 Efecto de la adición de disolventes orgánicos.....	73
3.7 Efecto de la adición de tiocianato.....	75
3.8 Cinética de adsorción .....	76
3.8.1 Tiempo medio de carga.....	83
3.9 Efecto de la concentración de cloruro y la acidez.....	86
3.10 Pruebas de elución en discontinuo .....	89
3.11 Bibliografía.....	91

**3.1 INTRODUCCIÓN**

Cuando se sintetizan nuevos intercambiadores iónico, se ha de evaluar su comportamiento, tanto en discontinuo como en columna, para determinar su aplicabilidad. Generalmente, los resultados que se obtienen en los procesos en discontinuo no sirven para predecir el comportamiento en los procesos en continuo (columna). Por ello, se ha de realizar el estudio tanto en discontinuo como en columna.

Hay una serie de características que una resina ha de cumplir principalmente para que pueda ser considerada como un extractante sólido-líquido de utilidad. El polímero ha de tener una capacidad suficientemente elevada y debe llegar al equilibrio rápidamente con una velocidad de intercambio satisfactoria. En cuanto a la selectividad, esta vendrá determinada por el tipo de grupo funcional y la porosidad de la resina. Otros factores a tener en cuenta son la resistencia tanto física como química del polímero y la capacidad de regeneración [1].

En el caso de polímeros entrecruzados de poliestireno con divinilbenzeno, debido a su insolubilidad y a su carácter lipofílico, la accesibilidad de los iones metálicos hacia los grupos funcionales está controlada principalmente por procesos de difusión [1]. Así, la capacidad de estas resinas depende no sólo de la naturaleza de los grupos ionogénicos, sino también de la facilidad con la que los iones metálicos llegan hasta dichos grupos funcionales.

Las limitaciones estéricas debidas a la localización de los grupos funcionales en la matriz polimérica y su naturaleza hidrofóbica pueden limitar los procesos de adsorción. Por ello se deben sintetizar polímeros con una cantidad de grupos hidrofílicos lo suficientemente elevada como para

permitir su utilización en disoluciones acuosas. Además de los grupos ionogénicos [2], el carácter hidrofílico de las resinas se debe a la presencia de heteroátomos en las cadenas de espaciadores [3]. Estos se suelen introducir para separar los grupos funcionales de la matriz polimérica y facilitar la accesibilidad de los iones metálicos. También es importante la longitud de la cadena de espaciador ya que afecta a la flexibilidad estérica de los grupos ionogénicos [4].

A continuación se exponen los experimentos realizados para caracterizar los polímeros sintetizados y determinar el efecto de los diferentes parámetros químicos (adición de disolventes orgánicos, concentración de cloruro, acidez,...) sobre la capacidad de adsorción. También se estudia el mecanismo del proceso de adsorción que se produce en ellos.

## 3.2 EXPERIMENTAL

### 3.2.1 REACTIVOS Y DISOLUCIONES

Se prepararon disoluciones estándar de unos 1500 mg L<sup>-1</sup> de los diferentes metales en ácido clorhídrico 1.0 M. Los compuestos de partida fueron: HAuCl<sub>4</sub> y ZnCl<sub>2</sub> (Merck, Alemania), PdCl<sub>2</sub> (>99%, Sigma, Alemania) PtCl<sub>4</sub>, RhCl<sub>3</sub> e IrCl<sub>4</sub> (Johnson Matthey, Alemania), CuCl<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O (PA) y Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (QP) (Panreac, España) y NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Fluka, Suiza).

Las disoluciones de paladio (II) se determinaron gravimétricamente con dimetilgloxina [5]. Las de oro (III), cobre (II), níquel (II) y zinc (II) se estandarizaron volumétricamente [5]. Las concentraciones de iridio (IV), rodio (III) y platino (IV) se determinaron mediante espectrometría de Plasma Acoplado Inducido (ICP), utilizando disoluciones stock estándares de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Aldrich, USA) para preparar las curvas de calibración.

Las disoluciones de trabajo se obtuvieron por dilución con agua bidestilada (MilliQ, Millipore) y la cantidad adecuada de HCl para ajustar la concentración de protones. Las disoluciones de cloruro (PA, Panreac, España) sódico fueron purificadas [6] previamente a su utilización. Diferentes disoluciones de tiourea en ácido clorhídrico, tiosulfato sódico y nitrito sódico (PA, Panreac, España) se utilizaron en los estudios de elución. El resto de reactivos empleados en el estudio fueron de calidad analítica.

### 3.2.2 INSTRUMENTOS Y APARATOS

Los análisis de los diferentes iones metálicos en disolución se realizaron mediante Espectrometría de Absorción Atómica (AAS) (SpectrAA-300, Varian Instrumets, Australia), excepto para platino, rodio e iridio que fueron determinados por ICP (ARL-3410 ICP-AES, Fisons Instruments).

Para los estudios de adsorción y elución se utilizaron un agitador orbital (KS 250, IKA) y otro rotatorio (Dinko).

Las medidas de pH se realizaron con un voltímetro (Micro pH 2002, Crison Instruments, España) equipado con un electrodo combinado de vidrio-Ag/AgCl (U455-S7, Ingold, Suiza). Uno de los



problemas que a menudo tiene lugar en las valoraciones en dos fases es el tiempo necesario para llegar al equilibrio después de cada adición de agente valorante [7]. Para poder controlar de forma precisa la obtención del equilibrio se ha utilizado un sistema automatizado:

- Mediante interfaces RS-232 se conectaron a un PC una bureta automática (MicroBure 100, Crison Instruments, España) y un voltímetro Micro pH 2002 (Crison Instruments, España), equipado con un electrodo combinado de vidrio-Ag/AgCl (U455-S7, Ingold, Suiza). Se diseñó un programa que no permitía adiciones de agente valorante hasta que la deriva del electrodo era menor que  $0.1 \text{ mV min}^{-1}$ .

### 3.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Aunque existen diferentes tipos de isothermas (Langmuir, Freundlich, Elovich, etc.), el modelo de *isoterma de adsorción de Langmuir* es el más aplicado cuando se estudia la adsorción de un ion sobre una superficie sólida con un único tipo de grupo funcional (monodentada) en las reacciones de intercambio iónico. Mediante el estudio detallado de las isothermas de equilibrio y la comparación con otros modelos (ajustándolas a ecuaciones) se puede obtener información (siempre que sea coherente con la correspondiente ley cinética) acerca de aspectos tales como:

- Capacidad de retención del adsorbente (polímero), referida al adsorbido (ion metálico)
- Magnitud relativa de las interacciones adsorbente-adsorbato.
- Tipo de distribución de energía de los centros activos de la superficie del sólido.

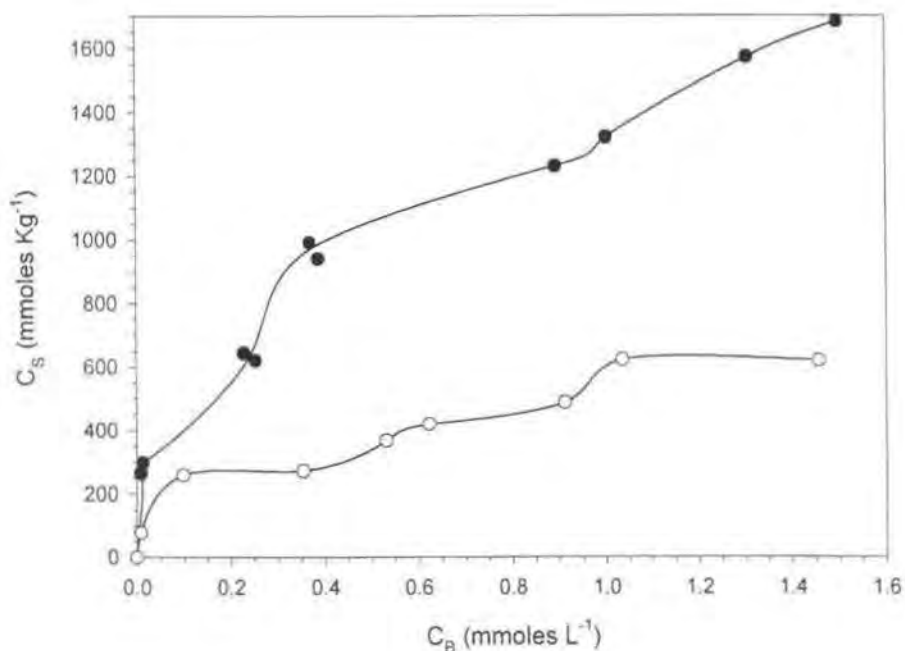
El resultado de este estudio son isothermas con formas diferentes según el tipo de proceso que tenga lugar durante la adsorción (clasificación de Giles [8]).

Como se explica con posterioridad (pág. 76), la cinética del proceso de adsorción de los iones Au(III) con estos polímeros es bastante lenta, siendo necesarias más de 400 horas para llegar al equilibrio. Por ello, las isothermas de adsorción se han obtenido a un tiempo prefijado de 22 h y no en el equilibrio. Aunque esta no es la manera usual de determinar las isothermas, los resultados obtenidos han permitido sacar ciertas conclusiones sobre el mecanismo de los polímeros.

La Fig. 3.1 muestra las isothermas de adsorción para los iones Au(III). Tanto la isoterma obtenida para el polímero de matriz macroreticular como para el de matriz microporosa son del tipo L4 según la clasificación de Giles.

Generalmente, la determinación de la isoterma de Langmuir en los procesos de intercambio iónico da lugar a la obtención de isothermas del tipo L1 ó L2, siendo su tramo inicial una línea recta. Las isothermas de los subgrupos 3 ó 4 se deben a que la superficie del sólido es multidentada, con más de un tipo de grupo funcional (normalmente estas isothermas se obtienen a partir de polímeros multidentados). Los polímeros sintetizados únicamente tienen un tipo de grupo ionogénico. Sin embargo, teniendo en cuenta la estructura del polímero 3, se puede considerar la posible participación en el proceso de adsorción de otras partes del polímero diferentes de los

grupos funcionales, como son los grupos éter de las cadenas del espaciador. En este caso se puede hablar de polímeros multidentados.



*Fig. 3.1. Isotermas de adsorción obtenidas para los iones Au(III) mediante el polímero 3 con matriz macroporosa (puntos negros) y microporosa (puntos blancos).  $C_B$  es la concentración, en un tiempo predeterminado, del metal en la disolución,  $C_S$  es la concentración en el mismo tiempo en el polímero ( $T=22\pm 1^\circ\text{C}$ ).*

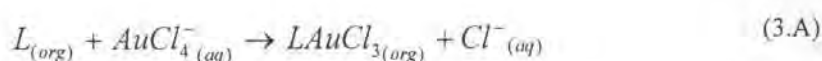
La ecuación simple de Langmuir no es aplicable al obtener isotermas de los subgrupos 3 ó 4. En estos casos se suelen añadir términos adicionales a la ecuación para su análisis. En realidad, la ecuación simple no es aplicable casi nunca en los procesos de intercambio iónico, únicamente lo es cuando se cumplen una serie de requisitos [9]:

- El coeficiente de selectividad, o el factor de separación, ha de permanecer invariable o con cambios pequeños cuando se modifica la composición de las disoluciones.
- La concentración de uno de los iones que interviene en el proceso, o la concentración total de los iones de la disolución, ha de permanecer constante.

Estas condiciones no se cumplen en la gran mayoría de los casos de intercambio iónico, lo que provoca que generalmente la ecuación básica no sea aplicable ni tan siquiera en los casos más simples de superficies monodentadas. Misak [9] ha realizado una serie de modificaciones de la ecuación de Langmuir para los procesos de intercambio iónico en función del tipo de intercambio

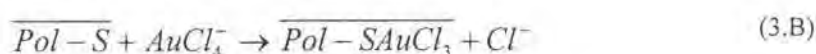
que se produce. Aunque dichas modificaciones sólo han sido aplicadas para las resinas de intercambio iónico, las ecuaciones resultantes pueden ser aplicadas a las resinas quelatantes teniendo en cuenta una serie de condiciones:

1. Se supondrá que el polímero es monodentado, por lo tanto sólo pueden intervenir en el proceso de adsorción los grupos funcionales de sulfuro de fosfina.
2. Los estudios de extracción líquido-líquido indican que la reacción entre los iones Au(III) en medio ácido clorhídrico y el sulfuro de triisobutil fosfina (TIBPS) tiene lugar mediante la reacción [10],



donde  $L$  representa al extractante TIBPS.

Teniendo en cuenta esta reacción, se puede asumir que el proceso de adsorción simple de los iones Au(III) en medio HCl con una resina quelatante con grupos funcionales basados en el reactivo TIBPS se produce mediante la reacción,



donde  $\overline{Pol-S}$  indica la fase sólida (adsorbente) con los grupos de sulfuro de fosfina.

Assumiendo la ecuación 3.B, de los diferentes modelos posibles de intercambio iónico, será aplicable el correspondiente a intercambio iónico homovalente monodentado (la formación del quelato 1:1 es equivalente al par iónico obtenido en los procesos de intercambio iónico con iones de carga unidad). Según este modelo, la ecuación resultante es [9]:

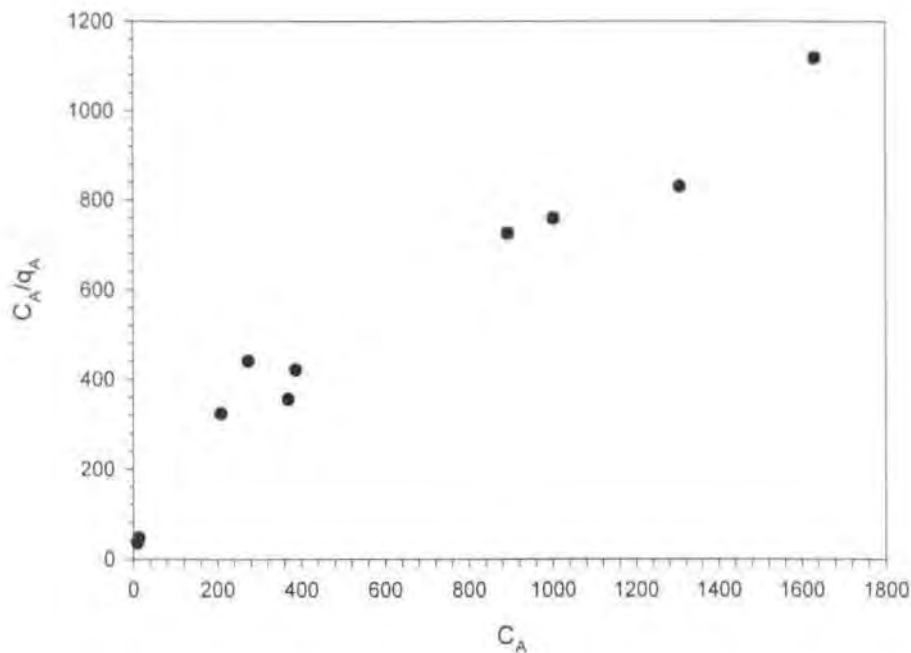
$$\frac{C_a}{q_a} = C_a \left( \frac{K-1}{QK} \right) + \frac{C_0}{KQ} \quad (3.1)$$

siendo  $q_a$  es la cantidad de metal "a" adsorbida (mmoles g<sup>-1</sup>),  $C_a$  es su concentración en el equilibrio (mol L<sup>-1</sup>),  $Q$  es la capacidad de intercambio máxima y  $K$  una constante relacionada con la energía de adsorción. La representación de  $C_a/q_a$  vs.  $C_a$  da lugar a una recta, mediante la cual se pueden determinar los valores de  $Q$  y  $K$ .

La Fig. 3.2 muestra los resultados obtenidos al aplicar la ecuación 3.1 para el estudio del polímero 3 con matriz macroporosa en la adsorción de iones oro (III). El valor de  $Q$  obtenido a partir de la pendiente y la ordenada en el origen de la recta es de **1.6 mmol g<sup>-1</sup>**, que es del mismo orden que el valor de capacidad analítica (1.8 mmol g<sup>-1</sup>).

Estos resultados permiten extraer ciertas conclusiones sobre el mecanismo de adsorción de los polímeros sintetizados:

1. El proceso de adsorción está controlado en una primera etapa por un proceso de "intercambio homovalente monodentado simple" (quelatante) entre los grupos de sulfuro de fosfina del polímero y los clorocomplejos de Au(III) en disolución.
2. La saturación de la primera etapa implica un cambio en el proceso de adsorción dando lugar a la participación de otros elementos de la estructura, probablemente los grupos éter de las cadenas de espaciador.
1. Debido al gran tamaño de los iones  $\text{AuCl}_4^-$ , estos tienen más problemas para difundir en la estructura del polímero microporoso. Por ello, la barrera de energía que se ha de superar para continuar la adsorción es mayor.



*Fig. 3.2. Isoterma de Langmuir modificada (Ec. 3.1) para la adsorción de Au(III) en HCl 1 N a  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  (tiempo de contacto: 22h).*

### 3.4 ESTUDIOS DE ADSORCIÓN CON IONES METÁLICOS

Se han escogido los iones Au(III) y Pd(II) para realizar los estudios de adsorción de los diferentes polímeros sintetizados. A partir de los resultados obtenidos se ha evaluado el efecto que producen los diferentes espaciadores introducidos entre la matriz polimérica y los grupos ionogénicos de los polímeros. Para ello, se han realizado diferentes estudios en discontinuo utilizando disoluciones de un único metal en ácido clorhídrico 1.0 M. La capacidad de adsorción se ha determinado como

los mmoles de metal adsorbidos (calculados a partir del balance de masas en disolución entre la cantidad inicial y la cantidad en el equilibrio) por gramo de polímero seco.

Para los polímeros **1**, **2** y **5** (Tabla 3.1) las capacidades experimentales de los polímeros son muy inferiores a los valores de capacidad analítica (calculados a partir de los análisis elementales de los polímeros). En cambio, los polímeros **3** y **4** muestran unos valores de capacidad superiores a los teóricos. Este comportamiento se ha observado tanto cuando se ha trabajado con polímeros de matriz macro como microporosa.

Los resultados obtenidos demuestran que el tipo de matriz utilizado no modifica el mecanismo de adsorción. La diferencia de capacidad obtenida para un mismo polímero en función de la matriz es debida a la diferente funcionalización (como se puede observar a partir de las capacidades analíticas), ya que los polímeros de partida tenían un diferente porcentaje de grupos clorometil susceptibles de ser funcionalizados. Si se ha podido comprobar que la matriz afecta en gran medida a la repetibilidad de los resultados. Así, los resultados obtenidos a partir de la matriz microporosa muestran un error diez veces superior a los obtenidos con la matriz macroporosa, debido a la difícil accesibilidad de los grupos funcionales en los polímeros microporosos, ya que depende del grado de hinchamiento del polímero.

*Tabla 3.1. Capacidades experimentales encontradas para los iones Pd(II) y Au(III) en experimentos en discontinuo para los diferentes polímeros sintetizados. Condiciones experimentales: adsorción en discontinuo, 10 g de polímero, HCl 1M, 48 h de agitación.*

Resina	Matriz	mmoles Au(III)/g polímero	mmoles Pd(II)/g polímero	Capacidad Analítica
Polímero 1	XE-305	0.40±0.02	0.11±0.02	2.47
Polímero 2	XE-305	0.40±0.02	0.07±0.02	1.64
	MP	0.10±0.18	0.01±0.19	0.98
Polímero 3	XE-305	2.82±0.02	0.51±0.02	1.86
	MP	1.30±0.18	---	1.00
Polímero 4	XE-305	6.50±0.02	0.72±0.02	1.78
Polímero 5	XE-305	0.50±0.02	0.17±0.02	2.61

Los polímeros muestran en todos los casos una afinidad mucho mayor hacia los iones de oro que hacia los de paladio, variando las capacidades en función del tipo de espaciador introducido en el proceso de síntesis.

La mayor afinidad de los polímeros hacia los iones Au(III) frente a los de Pd(II) se debe a dos factores:

1. Los estudios de extracción líquido-líquido indican que los iones paladio (II) en medio HCl no forman ningún compuesto 1:1 con Cyanex 471 [11,12], mientras que los iones oro (III) si que forman este tipo de compuestos [10]. Por lo tanto, los iones Au(III) pueden ser adsorbidos más fácilmente sobre los grupos funcionales de sulfuro de fosfina enlazados a una matriz polimérica insoluble.
2. También se explica la escasa afinidad hacia los iones Pd(II) en base a la reactividad de los iones. En ácido clorhídrico 1M los iones oro (III) y paladio (II) se encuentran formando los correspondientes clorocomplejos ( $\text{AuCl}_4^-$  y  $\text{PdCl}_4^{2-}$ ). Estos complejos tienen una reactividad muy diferente, siendo conocida la poca reactividad del clorocomplejo de paladio (II) en reacciones de intercambio [13,14], mientras que el clorocomplejo de oro (III) posee una gran reactividad [15].

La determinación del mecanismo de adsorción de los iones oro (III) es difícil ya que, en general, la adsorción de este ion es más complicada que la del resto de Metales Nobles. Los iones de oro (III) tienen una gran tendencia a sufrir reacciones de reducción y a adsorberse en diferentes superficies [16], incluso pueden ser adsorbido por el propio soporte de poliestireno si el tiempo de contacto es prolongado. En estudios de extracción líquido-líquido se ha encontrado que la reacción de Au(III) con reactivos que contienen azufre, a menudo conllevan la reducción a Au(I) por el ligando previamente a su complejación [14,17]. En compuestos adsorbentes poliméricos orgánicos se puede producir la reducción de Au(III) a Au(0), y este proceso es más intenso en disoluciones ácidas [16]. Cattalini et al. [18] indican que en el caso de sustituciones nucleofílicas de complejos neutros (similar al resultado propuesto en la reacción 2.B) la reducción de los iones Au(III) no ocurre o es muy lenta en comparación con el desplazamiento del ligando. La coloración amarilla de las disoluciones y los espectros UV-Vis obtenidos en diferentes ocasiones de las disoluciones de oro, tras estar en contacto con los polímeros, no indican que se haya producido la reducción de este ion durante los procesos de adsorción con los polímeros sintetizados.

Los resultados obtenidos entre los diferentes polímeros muestran que cuando los grupos ionogénicos han sido enlazados directamente a la matriz polimérica (polímero 1) la capacidad complejante hacia los iones metálicos disminuye. Ello es debido a la hidrofobicidad de los polímeros que dificulta la accesibilidad de los iones metálicos hacia los grupos funcionales. Este hecho se ha visualizado experimentalmente ya que la resina tiende a no mezclarse con la disolución acuosa.

La adición de una cadena de espaciador corta (3 átomos) con un heteroátomo de azufre (polímero 5) no produce variaciones significativas en la adsorción de los metales respecto a los valores obtenidos con el polímero 1. Ello se debe a que este polímero continúa siendo muy hidrofóbico (también se ha podido visualizar experimentalmente).

Al incrementar la longitud de la cadena de espaciador (polímero 2) con la introducción de 8 átomos de carbono y uno de oxígeno se obtienen igualmente los mismos resultados que con el

polímero 1. En este caso, la introducción de una cadena de espaciador con escasa presencia de heteroátomos produce un aumento en el carácter hidrofóbico del polímero, lo que dificulta todavía más la accesibilidad de los iones metálicos hacia los grupo ionogénicos.

Cuando el incremento de la longitud de la cadena de espaciador va acompañado de la introducción de un número considerable de heteroátomos, sean sólo átomos de oxígeno (polímero 3) o de azufre y oxígeno (polímero 4), se observa un aumento muy significativo de las capacidades para ambos iones metálicos. Ello es debido al incremento del carácter hidrofílico de los polímeros a causa del elevado número de heteroátomos introducidos en la matriz polimérica, lo que favorece la accesibilidad de los metales [3].

Como ya se ha indicado anteriormente, tanto para el polímero 3 como el 4 las capacidades experimentales obtenidas para los iones oro son superiores a los valores de capacidad analítica, y también al valor de capacidad de intercambio calculado a partir de la isoterma de adsorción. Además, en el polímero 4 se observa que las capacidades, tanto de oro como paladio, se duplican respecto del polímero 3. Ambos aspectos sólo pueden ser explicados asumiendo la participación de los heteroátomos presentes en las cadenas de espaciador en el proceso de adsorción de los iones metálicos.

Se han realizado estudios de adsorción con los polímeros sintetizados previamente a la incorporación de los grupos ionogénicos, únicamente con la adición de las diferentes cadenas de espaciador. En todos los casos estudiados se obtuvo una adsorción nula tanto de iones paladio como oro tras 24 horas de contacto. Por tanto, los heteroátomos presentes en el espaciador no adsorben por sí solos tales iones. Sólo actúan en el proceso si previamente se ha producido una adsorción por el grupo ionogénico, que actúa como iniciador para la adsorción por parte de los heteroátomos de los espaciadores.

Estos resultados corroboran la afirmación hecha en el apartado anterior donde se indica la participación de estos heteroátomos en una segunda etapa del proceso de adsorción, tras una primera etapa de extracción por parte de los grupos funcionales.

El aumento de la capacidad de adsorción para el polímero 4 se puede explicar mediante la teoría de Pearson [19] de los ácidos y bases fuertes y débiles. Según esta teoría, las “bases débiles” (átomos de azufre) pueden coordinar fuertemente con “ácidos débiles” (iones oro y paladio). Debido a ello, la presencia de átomos de azufre en la cadena de espaciador del polímero 4 comporta una mayor afinidad por los iones oro y paladio y provoca una mayor adsorción de estos iones por parte de este polímero.

Los resultados obtenidos en los estudios de adsorción muestran que si bien el tipo de matriz no afecta al comportamiento de los polímeros si es importante para la obtención de resultados reproducibles. Este hecho, conjuntamente con los valores de adsorción obtenidos demuestran que para su utilización en la adsorción de metales en disoluciones acuosas serán mucho más útiles los polímeros 3 y 4 con matriz macroporosa.

### 3.5 SELECTIVIDAD DE LOS POLÍMEROS

Como ya se ha indicado anteriormente, la ventaja de los polímeros quelatantes es una mayor selectividad con respecto a las resinas de intercambio iónico convencionales. Los polímeros quelatantes previamente sintetizados [20-26] corroboran este hecho.

Para comprobar la selectividad o especificidad de los polímeros sintetizados hacia algunos metales nobles (Au(III), Ag(I), Pd(II), Pt(IV), Ir(IV) y Rh(III)) y diferentes metales base que usualmente se encuentran asociados en los minerales que los contienen (Fe(III), Cu(II), Ni(II) y Zn(II)), se han realizado estudios en discontinuo con cada metal por separado en medio ácido clorhídrico 1.0 M utilizando el polímero 3. La adsorción de plata se ha realizado en medio de ácido nítrico 1.0 M, debido a la insolubilidad del cloruro de plata a las concentraciones estudiadas.

*Tabla 3.2. Capacidades de adsorción obtenidas para los diferentes iones metálicos estudiados. Valores obtenidos para el polímero 3.*

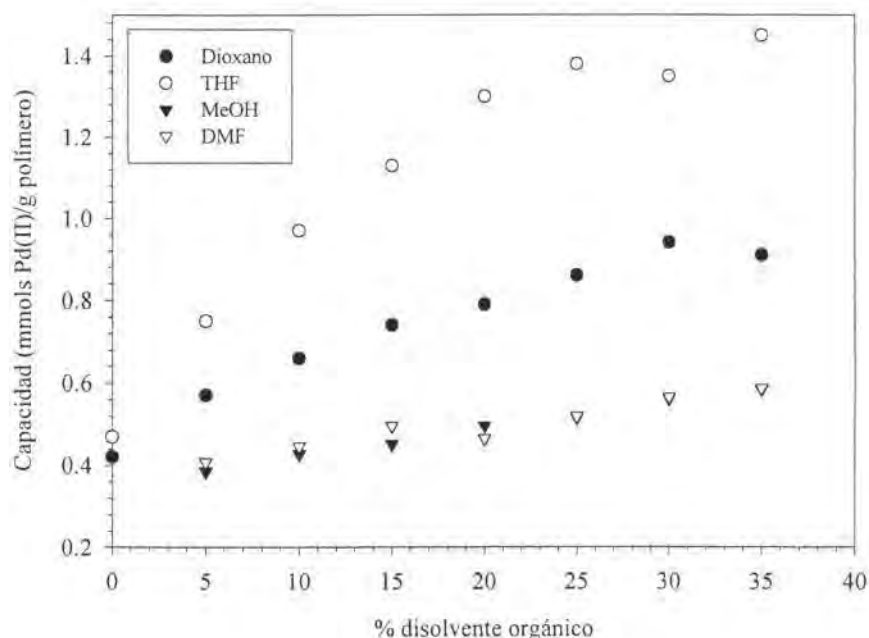
Metal	Capacidad (mmoles Me/g polímero)	
	Matriz Macroporosa	Matriz Microporosa
Au	2.82	1.30
Ag	---	2.45
Pd	0.51	---
Pt	No Adsorción	No Adsorción
Rh	No Adsorción	No Adsorción
Ir	No Adsorción	No Adsorción
Fe	No Adsorción	No Adsorción
Cu	No Adsorción	No Adsorción
Ni	No Adsorción	No Adsorción
Zn	No Adsorción	No Adsorción

Los polímeros muestran una elevada afinidad hacia los iones oro (III) y plata (I), siendo inferior hacia los de paladio (II) (Tabla 3.2), mientras que el resto de metales estudiados no son adsorbidos. Además, los valores de capacidad obtenidos para los iones oro y plata son muy superiores a los que se han encontrado para otros polímeros quelatantes de metales nobles [20], lo que indica la mayor selectividad hacia estos iones de los polímeros sintetizados con respecto a otros ya conocidos.



### 3.6 EFECTO DE LA ADICIÓN DE DISOLVENTES ORGÁNICOS

La adición de un disolvente orgánico a la disolución acuosa que contiene los iones metálicos modifica el proceso de adsorción de los polímeros ya que el efecto de "swelling" depende directamente de las propiedades dieléctricas del disolvente y la difusión de las especies en el polímero depende de la viscosidad de la disolución.



*Fig. 3.3. Efecto de la adición de diferentes disolventes orgánicos en la fase acuosa sobre la capacidad de adsorción de paladio. Condiciones Experimentales: Polímero 3, 24 horas de contacto.*

En los procesos de intercambio iónico, es conocido que aunque este tiene lugar más rápidamente en disolventes polares similares al agua que en no-polares, la selectividad de las resinas aumenta con la adición de un disolvente orgánico a la disolución acuosa [11]. Ello es debido a que la mezcla de disolventes orgánicos con agua disminuye las constantes dieléctricas del medio y provoca un aumento de las fuerzas electrostáticas entre los iones de los grupos ionogénicos y los clorocomplejos metálicos u otros complejos de iones metálicos con ligandos de carga negativa [2]. Por lo tanto, se espera un incremento en la adsorción de iones metálicos cuando se añade un disolvente orgánico a la fase acuosa; o bien, que la concentración necesaria de ácido clorhídrico sea menor para obtener los mismos coeficientes de distribución [27]. En las resinas quelatantes este efecto no es importante ya que se trata de mecanismos de complejación y no de intercambio iónico.

Diferentes mezclas entre disolventes orgánicos (THF, Dioxano, Metanol y Dimetil Formamida -DMF-) miscibles en agua (entre 0 y 35% en volumen) y disoluciones acuosas de HCl se han evaluado para determinar el efecto en la adsorción de iones paladio con el polímero 3. Como metal se ha escogido el ion paladio (II) debido a su menor adsorción sobre los polímeros en disoluciones 100% acuosas, con una capacidad de adsorción inferior a la teórica (1.86 mmoles/g polímero).

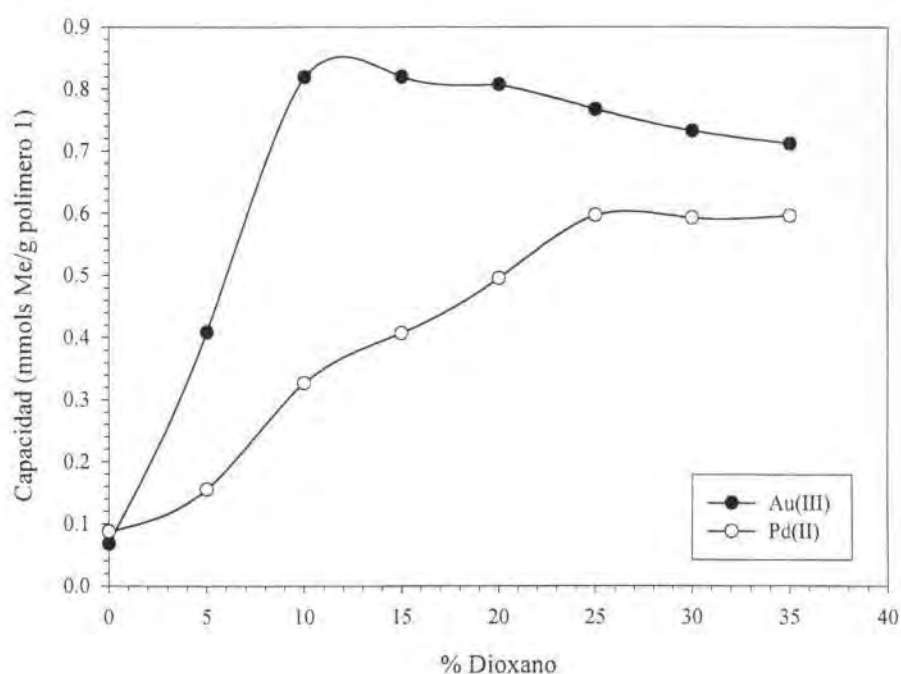
Como se puede observar por la Fig. 3.3, en todos los casos se produce un aumento de la capacidad del polímero a medida que aumenta el contenido de disolvente orgánico en la mezcla, aproximándose en alguno de los casos a los valores de capacidad teórica. Este aumento difiere significativamente en función del disolvente utilizado. La variación de la capacidad al aumentar el porcentaje de disolvente orgánico en la mezcla es más acusada para aquellos disolventes con menor constante dieléctrica (Tabla 3.3), o sea, con mayor carácter orgánico. El orden de afinidad del polímero hacia los iones de paladio en las mezclas acuoso/orgánicas es THF>Dioxano>Metanol≈DMF>Agua.

*Tabla 3.3. Constantes dieléctricas a 25°C de diferentes disolventes [2].*

Disolvente	Constante dieléctrica
Agua	78.5
Metanol	32.6
Etanol	24.3
1-Propanol	20.1
2-Propanol	18.3
Acetona	20.7
1,4-Dioxano	2.2
THF	8

La adición de disolventes orgánicos aumenta el carácter lipofílico de las disoluciones y, por lo tanto, favorece el contacto de los iones metálicos en disolución con los polímeros orgánicos insolubles. Debido a ello se observa una mayor afinidad entre los iones metálicos y los grupos ionogénicos del polímero. Esta última característica se puede comprobar de forma más concisa al utilizar una mezcla de disolventes con un polímero claramente inadecuado para su utilización en disoluciones totalmente acuosas, como es el polímero 1.

La Fig. 3.4 muestra como la adición de Dioxano en la disolución produce una mayor afinidad de los grupos ionogénicos del polímero 1 hacia los iones metálicos debido al aumento del carácter lipofílico de la disolución. Este aumento de la capacidad de adsorción de los polímeros con el porcentaje de disolvente en disolución es más marcado para los iones Au(III), debido a su mayor afinidad hacia estos polímeros (Tabla 3.1). El porcentaje de disolvente orgánico necesario para obtener al máximo de adsorción con los iones oro (III) es de aproximadamente el 10%, mientras que con los iones paladio (II) aumenta hasta un 25%.



**Fig. 3.4.** Variación de la capacidad en la adsorción de iones Au(III) y Pd(II) del polímero 1 en función del porcentaje de Dioxano añadido a la disolución. Condiciones experimentales: Estudios en discontinuo,  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de cada metal,  $10 \text{ mg}$  de polímero seco,  $0.8 \text{ M HCl}$ ,  $18 \text{ h}$  de agitación.

### 3.7 EFECTO DE LA ADICIÓN DE TIOCIANATO

La adición de tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ) en disoluciones de paladio ha sido utilizada en procesos de extracción líquido-líquido para aumentar el porcentaje de extracción de este ion a partir de disoluciones acuosas. El aumento en la extracción de paladio se atribuye a la formación del complejo mixto trans-cloro-tiocianato de paladio (Fig. 3.5) [], más lábil y que por tanto presenta una mayor afinidad hacia algunos extractantes que el  $\text{PdCl}_4^{2-}$ .



**Fig. 3.5.** Reacción de formación del complejo trans-cloro-tiocianato de Pd(II)

Para estudiar el comportamiento de los diferentes cloro-tiocianato-complejos de paladio en el proceso de adsorción, se han preparado diferentes disoluciones conteniendo la misma cantidad de metal y cloruro y diferentes cantidades de tiocianato para formar los diferentes complejos mixtos ( $\text{PdCl}_x\text{SCN}_y^{2-}$ , donde  $x+y=4$ ). La Fig. 3.6 muestra el diagrama de distribución de los cloro-tiocianato complejos de paladio en función de la concentración total de tiocianato presente en disolución. A partir de la figura se determinaron las condiciones necesarias para obtener como especies predominantes cada uno de los diferentes complejos posibles. La Tabla 3.4 muestra que se produce una ligera disminución de los valores de capacidad obtenidos con la sustitución de átomos de cloruro por otros de tiocianato. Ello indica que la adición de tiocianato para modificar los complejos presentes en disolución disminuye ligeramente la capacidad de adsorción de los polímeros hacia los iones de paladio, en la mayoría de los casos.

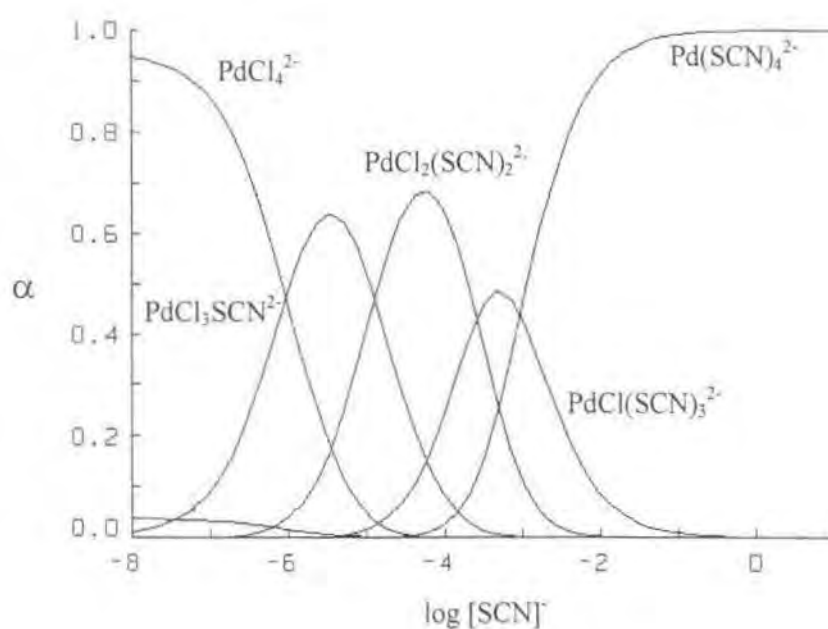


Fig. 3.6. Diagrama de fracciones de los cloro-tiocianato complejos de Pd(II)

### 3.8 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

El comportamiento cinético de los polímeros es muy importante. Como se ha indicado con anterioridad, uno de los requisitos que debe cumplir una resina es llegar al equilibrio de adsorción con una velocidad de intercambio satisfactoria, tanto en el proceso de adsorción como en el de desorción.

La ecuación de velocidad de un proceso de adsorción depende de:

- Concentración de adsorbible ( $C_a$ )
- Recubrimiento superficial ( $\theta$ )

- Superficie (tratamiento previo, tamaño de partícula, distribución del tamaño de poros, etc)
- Temperatura
- Otros factores

**Tabla 3.4.** Efecto de la adición de tiocianato en la adsorción de Pd(II).  
 Condiciones experimentales: estudios en discontinuo, 10 mg de polímero 3, 10 ml de disolución acuosa conteniendo 400 mg L<sup>-1</sup> de Pd(II), [HCl]=1M y NaSCN, 110 horas de contacto con agitación

Complejo predominante en disolución	Capacidad experimental (meq Pd/g polímero)
PdCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.44±0.02
PdCl <sub>3</sub> SCN <sup>2-</sup>	0.46±0.02
PdCl <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	0.32±0.02
PdCl(SCN) <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.35±0.02
Pd(SCN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.34±0.02

La cinética nos proporciona información sobre los diferentes parámetros cinéticos, constante de velocidad, ordenes de reacción y parámetros de activación. Además puede ofrecer información sobre los parámetros termodinámicos (calor, entropía y energía de enlace de adsorción), sobre la naturaleza de la superficie del sólido y sobre las interacciones adsorbente-adsorbato y adsorbato-adsorbato.

La ley cinética del proceso unitario o "central" viene dada, según el modelo de Langmuir y teniendo en cuenta los procesos de adsorción y desorción, por:

$$\frac{-d[A]}{dt} = \frac{-dC}{dt} = k_1 C^{n_1} (1-\theta)^{n_2} - k_2 \theta^{n_3} \tag{3.2}$$

En general, suelen ser n<sub>1</sub>=n<sub>2</sub>=n<sub>3</sub>=1. No obstante, en determinados sistemas y condiciones, cuando θ→0 aparentemente, n<sub>1</sub>=2, lo cual puede tener significación cinética y repercutir en el equilibrio.

Por el método diferencial, a un valor de recubrimiento superficial constante,

$$\left(\frac{-dC}{dt}\right)_\theta = k_1 C_\theta^{n_1} \tag{3.3}$$

Para determinar las constantes cinéticas de un proceso de adsorción sólido-líquido, se pueden seguir dos metodologías diferentes:

a) Cinética a concentración constante, donde:

$$v_a = \frac{d\theta}{dt} = k_a C_a (1 - \theta) = k_{obs} (1 - \theta) \quad (3.4)$$

y de forma integrada:

$$-\ln(1 - \theta) = k_{obs} t \quad (3.5)$$

a) Cinética con exceso de adsorbente (a  $\theta$  constante)

$$v_a = \frac{d\theta}{dt} = k_a C_a (1 - \theta) = k_{obs} C_a \quad (3.6)$$

integrando,

$$\ln C_a = \ln C_{a0} - k_{obs} t \quad (3.7)$$

En este trabajo se ha seguido la segunda de las metodologías indicadas. Para mantener un recubrimiento superficial constante y en exceso se ha trabajado siempre con una relación ( $R_i$ ) entre la cantidad de adsorbible (metal) y adsorbato (polímero) de 0.1 unidades.

$$R_i = \frac{meq M^{n+}_{(disolucion)}}{meq S_{(polimera)}} \quad (3.8)$$

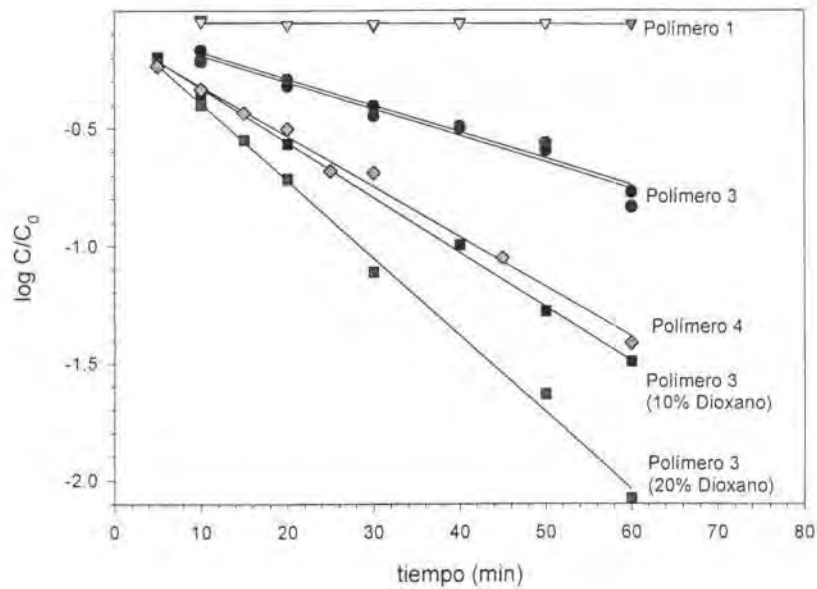
Se ha determinado periódicamente el contenido de metal en disolución. También se han realizado experiencias para determinar la cinética del proceso en presencia de un disolvente orgánico, en esta caso Dioxano.

La Fig. 3.7 muestra la dinámica del proceso de adsorción de oro en los casos estudiados. Se puede observar que existe una correlación lineal en todos los casos, lo que sugiere que se produce un proceso cinético de pseudo-primer orden en el intervalo de tiempo estudiado (60 minutos).

**Tabla 3.5.** Valores de las constantes cinéticas ( $\text{min}^{-1}$ ) obtenidas experimentalmente para los polímeros sintetizados

Resina	% Dioxano		
	0	5	20
Polímero 1	$0.02 \times 10^{-2}$	---	---
Polímero 3	$1.12 \times 10^{-2}$	$2.23 \times 10^{-2}$	$3.22 \times 10^{-2}$
Polímero 4	$2.04 \times 10^{-2}$	---	---

Para poder evaluar mejor los resultados, la Tabla 3.5 muestra los valores de las constantes de velocidad obtenidos experimentalmente y calculados mediante la ecuación (3.7). Se puede comprobar como la pendiente correspondiente al polímero 1 es prácticamente nula como era de esperar debido a su escasa capacidad de adsorción y su elevado carácter lipofílico.



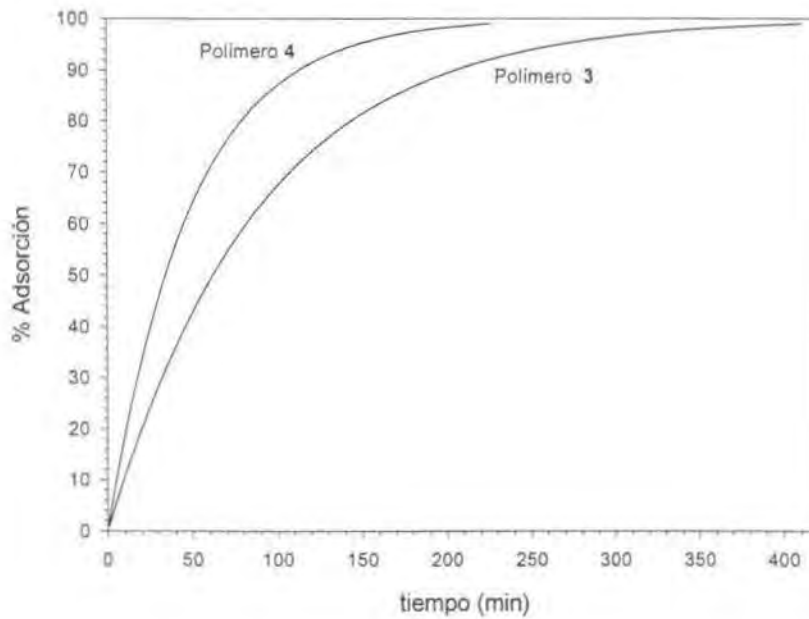
*Fig. 3.7. Cinética de adsorción de iones oro para diferentes polímeros. Efecto de la adición de Dioxano en disolución sobre la cinética del polímero 3 ( $22\pm 1^\circ\text{C}$ ).*

Se puede observar a partir de la tabla que el valor de la constante cinética para el polímero 4 es prácticamente el doble que el obtenido para el polímero 3. Este resultado se relaciona con la presencia de un átomo de azufre (base débil) en la cadena del espaciador del polímero 4, lo que provoca una mayor afinidad hacia los iones de oro (ácido débil) por parte de este polímero.

Anteriormente se ha observado que la adición de un disolvente orgánico produce un aumento de la afinidad hacia los iones metálicos a causa del incremento en el carácter lipofílico de las disoluciones. Este aumento de la afinidad entre los grupos ionogénicos y los iones metálicos provoca también un aumento en la cinética del proceso de adsorción cuando se adiciona un disolvente orgánico (en este caso Dioxano) y también al aumentar su porcentaje.

A partir de los datos cinéticos obtenidos experimentalmente y suponiendo que la cinética es de pseudo-primer orden en todo el proceso de adsorción, se pueden determinar la curva teórica de extracción de iones oro para los polímeros 3 y 4 en disolución acuosa (Fig. 3.8). Según estos datos

se calcula que el tiempo necesario para que se produzca un 99,99% de adsorción de los iones oro es de 822 y 451 min. para los polímeros 3 y 4 respectivamente.



*Fig. 3.8. Curva teórica de extracción de iones oro por los polímeros 3 y 4. Calculada a partir de las constantes cinéticas obtenidas experimentalmente y asumiendo una cinética de pseudo-primer orden durante todo el proceso de adsorción.*

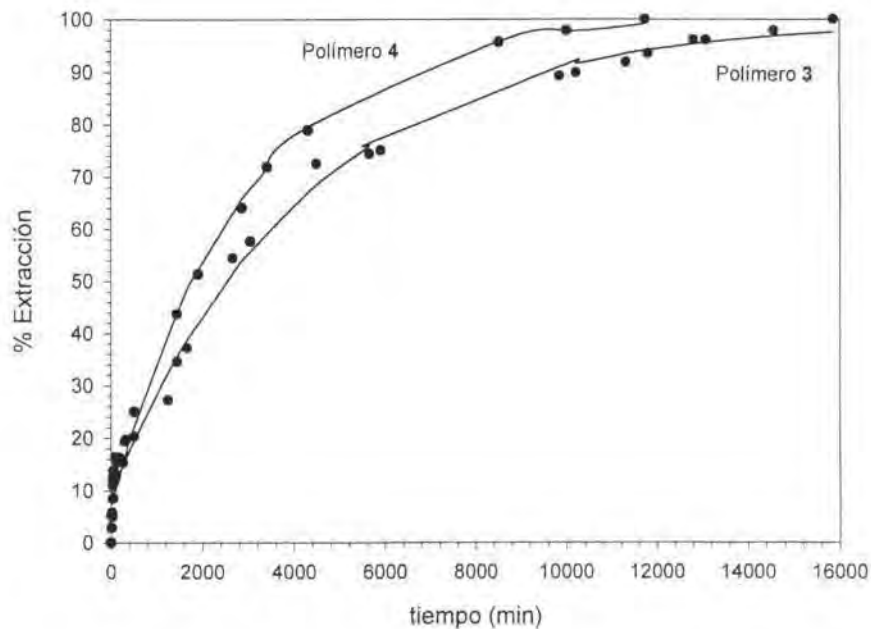
Al representar el porcentaje de adsorción experimental de iones oro para los mismos polímeros (Fig. 3.9) se observa que si bien la forma de las curvas es similar a las calculadas, los tiempos de equilibrio experimentales aumentan de forma considerable para ambos polímeros.

*Tabla 3.6. Comparación de los tiempos de equilibrio necesarios para la obtención de diferentes porcentajes de adsorción de iones oro con los polímeros 3 y 4. Los valores calculados han sido obtenidos a partir de las constantes cinéticas calculadas asumiendo una cinética de pseudo-primer orden (ecuación 3.7).*

	50%		99%		99.99%	
	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental
Polímero 3	62 min.	2525 min.	411 min.	20503 min.	822 min.	>24000 min.
Polímero 4	34 min.	1770 min.	225 min.	11584 min.	451 min.	14105 min.



La Tabla 3.6 muestra los tiempos de equilibrio obtenidos experimentalmente para diferentes porcentajes de adsorción. La tabla también muestra los tiempos que corresponderían para los mismos porcentajes de extracción si se cumpliera el modelo cinético de pseudo-primer orden asumido para la obtención de las curvas teóricas de la Fig. 3.8.



*Fig. 3.9. Porcentaje de extracción de Au(III) para los polímero 3 y 4 con matriz macroporosa. Condiciones experimentales: 0.02 g de resina, 10 ml de solución de feed conteniendo  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de metal y 1.0 M de ácido clorhídrico ( $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ).*

Se puede observar que si bien el modelo asumido no concuerda con los datos experimentales, el comportamiento del proceso sigue la misma relación que la obtenida según el modelo. Así, el tiempo de equilibrio para la obtención de los mismos porcentajes de adsorción es prácticamente siempre 1.8 veces superior para el polímero 3.

Generalmente los modelos propuestos para determinar la cinética de adsorción (Langmuir, Elovich, Brangham, ...) no son capaces de explicar todos los tramos del proceso de adsorción. Ello es debido a que el orden de la reacción va cambiando con el tiempo. Los equilibrios de adsorción-desorción, la heterogeneidad de la superficie y de las sustancias adsorbidas, los diferentes procesos de transporte que se pueden producir (sobre todo al trabajar con materiales porosos) y la difusión de las partículas son parámetros que van variando con el tiempo y que modifican la cinética del proceso.

Aunque en este trabajo no se ha intentado evaluar la variación de la constante cinética con el tiempo cabe indicar que existen nuevos tratamientos teóricos (*Cinética Fractal*) que permiten evaluar esta evolución. La cinética fractal se diferencia de los tratamientos clásicos en que la constante de velocidad cambia con el tiempo:

$$v_a = k_a(t)C_A(1-\theta) \quad (3.9)$$

siendo:

$$k(t) = k_0 t^{-h} \quad (3.10)$$

donde  $h$  es el parámetro de heterogeneidad ( $0 \leq h \leq 1$ ),

$$h = 1 - (D_s/2) \quad (3.11)$$

donde  $D_s$  es la Dimensión espectral ( $D_s < 2$ ) y está relacionada con la probabilidad de una molécula que está en un poro de volver a encontrarse en el mismo sitio.

Sustituyendo:

$$\ln\left(\frac{v_d}{\theta}\right) = \ln k_0 - h \ln t \quad (3.12)$$

El incremento en los tiempos de equilibrio obtenidos experimentalmente respecto de los calculados teóricamente se debe, sobretodo, a la **heterogeneidad de la superficie** de los polímeros. Primeramente los iones son adsorbidos por los centros más activos (los grupos funcionales más accesibles), que son los que se sitúan más externamente en la superficie. En esta zona se puede asumir una cinética de primer orden. El resto de grupos funcionales se encuentran situados en posiciones de mucha más difícil accesibilidad (dentro de poros, etc.) debido a la heterogeneidad de las superficies. Llegado a este punto surgen muchos parámetros que afectan al proceso, como son:

- Interacción superficie-adsorbato al progresar el recubrimiento.
- Interacción adsorbato-adsorbato (fuerzas atractivas, repulsivas).
- Movilidad del adsorbato.

Además, el transporte y la difusión de los iones son muy importantes cuando se utilizan materiales porosos. Cabe tener en cuenta que generalmente se asumen modelos de transporte en etapas. En estos modelos, el transporte de los iones en los poros se suele modelizar a partir de la 2ª ley de Fick, pero dicha ley no es válida cuando se está trabajando con sólidos porosos (medios heterogéneos) ya que se basa en consideraciones de difusión en condiciones homogéneas.

Todos estos parámetros que pueden influir en el proceso de difusión son muy difíciles de evaluar cuantitativamente con materiales heterogéneos. Aunque se sabe que se traduce en un incremento de los tiempos necesarios para la adsorción de los iones.

Todo ello da lugar, tal y como se observa en la Tabla 3.6, a que los polímeros presenten una cinética lenta para la adsorción de los iones oro (III); siendo necesarias unas 235 horas para llegar al 100% de adsorción con el polímero 4, y más de 400 horas con el polímero 3.

También se han determinado los tiempos de equilibrio con las resinas microporosas (Fig. 3.10). Para los iones oro (III) el tiempo de equilibrio es de unas 250 horas, ligeramente inferior al de las resinas macroporosas. Pero hay que tener en cuenta que su capacidad de adsorción es menor y que las resinas microporosas estudiadas han mostrado problemas de reproducibilidad de los resultados.

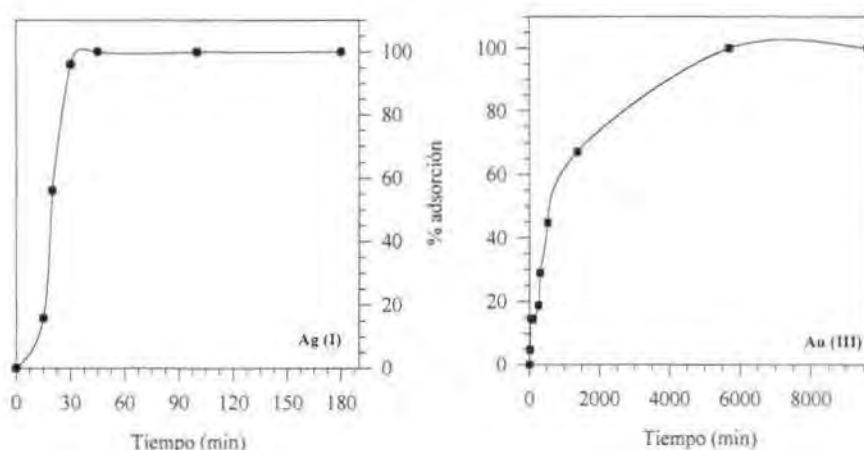


Fig. 3.10. Porcentaje de extracción de Au(III) y Ag(I) para el polímero 3 con matriz microporosa. Condiciones experimentales: 0.02 g de resina, 10 ml de solución de feed conteniendo  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de metal y 1.0 M de ácido clorhídrico ( $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

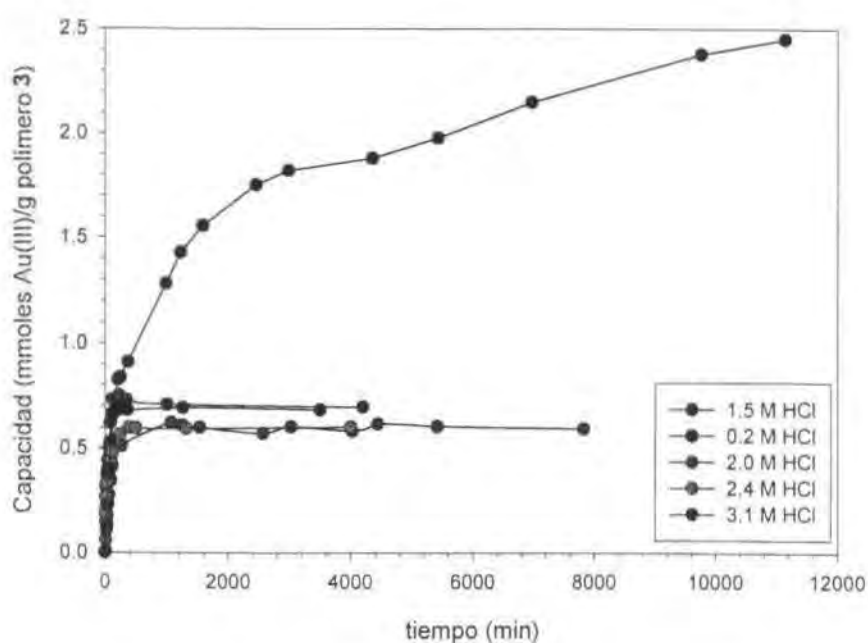
Con las resinas microporosas también se ha evaluado el tiempo de equilibrio para los iones plata, siendo necesarios sólo 30 minutos para conseguir el equilibrio de adsorción. En este caso los polímeros muestran una cinética mucho más rápida, tal y como era de esperar teniendo en cuenta la elevada afinidad de los iones plata hacia los compuestos con átomos de azufre; y el pequeño tamaño de este ion que facilita el proceso de difusión hacia el grupo funcional del polímero.

### 3.8.1 TIEMPO MEDIO DE CARGA

Como ya se ha visto, evaluar exactamente el proceso cinético en los procesos de adsorción sólido-líquido es muy complicado. Por ello, para determinar el comportamiento cinético de las resinas se suele utilizar el *tiempo medio de carga* ( $t_{1/2}$ ), que se define como el tiempo necesario para obtener el 50% de la capacidad final de adsorción de una resina. Este valor se suele utilizar como dato aproximado del comportamiento cinético de las resinas, pero no ofrece ningún tipo de información sobre el mecanismo de adsorción.

Para los polímeros **3** y **4** con matriz macroporosa se ha estimado que dicho valor es de 2525 y 1770 minutos respectivamente para los iones oro (Tabla 3.6). Para la resina **3** microporosa los valores obtenidos han sido de unos 20 minutos para los iones plata y 750 minutos para los iones oro (obtenidos a partir de la Fig. 3.10).

Los polímeros sintetizados en este trabajo presentan una cinética menor que otros resinas quelatantes sintetizados con átomos de azufre en los grupos funcionales [20]. Pero, como contrapartida, los valores de capacidad de adsorción absoluta son 6 veces superiores y son más selectivos. La cinética lenta que presentan los polímeros hacia los iones de oro afectará al estudio de adsorción en columna por tratarse de un proceso que depende mucho de la cinética.



*Fig. 3.11. Cinéticas del polímero 3 macroporoso a diferentes concentraciones de HCl en las disoluciones de carga.*

En la Fig. 3.11 se observa el efecto de la acidez de las disoluciones en la cinética del proceso de adsorción. Se constata que se produce una disminución en la capacidad del polímero **3** y también en el tiempo medio de carga al incrementar la concentración de HCl. El mismo efecto se ha podido comprobar sobre el polímero **4** (Fig. 3.12). En el siguiente apartado se evaluará el efecto de la acidez y la concentración de cloruro de las disoluciones de carga sobre el mecanismo de adsorción.

Asimismo, se ha estudiado el efecto de la adición de Dioxano sobre los tiempos medios de carga y los de equilibrio (Fig. 3.13). Tal y como se deduce de las constantes cinéticas calculadas con anterioridad, la adición del disolvente orgánico reduce el tiempo necesario para la obtención del valor máximo de adsorción. Con la adición de Dioxano se llega al equilibrio en aproximadamente 150 horas (muy inferior a las más de 400 horas necesarias sin la presencia de disolventes orgánicos). A partir de la Fig. 3.13 se puede comprobar que la adición de Dioxano no modifica la capacidad de adsorción del polímero a pesar de aumentar la cinética del proceso. Ello es debido a que, como se ha indicado con anterioridad, la adición del disolvente orgánico sólo produce un incremento en el carácter lipofílico de la disolución de carga, lo que favorece la accesibilidad de los iones a los grupos funcionales.

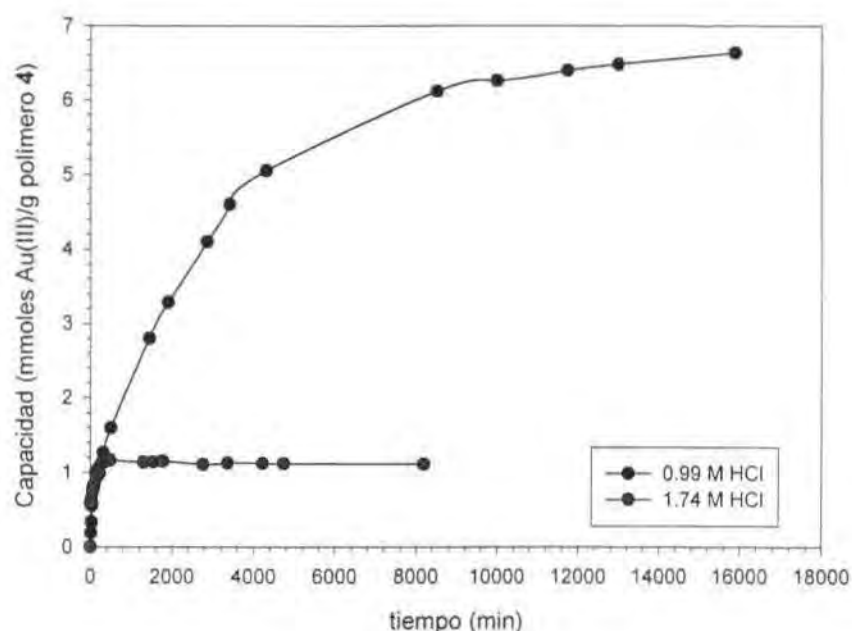


Fig. 3.12. Cinética del polímero 4 en función de la acidez de la disolución de carga.

La accesibilidad de los grupos funcionales por parte de los iones metálicos mediante la adición de un disolvente orgánico adecuado permite realizar un estudio más detallado del mecanismo de adsorción de estos polímeros. Anteriormente se ha indicado que en el proceso de adsorción intervienen los heteroátomos presentes en las cadenas de espaciador. Para corroborar esta afirmación, se ha realizado el estudio de la cinética de adsorción de iones oro mediante el polímero 1 (totalmente lipofílico y sin cadena de espaciador). Como se puede comprobar en la Fig. 3.13, en presencia de Dioxano el polímero 1 adsorbe los iones oro. En estas condiciones se obtiene una capacidad experimental ( $1.6 \text{ meq g}^{-1}$ ) inferior a la capacidad analítica ( $2.4 \text{ meq g}^{-1}$ ). Ello

indica que sin la presencia de heteroátomos en las cadenas de espaciador, la capacidad de los polímeros no supera el valor teórico. Debido a ello se puede confirmar que los heteroátomos presentes en el espaciador intervienen en el proceso de adsorción de los iones oro.

Otra característica importante de los resultados obtenidos es que la forma de la curva para ambos polímeros (1 y 3) en presencia de Dioxano es exactamente igual en su primer tramo (hasta la obtención de capacidades de aproximadamente 1 mmol Au(III)/g polímero). Ello indica que en una primera etapa se produce la adsorción de los iones metálicos por parte de los átomos de azufre del grupo funcional. Posteriormente intervienen los heteroátomos presentes en el espaciador en el proceso de adsorción, lo que comporta la obtención de unos valores de capacidad que incluso superan los valores de las capacidades analíticas, determinadas teniendo en cuenta únicamente el número de átomos de azufre presentes en los grupos ionogénicos.

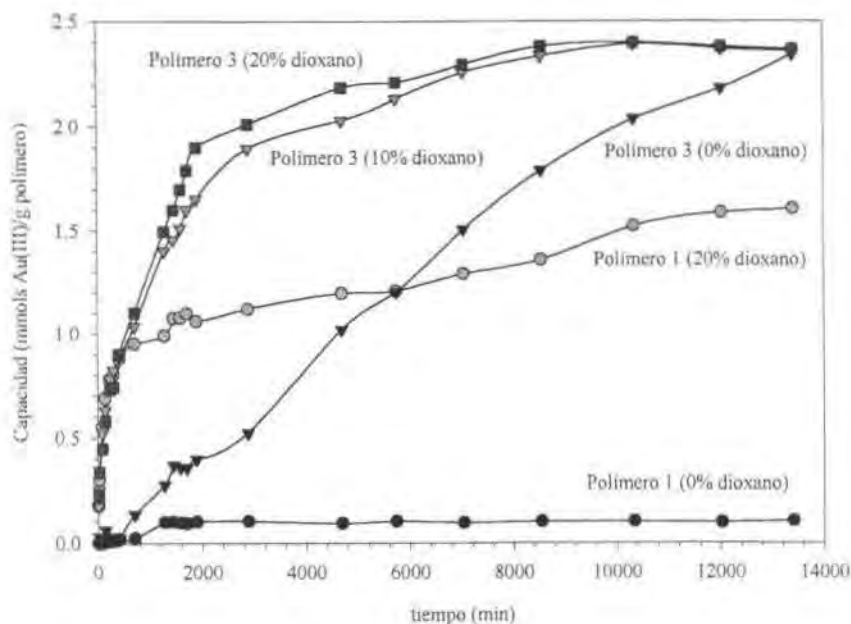


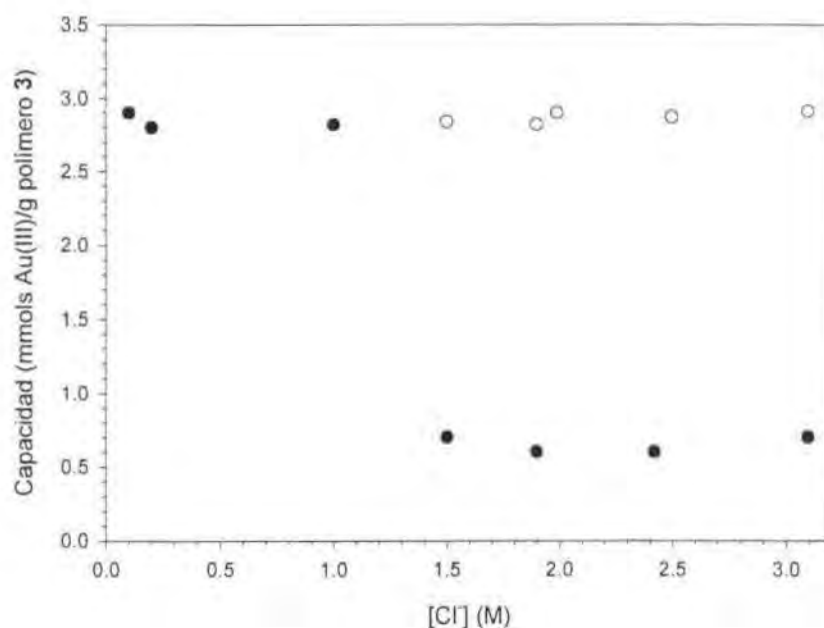
Fig. 3.13. Evolución de la capacidad de adsorción en función del tiempo de contacto para los polímeros 1 y 3 en presencia de Dioxano.

### 3.9 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORURO Y LA ACIDEZ

Para estudiar el efecto sobre el proceso de adsorción de la concentración de cloruros y la acidez de la disolución acuosa, se ha utilizado el polímero 3 y disoluciones de Au(III) debido a la mayor afinidad de los polímeros hacia estos iones.

En el apartado anterior se ha comprobado que el incremento de la acidez de la disolución de carga produce un descenso de la capacidad de los polímeros. Esta es una característica muy habitual de

las resinas aniónicas convencionales. En ellas, generalmente hay una pérdida de la capacidad de adsorción a medida que aumenta la acidez de las disoluciones, lo cual es una desventaja ya que suelen ser las zonas de más interés cuando se trata de recuperar metales preciosos a bajas concentraciones [1,28]. Este comportamiento sugiere la posible existencia de un mecanismo de intercambio iónico bajo determinadas condiciones. Para comprobar el efecto que produce el incremento de la acidez sobre los polímeros se han realizado una serie de experimentos modificando la concentración de HCl.



*Fig. 3.14. Efecto de la acidez y la concentración de cloruro en la adsorción de Au (III). La concentración de cloruro es igual a la suma de los cloruros provenientes de HCl más NaCl. (○ [HCl]=1.0 M; ● [Cl⁻] = [HCl], sin adición de NaCl)*

En la Fig. 3.14 se representan los valores máximos de capacidad obtenidos para diferentes disoluciones con el mismo contenido de metal y diferente contenido de cloruro. Se puede observar que al ir aumentando la concentración de cloruros mediante adición de cloruro sódico (puntos blancos), manteniendo la concentración de ácido clorhídrico constante a 1.0 M, no se producen variaciones de la capacidad de adsorción (manteniéndose esta alrededor de 2.82 mmols Au(III)/g polímero 3). Si la concentración total de cloruros aumenta mediante el incremento de la concentración de ácido clorhídrico (puntos negros) se observa una variación de la capacidad de adsorción. Mientras la acidez de la disolución no supera el valor de 1.0 M la capacidad se mantiene invariable (2.82 mmols Au(III)/g polímero 3). A concentraciones de HCl

superiores a 1.0 M la capacidad desciende bruscamente hasta valores de capacidad alrededor de 0.9 mmoles Au(III)/g polímero 3.

Un comportamiento similar se ha obtenido con el polímero 4. Este polímero tiene una mayor capacidad de adsorción a concentraciones de HCl inferiores a 1.0 M (6.50 mmoles Au(III)/g polímero 4). En cambio, a concentraciones superiores a 1.0 M la capacidad experimental (1.1 mmoles Au(III)/g polímero 4) es muy similar a la obtenida con el polímero 3 (Fig. 3.12).

El descenso de la capacidad de adsorción al aumentar la concentración de protones en disolución puede ser atribuido a la protonación de los átomos de azufre en los grupos funcionales (grupos tiofosfina) cuando la concentración de protones en solución es superior a 1.0M, siguiendo el proceso indicado en la Fig. 3.15.

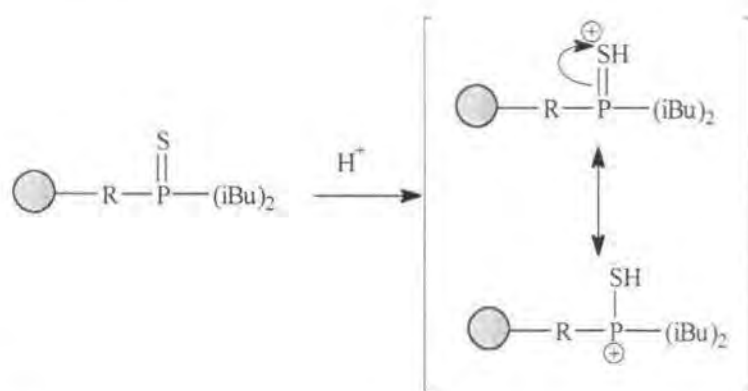


Fig. 3.15. Reacción de protonación de los grupos funcionales de los polímeros.

La protonación de los grupos funcionales disminuye la capacidad de adsorción de los polímeros ya que no favorece el proceso de interacción del átomo de azufre con los iones metálicos.

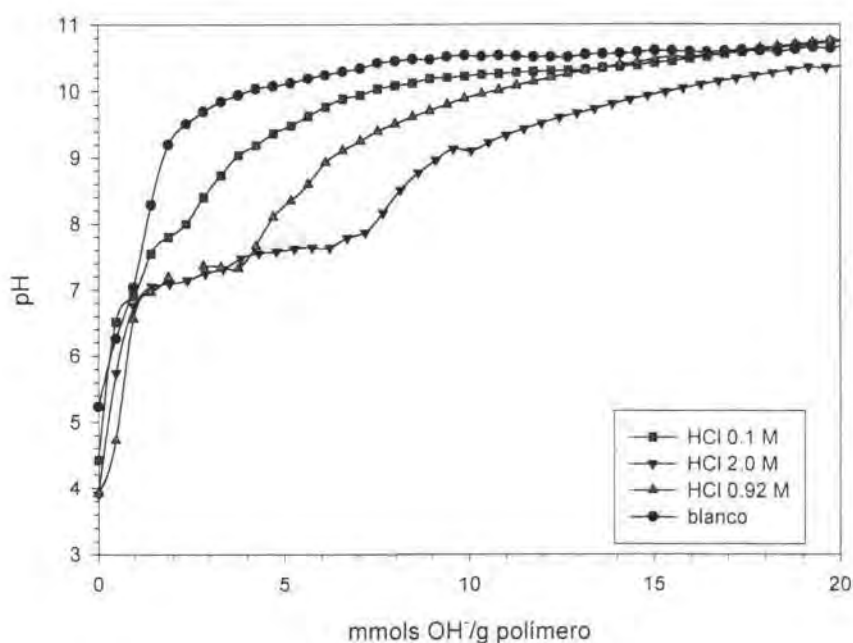
La concentración de cloruro (por adición de cloruro sódico) no afecta al proceso de adsorción cuando se trabaja a una concentración de protones constante e inferior a 1.0M.

Por lo tanto se puede asumir que el mecanismo de adsorción que se produce en los polímeros es quelatante y a valores de acidez superiores a 1M se produce una protonación de los grupos funcionales que hace disminuir la capacidad del polímero debido a la competencia del protón con los iones de metal.

Para comprobar si realmente se produce la protonación de los grupos funcionales, tal y como se propone en la Fig. 3.15, se han realizado una serie de experimentos para determinar el comportamiento ácido-base de los polímeros después de haber estado en agitación durante 5 días con disoluciones a diferentes concentraciones de HCl. Transcurrido dicho tiempo de contacto, los polímeros se filtraron y se secaron al vacío durante 24 horas. Las resinas secas se valoraron con una disolución estandarizada de NaOH (Fig. 3.16).



La curva correspondiente al polímero 3 sin protonar (catalogada como blanco en la Fig. 3.16) coincide con las curvas de valoración correspondientes a resinas intercambiadoras catiónicas con grupos ácido débil [1]. Este resultado era el esperado debido a la presencia de los grupos tiofosfina. Las curvas de protonación obtenidas para los polímeros que estuvieron en contacto con disoluciones ácidas muestran una variación, incluso tras poner en contacto el polímero con HCl 0.1 M. Es necesaria una mayor cantidad de equivalentes de aniones hidróxido para valorar los grupos ácidos del polímero, lo que demuestra la protonación del polímero al estar en contacto con disoluciones ácidas.



*Fig. 3.16. Curvas de valoración del polímero 3 después de haber estado en contacto con soluciones a diferentes concentraciones de HCl. El blanco ha sido obtenido por valoración del polímero sin haber estado previamente en contacto con disolución de ácido clorhídrico.*

### 3.10 PRUEBAS DE ELUCIÓN EN DISCONTINUO

Se evaluaron disoluciones de diferente naturaleza química para determinar los mejores reactivos para la elución y separación de ambos metales.

Primeramente se investigaron compuestos que contienen átomos de azufre ya que pueden formar complejos con los iones oro y paladio. Los resultados más efectivos se obtuvieron con tiourea a concentración superior a 0.1M y  $\text{pH} < 2$ . El aumento en la concentración de tiourea y protones produce un descenso del volumen y tiempo necesario para la elución de los iones. Para ambos

iones se han obtenido recuperaciones >99.9%. Sin embargo, la separación de los metales no pudo ser efectiva debido a que con tiourea los dos iones forman complejos muy estables y se eluyen conjuntamente.

También se evaluaron disoluciones de tiosulfato, Los porcentajes de recuperación para los iones paladio (II) fueron muy escasos (<10%). Con los iones oro (III) los porcentajes de elución son superiores pero se observa la aparición de un precipitado, probablemente compuesto de azufre y Au(0), debido al proceso redox que se produce entre los iones Au(III) y tiosulfato.

Posteriormente se observó el efecto de HCl individualmente en la elución. Como era de esperar, ya que el proceso de adsorción es quelatante y no de intercambio iónico, los metales no se eluyen utilizando HCl a elevadas concentraciones.

Las moléculas de amoníaco forman complejos catiónicos con los iones paladio (II). Por ello son utilizadas usualmente en la elución de este ion cuando se utilizan resinas de intercambio aniónico. La utilización de amoníaco con los polímeros sintetizados no eluye ninguno de los dos iones adsorbidos.

Estudios de membranas líquidas soportadas han mostrado la eficacia de los iones nitrito para realizar el "stripping" de iones paladio. La utilización de nitrito sódico ha dado buenos resultados en la recuperación del paladio adsorbido por los polímeros, con valores de recuperación por encima del 70% sin que se produzca la elución de iones oro. Las mayores recuperaciones se obtuvieron a elevadas concentraciones de  $\text{NaNO}_2$  a un valor de  $\text{pH}=5$ . Debido a que a valores inferiores de  $\text{pH}$  los iones nitrito se protonan, dando lugar a la formación de ácido nitroso que no es estable en disolución [29].

### 3.11 BIBLIOGRAFIA

1. K. Dorfner en Ion Exchangers, K. Dorfner Ed., Walter de Gruyter, Berlin (1991)
2. H.F. Walton y R.D. Rocklin, Ion Exchange in Analytical Chemistry, CRC Press, Boca Raton (USA) (1990).
3. J.L. Bourdelande, C. Campà, J. Font y P. de March, *Eur Polym.J.*, **25** (1989) 197.
4. H. Kumagai, Y. Inoue, T. Yokoyama, T.M. Suzuki y T. Suzuki, *Anal. Chem.*, **70** (1998) 4070.
5. A.I. Vogel, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Longman, Londres (UK) (1978).
6. Some Laboratory Methods, Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology (KTH), Estocolmo (Suecia) (1959).
7. N.V. Jarvis y J.M. Wagener, *Talanta*, **41(5)** (1994) 747.
8. C.H. Giles, T.H. McEvan, S.N. Nakhawa y D. Smith, *J.Chem.Soc.* (1960) 3973.
9. N.Z. Misak, *React.Polym.*, **21** (1993) 53.
10. V. Salvadó, M. Hidalgo, A. Masana, M. Muñoz, M. Valiente y M. Muhammed, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **8(3)** (1990) 491.
11. K. Inoue e Y. Baba, *Proceed. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'86*, paper II-263, Munich (1986).
12. R.D. Walker y R. Bautista, *Proceed. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'86*, paper II-107, Munich (1986).
13. A. Ohki, M.Takagi y K. Ueno, *Anal. Chim. Acta*, **159** (1984) 245.
14. E. Lachowicz y M. Czapiuk, *Talanta*, **37(10)** (1990) 1011.
15. L. Cattalini, A. Orio y M.L. Tobe, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 3130.
16. G.V. Myasoedova, N.I. Shcherbinina, E.A. Zakhartchenko, S.S. Kolobov, L.V. Lileeva, P.N. Komozin, I.N. Marov y V.K. Belyaeva, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **15(6)** (1997) 1107.
17. R. Borissova, *Talanta*, **22** (1975) 797.
18. L. Cattalini y M.L. Tobe, *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 1145.
19. R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 3533.
20. G. Zuo y M. Muhammed, *React. Polym.*, **24** (1995) 165.
21. M. Grote y A. Kettrup, *Anal. Chim. Acta*, **172** (1985) 223.
22. S. Siddhanta y H.R. Das, *Talanta*, **32(6)** (1985) 457.
23. X. Chang, Y.Li, X. Luo, G. Zhan, Z. Su y J. Gao, *Anal. Chim. Acta*, **245** (1991) 13.
24. M. Fujiwara, T. Matsuhita, T. Kobayashi, Y. Yamashoji y M. Tanaka, *Anal. Chim. Acta*, **274** (1993) 293.
25. X. Chang, X. Luo, G. Zhan y Z. Su, *Talanta*, **39(8)** (1992) 937.
26. X. Chang, Y. Li, G. Zhan, X. Luo y W. Gao, *Talanta*, **43** (1996) 407.
27. J.S. Fritz y D.J. Pietrzyk, *Talanta*, **8** (1961) 143.
28. S.D. Alexandratos, D.L. Wilson, M.A. Strand, D.R. Quillen, A.J. Walder y W.J. McDowell, *Macromolecules*, **18(5)** (1985) 835.
29. F.A. Cotton y G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 5ª ed., Wiley, New York (1988).

#### 4. ESTUDIOS EN CONTINUO

---

**CONTENIDOS DEL CAPÍTULO 4:**

4.1 Introducción .....	95
4.2 Experimental .....	95
4.3 Curvas de rotura .....	96
4.4 Elución en columna.....	100
4.5 Evaluación del tiempo de vida de los polímeros .....	104
4.6 Factor de separación de los polímeros.....	105
4.7 Efecto de la temperatura.....	107
4.8 Separación de Metales Nobles.....	110
4.9 Bibliografía.....	112

**4.1 INTRODUCCIÓN**

Aunque el estudio de las características y comportamiento de una resina quelatante pueda ser realizado mediante extracción en discontinuo, el comportamiento cinético y de selectividad debe reproducirse en operaciones en columna. Las disoluciones cargadas se pasan a través de las columnas hasta que las primeras trazas de los iones metálicos a extraer aparecen, o se obtiene el valor de rotura ("breakthrough point")<sup>1</sup>, en el efluente de la columna. Las disoluciones pueden atravesar la columna por flujo normal ("downflow") o contrario ("upflow"). Para un comportamiento óptimo se requiere que la forma de las curvas de rotura ("breakthrough curves") sea puntiaguda, con una pendiente elevada. En las operaciones en columna intervienen factores cinéticos y termodinámicos que contribuyen a la obtención del comportamiento adecuado. La caracterización de los procesos en discontinuo es útil pero no sirve como guía definitiva para la aplicación a escala industrial.

**4.2 EXPERIMENTAL**

Para el estudio en columna se han escogido los polímeros 3 y 4 con matriz macroporosa debido a su mayor eficacia para la adsorción de Au(III) y Pd(II) en disoluciones acuosas.

Las columnas empleadas fueron de vidrio con un diámetro interno de 0.6 cm para los estudios a  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ . Para los estudios a diferentes temperaturas se utilizó una columna de vidrio de 1.7 cm de diámetro interno con una camisa para recircular agua a la temperatura de trabajo y mantener así, tanto la disolución de carga ("feed") como el polímero a la misma temperatura.

---

<sup>1</sup> El valor de rotura ("breakthrough point") se define como el volumen de disolución de carga pasado a través de la columna cuando la concentración del ion metálico a la salida de la columna es igual al 10% de la concentración en la disolución de carga [1,2]

Las columnas se empaquetaron a gravedad, partiendo de polímeros pesados en seco. Posteriormente se acondicionaban haciendo pasar a través de ellas disoluciones de agua bidestilada y HCl 1M. La altura de la columna de polímero fue de aproximadamente 2 cm en todos los casos.

Para impulsar las disoluciones de carga ("feed") y elución a través de las columnas se utilizó una bomba peristáltica Gilson Minipuls 3 (Gilson, Francia) y las fracciones de efluente a la salida de las columnas fueron recogidas con un colector de fracciones Gilson FC 203 (Gilson, Francia).

Cada polímero fue cargado con disoluciones de mezclas de Au(III) y Pd(II) a diferentes concentraciones en HCl 1.0 M. El flujo fue variado en el rango 0.2 a 2 mL min<sup>-1</sup> y el perfil de las curvas de rotura se obtuvo por el análisis de fracciones sucesivas del efluente a tiempos prefijados. Después de la completa elución de los metales, las resinas fueron regeneradas usando HCl 1M y lavando con agua destilada.

### 4.3 CURVAS DE ROTURA

Para normalizar los valores de flujo debido a las diferentes alturas de lecho de resinas empleados en los experimentos se ha calculado la velocidad lineal de flujo, definida como:

$$v_{lineal} = \frac{q}{A \times 0.4}$$

donde  $q$  es el flujo en mL min<sup>-1</sup> y  $A$  el área de la columna utilizada, siendo 0.4 el valor estándar que define el porcentaje del área de la columna ocupado por el polímero.

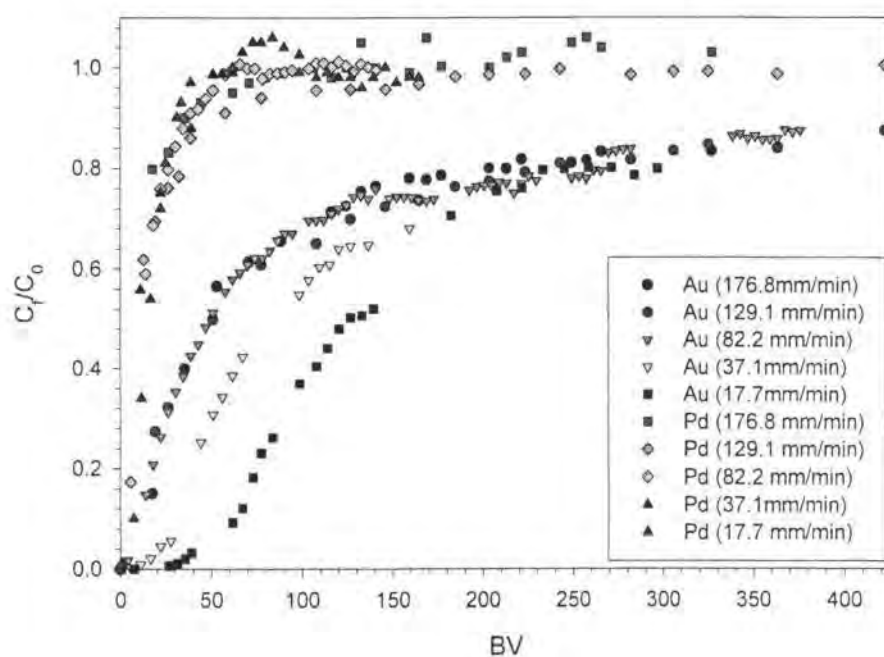
Las curvas de rotura se representan mediante los factores adimensionales  $C_f/C_0$  (donde  $C_f$  es la concentración del ion metálico en la disolución a la salida de la columna y  $C_0$  es la concentración inicial de metal) en frente del volumen de lecho (BV, "Bed Volume") definido como la relación entre el volumen de efluente ( $V$ ) y el volumen de resina ( $V_{resina}$ ):

$$BV = \frac{V}{V_{resina}}$$

De esta manera se pueden comparar las diferentes curvas obtenidas aunque los pesos de resina utilizados en cada experimento difieran.

La Fig. 4.1 muestra las curvas de rotura obtenidas para el polímero 3 a diferentes velocidades lineales de flujo en el rango entre 180 y 17 mm min<sup>-1</sup>.

La disminución del flujo no afecta a la forma de la curva de rotura de los iones paladio, lo cual indica que la transferencia de materia de estos iones no se ve afectada por el flujo de trabajo. Para los iones oro se observa como el flujo no afecta a velocidades lineales superiores a 85 mm min<sup>-1</sup>, pero modifica de forma considerable la curva de rotura a velocidades inferiores.



*Fig. 4.1. Efecto de la velocidad de flujo lineal en el perfil de las curvas de rotura para la adsorción de oro y paladio por el polímero 3 con matriz macroporosa. Condiciones experimentales. Solución de carga conteniendo aproximadamente 70 mg L<sup>-1</sup> de metal a concentración de HCl 1M.*

La Tabla 4.1 muestra los valores de volumen de lecho de rotura y capacidades de rotura (“breakthrough capacity”)<sup>2</sup> calculados a partir de las curvas para el polímero 3. Se puede observar que las capacidades de rotura son significativamente diferentes a los flujos mas bajos estudiados, obteniéndose valores equivalentes a valores de flujo lineal superiores a 85 mm min<sup>-1</sup>. La obtención de los mismos valores de capacidad para ambos iones a las velocidades más elevadas es debido a consideraciones cinéticas. A los flujos superiores, la primera fracción de ambos iones a la salida de la columna surge conjuntamente debido a que a pesar de la mayor capacidad de adsorción del polímero hacia los iones oro, cinéticamente no se llega al equilibrio necesario para la adsorción total de estos iones. La pendiente de las curvas para cada metal que se observa en la Fig. 4.1 es diferente debido a la diferencia de capacidad hacia cada ion, por lo que se obtiene una pendiente mucho menor para los iones oro ya que, a pesar de tener una cinética de adsorción más lenta que los iones paladio, se adsorben en mucha más cantidad que estos. El volumen de disolución que pasa por la columna entre el valor de rotura y la obtención de la capacidad de saturación

<sup>2</sup> La capacidad de rotura es la cantidad de metal adsorbida en la columna en el valor de rotura

(momento en el que a la salida de la columna aparece la misma concentración que a la entrada) permite una comparación más útil del comportamiento de carga de la resina. Para los iones paladio, este volumen es de  $\approx 70$  ml a todos los flujos estudiados. Pero no se ha podido obtener para los iones oro, en ninguno de los flujos evaluados, la saturación de la resina tras periodos de carga de unas 9 horas. Ello indica un mejor comportamiento cinético de los iones paladio (II) en columna, confirmando los resultados obtenidos en discontinuo donde se mostraba un cinética muy lenta para los iones oro (III).

**Tabla 4.1.** Volúmenes y capacidades de rotura en columna para los iones Au(III) y Pd(II) a diferentes valores de velocidad de flujo lineal <sup>a</sup>.

flujo lineal (mm min <sup>-1</sup> )	Volumen de lecho de rotura (mL)		Capacidad de rotura (mmoles Me/g polímero)	
	Au (III)	Pd(II)	Au(III)	Pd(II)
17.7	62.6	5.6	0.163	0.022
37.1	30.7	5.6	0.087	0.023
82.2	11.2	5.6	0.024	0.023
129.1	11.2	5.6	0.024	0.022
176.8	11.2	5.6	0.024	0.024

<sup>a</sup> Solución de carga:  $\approx 70$  mg L<sup>-1</sup> de metal, [H<sup>+</sup>]=1.0 M, 1.555 g de polímero 3 macroporoso seco.

A flujos más bajos, al incrementar el tiempo de contacto de los iones con el polímero se facilita la mayor adsorción de iones oro. Por ello se puede observar como es necesario un tiempo mayor para la aparición de la primera fracción de iones oro. La primera fracción de iones paladio aparece al mismo tiempo, lo que confirma que la cinética hacia los iones paladio es más rápida y por lo tanto el tiempo de contacto entre la disolución y el polímero no es tan importante para este ion.

La forma de la curva para los iones oro indica que hay mucha resistencia a la difusión y transferencia de materia. En general, al aumentar la velocidad de flujo se suelen obtener tres efectos:

- la curva de rotura aparece antes, lo que produce un volumen de lecho de rotura menor.
- se obtienen curvas de rotura más verticales debido a que se produce un aumento de la turbulencia y por tanto aumenta la transferencia de materia.



- se reduce la capacidad de trabajo.

*Tabla 4.2. Capacidades de rotura para iones oro y paladio utilizando diferentes polímeros. ( $q=17.7 \text{ mm min}^{-1}$ )*

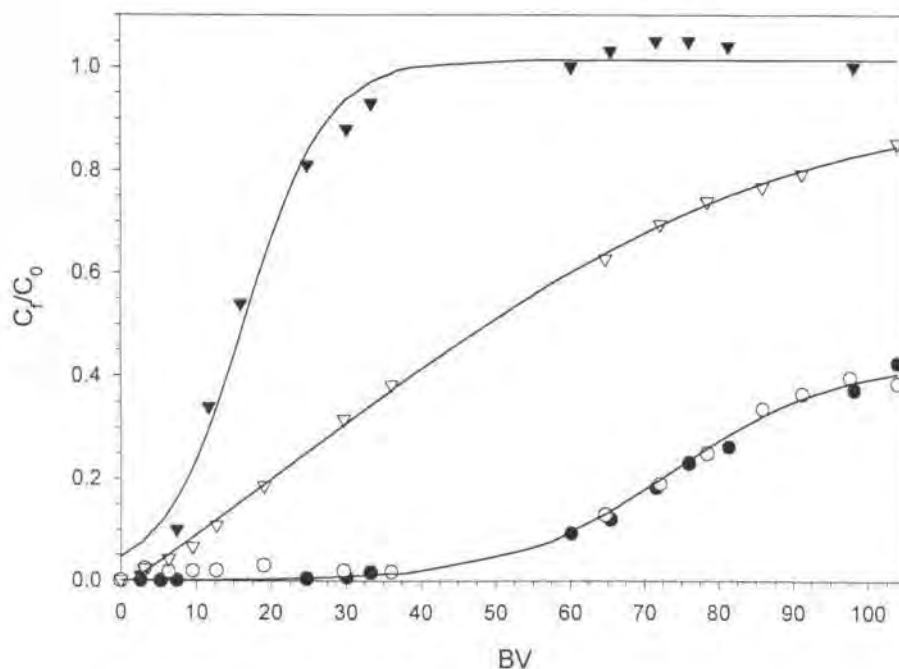
Resina	Capacidad de rotura ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	
	Au (III)	Pd (II)
Polímero 3	0.16	0.02
Polímero 4	0.15	0.07

En este caso se pueden observar los dos efectos pero sólo para los iones oro, siendo mucho más marcada la variación en los valores de los volúmenes de los lechos de rotura, tal y como también queda reflejado en la Tabla 4.1. Los resultados obtenidos indican que sólo se obtiene una buena separación de los iones oro y paladio para velocidades de flujo lineales de  $17.7 \text{ mm min}^{-1}$ . Para el resto de flujos evaluados, se produce la aparición de iones oro a la salida de la columna antes de que se llegue a la capacidad de saturación de la columna para los iones paladio.

La Tabla 4.2 muestra los valores obtenidos para diferentes polímeros evaluados a una velocidad lineal de  $17.7 \text{ mm min}^{-1}$ . Por su parte, la Fig. 4.2 muestra las curvas de rotura correspondientes a los polímeros 3 y 4 para la misma velocidad lineal de flujo. Se puede observar que para los iones Au(III) las capacidades de rotura no difieren para ambos polímeros, así como la forma inicial de las curvas de rotura. En principio, este comportamiento no coincide con lo esperado a partir de los resultados obtenidos en los estudios en discontinuo, donde los valores de capacidad de adsorción y constante cinética que se obtuvieron para el polímero 4 eran superiores.

La forma de las curvas de rotura de los iones Au(III) (Fig. 4.1 y 4.2) indican una elevada resistencia a la difusión y transferencia de materia por parte de los polímeros, produciéndose un cambio de pendiente de las curvas mucho antes de llegar a su completa saturación. El estudio más detallado del comportamiento de los polímeros mostró que el cambio de pendiente se produce con anterioridad en el polímero 4, observándose a partir de la aparición de aproximadamente un 40% de oro a la salida de la columna. En el polímero 3 el cambio de pendiente se produce a partir de la aparición de aproximadamente un 65% de oro a la salida de la columna, debido a la menor afinidad que muestra este polímero hacia estos iones. Ello comporta que, tal y como se detalla al evaluar los factores de separación (Tabla 4.5), la cantidad total de iones oro adsorbidos por el polímero 4 sea mayor que por el polímero 3.

La diferencia en las curvas obtenidas para los iones paladio es debida a la mayor capacidad del polímero 4 y su cinética más favorable, así como a la mejor difusión y transferencia de materia de estos iones debido a su menor tamaño.



**Fig. 4.2.** Curvas de rotura del Au (●) y Pd (▼) para los polímeros 3 (negro) y 4 (blanco). Condiciones experimentales: Solución de carga conteniendo  $70 \text{ mg L}^{-1}$  de cada metal,  $[H^+] = 1.0 \text{ M}$  y velocidad de flujo lineal de  $17.7 \text{ mm min}^{-1}$ .

Los resultados en discontinuo indican que el polímero 4 presenta mejores valores individuales de cada parámetro estudiado; con una mayor capacidad total de adsorción para los iones oro y paladio, y mejor cinética para los iones oro. Pero al utilizar los polímeros en columna y combinar todos los parámetros, el polímero 3 muestra unas condiciones mucho más favorables que el polímero 4. Como se puede observar por la Fig. 4.2, la forma de las curvas de rotura indican que el polímero 3 permite la separación cuantitativa de los iones oro y paladio.

#### 4.4 ELUCIÓN EN COLUMNA

En el capítulo anterior se han comentado los resultados obtenidos en los estudios de elución en discontinuo. A continuación se procede a la evaluación de disoluciones de diferente naturaleza química para determinar los mejores reactivos y las condiciones, tanto físicas (flujo) como químicas (concentración de eluyente y pH), para la elución y separación en continuo de los metales adsorbidos. En los estudios en columna no sólo interesa obtener el máximo de elución posible, sino que el proceso de elución sea rápido utilizando el menor volumen de reactivo posible, lo que permite preconcentrar los iones presentes en la muestra.

Se han estudiado los mismo reactivos que se evaluaron para los estudios en discontinuo. La Tabla 4.3 muestra los porcentajes de recuperación obtenidos para cada metal para las diferentes disoluciones de carga utilizadas. Como se puede observar, el reactivo más efectivo es la tiourea, obteniéndose recuperaciones del 100% para ambos metales, pero sin conseguir su separación. El volumen de la disolución de elución necesario para la elución cuantitativa de los metales es función del pH, de la concentración de tiourea (pasando de unos 100 ml para tiourea 0.1 M a  $\approx 25$  ml para tiourea 0.7 M) y en menor medida del flujo al que circula el eluyente por la columna. A partir de los resultados experimentales se ha comprobado que el aumento de la concentración de tiourea (hasta 0.7 M) y el incremento de la acidez (hasta 1 M  $H^+$ ) reduce considerablemente el volumen de eluyente necesario, mientras que el aumento de la velocidad lineal de flujo produce un aumento poco considerable del volumen de reactivo necesario. En las condiciones más extremas evaluadas (0.7 M tiourea, 1 M  $H^+$  y velocidad de flujo lineal de  $17.7 \text{ mm min}^{-1}$ ) se ha observado la formación de un precipitado, probablemente debido a la gran cantidad de iones adsorbidos en el proceso de carga de la resina. Ello, unido a la elevada capacidad eluyente de la tiourea en estas condiciones y al poco volumen necesario, ha provocado una elevada concentración de los complejos tiourea-metal en la disolución de salida, por encima del valor de saturación, y la consiguiente precipitación en las primeras fracciones eluidas. Este precipitado no ha aparecido en otras condiciones de trabajo (p.e. a concentraciones de tiourea inferiores, o bien al disminuir la acidez de la disolución).

Las disoluciones de tiosulfato muestran una mayor afinidad hacia los iones oro que para paladio, pero la elución depende mucho de la velocidad lineal de flujo, a diferencia de lo sucedido con la tiourea. Los porcentajes de elución se incrementan al disminuir el flujo. Esta disminución del flujo provoca la aparición de un precipitado en la columna debido a la reacción redox que tiene lugar entre los iones Au(III) y tiosulfato.

Para la elución selectiva de paladio, los mejores resultados se han obtenido con disoluciones de nitrito sódico, como ya se indicaba en los procesos en discontinuo. El aumento de la concentración de eluyente produce un ligero aumento de las cantidades recuperadas de paladio. Por su parte, la modificación del pH de la disolución de elución produce cambios mucho más significativos.

El mayor porcentaje de recuperación obtenido ha sido aproximadamente de un 75% a  $\text{pH} \approx 5$  y a una velocidad de flujo lineal de  $17.7 \text{ mm min}^{-1}$ . Como se puede observar en la Fig. 4.3, el porcentaje de elución de paladio (II) aumenta considerablemente al disminuir el pH de la disolución, obteniéndose un máximo a  $\text{pH} \approx 5$  y disminuyendo a pH inferiores. Como ya se ha indicado con anterioridad, ello es debido a que a valores inferiores se forma ácido nitroso que es inestable, oxidándose a ácido nítrico. Con tal de comprobar si el ácido nítrico formado puede intervenir en el proceso de elución, se realizaron estudios con disoluciones de ácido nítrico y no se obtuvo elución de ninguno de los metales.

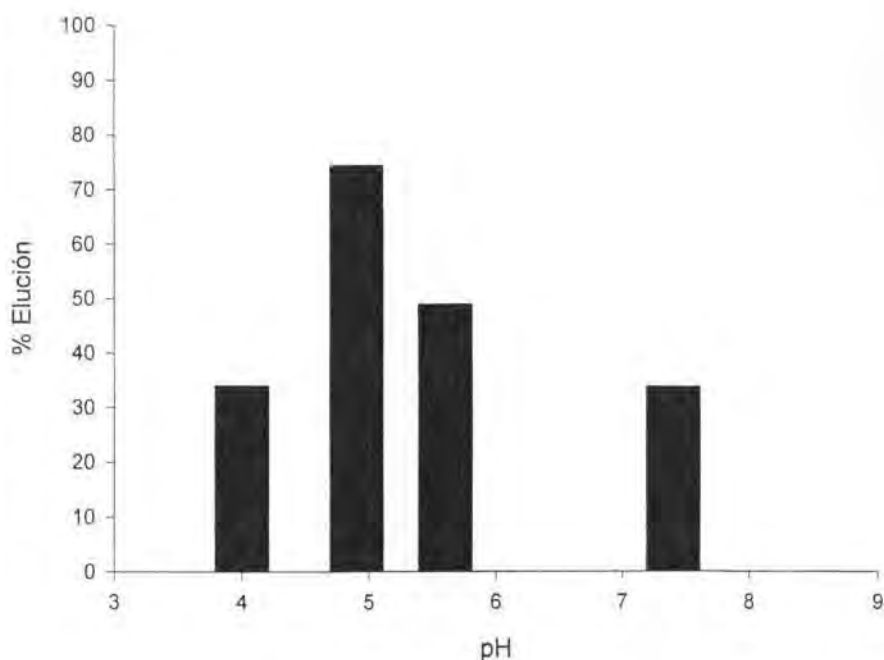
**Tabla 4.3.** Recuperaciones en los procesos en columna de Au(III) y Pd(II) en los estudios de elución para los diferentes reactivos estudiados.

Disolución de Elución			% de recuperación	
Reactivo	Concentración	pH	Au(III)	Pd(II)
Tiourea	0.1 M	[H <sup>+</sup> ] = 1M	100	100
Tiourea	0.3 M	[H <sup>+</sup> ] = 1M	100	100
Tiourea	0.5 M	[H <sup>+</sup> ] = 1M	100	100
Tiourea	0.7 M	[H <sup>+</sup> ] = 1M	100	100
Tiourea	0.7 M	2.0	100	100
Tiourea	0.7 M	4.2	80	25
Tiourea	0.7 M	5.3	30	8
NH <sub>3</sub>	5 %	--	<1	5
HCl	6 M	--	<1	<1
NaSCN	0.5 M	5.4	<1	7
NaSCN	0.5 M	2.5	<1	6
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1 M	--	10	<1
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 M	--	40	10
NaNO <sub>2</sub>	1.2 M	7.1	<1	28
NaNO <sub>2</sub>	2 M	7.4	<1	33
NaNO <sub>2</sub>	2 M	5.6	<1	49
NaNO <sub>2</sub>	2 M	4.9	<1	74
NaNO <sub>2</sub>	2 M	4.0	<1	40
NaNO <sub>3</sub>	2 M	1.0	<1	<1

Los resultados indican que los mejores resultados de elución, separación y preconcentración de los iones estudiados se obtienen mediante un proceso de elución combinado:

- Primero, se utiliza una disolución de nitrito sódico 2 M a pH≈5, hasta que no se detecte la presencia de paladio a la salida de la columna.

- Segundo, se pasa disolución de tiourea 0.5 M y  $[H^+]$  1.0 M hasta la total elución de los iones oro y los iones paladio que no han sido eluidos con el nitrito.



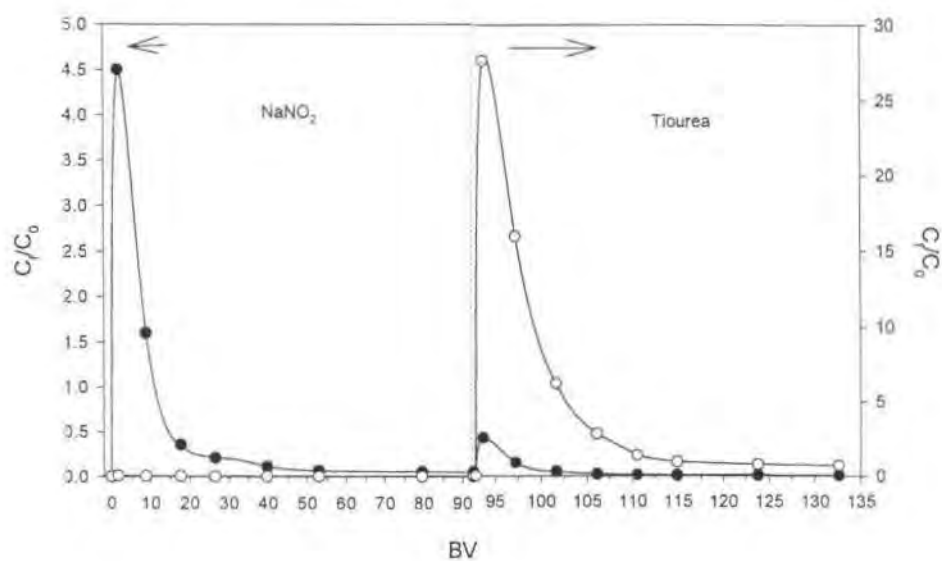
*Fig. 4.3. Tanto por ciento de elución de paladio en función del pH de la disolución de nitrito sódico 2M*

La Fig. 4.4 muestra los perfiles de elución obtenidos a partir del cálculo del factor de concentración ( $C_f/C_0$ ) para cada metal a la salida de la columna. El valor del factor de concentración indica cuantas veces se ha preconcentrado el metal en las fracciones de eluyente recogidas, después de la adsorción sobre la matriz polimérica.

Se puede comprobar como para ambos reactivos el máximo valor del factor de concentración se obtiene en la primera fracción recogida, lo que indica la eficacia de ambos reactivos. Todo y la poca adsorción de iones paladio sobre la columna se puede observar como se concentra alrededor de 5 veces la disolución resultante respecto de la disolución de carga inicial.

La Fig. 4.5 muestra los perfiles de elución obtenidos haciendo varias paradas de flujo ("stop flow") de una hora y manteniendo la velocidad de flujo lineal a  $37.1 \text{ mm min}^{-1}$ . Se puede comprobar como para el nitrito las paradas de flujo para dejar en contacto más tiempo el reactivo con la columna producen un ligero aumento de la concentración de paladio a la salida de la columna, no llegando en ningún caso a factores de concentración superiores a 0.18. Reduciendo la

velocidad de flujo lineal a  $17.7 \text{ mm min}^{-1}$  el aumento de la concentración a la salida de la columna fue prácticamente imperceptible.



**Fig. 4.4.** Perfiles de elución de nitrito sódico (2M y pH 4.7) y tiourea (0.5M y  $[H^+]=1.0 \text{ M}$ ) en la recuperación de los iones Au(III) (puntos blancos) y Pd(II) (puntos negros) adsorbidos sobre el polímero 3 macroporoso (velocidad de flujo lineal de  $37.1 \text{ mm min}^{-1}$ ).

#### 4.5 EVALUACIÓN DEL TIEMPO DE VIDA DE LOS POLÍMEROS

La determinación del tiempo de vida de los polímeros en su utilización en columna es importante. El elevado coste en la preparación de los polímeros requiere que estos pueden ser reutilizados un gran número de veces. De esta forma se puede reducir el coste global de las resinas y también se simplifica la manipulación de los sistemas.

Es muy importante eliminar totalmente las disoluciones que se han utilizado en los procesos de elución de los polímeros. Para asegurar que las disoluciones de elución son completamente eliminadas del lecho de la resina, se bombea a través de él un volumen de agua desionizada superior a 3 veces el volumen del lecho [3]. Una vez se ha limpiado la columna, se pasa a través del lecho de la columna un volumen de HCl 1 M igual a 3 veces el volumen de lecho con la finalidad de volver a acondicionar la columna a las condiciones de acidez y fuerza iónica de trabajo. Posteriormente, la columna se carga con diferentes disoluciones de mezclas de Metales Nobles, los cuales son finalmente eluidos con las disoluciones adecuadas según la mezcla de partida.

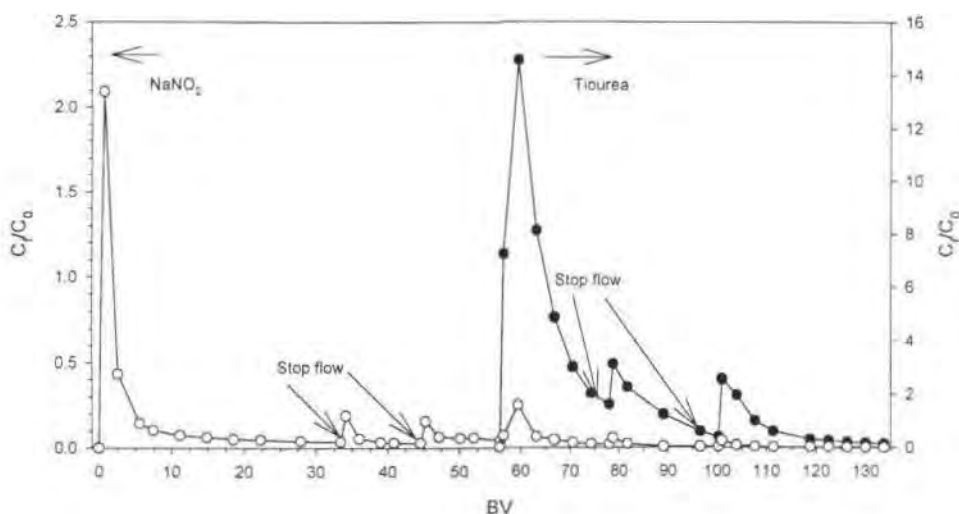


Fig. 4.5. Efecto de paradas del flujo de 1 h. en los perfiles de elución con nitrito sódico y tiourea para la elución de iones  $Au(III)$  (puntos negro) y  $Pd(II)$  (puntos blancos).

Con el ciclo descrito, los polímeros (3 y 4) han sido utilizados como mínimo durante 15 ciclos consecutivos para adsorber y eluir los metales. Los perfiles obtenidos, tanto de carga como de elución, han sido siempre los mismos en todos los ciclos. Ello indica que, en las condiciones indicadas, las resinas no se degradan y no se producen cambios en su comportamiento después de haber sido utilizadas un número considerable de veces.

#### 4.6 FACTOR DE SEPARACIÓN DE LOS POLÍMEROS

El factor de separación entre dos iones ( $\alpha$ ) se define como,

$$\alpha_{Me_2}^{Me_1} = \frac{Y_{Me_2} X_{Me_1}}{Y_{Me_1} X_{Me_2}} \tag{4.1}$$

donde  $Y$  y  $X$  son las fracciones equivalentes de los iones a separar en la fase resina y disolución respectivamente. Este parámetro depende de la temperatura y del medio de trabajo, pudiendo variar con la concentración en disolución, la relación de concentración de iones o la presencia de otros iones.

El factor de separación es el valor de más utilidad para usos prácticos [2]. Si el factor de separación entre dos iones (A y B) es superior a 1, ello indica que el polímero es más selectivo hacia los iones A que B y por lo tanto serán fácilmente separados al trabajar en columna.

La Tabla 4.4 muestra los valores obtenidos para los polímeros 3 y 4 en la separación de Au(III) y Pd(II). Ambos polímeros muestran una elevada selectividad hacia los iones Au(III), siendo mayor en el caso del polímero 3, en concordancia con los valores obtenidos de capacidad de rotura

**Tabla 4.4.** Factores de separación obtenidos para la separación de iones Au-Pd mediante los polímeros 3 y 4.

Resina	$X_{Au}$	$C_{Au}$ (mg L <sup>-1</sup> )	$C_{Pd}$ (mg L <sup>-1</sup> )	$\alpha_{Pd}^{Au}$
Polímero 3	0,36	56,7	102,4	39,6
Polímero 3	0,34	52,3	100,2	37,9
Polímero 3	0,37	59,8	100,4	34,6
Polímero 3	0,48	95,5	102,2	15,0
Polímero 3	0,76	310,5	100,3	11,6
Polímero 4	0,64	160,2	91,8	10,7
Polímero 4	0,72	265,8	107,1	5,6
Polímero 4	0,71	249,0	102,8	6,4

Volumen de carga de 100 mL y velocidad de flujo lineal de 2.2 mm min<sup>-1</sup>.

(Tabla 4.2), pero en contra de lo que se esperaba teniendo en cuenta los resultados de los estudios en discontinuo. Las diferencias de selectividad entre ambos polímeros se deben a la diferente estructura del grupo espaciador. En el capítulo anterior se ha observado que en los procesos en discontinuo la sustitución de un átomo de oxígeno de la cadena espaciadora (polímero 3) por un átomo de azufre (polímero 4) produce un incremento en la capacidad de adsorción de ambos iones, siendo este aumento mayor para los iones Au(III), por lo que era de esperar un mayor factor de separación para el polímero 4. La Tabla 4.5 muestra que en los procesos en continuo también se adsorben más iones por parte del polímero 4, pero en este caso se produce un mayor aumento en la retención de los iones Pd(II).

Este cambio en el comportamiento de los polímeros en los procesos en continuo se atribuye a consideraciones cinéticas. Aunque el incremento en la capacidad de adsorción del polímero 4 repercute en una mayor retención para ambos iones, este efecto será más acusado para los iones que presentan una mejor reactividad, con una mayor cinética. Así, la mejor cinética de adsorción de los iones Pd(II), junto a su menor tamaño, favorece el proceso de adsorción en continuo, frente a la cinética de adsorción más lenta de los iones Au(III).

Se ha comprobado que en las condiciones de trabajo utilizadas (aproximadamente 0.15 g de polímero seco, columnas de 17 mm de diámetro, alturas de lecho de unos 40 mm y velocidades de



flujo lineal de 2.2 mm min<sup>-1</sup>), no es posible realizar el cálculo de los factores de separación cuando la concentración de los iones Au(III) es inferior a los 50 mg L<sup>-1</sup> para el polímero 3 y de 140 mg L<sup>-1</sup> para el polímero 4. Ello es debido a que las columnas retienen todo el metal a concentraciones inferiores a las indicadas, no pudiéndose detectar la presencia de oro a la salida de la columna. Este hecho influye también en el elevado aumento del factor de separación observado cuando la concentración de oro es ligeramente superior a este valor mínimo.

**Tabla 4.5.** Cantidades de metal adsorbido (mmoles) por los polímeros en los procesos en columna (≈0.15 g de polímero seco y velocidad de flujo lineal de 17,7 mm min<sup>-1</sup>)

	Au (III)	Pd (II)
Polímero 3	0.025±0.001	0.0110±0.0009
Polímero 4	0.0743±0.0007	0.044±0.001

Tal y como se ha indicado anteriormente, el factor de separación depende de la relación de concentraciones en disolución de los iones. Como se puede comprobar mediante la Fig. 4.6, el aumento de la fracción de iones oro en la disolución de carga produce una disminución del factor de separación del polímero 3. El mismo comportamiento se observa para el polímero 4.

#### 4.7 EFECTO DE LA TEMPERATURA

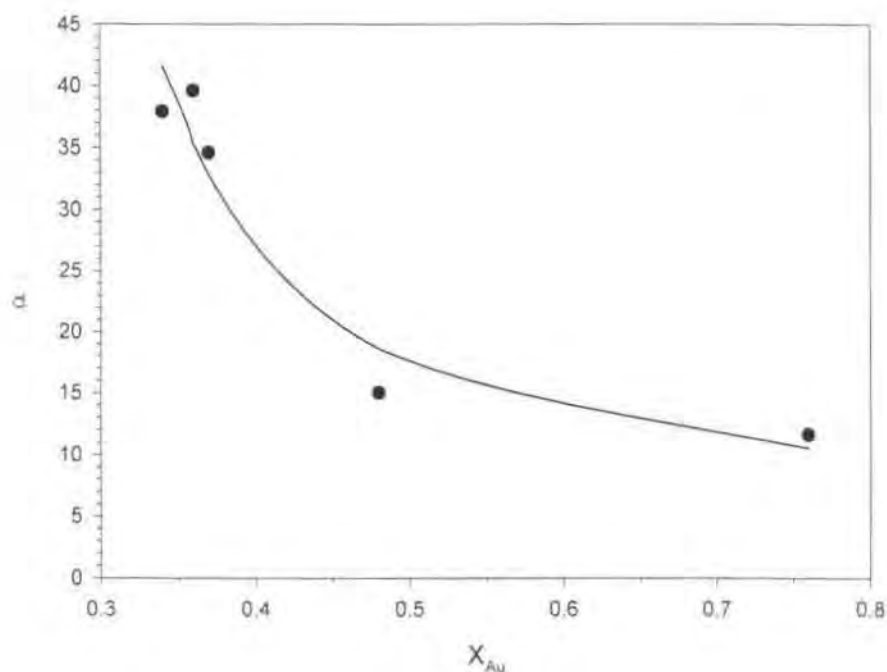
Al igual que las reacciones en disolución, los procesos de adsorción pueden ser influenciados por las variables termodinámicas (p.e. la temperatura). La dependencia de la constante de equilibrio de una reacción por la temperatura viene dada por la ecuación de van't Hoff,

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial (1/T)} = - \frac{\Delta H^0}{R} \tag{4.2}$$

donde  $\Delta H^0$  es el cambio de entalpía, o calor adsorbido a temperatura y presión constantes. A partir de la ec. 4.2 se puede determinar que una ganancia en la entalpía de 1000 calorías al variar la temperatura 10°C implica un incremento en la constante de equilibrio de un 6% [4].

Los sistemas más apropiados para realizar procesos de adsorción basados en la temperatura son aquellos que presentan variaciones de entalpía elevadas. Estos cambios son mayores cuando se forma algún tipo de complejo en el sistema, ya sea en la fase resina o en disolución. En los procesos de intercambio iónico simple, al producirse sólo interacciones de tipo electrostáticas, la temperatura afecta escasamente al proceso de adsorción [4-6]. En cambio, puede tener un efecto importante en los procesos de elución si se utiliza como eluyente un reactivo complejante, y, sobretodo, en los procesos con intercambiadores en los que se forma algún complejo.

La mayoría de los estudios se han realizado sobre intercambiadores iónicos sintéticos de tipo sulfónico o carboxílico [referencias incluidas en Ref. 5 y 7]. Las resinas quelatantes han sido menos utilizadas en los procesos de separación basados en la temperatura, pero ya se ha mencionado que el factor de separación tiene una clara dependencia de esta [7, 8].



*Fig. 4.6. Evolución del factor de separación de oro y paladio en función de la fracción molar de oro en la disolución de carga (polímero 3)*

Como regla general, se espera una disminución de la selectividad del intercambiador iónico al aumentar la temperatura en los sistemas donde tiene lugar la formación de complejos en la disolución o la fase resina, debido a que el equilibrio puede ser modificado al variar esta [9]. Generalmente se produce una mayor adsorción de todos los iones involucrados en el sistema.

Aunque el factor de separación ( $\alpha$ ) no es un parámetro termodinámico, ya que depende de las condiciones experimentales, es posible relacionarlo con la constante de equilibrio mediante la ecuación [5,10,11],

$$\log K = \int_0^1 \log \alpha(Y) \partial Y \quad (4.3)$$

donde  $Y$  representa la fracción equivalente del ion más fuertemente adsorbido en la fase resina.

El valor de  $\Delta H^0$  de una reacción de intercambio iónico, correspondiente al intercambio total entre dos iones, se determina mediante,

$$\Delta H^0 = \int_0^1 \Delta H_{ap} \partial Y \quad (4.4)$$

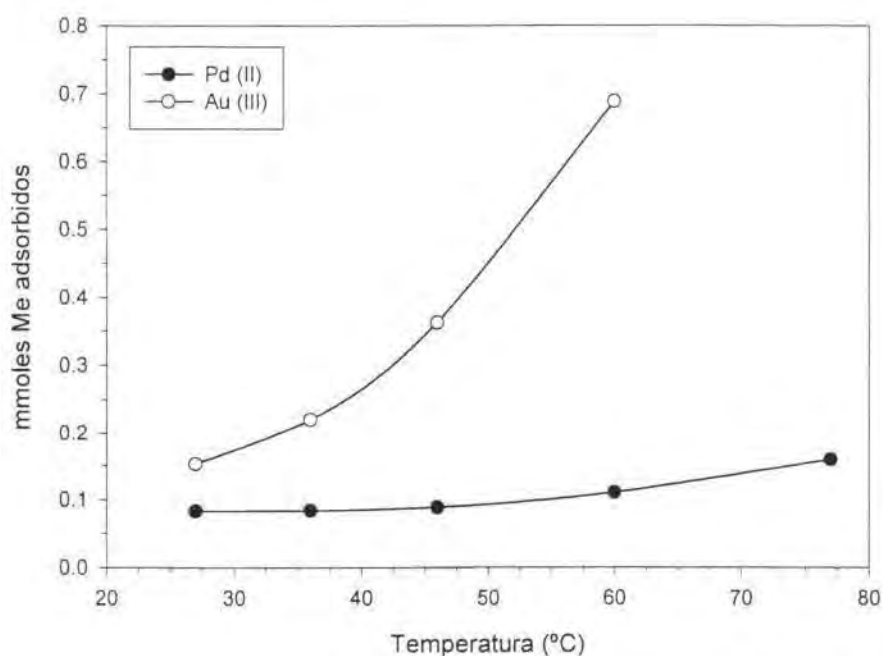
donde  $\Delta H_{ap}$  es la entalpía aparente de reacción [5,12,13] que depende de  $Y$ . Sustituyendo en la ecuación de van't Hoff,

$$\frac{\partial \ln \alpha}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{ap}}{RY} \quad (4.5)$$

De esta manera se puede determinar  $\Delta H_{ap}$  de la reacción si se conoce la variación de  $\alpha$  con la temperatura.

El estudio experimental se ha realizado con el polímero 3 utilizando la columna termostaticada descrita en el apartado experimental (pag. 95).

Debido al elevado coste de las disoluciones de oro y a la elevada afinidad que muestran los polímeros hacia los iones oro no se ha calculado la variación del factor de separación con la temperatura sino la cantidad total de iones retenidos por la columna.



*Fig. 4.7. Evolución de la cantidad de metal adsorbida por el polímero 3 en función de la temperatura.*

La Fig. 4.7 muestra el aumento de la cantidad de metal adsorbida al aumentar la temperatura del proceso. Se puede comprobar, tal y como era de esperar, que se produce un aumento en la cantidad de ambos iones retenidos por el polímero. Sin embargo, la variación observada para los iones paladio es pequeña, no produciéndose variación en la cantidad adsorbida hasta que la temperatura es superior a 55°C. A la temperatura máxima evaluada (77°C) se ha doblado la cantidad de iones Pd(II) adsorbida. Para los iones Au(III) el incremento de la temperatura afecta mucho más significativamente a la cantidad de iones adsorbidos por el polímero. Ello indica que muy probablemente el factor de separación aumentará con la temperatura y no seguirá la regla general.

Este cambio de comportamiento puede explicarse a partir de los siguientes factores:

1. Existe la posibilidad de que un incremento de la temperatura produzca un variación de la constante de equilibrio mayor para los iones Au(III) que para los iones Pd(II) teniendo en cuenta la poca reactividad del clorocomplejo de paladio (II).
2. La forma de las curvas de rotura (Fig. 4.1) indica la existencia de problemas de difusión y transferencia de materia para los iones oro, por lo que se hace muy complicado proponer un mecanismo de adsorción para este metal. El coeficiente de difusión en la fase resina depende de la temperatura y, como se ha podido observar en los trabajos realizados con la resina Lewatit TP-207 (con grupos funcionales Iminodiacético -IDA-) [14, 15], aumenta con ella. Los resultados experimentales indican que las variaciones de los coeficientes de difusión para los iones oro son superiores a los de los iones paladio. Debido a ello, al aumentar la temperatura se produce una mejor difusión de estos iones. Este hecho, unido a la elevada capacidad hacia los iones Au(III) determinada en los experimentos en discontinuo, provoca un aumento mucho más pronunciado de la adsorción de estos iones con respecto a Pd(II).

#### **4.8 SEPARACIÓN DE METALES NOBLES**

Una de las principales aplicaciones de los polímeros sintetizados es su utilización en la separación de Metales Nobles. La Fig. 4.8 muestra las curvas de rotura correspondientes al estudio de una mezcla conteniendo diferentes Metales Nobles (Pd, Au, Pt y Rh).

Tanto el platino como el rodio aparecen a la salida de la columna al 100 % de forma rápida y conjuntamente debido a su nula adsorción por parte del polímero, siendo imposible su separación.

El mismo comportamiento se obtendrá para Ir y los metales base evaluados en el capítulo anterior (Fe, Zn, Cu, Ni) al no presentar adsorción por los polímeros.

La no adsorción de algunos PGM permite una mejor separación de los iones retenidos por los polímeros (Pd y Au), los cuales pueden ser separados muy eficazmente entre ellos por el polímero 3.

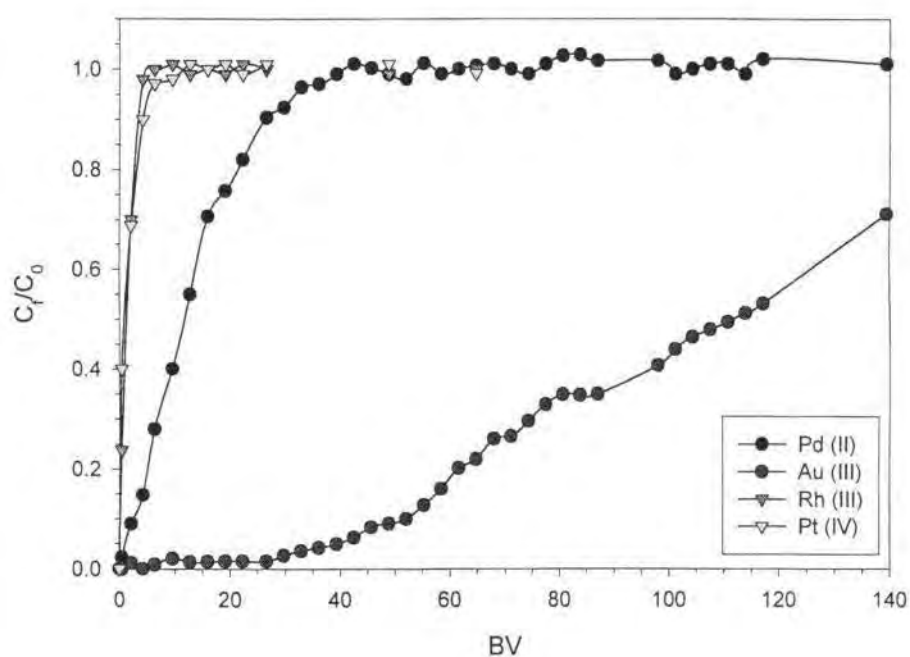


Fig. 4.8. Curvas de rotura obtenidas en la separación de una mezcla de  $57 \text{ mg L}^{-1}$  Pd(II),  $54 \text{ mg L}^{-1}$  Au(III),  $88 \text{ mg L}^{-1}$  Pt(IV) y  $60 \text{ mg L}^{-1}$  Rh(III) en HCl 1.0M a una velocidad de flujo lineal de  $17.7 \text{ mm min}^{-1}$  (Polímero 3 macroporoso).

#### 4.9 BIBLIOGRAFÍA

1. D. Lindsay, D.C. Sherrington, J.A. Greig y R.D. Hancock, *React. Polym.*, **12** (1990) 75.
2. K. Dorfner, en Ion Exchangers, K. Dorfner Ed., Walter de Gruyter, Berlin (Alemania) (1991) 1.
3. G. Zuo y M. Muhammed, *React. Polym.*, **24** (1996) 807.
4. H.F. Walton y R.D. Rocklin, Ion Exchange in Analytical Chemistry, CRC Press, Inc. Boca Raton (USA) (1990) 52.
5. J. Noguerol, *Tesis Doctoral*, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Barcelona (Bellaterra) (1996).
6. A.J. Groszcek, Ion Exchange for Industry, M. Streat Ed., Ellis Horwood Ltd., Chichester (1988) 286.
7. D. Muraviev, A. Gonzalo y M. Valiente, *Anal. Chem.*, **67**(17) (1995) 3028.
8. D. Muraviev, A. Gonzalo, M.J. González y M. Valiente, en Ion Exchange Developments and Applications, J.A. Greig Ed., Royal Society of Chemistry, Londres (UK) (1996) 516.
9. A. Warshawsky, N. Kahana, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 2663.
10. O.D. Bonner y R.R. Pruett, *J. Phys. Chem.*, **63** (1959) 1417.
11. J.S. Redinha y J.A. Kitchener, *Trans. Faraday Soc.*, **59** (1962) 515.
12. O.D. Bonner y J.R. Overton, *J. Phys. Chem.*, **65** (1961) 1599.
13. V.S. Soldatov, en Ion Exchangers, K. Dorfner Ed., Walter de Gruyter, Berlin (1991) 1243.
14. M. Nativ, S. Goldstein y G. Schmuckler, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8** (1975) 1951.
15. D. Muraviev, A. Gonzalo, N.A. Tikhonov y M. Valiente, *J. Chromatogr. A*, **802** (1998) 251.

**5. SEPARACIÓN DE Au(III) Y Pd(II) CON  
INTERCAMBIADORES ANIÓNICOS COMERCIALES**

---

**CONTENIDO CAPÍTULO 5:**

5.1 Introducción .....	115
5.1.1 Intercambiadores Iónicos.....	115
5.1.2 Uso de resinas aniónicas en la recuperación y separación de Metales Nobles.....	118
5.2 Objetivos .....	119
5.3 Experimental .....	120
5.3.1 Reactivos .....	120
5.3.2 Aparatos .....	120
5.4 Isotermas de adsorción.....	121
5.5 Capacidad para enlazar oro y paladio a diferentes concentraciones de ácido clorhídrico...	123
5.6 Cinética de adsorción .....	124
5.6.1 Tiempo medio de carga.....	126
5.7 Efecto de la temperatura sobre la adsorción.....	129
5.8 Separaciones en columna .....	132
5.8.1 Estudios de carga de las columnas .....	132
5.8.2 Elución en columna.....	135
5.8.3 Separación oro y paladio .....	136
5.9 Comparación polímeros sintetizados con resinas aniónicas comerciales.....	137
5.10 Bibliografía.....	139

**5.1 INTRODUCCIÓN****5.1.1 INTERCAMBIADORES IÓNICOS**

Los intercambiadores iónicos convencionales tienen un mecanismo de adsorción basado en las atracciones electrostáticas que se producen entre los grupos iónicos fijos de la resina y los contraiones que se encuentran en disolución. Se dividen en intercambiadores catiónicos, aniónicos y bifuncionales (Tabla 5.1).

Los intercambiadores catiónicos han tenido históricamente una mayor importancia que los aniónicos ya que industrialmente pueden ser utilizados para disminuir la dureza del agua. Excepto las resinas con grupos funcionales conteniendo fósforo (p.e. Duolite ES-63, con grupos funcionales de ácido fosfónico) o arsénico que no son de gran importancia en aplicaciones industriales, pero poseen una elevada selectividad [1].

Los intercambiadores aniónicos son muy estables y poseen unas capacidades de intercambio elevadas. Su principal utilidad en la adsorción de metales viene dada por la posibilidad de los iones metálicos de combinarse con ligandos cargados negativamente y formar complejos aniónicos. La fuerza del enlace depende de la concentración del ligando, de la estabilidad del



complejo en disolución y, sobretodo, de la afinidad de la resina por el complejo. Por ello, la estabilidad del complejo aniónico en la resina no es la misma que en disolución acuosa [2]. Una ventaja que presentan este tipo de intercambiadores iónicos es que las resinas aniónicas fuertes con iones amonio cuaternario son más selectivas que los intercambiadores iónicos catiónicos fuertes (con grupos sulfónicos). También son mucho más selectivas hacia metales si forman complejos con los aniones presentes en el sistema [2].

**Tabla 5.1.** Clasificación de las resinas iónicas según el tipo de grupo ionogénico.

	Tipo de Resina	Grupo Funcional
<b>Intercambiadores Catiónicos</b>	Ácido fuerte	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	Ácido fuerte-medio	Contiene P o As
	Ácido débil	-CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
<b>Intercambiadores Aniónicos</b>	Base fuerte	Amonio cuaternario
	Base débil	Amina (primaria, secundaria o terciaria)
	Base débil	Piridina

Dentro de las resinas aniónicas fuertes existen dos tipos diferenciados:

1. Tipo I: contienen grupos trimetil amina (-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Son más básicas pero su regeneración es más difícil. Son las más comunes.
2. Tipo II: contienen grupos dimetil-β-hidroxiethyl amina (-N<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Son menos estables y más sensibles a los oxidantes. Tienen una mayor estabilidad térmica, por lo que son más útiles para aplicaciones a elevada temperatura, donde las diferencias de estabilidad química son más aparentes [1].

Dependiendo del contraion enlazado al grupo funcional para mantener la electronegatividad, cada tipo individual de resina se puede clasificar en diferentes formas. En el caso de intercambiadores aniónicos podemos referirnos a la forma OH o bien Cl. Las resinas se pueden utilizar en la forma iónica suministrada por el fabricante o bien pueden ser convertidos antes de su uso a la forma iónica de interés. Para ello, se debe tener en cuenta la composición de la disolución a ser tratada y la selectividad del intercambiador hacia los iones. En el laboratorio, esta conversión y/o regeneración de la resina se suele realizar con un exceso de reactivo ya que no existen las limitaciones económicas presentes industrialmente.

Para describir el proceso de intercambio iónico se puede utilizar un esquema de reacción general (5.A).



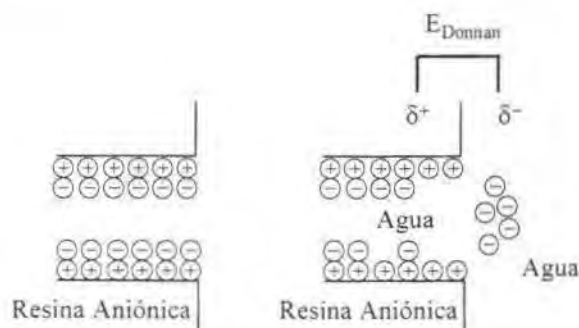
donde  $A$  es el contraion y  $B$  el ion de soluto. Pero no se puede realizar un tratamiento generalizado de la ecuación (5.A) aplicable a todos los tipos de resinas, cada proceso tiene un comportamiento característico dependiendo de un gran número de parámetros (tipo de resina, contraiones, fuerza iónica de la disolución, coiones, temperatura, etc.).

En general, cuando una resina de intercambio iónico se sumerge en la disolución que contiene el electrolito, se pueden producir tres procesos:

- a. En primer lugar, la resina se hincha al introducirse el disolvente en su interior desde la disolución externa. En las resinas macroreticulares el hinchamiento es escaso, pero en las tipo gel es muy importante.
- b. Segundo, tiene lugar el proceso de intercambio iónico.
- c. Finalmente, Algunos electrolitos penetran (difunden) en la estructura de la resina.

Los tres procesos pueden tener lugar simultáneamente y todos tienen influencia en la distribución de las especies que pueden difundir en el sistema.

Habitualmente, para poder explicar el proceso que tiene lugar mediante resinas de intercambio iónico, se han postulado modelos teóricos basados en el equilibrio de Donnan en membrana [1]. En general, en estos modelos se considera que la interfase entre la resina y la disolución acuosa actúa como una membrana. Los grupos ionogénicos fijos de la resina son los componentes que no pueden difundir en uno de los lados, siendo el contraion de la resina el que se mueve libremente. De esta forma, si la resina se pone en contacto con una disolución electrolítica que contiene un ion común, o también un ion no común, tendrá lugar un equilibrio de acuerdo con el modelo de Donnan.



**Fig. 5.1.** Aparición del potencial de Donnan en una resina de intercambio aniónico. A la izquierda, esquema de un poro en una resina seca; a la derecha, después de sumergir la resina en agua.

La afinidad de las resinas de intercambio iónico hacia sus contraiones y la exclusión de los coiones se ha determinado en muchos contextos como el efecto de exclusión de Donnan. La Fig. 5.1 muestra un hipotético poro de un intercambiador, en este caso aniónico, antes de ponerse en contacto con una disolución de agua (izquierda) y después (derecha). Al ponerse en contacto la resina con el disolvente se

produce un equilibrio por difusión de iones desde la resina hacia la disolución (este equilibrio es pequeño ya que únicamente los contraiones de la resina pueden difundir). Esta difusión de contraiones provoca una descompensación de la carga en la matriz de la resina. Aunque, de forma global, la cantidad de iones que difunden no es proporcionalmente significativa, por lo que se puede considerar que se mantiene la electroneutralidad en la resina. Los iones que han difundido hacia el disolvente se mantienen cerca de la superficie de la resina formando una doble capa difusa. Este proceso provoca la aparición de un potencial eléctrico a través de la interfase resina-disolución (llamado **potencial de membrana de Donnan**). Esta situación provoca que el movimiento de los contraiones sea difícil. Pero unos pocos iones son suficientes para conseguir voltajes que permitan superar esta barrera de energía. Además, el potencial creado tiende a devolver los contraiones de la doble capa difusa hacia los puntos fijos de la matriz de la resina. Los contraiones de la doble capa se encuentran en equilibrio dinámico con los de la fase resina. Por lo que los contraiones introducidos en el disolvente que se mezclan con los de la capa difusa los desplazarán, ocupando su lugar en la resina. La presencia del potencial de Donnan en la interfase resina-disolución explica porque la resina permite el acceso de los contraiones mientras que prácticamente excluye a los coiones.

### 5.1.2 USO DE RESINAS ANIÓNICAS EN LA RECUPERACIÓN Y SEPARACIÓN DE METALES NOBLES

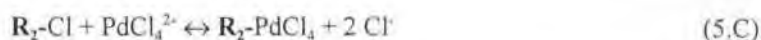
En los procesos hidrometalúrgicos clásicos [3] (p.e. el proceso INCO) el resultado del tratamiento de los minerales que contienen Metales Nobles da como resultado la obtención de clorocomplejos de oro, paladio y platino en la fracción soluble del proceso. Los tres iones forman clorocomplejos aniónicos a concentraciones de HCl 0.1 M o superiores. Debido a ello, las resinas aniónicas son adecuadas para la adsorción y separación de estos complejos [4, 5]. En algunos casos se ha determinado la adsorción de los Metales Nobles, en medio ácido clorhídrico, con resinas de intercambio catiónico, pero la adsorción es nula o son adsorbidos muy débilmente [6].

La adsorción de PGMs en medio ácido clorhídrico ha sido ampliamente estudiada con resinas aniónicas fuertes [6, 7]. Mayoritariamente los estudios realizados se han efectuado con resinas aniónicas fuertes del tipo I (generalmente Amberlite IRA 400 [4, 6, 7], Dowex-1 [6, 7-11] y Bio-Rad AG1 [5, 6, 12]), habiéndose realizado pocos trabajos con resinas del tipo II [13].

Atendiendo a los iones Au(III) y Pd(II), en medio ácido clorhídrico ambos muestran una disminución en los coeficientes de distribución al aumentar la acidez de las disoluciones (desde  $>10^3$  en HCl 0.1 M a  $\sim 40$  en HCl 12 M para paladio [9,10], y desde  $>10^6$  a  $\sim 10^4$  para oro [11] en el mismo rango de concentraciones de HCl con la resina Dowex-1).

Los procesos de intercambio iónico de los iones  $\text{AuCl}_4^-$  y  $\text{PdCl}_4^{2-}$  con resinas aniónicas en forma de cloruro tiene lugar según los esquemas de reacción (5.B) y (5.C),





donde **R** indica la cantidad equivalente de intercambiador iónico. Estos procesos pueden ser caracterizados por el coeficiente de selectividad ( $K^s$ ), que expresado mediante concentraciones,

$$K^s = \frac{[AuCl_4^-]_r [Cl^-]_{aq}}{[Cl^-]_r [AuCl_4^-]_{aq}} \quad (5.1)$$

$$K^s = \frac{[PdCl_4^{2-}]_r [Cl^-]_{aq}^2}{[Cl^-]_r^2 [PdCl_4^{2-}]_{aq}} \quad (5.2)$$

donde *r* se refiere a la fase resina y *aq* a la fase de disolución acuosa. Desdichadamente el valor de  $K^s$  depende de las concentraciones por lo que es difícil comparar los valores que se obtienen experimentalmente.

El principal problema que presentan los intercambiadores aniónicos usuales para la recuperación de PGMs es la dificultad que presentan para su elución cuantitativa [6, 14-16]. Ello se ha atribuido a la formación de pares iónicos muy estables entre los cloro complejos hidrofóbicos y los grupos de amonio cuaternario de las resinas. También se ha indicado la posibilidad de que la elución incompleta sea debida a la reducción de los iones metálicos a estados de oxidación más bajos, incluso a metal, en contacto con la resina [6]. Este problema se ha intentado solucionar utilizando intercambiadores aniónicos de celulosa [14, 17-19], DEAE-celulosa (dietilaminoetilcelulosa) y TEAE-celulosa (trietilaminocelulosa), comercializados como Cellex D y Cellex T por Bio-Rad Laboratories. Las bajas selectividades obtenidas con los intercambiadores de celulosa provoca que la separación de PGMs en medio ácido clorhídrico no sea factible, excepto cuando se añaden agentes complejantes a las disoluciones (p.e. tiourea [17], DTPA [18] o glicina [19]).

## 5.2 OBJETIVOS

El objetivo de este estudio es comparar las propiedades de resinas aniónicas fuertes tipo II y las resinas quelatantes sintetizadas de los capítulos anteriores en la adsorción y separación de paladio (II) y oro (III) en disoluciones de ácido clorhídrico. Para ello se ha realizado primeramente un estudio de las resinas comerciales aniónicas en las mismas condiciones de trabajo (tanto en continuo como en discontinuo) en las que se ha realizado la caracterización y el estudio de los polímeros sintetizados.

Se han escogido las resinas aniónicas del tipo II porque han sido poco utilizadas para la adsorción de Metales Nobles. También se ha realizado la elección de estas resinas debido a su mayor facilidad de elución y por su mayor estabilidad térmica que permite el estudio a diferentes temperaturas.

Tabla 5.2. Propiedades de las resinas Amberlite® IRA 416 y Amberlite® IRA 910 [20]

Resina	Densidad (húmeda) (g/cm <sup>3</sup> )	Peso (g/litre)	Humedad (%)	Rango de pH de trabajo	Temperatura Máxima de Trabajo (°C)	Capacidad Total (eq/l)	Hinchamiento Reversible Total (%)
IRA 416	1.12	740	44-50	0-14	35 (OH) 75 (Cl)	1.30	Cl <sup>-</sup> →OH <sup>-</sup> 15
IRA 910	1.09	670	55-60	0-14	35 (OH) 75(Cl)	1.05	Cl <sup>-</sup> →OH <sup>-</sup> 20

La Tabla 5.2 muestra las propiedades de los intercambiadores iónicos utilizados en este estudio, Amberlite® IRA 416 y Amberlite® IRA 910. La matriz de las dos resinas es de poliestireno entrecruzado con divinilbenzeno, variando en su porosidad. Una de ellas es tipo gel (416), mientras que la otra es macroreticular (910).

### 5.3 EXPERIMENTAL

#### 5.3.1 REACTIVOS

Las resinas aniónicas Amberlite® IRA 416 y Amberlite® IRA 910 en forma de cloruro fueron suministradas por Carlo Erba Reagenti (Italia). Para asegurar la conversión total de las resinas a la forma cloruro, fueron equilibradas con ácido clorhídrico al 10% y lavadas con agua bidestilada previamente a su utilización. Una vez equilibradas se secaron al vacío.

Las disoluciones de oro y paladio se prepararon disolviendo cantidades exactas del ácido tetracloroáurico (Fluka, Alemania) y cloruro de paladio (II) (Aldrich, Alemania) en disoluciones de ácido clorhídrico.

El resto de reactivos fueron de grado analítico. En los estudios en discontinuo las resinas fueron acondicionadas con HCl 3 M durante 30 minutos antes de la adición de los correspondientes reactivos. En los procesos en continuo, se acondicionó la columna pasando a través de ella un volumen de HCl 3 M igual o superior a 3 veces el volumen de lecho.

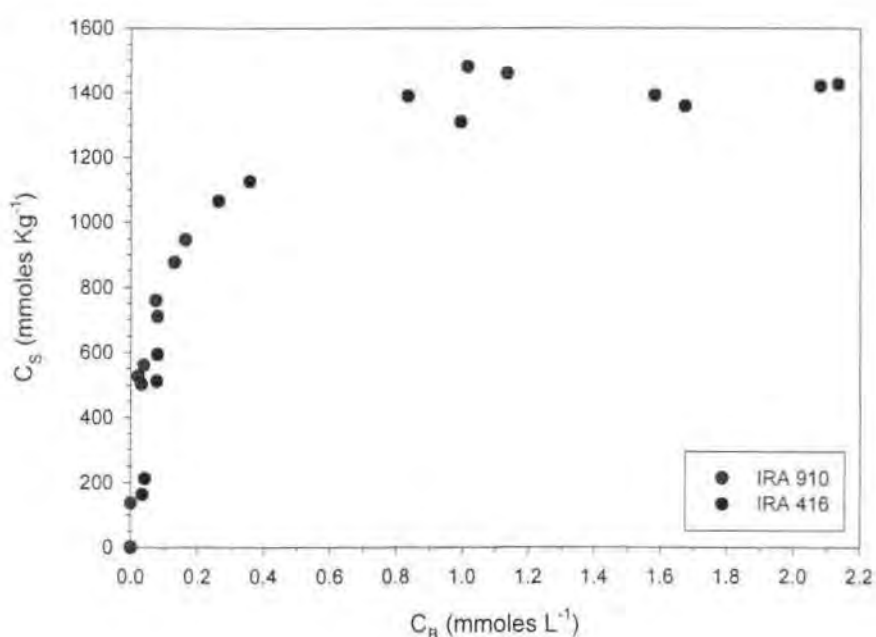
Las disoluciones stock de oro se estandarizaron volumétricamente [21] por valoración redox con tiosulfato. Las de paladio por gravimetría [21] con dimetilglioxima.

#### 5.3.2 APARATOS

Los análisis de las diferentes disoluciones de oro y paladio se realizaron mediante espectrometría de absorción atómica, SpectrAA 300 (Varian Instruments, Australia).

Para los estudios en discontinuo, una cantidad pesada de resina seca se agitó en un agitador orbital (IKA) con una disolución conteniendo un sólo ion o mezclas de ellos a una concentración de HCl determinada. En los estudios a diferentes temperaturas, esta se mantuvo constante (variaciones inferiores a 1°C durante el proceso) con ayuda de un baño termostatzado. La cantidad de iones metálicos adsorbidos sobre la resina se calculó mediante balance de masas a partir del análisis de la fase acuosa.

Para los estudios en columna se utilizó una columna de vidrio de 10 cm de longitud y 4.8 mm de diámetro interno. Una bomba peristáltica Miniplus 3 (Gilson, Francia) fue usada para impulsar las disoluciones de carga o de elución a través de la columna. Un colector de fracciones FC 203 (Gilson, Francia) se utilizó para recoger fracciones de efluente a la salida de la columna y poder obtener las curvas de rotura.



*Fig. 5.2. Isotermas de adsorción de los iones Au(III) con las resinas Amberlite IRA 416 e IRA 910. Tiempo de contacto 22 h, temperatura  $22 \pm 1^\circ C$*

#### 5.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

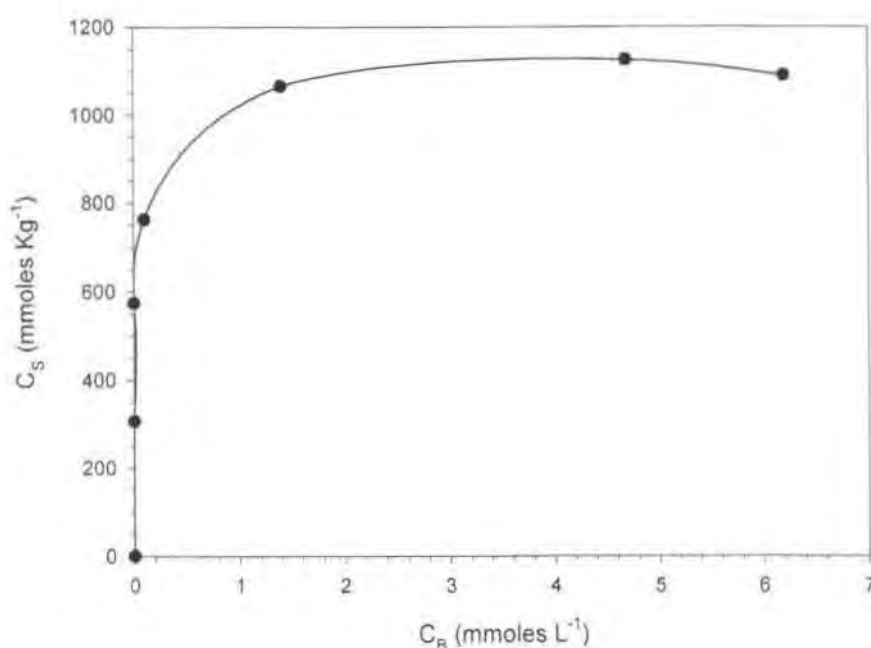
La Fig. 5.2 muestra las isotermas de adsorción obtenidas para los iones oro (III). Atendiendo a la clasificación de Giles [22], la isoterma correspondiente a la resina IRA 416 es del tipo **L2**, mientras que la de la resina IRA 910 es del tipo **H2**. Las isotermas del tipo L y H corresponden a procesos con la misma o similar cinética, pero varía la constante de equilibrio [23]. Así, las isotermas H2 se obtienen en los casos en los que los solutos tienen una afinidad tan elevada que a

concentraciones diluidas son completamente adsorbidos. La diferencia obtenida en las isothermas se debe a que las resinas con estructura macroreticular adsorben más fuertemente los iones [2], aunque tienen unas capacidades menores (Tabla 5.2).

El tramo vertical de la isoterma tipo **H2** para la resina Amberlite IRA 910 no es muy pronunciado, pudiendo medirse concentraciones remanentes en disolución a partir de cantidades retenidas en la columna de 0.14 mmoles Au(III) g<sup>-1</sup> de resina.

A pesar de obtener dos isothermas pertenecientes a diferentes tipos, la “monocapa” de adsorción (determinada a partir del punto B<sup>1</sup>) es prácticamente igual para ambas resinas (1440 mmoles Kg<sup>-1</sup>).

Para los iones paladio (II) la isoterma de adsorción se ha determinado únicamente para la resina



*Fig. 5.3. Isotherma de adsorción de los iones Pd(II) con la resina Amberlite IRA 416 (Tiempo de contacto: 22h, T=22±1°C).*

Amberlite IRA 416 (Fig. 5.3). En este caso la isoterma obtenida es del tipo **H2**, con una zona vertical muy superior a la obtenida para los iones Au(III) con la resina IRA 910, llegando hasta valores de 0.6 mmoles Pd(II) g<sup>-1</sup> de resina. La monocapa de adsorción a partir de la isoterma de los iones paladio es de aproximadamente 1100 mmoles Kg<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup> Valor donde se inicia la porción lineal tras el “cuello” o cambio de pendiente de la isoterma. Representa el “primer grado de saturación” de la superficie. [24].

La resina IRA 416 tiene una mayor constante de equilibrio hacia los iones Pd(II) a concentraciones diluidas (isoterma del tipo H2 frente a isoterma L2). Pero, la diferencia obtenida en las capacidades de monocapa indican una mayor adsorción de iones  $\text{AuCl}_4^-$ . Diferentes estudios indican que la fuerza de la interacción con intercambiadores aniónicos depende fuertemente de la carga de los complejos formados en disolución [25, 7 y referencias 1-7 incluidas en esta]. En general, la adsorción aumenta en el orden  $\text{MeCl}_4^- > \text{MeCl}_4^{2-} > \text{MeCl}_6^{3-}$ . Algunos autores indican que la selectividad de los intercambiadores iónicos puede estar influenciada por requerimientos geométricos de las especies metálicas [26]. Según esto, la geometría plano cuadrada requerida por el ion oro es favorable ya que es relativamente fácil acomodar el complejo  $\text{AuCl}_4^-$  con una única carga negativa [25].

### **5.5 CAPACIDAD PARA ENLAZAR ORO Y PALADIO A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ÁCIDO CLORHÍDRICO**

Las resinas estudiadas en este capítulo tienen grupos funcionales amina cuaternaria, por lo tanto, el mecanismo de adsorción es iónico (Ec. 5.B y 5.C). Debido a ello, la adsorción de iones metálicos disminuye al aumentar la concentración de cloruro en disolución. El incremento del contraion ( $\text{Cl}^-$ ) produce una disminución en el coeficiente de selectividad porque rivaliza con los clorocomplejos aniónicos a intercambiar, desplazando los equilibrios de las Ec. 5.B y 5.C hacia los reactivos.

Para poder comparar con los datos obtenidos con los polímeros sintetizados en el capítulo anterior, se ha estudiado la variación de la capacidad de adsorción con la concentración de ácido clorhídrico de la disolución que contiene los metales.

Tal y como se espera a partir de los datos teóricos de las resinas (Tabla 5.3), la capacidad de adsorción experimental de la resina Amberlite IRA 416 es mayor que la de IRA 910 a valores bajos de HCl. Sin embargo, cuando se incrementa la concentración de HCl las capacidades obtenidas son prácticamente iguales para los dos polímeros, sucediendo igual para ambos iones. Las variaciones para la resina con matriz microporosa (IRA 416) son más acusadas. Ello se debe a que el aumento de la fuerza iónica de las disoluciones disminuye la capacidad de inflamamiento ("swelling") de esta resina. Debido a ello, se dificulta el acceso de los iones a los grupos funcionales en el interior de la estructura de las resinas. La resina con matriz macroporosa (IRA 910) no se ve tan afectada por este efecto ya que prácticamente no sufre variaciones de volumen con la variación en la concentración iónica de la disolución.



**Tabla 5.3.** Capacidades de adsorción a diferentes concentraciones de ácido clorhídrico (determinadas en el equilibrio)

Metal	Resina	[HCl] (M)					
		0.1	1.0	1.7	2.4	2.7	3.0
Au (III)	416	2.04±0.05	1.91±0.05	1.26±0.05	1.25±0.05	1.26±0.05	1.28±0.05
	910	1.57±0.05	1.61±0.05	1.35±0.05	1.24±0.05	1.35±0.05	1.22±0.05
Pd(II)	416	1.43±0.05	0.75±0.05	0.73±0.05	--	--	0.62±0.05
	910	0.87±0.05	0.77±0.05	0.64±0.05	--	--	0.57±0.05

Los resultados de adsorción coinciden con los mostrados en la bibliografía con resinas aniónicas fuertes (p.e. Dowex 1) donde los clorocomplejos de oro (III) son adsorbidos más fuertemente que los de paladio (II) [6] (Tabla 5.4).

**Tabla 5.4.** Coeficientes de distribución de algunos Metales Nobles en ácido clorhídrico con resinas aniónicas fuertes (Dowex 1) [6].

Iones	[HCl] (M)							
	0.1	1.0	4.0	6.0	7.0	8.0	10.0	12.0
Pd(II)	>10 <sup>3</sup>	≈10 <sup>3</sup>	≈300	≈100	<10 <sup>2</sup>	≈80	≈50	≈40
Pt(IV)	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>3</sup>	>10 <sup>3</sup>	≈10 <sup>3</sup>	<10 <sup>3</sup>	<10 <sup>3</sup>	≈500	≈400
Ir(IV)	>10 <sup>3</sup>	>10 <sup>3</sup>	>10 <sup>3</sup>	≈10 <sup>3</sup>	<10 <sup>3</sup>	<10 <sup>3</sup>	<10 <sup>3</sup>	<10 <sup>3</sup>
Rh(III)	---	≈10	≈2	≈1	<1	<1	<1	<1
Au(III)	>10 <sup>6</sup>	>10 <sup>6</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	---	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>	≈10 <sup>4</sup>
Ag(I)	>10 <sup>3</sup>	>10 <sup>2</sup>	≈10	≈2	---	>1	≈1	≈1

## 5.6 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

En general, se puede definir que el mecanismo de cambio iónico entre una resina aniónica fuerte y los clorocomplejos de PGMs tiene lugar en diferentes etapas [1,27]:

1. Difusión de los clorocomplejos aniónicos hacia la resina. Esta primera etapa tiene lugar en dos fases. Primeramente se produce un transporte a través de la disolución hasta la superficie de la resina. Este transporte se ve favorecido por la agitación de la disolución o el paso a través de una columna. En la segunda fase, los aniones deben atravesar una pequeña película de líquido

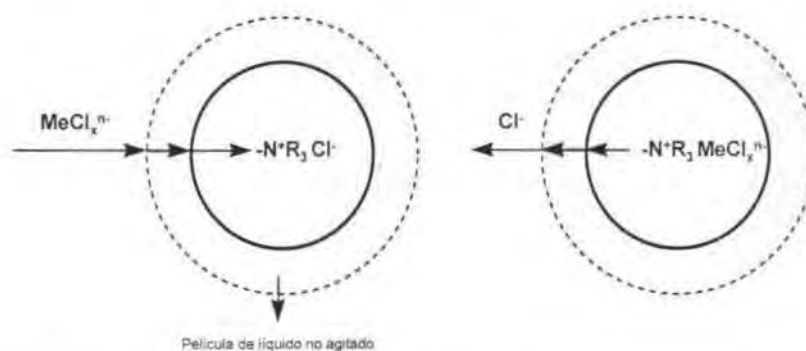
no agitado que siempre se mantiene alrededor de las esferas de resina (a pesar de la agitación o flujo), cuyo espesor varía dependiendo del grado de agitación o flujo.

2. Difusión de los aniones en el interior de la resina hasta localizar el grupo ionogénico.
3. Intercambio entre los clorocomplejos aniónicos y el  $\text{Cl}^-$  que se encuentra unido al grupo amina de la resina.
4. Difusión de los iones cloruro en el interior de la superficie, hacia el exterior.
5. Difusión de  $\text{Cl}^-$  a la disolución atravesando la película estacionaria alrededor de la resina y difundiéndose en la disolución.

De las diferentes etapas indicadas, la que posea una velocidad más lenta será la determinante de la cinética total del proceso.

En los procesos de cambio iónico el intercambio entre los iones móviles y los iones unidos a los grupos ionogénicos (etapa 3) es muy rápido y no afecta a la velocidad de adsorción total del proceso.

Las etapas 1 y 5, debido al principio de electroneutralidad, deben tener lugar simultáneamente y a la misma velocidad. De forma análoga, la difusión de los iones en las etapas 3 y 4 también ha de realizarse a la misma velocidad, pero en dirección opuesta.



*Fig. 5. 4. Esquema de una esfera de resina donde se representan las etapas que intervienen en el proceso de cambio iónico. A la izquierda las etapas 1 y 2, a la derecha las etapas 4 y 5.*

La transferencia de iones en disolución es rápida ya que se realiza por convección, mediante una agitación adecuada. Pero esta agitación no afecta ni al interior de la resina ni a la película líquida que se encuentra adherida a su superficie. Por ello, las etapas determinantes de la velocidad de adsorción serán la difusión de los iones dentro de la resina (también llamada *difusión de partícula*) y la difusión de los iones en la película líquida adherida a la superficie de las esferas de resina (*difusión de película*).

### 5.6.1 TIEMPO MEDIO DE CARGA

En el capítulo anterior se ha indicado que para la determinación de la cinética en los procesos de intercambio iónico mediante resinas se suele evaluar el *tiempo medio de carga*. Para calcular el  $t_{1/2}$  se han realizado las curvas cinéticas de ambas resinas a diferentes concentraciones de HCl (Fig. 5.5, Fig. 5.6, Fig. 5.7 y Fig. 5.8).

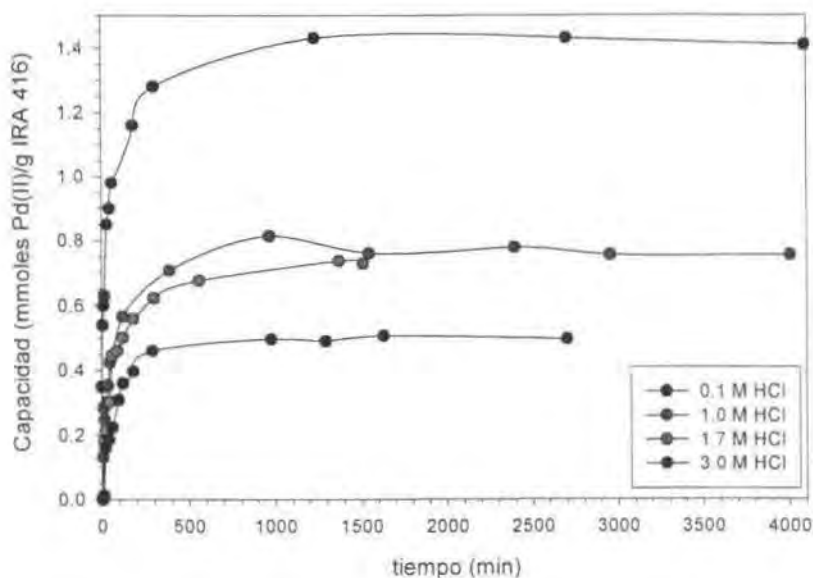


Fig. 5.5. Curvas cinéticas para los iones Pd(II) de la resina Amberlite IRA 416 a diferentes concentraciones de HCl.

La capacidad de adsorción fue evaluada en las siguientes condiciones. Aproximadamente 20 mg de resina fueron agitados con 250 ml de disolución conteniendo disolución de iones oro (III) o paladio (II) y diferentes concentraciones de HCl a temperatura ambiente ( $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Se recogieron fracciones de disolución de 1 ml para su análisis a intervalos de tiempo predeterminados, hasta llegar al equilibrio. La concentración de los iones en disolución fue determinada por espectrometría de absorción atómica y la cantidad de metal adsorbida en la fase resina se calcula mediante el balance de masas (en mmol Me/g resina).

Los  $t_{1/2}$  calculados se muestran en la Tabla 5.5. A pesar de que la adsorción de iones depende de la concentración de HCl, los valores de  $t_{1/2}$  calculados a partir de las curvas cinéticas, no varían con dicha concentración.

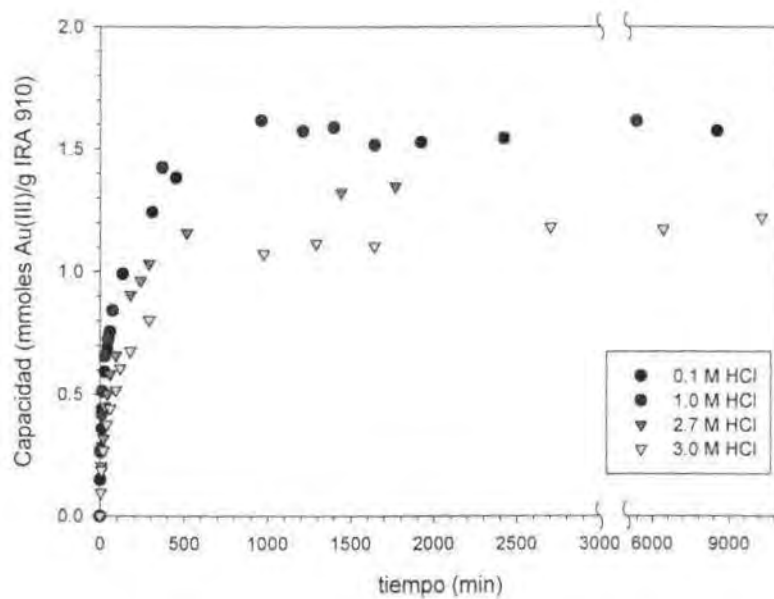


Fig. 5.6. Curvas cinéticas para los iones Au(III) de la resina Amberlite IRA 910 a diferentes concentraciones de HCl

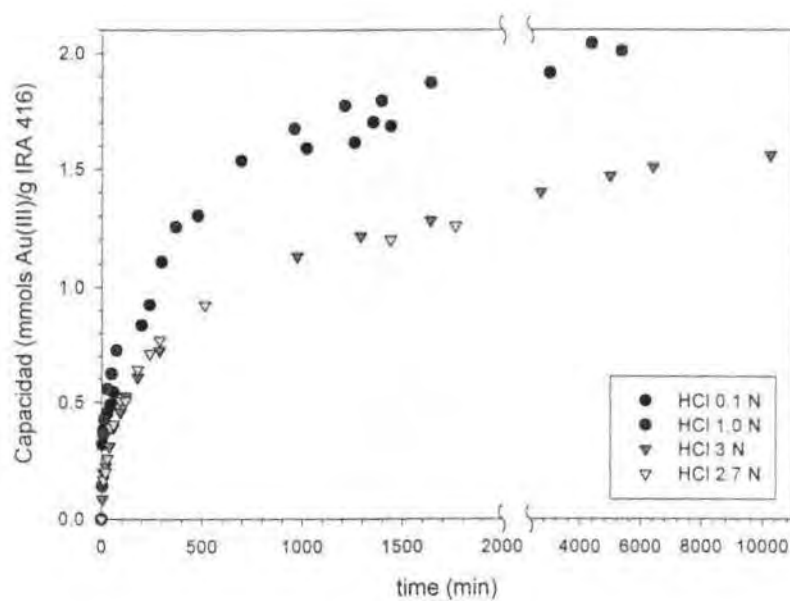
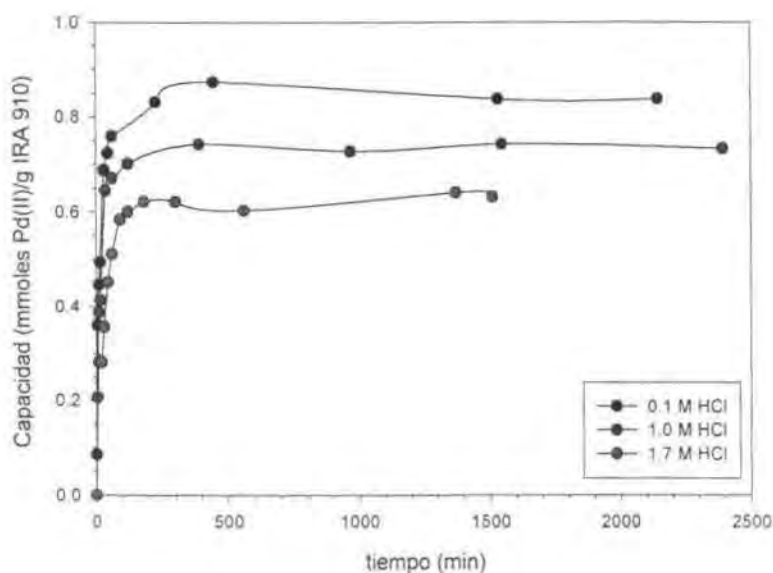


Fig. 5.7. Curvas cinéticas para los iones Au(III) de la resina Amberlite IRA 416 a diferentes concentraciones de HCl.



*Fig. 5.8. Curvas cinéticas obtenidas con la resina Amberlite IRA 910 en la adsorción de iones Pd(II).*

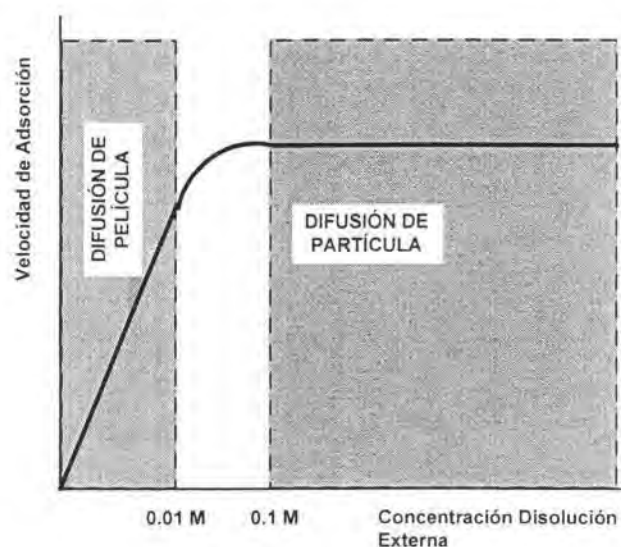
Los resultados indican que la cinética del proceso de adsorción de los iones Pd(II) es mucho más rápida que el de los iones Au(III). La causa de esta diferencia en la cinética se debe a la diferente difusión de los ambos iones.

La concentración de la disolución externa, en condiciones normales de agitación, determina cual de los dos fenómenos de difusión indicados anteriormente (el de partícula o el de película) es el determinante de la velocidad del proceso de adsorción (Fig. 5. 9). En las condiciones del estudio (concentración de la disolución externa igual o superior a 0.1M) la etapa controlante es la difusión de los iones en el interior de la resina (difusión de partícula). Además, a concentraciones superiores a 0.1M la velocidad del proceso alcanza un valor límite constante [27]. Este hecho explica porque se han obtenido los mismos valores de  $t_{1/2}$  a los diferentes valores de HCl estudiados para cada ion. La obtención de tiempos medios de carga inferiores con la resina Amberlita IRA 910 se debe al hecho que las resinas macroporosas producen adsorciones más fuertes que las tipo gel [2].

**Tabla 5.5.** Valores de tiempo medio de carga en la adsorción de iones Au(III) y Pd(II) mediante resinas aniónicas fuertes.

	$t_{1/2}$ (min)	
	IRA 416	IRA 910
<b>Au (III)</b>	275±10	250±10
<b>Pd (II)</b>	40±5	30±5

Cuando la etapa determinante del proceso es la difusión de partícula los coeficientes de difusión de los diferentes iones depende principalmente de las características de estos. Los iones con mayor tamaño y carga tienen un coeficiente de difusión menor lo que provoca que el proceso sea más lento [27]. En este caso se observa que, debido al gran tamaño de los clorocomplejos de oro y paladio, el efecto predominante es la diferencia de tamaño de estos iones. A pesar de que  $\text{PdCl}_4^{2-}$  tiene el doble de carga que  $\text{AuCl}_4^-$ , el gran tamaño de este último ion dificulta su difusión en el interior de la resina y provoca el aumento de los tiempos medios de carga.



**Fig. 5. 9.** Influencia de la concentración de la disolución externa en la velocidad de adsorción en los procesos de cambio iónico.

## 5.7 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA ADSORCIÓN

Se ha estudiado la variación de la capacidad de extracción en discontinuo de Au(III) y Pd(II) con la temperatura. La metodología experimental ha sido similar a la descrita anteriormente. Para el control de la temperatura durante el proceso se ha utilizado un baño de agua termostático incorporado al agitador.

La Tabla 5.6 muestra las capacidades de adsorción obtenidas a diferentes temperaturas para las dos resinas. Al igual que sucede con el aumento en la concentración de HCl, las capacidades obtenidas para cada ion son prácticamente iguales al aumentar la temperatura.

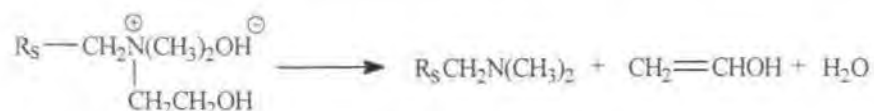
**Tabla 5.6.** Efecto de la temperatura sobre las capacidad de adsorción a tiempo de equilibrio.  $[HCl]=1.0 M$

Metal	Resina	Temperatura (°C)			
		22	33	40	60
Au (III)	416	1.91±0.05	1.38±0.05	1.52±0.05	1.31±0.05
	910	1.61±0.05	1.62±0.05	1.25±0.05	1.19±0.05
Pd (II)	416	0.75±0.05	0.71±0.05	0.29±0.05	0.22±0.05
	910	0.77±0.05	0.70±0.05	0.21±0.05	0.19±0.05

La temperatura puede afectar de diferentes formas a la capacidad de adsorción de las resinas.

Generalmente, los principales efectos que se observan con la temperatura son:

1. Cuando la temperatura afecta significativamente a las capacidades de adsorción suele ser debido a reacciones de formación de complejos o ácido-base en disolución [2].
2. En disoluciones de ácidos fuertes, como el ácido clorhídrico, se produce una hidrólisis de los grupos ionogénicos de las resinas al aumentar la temperatura. Las velocidades de hidrólisis en estos medios son mayores que las observadas en agua. Este efecto produce una disminución en la capacidad de adsorción [28].
3. El aumento de la temperatura produce una disminución de la tendencia a la formación de pares iónicos [29, 30].
4. El aumento de la temperatura produce una disminución de las capas de hidratación de los iones. En este caso se produce un aumento en la capacidad de intercambio debido a la disminución del tamaño de los iones.
5. Los intercambiadores básicos aniónicos tipo 2, si se encuentran en la forma  $OH^-$ , pueden sufrir una  $\beta$ -eliminación (degradación de Hofmann clásica) cuando aumenta la temperatura [28]:



En esta situación, la resina tendrá propiedades básicas débiles y disminuirá su capacidad de adsorción.

Teniendo en cuenta los diferentes efectos que produce la temperatura y el caso concreto de estudio, se observa que:

- En el caso de resinas de intercambio iónico, el efecto indicado en el punto 1 es posible con resinas carboxílicas [31-33], pero no con resinas de amonio cuaternario.
- El apartado 4 no afecta a los sistemas en estudio debido a que los clorocomplejos de oro y paladio formados en HCl no están hidratados y la temperatura no modifica el tamaño de los iones.
- Para eliminar la degradación Hofmann indicada en el punto 5, las resinas han sido convertidas en su forma Cl<sup>-</sup>. Las resinas son mucho más estables térmicamente en esta forma.

Por lo tanto, en el caso en concreto de estudio, sólo los apartados 2 y 3 pueden ser considerados. Ello explica que la capacidad de las resinas IRA 416 y 910 hacia los iones Au(III) y Pd(II) en medio HCl disminuya al aumentar la temperatura.

También se ha estudiado la cinética en función de la temperatura. Los  $t_{1/2}$  calculados a partir de las curvas cinéticas se indican en la Tabla 5.7.

*Tabla 5.7. Efecto de la temperatura sobre los tiempos medios de carga (en minutos).*

		Temperatura (°C)			
		22	33	44	60
<b>Au(III)</b>	416	275	46	40	28
	910	250	40	30	24
<b>Pd(II)</b>	416	40	25	---	---
	910	30	11	---	---

Los resultados muestran que, como era de esperar, la temperatura afecta claramente a la cinética del proceso de adsorción, sobretudo para los iones Au(III) (Fig. 5.10) que mostraban una cinética más lenta que los de Pd(II) a temperatura ambiente.

El aumento de la temperatura produce un incremento de las velocidades de difusión de los iones en las resina [2,27,34]. En las resinas de intercambio iónico este efecto se ve reflejado en la obtención de bandas más estrechas. Sin embargo, no se produce ninguna ganancia en la resolución ya que el efecto que produce el aumento de la temperatura sobre el equilibrio es en general escaso [2], como muestran los valores de capacidad.



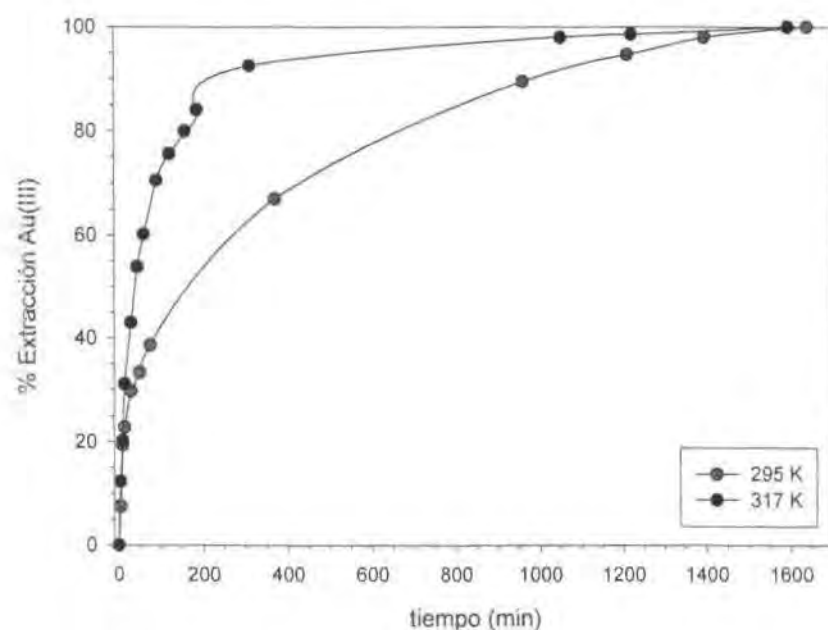


Fig. 5.10. Curvas cinéticas de adsorción de iones Au(III) con la resina Amberlite IRA 416 a diferentes temperaturas.

## 5.8 SEPARACIONES EN COLUMNA

En el capítulo anterior se indica que industrialmente son muchos más útiles los procesos en columna que en discontinuo. Estos últimos sirven únicamente para estudiar el comportamiento del sistema y evaluar el mecanismo de adsorción que se produce con las resinas. Debido a ello, se ha procedido al estudio de la separación de iones oro (III) y paladio (II) mediante las resinas aniónicas comerciales. Los resultados obtenidos serán comparados con los de los polímeros sintetizados.

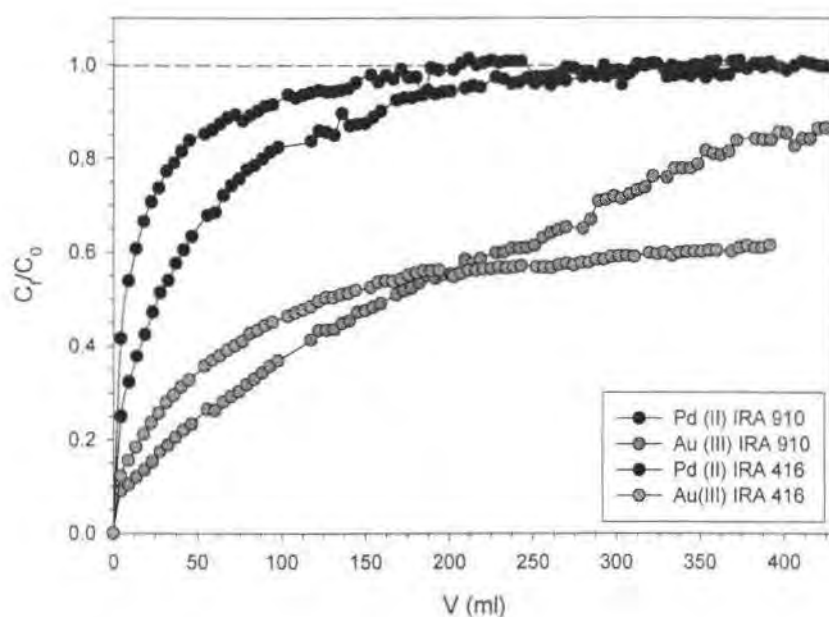
Como las resinas comerciales pueden adsorber todos los metales nobles, los resultados obtenidos en la comparación sólo serán aplicables en el caso de muestras simples con la presencia tan sólo de los dos metales en estudio. En muestras más complejas, serán siempre más útiles los polímeros sintetizados debido a que no adsorben el resto de PGMs.

### 5.8.1 ESTUDIOS DE CARGA DE LAS COLUMNAS

Durante los procesos de carga, diversas disoluciones conteniendo diferentes mezclas de Pd(II), Au(III) y HCl se han pasado a través de la columna. La Fig. 5.11 muestra las curvas de rotura obtenidas para ambos polímeros en las mismas condiciones experimentales. Los resultados

obtenidos demuestran claramente como los datos obtenidos en los estudios en discontinuo no siempre pueden extrapolarse para predecir los valores de los procesos en columna.

Contrariamente a los que se podía esperar a partir de los valores de capacidad obtenidos en los estudios en discontinuo, la resina IRA 910 adsorbe mayor cantidad de iones Pd(II) que la resina IRA 416. Con respecto a los iones Au(III), en el tramo inicial el comportamiento de las curvas es similar al obtenido con los iones paladio(II). Pero, desde la obtención de una concentración de iones oro (III) a la salida de la columna aproximadamente igual a un 50% de la concentración inicial, se observa un cambio en la pendiente de la curva. A partir de ese punto, la retención de estos iones por parte de la resina IRA 416 es superior al de la resina IRA 910.



*Fig. 5.11. Curvas de rotura para los iones Au(III) y Pd(II) con las resinas IRA 416 y 910. Condiciones experimentales:  $61.3 \text{ mg L}^{-1}$  Pd(II),  $84.3 \text{ mg L}^{-1}$  Au(III),  $[H^+] = 2.54M$ , flujo =  $0.9 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $0.209 \text{ g}$  de cada una de las resinas.*

Las curvas de rotura obtenidas permiten observar varios aspectos. La forma de las curvas obtenidas con la resina IRA 910, con estructura macroporosa, indica que el tamaño de los poros de esta resina es lo suficientemente grande para permitir la difusión de los iones en su interior. Las curvas obtenidas para la resina IRA 416, estructura tipo gel, indican que el grado de hinchamiento de esta resina en las condiciones de trabajo permite una velocidad de difusión más elevada para los iones más pequeños ( $\text{PdCl}_4^{2-}$ ) pero disminuye mucho para los más grandes ( $\text{AuCl}_4^-$ ). Hay que tener

en cuenta que el tamaño de poro de una resina es importante, pero lo es mucho más la relación entre el tamaño de poro y el de la molécula a adsorber.

Los resultados obtenidos para los iones Au(III) con la resina Amberlite IRA 416 son muy similares a las obtenidas con los polímeros sintetizados. En ambos casos se debe al impedimento por parte de las resinas a la difusión y la transferencia de materia para los iones de gran tamaño, debido a su estructura.

La resina tipo gel (IRA 416) muestra una menor adsorción debido a que presenta una cinética más lenta que la macroporosa (Tabla 5.5) y también a los menores coeficientes de difusión que presentan las resinas tipo gel.

Las resinas tipo gel (IRA 416), estrictamente hablando, no tienen poros como las macrorreticulares (IRA 910). La porosidad aparente de estas resinas se refiere a los canales que resultan tras el hinchamiento ("swelling") de la resina. Ello determina el tamaño de los iones que pueden penetrar en su interior y la velocidad de intercambio [1]. El hinchamiento de una resina tipo gel en un disolvente se postula generalmente como un proceso osmótico. En disolventes polares este hinchamiento aumenta al disminuir la concentración de la disolución externa debido a que disminuye la diferencia en la actividad osmótica entre las dos fases [1]. Además, como se ha explicado anteriormente, a los valores de concentración de las disoluciones externas de trabajo la etapa limitante del proceso es la difusión de partícula. Ello provoca que los iones más grandes tengan una velocidad de difusión menor.

*Tabla 5. 8. Capacidades de rotura ( $Q_b$ ) de las resinas Amberlite IRA 416 y 910 para los iones Au(III) y Pd(II) a diferentes flujos y peso de resina.*

Resina	[H <sup>+</sup> ] (M)	peso de resina (g)	flujo (mL min <sup>-1</sup> )	$Q_b$ (Au) (mmols g <sup>-1</sup> )	$Q_b$ (Pd) (mmols g <sup>-1</sup> )
416	2.5	0.2091	0.90	0.007	0.004
910	2.5	0.2087	0.90	0.019	0.006
910	3.0	0.2454	1.46	0.039	0.008
910	3.0	0.4984	1.46	0.169	0.016
910	3.0	0.4924	2.00	0.076	0.015
910	3.0	1.0910	1.85	0.173	0.037

La dificultad a la difusión de los iones provoca que inicialmente sólo se produzca adsorción sobre los grupos funcionales que se encuentren sobre la superficie externa de las resinas donde no existen problemas de difusión de partícula. La forma de la curva de rotura indica que los iones

pueden difundir más fácilmente en el interior de la resina una vez adsorbidos algunos iones sobre la superficie.

Los iones  $\text{PdCl}_4^{2-}$  no presentan este problema debido a su menor tamaño, el cual parece ser suficiente para permitir su acceso a la estructura de la resina tipo gel. Por ello pueden difundir más fácilmente por los canales que se generan en la resina tipo gel y no se observa ninguna variación importante en la curva de rotura.

La Tabla 5. 8 muestra la capacidades de rotura obtenidas a diferentes condiciones experimentales. Los estudios en discontinuo muestran que en equilibrio, la resina Amberlite IRA 416 tiene una capacidad de intercambio mayor que la Amberlite IRA 910. En los procesos en columna esta relación se invierte y la resina macroporosa tiene capacidades de rotura mayores que la resina tipo gel. Este cambio de comportamiento es debido, tal y como se ha explicado con las curvas de rotura, a la menor cinética de la resina IRA 416.

El mejor comportamiento en columna de la resina IRA 910, unido al hecho que la elución en las resinas tipo gel es más complicada que en las macroreticulares, comporta que esta resina sea más útil para la separación de los iones Pd(II) y Au(III).

### 5.8.2 ELUCIÓN EN COLUMNA

Los métodos habituales de elución de los metales nobles adsorbidos sobre resinas aniónicas en medio ácido clorhídrico se suelen basar en la utilización de eluyentes ácidos o básicos [6]. Entre los ácidos se suele utilizar HCl a concentraciones elevadas,  $\text{HNO}_3$  o mezclas de  $\text{HClO}_4$  y HCl. Para la elución de los iones oro suele ser habitual la utilización de mezclas Acetona-ácido (p.e. Acetona-HCl o Acetona- $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ ). Como eluyentes básicos se suelen utilizar disoluciones amoniacales, mezclas de amoníaco y cloruro amónico o bien NaOH. También se utiliza habitualmente tiourea como reactivo eluyente de Metales Nobles.

Se han evaluado diferentes reactivos para determinar cuales son los más adecuados para la elución de los iones oro (III) y paladio (II) retenidos individualmente en columnas de la resina Amberlite IRA 910 (Tabla 5. 9).

El amoníaco es un buen eluyente para los iones Pd(II) debido a que estos iones forman un complejo catiónico,  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  (más estable que el cloroComplejo aniónico adsorbido sobre la resina) que no es retenido por los grupos ionogénicos de la resina. En estudios previos [4] se ha encontrado que se obtiene un 98 % de elución de los iones paladio adsorbidos sobre una resina aniónica Amberlite IRA-93 con  $\text{NH}_3$  al 5%. En este estudio se han obtenido aproximadamente los mismos porcentajes de recuperación a concentraciones elevadas (5% en volumen) de amoníaco. El uso de concentraciones inferiores (2% en volumen) muestra una fuerte disminución del porcentaje de elución (hasta el 50%). La elución de pequeñas cantidades de oro con amoníaco puede ser debida a una velocidad de formación lenta del complejo  $\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{3+}$  en comparación con el complejo  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .

**Tabla 5. 9.** Porcentajes de elución obtenidos en columna con la resina Amberlite IRA 910 cargada con un sólo ion.

Disolución Elución	Concentración	% Oro eluido	% Paladio eluido
NH <sub>3</sub>	2 %	3%	~50%
NH <sub>3</sub>	5 %	7%	~98%
SCN <sup>-</sup>	0.5 M	-7%	-2%
Tiourea	0.1 M ([H <sup>+</sup> ]=1M)	>99%	>99%
Tiourea	0.5 M ([H <sup>+</sup> ]=1M)	>99%	>99%

Las disoluciones de tiourea en medio ácido también han sido ampliamente utilizadas para la elución de Metales Nobles cuando han sido adsorbidos sobre resinas aniónicas debido a la gran tendencia que tienen estos metales para formar quelatos estables con tiourea. Los resultados obtenidos indican que este reactivo presenta la ventaja de que puede eluir de forma cuantitativa (más del 99% en todos los casos) los iones adsorbidos. El principal inconveniente es que eluye a los dos iones conjuntamente y no permite su separación. Un aumento en la concentración de tiourea no modifica los porcentajes de elución pero produce una desorción más rápida de los iones y por lo tanto reduce el volumen necesario para obtener los mismos porcentajes.

### 5.8.3 SEPARACIÓN ORO Y PALADIO

Los resultados obtenidos indican que no es posible separar de forma cuantitativa una mezcla de iones oro (III) y paladio (II) mediante las resinas Amberlite IRA 910 y 416. Las curvas de rotura obtenidas (Fig. 5.11) muestran que ambos iones aparecen conjuntamente a la salida de las columnas desde el primer momento, por lo que no es posible su separación.

Realizando el proceso de elución con amoníaco al 5% y tiourea 0.1M a [H<sup>+</sup>]=1M, es posible obtener una separación adecuada de ambos iones. Los porcentajes de impurezas del ion interferente son inferiores al 8% en la elución de paladio, y del 3% en la elución del oro.

Como se ha indicado con anterioridad (apartado 5.7, pág. 129), en las resinas de intercambio iónico el incremento de la temperatura provoca una disminución de la capacidad de adsorción, debido a la menor tendencia a formar pares iónicos y a la hidrólisis de los grupos ionogénicos de las resinas. El factor de separación se ve afectado igualmente por esta disminución de la capacidad de adsorción de las resinas, disminuyendo la capacidad de separación con la temperatura (Tabla 5.10).

*Tabla 5.10. Factor de separación de oro (III) y paladio (II) en función de la temperatura. Proceso en columna, resina Amberlite IRA 910, 250 mL disolución conteniendo 0.4 mmoles Au(III) y 0.6 mmoles Pd(II).*

Temperatura	$\alpha_{Pd}^{Au}$
22°C	12.0±0.4
60°C	5.5±0.5

### 5.9 COMPARACIÓN POLÍMEROS SINTETIZADOS CON RESINAS ANIÓNICAS COMERCIALES

Al comparar las resinas comerciales con los polímeros sintetizados en el capítulo 2 se observan una serie de diferencias importantes:

1. Los nuevos polímeros sintetizados son mucho más selectivos hacia los iones Au(III) y menos hacia los iones Pd(II) que las resinas comerciales de intercambio aniónico fuerte tipo II (con aminas cuaternarias como grupos funcionales). La adsorción de iones Au(III) es mucho mayor para los nuevos polímeros (3.31 y 6.50 mmoles Au(III) g<sup>-1</sup> polímero **3** y **4** respectivamente). Para los iones Pd(II), los polímeros sintetizados muestran una extracción inferior (0.51 y 0.72 mmols Pd(II) g<sup>-1</sup> polímero **3** y **4**).
2. La cinética de los polímeros sintetizados es mucho más lenta que en las resinas aniónicas. Ello es debido a que los compuestos sintetizados actúan mediante un mecanismo de adsorción quelatante y no por intercambio iónico.
3. El incremento de la temperatura produce una mayor adsorción en los polímeros sintetizados mientras que la disminuye en las resinas aniónicas. De las diferentes etapas o pasos de que se compone el proceso de adsorción sólido-líquido, la temperatura afecta mucho más en aquellas donde hay reacción química que en las que sólo se producen procesos físicos. Así, en las resinas comerciales la temperatura sólo modifica la velocidad de difusión de los iones, mientras que en los nuevos polímeros el efecto es mucho mayor al involucrar una reacción química.
4. Las resinas aniónicas adsorben fuertemente a todos los Metales Nobles en medio HCl, ya que todos forman clorocomplejos aniónicos. Los polímeros sintetizados únicamente adsorben fuertemente los iones Au(III) y Ag(I), y en menor medida los iones Pd(II), el resto de iones evaluados no son adsorbidos.
5. La separación de una mezcla de Metales Nobles es más eficaz mediante los polímeros sintetizados ya que permiten separar paladio y oro entre ellos y del resto de iones de forma

cuantitativa. Las resinas aniónicas comerciales adsorben eficazmente los iones de Metales Nobles pero no permiten obtener separaciones cuantitativas, obteniendo siempre disoluciones con porcentajes de impurezas entre el 5 y 10%.

6. La elución de los iones adsorbidos es más efectiva en las resinas comerciales. Los polímeros sintetizados presentan más problemas en la elución ya que, al tratarse de un mecanismo quelatante, la desorción de los iones requiere reactivos que formen complejos más estables que los formados con los grupos ionogénicos.

## 5.10 BIBLIOGRAFÍA

1. K. Dorfner en Ion Exchangers, K. Dorfner Ed., Walter de Gruyter, Berlin (1991) 7.
2. H.F. Walton y R.D. Rocklin, Ion Exchange in Analytical Chemistry, CRC Press, Florida (USA) (1990).
3. A. Warshawsky, en Ion Exchange and Sorption Processes in Hydrometallurgy, M. Streat y D. Naden Eds., Critical Reports on Applied Chemistry Vol. 19, John Wiley & Sons, Chichester (UK) (1987) 126.
4. R. Gaita y S.J. Al-Bazi, *Talanta*, **42(2)** (1995), 249.
5. J. Enzweiler y P.J. Potts, *Talanta*, **42** (1995), 1411.
6. J. Korkisch, Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry Vol III, CRC Press, Florida (USA) (1989).
7. S.J. Al-Bazi y A. Chow, *Talanta*, **31(10A)** (1984) 815.
8. P.A. Riveros y W.C. Cooper, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **6(3)** (1988) 479.
9. J. Korkisch y H. Klakl, *Talanta*, **15** (1968), 339.
10. K.A. Kraus, F. Nelson y G.W. Smith, *J. Phys. Chem. Rev.*, **58** (1954), 11.
11. K.A. Kraus y F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **76** (1954), 984.
12. D.C. Colodner, E.A. Boyle y J.M. Edmond, *Anal. Chem.*, **65** (1993) 1419.
13. P.A. Riveros y W.C. Cooper, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **3(3)** (1985) 357.
14. K. Brajter y B. Gankowski, *Talanta*, **24** (1977) 761.
15. E. Blasius y D. Rexin, *Z. Anal. Chem.*, **179** (1961) 105.
16. F.E. Beamish, Recent Advances in the Analytical Chemistry of the Noble Metals, Pergamon Press, Oxford (UK) (1972).
17. K. Ishida, T. Kiriya y R. Kuroda, *Anal. Chim. Acta*, **41** (1968) 537.
18. K. Brajter y K. Slonawska, *Talanta*, **27** (1980) 745.
19. K. Brajter y K. Slonawska, *Talanta*, **30(7)** (1983) 471.
20. Separation Technologies. Amberlite Summary Chart, Nota Técnica, Rohm and Haas.
21. A.I. Vogel, Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Longman, Londres (UK) (1978).
22. C.H. Giles, T.H. McEwan, S.N. Nakhwa y D. Smith, *J. Chem Soc.*, (1960) 3973.
23. Procesos de Adsorción. Fundamentos y Aplicaciones, Libro de Conferencias (1998)
24. Brunauer, The Adsorption of Gases and Vapours, Oxford Univ. Press, London (1944) 287.
25. B.K. Leung y M.J. Hudson, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **10(1)** (1992) 173.
26. M.J. Cleare, P. Charlesworth y D.J. Bryson, *J. Chem. Tech. Biotech.*, **29** (1979) 210.
27. M. Valcárcel y A. Gómez, Técnicas analíticas de separación, Ed. Reverté, Barcelona (1988).
28. J. Korkisch, Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry Vol. 1, CRC Press, Florida (USA) (1989).



29. E.J. Oliveira y G.O. Chierice en Ion Exchange Developments and Applications, 412
30. J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy, Modern Electrochemistry I, Plenum, New York (1977)
31. G. Klein, M. Villena-Bianco and T. Vermeulen, *Process Design Develop.*, **3** (1964) 280.
32. V.A. Ivanov, V.D. Timofeevskaya and V.I. Gorshkov, *React. Polym.*, **17** (1992) 101.
33. D. Muraviev, J. Nogueroles and M. Valiente, *React. Polym.*, **28** (1996) 111.
34. F.G. Helfferich y Y.L. Hwang en Ion Exchangers, K. Dorfner Ed., Walter de Gruyter, Berlin (1991) 1277.
35. G. Zuo and M. Muhammed, *React. Polym.*, **24** (1995) 165.

## 6. ESPECIACIÓN DE CLOROCOMPLEJOS DE IRIDIO(IV)

---

**CONTENIDO CAPÍTULO 6:**

6.1.	Introducción.....	143
6.1.1.	<i>Especiación</i> .....	143
6.1.1.1.	Especiación de clorocomplejos de iridio (IV).....	145
6.1.2.	<i>Métodos de análisis</i> .....	146
6.2.	Experimental.....	147
6.2.1.	<i>Aparatos</i> .....	147
6.2.2.	<i>Procedimiento</i> .....	147
6.2.3.	<i>Reactivos</i> .....	148
6.3.	Estudios espectrofotométricos.....	148
6.3.1.	<i>Determinación del número de especies mediante la aplicación de técnicas quimiométricas</i> .....	151
6.4.	Estudios de electroforesis capilar.....	156
6.4.1.	<i>Optimización de las condiciones de electroforesis capilar</i> .....	156
6.4.1.1.	Selección del electrolito.....	157
6.4.1.2.	Influencia de la temperatura.....	158
6.4.1.3.	Influencia del voltaje de separación.....	160
6.4.1.4.	Influencia del tiempo de inyección de muestra.....	160
6.4.1.5.	Parámetros optimizados.....	161
6.4.2.	<i>Especiación mediante electroforesis capilar en zona</i> .....	161
6.4.2.1.	Asignación de las especies.....	161
6.4.2.2.	Cinética del proceso de especiación.....	164
6.5.	Bibliografía.....	169

**6.1. INTRODUCCIÓN****6.1.1. ESPECIACIÓN**

La especiación de los metales (el conocimiento de la naturaleza de las especies químicas de un metal) es muy importante en una gran variedad de aplicaciones medioambientales, biológicas, geológicas y médicas. Para la evaluación general de un ecosistema es esencial conocer que especies de un elemento existen en el sistema. Cada especie posee su propio comportamiento característico, tanto químico como físico, lo que da lugar a diferencias importantes en su reactividad química.

La especiación es esencialmente importante en la predicción del comportamiento de los iones metálicos en sistemas biológicos y fisiológicos para estimar su relevancia toxicológica y fisiológica. Aunque el término especiación se ha definido de varias maneras diferentes según los investigadores, en nuestro caso utilizaremos la definición propuesta por Ure et al. [1] auspiciada por la Comisión de Referencia de la Comunidad (BCR) de la CEE. En este contexto, la especiación se puede definir como:

- a) El proceso de identificar y cuantificar las diferentes especies, formas o fases presentes en un material.
- b) La descripción de las cantidades y clases de estas especies, formas o fases presentes en el material.

En muchos casos, la toxicidad de un ion es muy dependiente de su especiación. Por ejemplo, mientras el arsénico inorgánico es extremadamente tóxico, la arsenobetaina (encontrada comúnmente en crustáceos [2]) no es tóxica. Cr(VI) es tóxico mientras que Cr(III) es un nutriente esencial para los humanos.

En todos los estudios de especiación hay que tener un cuidado extremo en no distorsionar el equilibrio del sistema durante la toma de muestra, el pretratamiento de la misma, cuando este sea necesario, y la medida de las concentraciones [3]. Estos requisitos se han de tener en mente en el momento de seleccionar el método analítico para realizar la caracterización del sistema. Para la determinación de todas las especies de un elemento simultáneamente en una muestra es necesario un método analítico adecuado. Diferentes técnicas de separación se han utilizado para análisis de especiación [4], incluyendo cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), cromatografía iónica (IC), cromatografía de fluidos supercríticos (SCF) y cromatografía de gases (GC).

La electroforesis capilar (CE) es una técnica muy útil para la separación y detección de moléculas. De las numerosas técnicas disponibles en CE, la Electroforesis Capilar en Zona (CZE) es una técnica que se desarrolló especialmente para la separación y detección de compuestos orgánicos en análisis químico y biomédico [5]. En los últimos años se ha mostrado como una técnica muy valiosa para la separación de iones metálicos, metales con diferentes estados de oxidación o compuestos organo-metálicos, debido a su elevado potencial y eficacia de separación, velocidad y simplicidad química [5-16]. Esta técnica ofrece separaciones rápidas y efectivas y es más independiente de la matriz que otras técnicas.

Otra de las características de la CE es su elevado grado de resolución debido a la posibilidad de variar las condiciones analíticas del proceso de separación. Este se basa en las diferencias en las movilidades de los iones en respuesta a un gradiente de voltaje a lo largo de un capilar (movilidades electroforéticas) [17]. La movilidad de una especie está relacionada con su carga y su tamaño. Se pueden separar especies muy similares, siendo necesarias únicamente diferencias del 0.05% en sus movilidades electroforéticas [18]. De esta forma, Chen et al. [10] han conseguido la separación y determinación de mezclas conteniendo 26 iones metálicos (3 alcalinos, 3 alcalino-térreos, 6 iones de metales de transición y 14 lantanidos), algunos de ellos con movilidades muy similares, mediante CE en 11 min.

La aplicación de la CE en estudios de especiación requiere que la separación de las especies se produzca sin que estas sean alteradas por las condiciones del sistema: pH del tampón, concentración de sales, agentes complejantes, elevado voltaje, etc. Generalmente, la conservación del estado original del compuesto se logra mediante la elección de un sistema tamponador adecuado.

### 6.1.1.1. Especiación de clorocomplejos de iridio (IV)

Los Metales del Grupo del Platino (PGM) (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir y Os) forman clorocomplejos solubles en disoluciones de ácido clorhídrico a diferentes valores de pH, pero se hidrolizan fácilmente al disminuir la acidez. Este comportamiento no afecta por igual a todos los PGM. En algunos casos los clorocomplejos pueden hidrolizarse incluso en medios fuertemente ácidos; es conocido que el ion rodio (III) forma inmediatamente el complejo  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ , incluso en ácido clorhídrico concentrado [19]. Este hecho provoca que sea importante conocer en que forma molecular se encuentran los PGM ya que su reactividad química será diferente en función de las especies presentes en disolución.

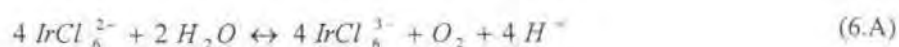
Algunos PGM, sobretudo Pd y Pt, han sido muy estudiados y su especiación en medio HCl es ampliamente conocida, pero el sistema iridio-HCl no está caracterizado con exactitud. Uno de los problemas asociados al estudio de la especiación de iridio es su facilidad para cambiar de estado de oxidación, pasando de Ir(IV) a Ir(III) [20]. Existen varios estudios sobre este sistema, pero todos ellos se remontan a los años 60 y no hay concordancia en las especies que se forman a los diferentes valores de pH. Todos estos estudios se basan en estudios espectrofotométricos en la zona del UV-Visible.

Blasius et al. [21] indican que la especie predominante a  $\text{HCl} > 3 \text{ M}$  es  $\text{IrCl}_6^{2-}$  mientras que a pH neutro se forman  $[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$  y  $[\text{Ir}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ . Entre valores de pH 2.5-6.5 las especies formadas son  $[\text{IrOHCl}_5]^{2-}$ ,  $[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Ir}(\text{OH})_3\text{Cl}_3]^{2-}$  y  $[\text{Ir}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ .

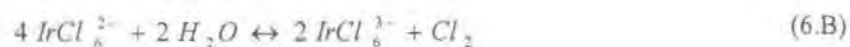
Garner et al. [22-24] encontraron que el ion iridio (III) forma numerosos complejos lábiles en disoluciones ácidas, del tipo  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{Cl}_n]^{(3-n)}$  donde  $n=3, 4, 5$  y  $6$ . Las disoluciones de estos complejos muestran coloración amarilla-verde y tienen bandas de absorción en el UV cercano. Los complejos de iridio (IV) no son tan numerosos como los de iridio (III) pero son más estables. Para este ion, las especies formadas son del tipo  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{Cl}_n]^{(4-n)}$  donde  $n=3, 4, 5$  y  $6$  [23, 24]. Estos complejos muestran colores marrones-rojizos oscuros en disoluciones concentradas de metal, en disoluciones diluidas se obtienen colores rojo, naranja y amarillo. Las principales bandas de absorción de estas especies aparecen en la región 350-600 nm.

Fine [25] indica que los complejos formados en disolución no son estables y que se produce un cambio con el envejecimiento de esta. Así, en HCl 4-5 M indica una conversión gradual entre  $\text{IrCl}_6^{2-}$  y  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ , con una reducción alrededor del 30% del iridio(IV) a iridio(III) a los 3 días. En HCl 1-2 M obtiene los mismos cambios, pero con una reducción mayor.

La reducción espontánea del hexacloruro de iridio (IV) al estado +3 en disoluciones ácidas ha sido reportada por diferentes autores [25-27], pudiendo tener lugar según el esquema de reacción (6.A) [25, 27]:



Poulsen et al. [22] proponen otro esquema de reacción (6.B):



En disoluciones básicas se produce un intercambio rápido entre  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  y  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ , siendo cuantitativo en disoluciones de  $\text{pH} > 11$  [28].

Estos trabajos demuestran que se producen cambios en la especiación del clorocomplejo de Ir(IV) con el envejecimiento de la disolución, incluso a concentraciones de ácido clorhídrico elevadas, acompañado de una reducción del Ir(IV) a Ir(III).

### 6.1.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS

La espectrofotometría UV-Visible no es una técnica útil para la determinación de las especies presentes en disolución. Únicamente permite obtener información del número de especies absorbentes en el rango estudiado. Además, no permite distinguir entre especies muy similares ya que presentarían un espectro muy similar, con máximos de absorción solapados. Por lo tanto, uno de los principales problemas para la determinación de la especiación de los clorocomplejos de iridio es la aplicación de un método analítico adecuado que permita separar y determinar las diferentes especies individualmente.

De los diferentes métodos habituales en los análisis de especiación, HPLC, IC y CE son los más útiles para la separación y determinación de PGM. HPLC se ha utilizado tanto en cromatografía en fase reversa [29-31] como normal [32]. En ambos casos es necesaria una complejación previa de los metales con un reactivo quelatante, lo que no permite diferenciar entre las diferentes especies presentes en disolución para un mismo metal. IC se ha utilizado para la especiación de los aquo-clorocomplejos de platino [33] y para separar algunos PGM [34, 35] en disoluciones de ácido clorhídrico. Mediante este método se ha conseguido diferenciar entre los diferentes estados de oxidación de iridio [35], pero no ha sido posible la determinación de los diferentes aquo-clorocomplejos.

En los últimos años han aparecido diferentes estudios de separación y determinación de PGM en disoluciones ácidas mediante CZE [36-41]. Esta técnica se muestra útil para la especiación de los aquo-clorocomplejos de PGM. Por ejemplo, Thornton et al. [40] encontraron que las disoluciones de Ir(IV) muestran diferentes picos en los electroferogramas después de unos meses de su preparación.

La posibilidad de trabajar a valores de pH bajos utilizando tampones electroforéticos de ácido clorhídrico hace que CZE sea un método analítico adecuado para el estudio de especiación en medio HCl. La composición química de la disolución no se modifica en estas condiciones y es posible seguir la especiación sin interferir en el sistema durante la medida electroforética. La única condición necesaria es que los equilibrios concernientes a los clorocomplejos sean lentos con respecto a la duración de los experimentos (sistemas inertes). De acuerdo con los resultados obtenidos por Fine [25] la conversión de las diferentes especies en disolución es lenta, por lo tanto se cumple la condición requerida.

## 6.2. EXPERIMENTAL

### 6.2.1. APARATOS

Los estudios de electroforesis se realizaron con un SpectraPhoresis 2000 (Thermo Bioanalysis Corp., USA). El capilar de sílice fundida sin modificar utilizado (Avery Denisson, USA) tenía 75 cm de longitud, con un diámetro interno de 75  $\mu\text{m}$ , siendo la distancia a la ventana de detección de 62.5 cm. Se utilizó polaridad reversa en el sistema de CZE (inyección catódica y detección anódica). Una vez optimizado el sistema se aplicó un voltaje de -12kV y se mantuvo la temperatura constante a 25°C en los estudios de especiación. La detección se realizó por espectrofotometría, generalmente mediante detección UV directa a 210 nm. Adicionalmente, se realizó detección espectral en todo el rango UV para obtener el espectro de las especies individuales separadas en el estudio.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron con un espectrofotómetro de matriz de diodos Hewlett Packard 8453, utilizando cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

La determinación del pH de las disoluciones se realizó con un pH-metro digital Radelkis OP-208/1 (MOM, Hungría).

### 6.2.2. PROCEDIMIENTO

La columna capilar nueva se acondicionó lavándola con NaOH 0.1 M durante 1 hora, seguido de un lavado con agua bidestilada durante 1 hora.

Uno de los parámetros más importantes a tener en cuenta para la obtención de resultados reproducibles es el lavado de los capilares utilizados. En el estudio realizado se determinó que para obtener valores de tiempos de migración constantes de las especies separadas, el capilar debía ser lavado de la forma siguiente:

1. A diario, previamente a su utilización, el capilar se lavaba durante 10 min. con NaOH 0.1 M, seguido de agua durante 10 min., HCl 0.2M durante 10 min, de nuevo agua durante 10 min. y finalmente electrolito de fondo ("background electrolyte", BGE) durante 30 min.
2. El capilar se lavaba con HCl 0.2M durante 2 min., seguido de agua bidestilada durante 2 min. y de BGE durante 4 min. entre cada inyección de muestra.
3. Finalmente, al final de la jornada de trabajo, el capilar era limpiado con HCl 0.2 M durante 1 min., agua durante 2 min, NaOH durante 1 min. y agua durante 5 min.

Los estudios de CZE se realizaron a concentración total de iridio alrededor de 50  $\text{mg L}^{-1}$ . Por su parte, las medidas espectrofotométricas se realizaron a concentraciones mayores de metal (alrededor de 150  $\text{mg L}^{-1}$ ) para poder obtener valores de absorbancia diferenciados en el espectro.

### 6.2.3. REACTIVOS

Se prepararon diferentes disoluciones stock de Ir(III) e Ir(IV) mediante pesada de las sales  $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{IrCl}_4$  respectivamente. Ambas sales se obtuvieron de Johnson Matthey (Alemania). Los sólidos fueron disueltos en HCl a los valores de pH de trabajo. La concentración de las disoluciones de trabajo se determinó mediante espectroscopia de plasma de acoplamiento inducido (ICP), utilizando estándares de Absorción Atómica (Aldrich, USA) de  $1010 \text{ mg L}^{-1}$  para construir las curvas de calibración.

El resto de reactivos utilizados fueron de pureza analítica (Lachema, República Checa). Se utilizó agua bidestilada obtenida con un equipo de doble destilación de cuarzo (Heraeus, Alemania) para la preparación de las disoluciones utilizadas en el estudio.

Los electrolitos de transporte se prepararon mediante mezcla de volúmenes apropiados de HCl 1M, KCl 1M y agua bidestilada. El electrolito de fondo se preparó diariamente, filtrándolo a través de filtro de  $0.45 \mu\text{m}$  y desgasificando en el baño de ultrasonidos durante 10 min. previamente a su utilización.

### 6.3. ESTUDIOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS



*Fig. 6.1. Disoluciones de Ir(IV) a los dos días de su preparación en HCl 1M (derecha) y 0.1M (izquierda)*

Aunque la espectrofotometría UV-Visible no sea una técnica adecuada para análisis de especiación, es de utilidad como complemento. Utilizada de forma adecuada permitirá determinar el número mínimo de especies presentes en disolución.

Para la realización de los estudios espectrofotométricos se prepararon disoluciones frescas de  $\text{IrCl}_6^{2-}$  a partir de la sal  $\text{IrCl}_4$ . Se disolvió el sólido con HCl 1 M y se diluyó hasta el volumen deseado con los volúmenes adecuados de agua y HCl para obtener un valor predeterminado de pH de la disolución. Se midió el espectro de las disoluciones acabadas de preparar cada 3 min. durante un espacio de tiempo de 24 horas como mínimo.

En todos los casos las disoluciones acabadas de preparar tenían un color rojo-púrpura, correspondiente al clorocomplejo de Ir(IV) según Garner et al. [23, 24]. A medida que transcurría el tiempo, el color de las disoluciones fue variando. Después de 2 días de preparar las disoluciones el color de estas varió en función de la acidez de la disolución, siendo las disoluciones en HCl 1M de color amarillo-anaranjado y de color verde las de  $\text{pH} \geq 1$  (Fig. 6.1). Estos colores corresponderían a clorocomplejos de Ir(III) según el trabajo de Garner et al. [22-24].



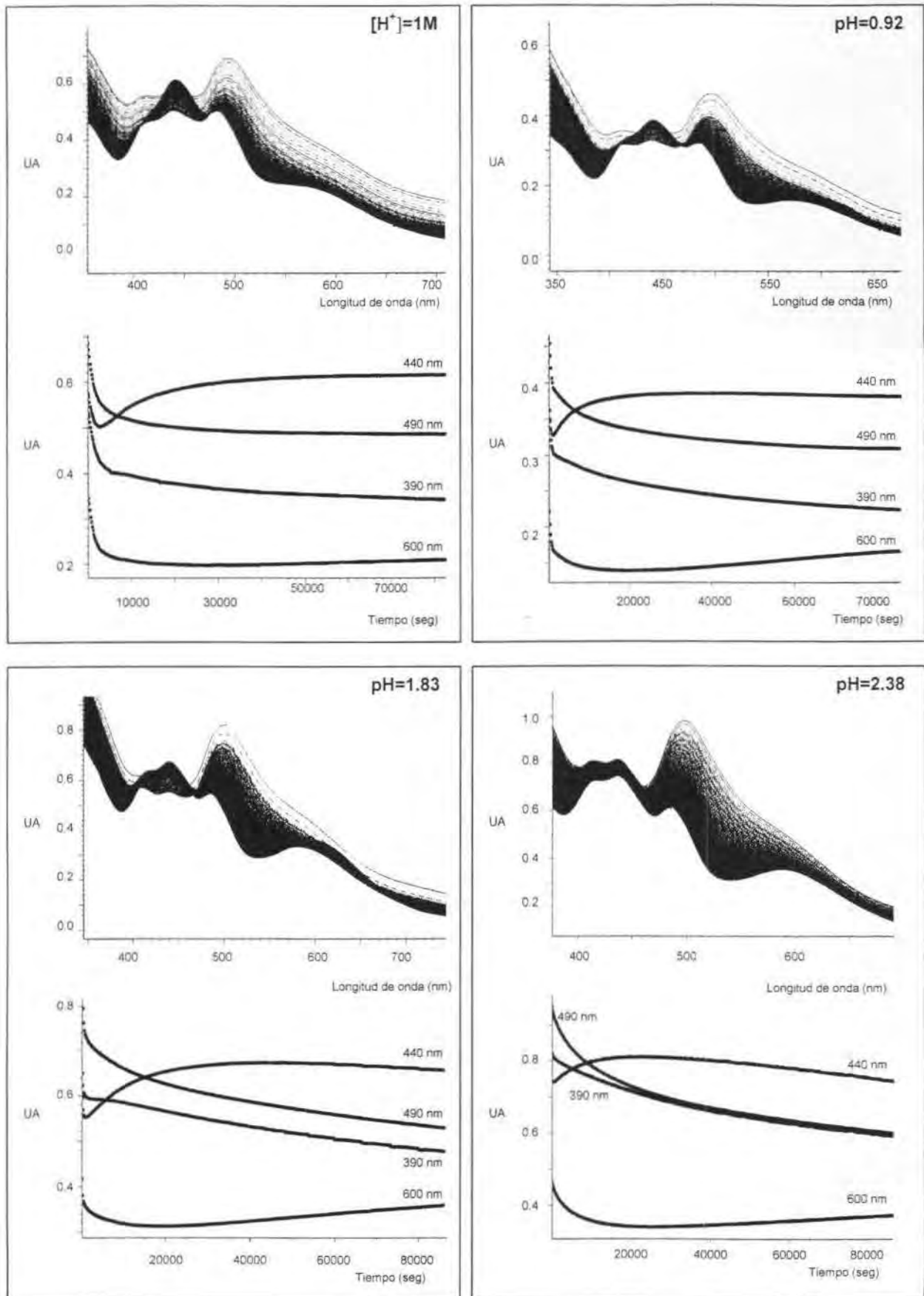


Fig 6.2. Evolución de los espectros de absorción a diferentes valores de acidez de disoluciones de iridio(IV) en HCl en función del tiempo.

La Fig. 6.2 muestra la evolución de los espectros obtenidos a los diferentes valores de pH estudiados. Atendiendo a los espectros se puede observar que las disoluciones frescas muestran para todos los valores de pH evaluados un espectro similar. Se han escogido como bandas de estudio preliminar las correspondientes a 440, 490 y 600 nm. En un principio, la banda de absorción principal corresponde a 490 nm en todas las disoluciones. El envejecimiento de la disolución produce en todos los casos una disminución de esta banda de absorción a medida que aumenta la banda de 440 nm, hasta la obtención de un valor máximo, y disminuye la de 600 nm, hasta un valor mínimo. Una vez sobrepasado este periodo de tiempo se produce una inversión del comportamiento de las bandas de 440 y 600 nm, descendiendo los valores de absorbancia de la primera y aumentando los de la segunda.

El comportamiento global de los espectros es el mismo en todas las disoluciones estudiadas, lo que indica que las especies presentes en todas las disoluciones son en un principio las mismas. En cambio, la cinética de formación de las especies sí que presenta variación con el pH. En HCl 1M sólo se observa un ligero aumento de la banda de 600 nm a partir de unas 9 horas, sin que sea perceptible la disminución de la banda a 440 nm transcurridas 24 horas, la absorbancia de la cual se estabiliza al cabo de unas 15 horas. A  $\text{pH} > 1$  el cambio de comportamiento de la banda a 600 nm se produce en todos los casos a partir de unas 5.5 horas. Por su parte la variación de la banda a 440 nm tiene lugar a diferentes valores de tiempo en función del pH de las disoluciones ( $\approx 12$  h a  $\text{pH} < 2$  y  $\approx 5$  h a  $\text{pH} > 2$ ). Además la disminución de la banda de absorción a 490 nm es mayor a medida que aumenta el pH de la disolución.

Se ha observado que a valores elevados de acidez el espectro inicial disminuye globalmente con el tiempo en un intervalo que varía en función de la acidez de la disolución, desapareciendo este efecto a valores de  $\text{pH} > 2$ . Generalmente este tipo de comportamiento se asocia a la existencia inicialmente de especies poliméricas que se van disociando hasta la obtención de los monómeros. Ello concuerda con los resultados obtenidos por Fine [25] que indica que la especie inicial, de color rojo-púrpura, es una especie polimérica de aquoiridio (IV)  $[\text{Ir}_n(\text{H}_2\text{O})_w\text{O}_y\text{Cl}_x]^{(4n-2y-x)+}$  donde  $x \leq 4n$ , tratándose probablemente de dímeros del tipo  $[\text{Ir}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{OCl}_8]^{2-}$  o  $[\text{Ir}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{OCl}_7]^-$ . Los sucesivos desplazamientos de las moléculas de agua por cloruros dan lugar a la formación de  $\text{IrCl}_2(\text{H}_2\text{O})^+$  e  $\text{IrCl}_6^{2-}$ .

Durante el estudio espectrofotométrico a  $\text{pH} = 2.4$  se obtuvo un precipitado en la disolución a los 5 días de haberla preparado. Ello indica la inestabilidad de las disoluciones a estas concentraciones de iridio a valores de pH iguales o superiores a 2.3, dando lugar a la formación de un compuesto insoluble.

Los resultados obtenidos indican que la cinética del proceso de conversión es lenta, aumentando a medida que se incrementa el pH de la disolución.

### 6.3.1. DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE ESPECIES MEDIANTE LA APLICACIÓN DE TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS

Para poder determinar con más exactitud el número de especies presentes en disolución es necesario realizar una evaluación de los espectros. La resolución espectral experimentó un gran avance con la aparición de las técnicas quimiométricas, las cuales consiguen elucidar problemas complejos. Los métodos más importante aplicados para esta finalidad son el análisis factorial (FA), el análisis de regresión lineal múltiple y el teorema de convolución de Fourier. El análisis de componentes principales (PCA) es la base de la técnica estadística multivariada de análisis factorial. Probablemente, las primeras aplicaciones de PCA en química fueron en espectrofotometría, ya que tiene una gran importancia práctica en la estimación del número de especies coloreadas en una mezcla [42]. Diferentes autores han demostrado que el rango de una matriz de medidas de absorbancia está relacionado con el número de componentes del sistema [43-45].

El fundamento teórico básico de la técnica de PCA, aplicándolo a medidas cinéticas, se basa en la obtención de una matriz de absorbancia  $\mathbf{A}$ , medida para  $n_w$  longitudes de onda y  $n_t$  valores de tiempo. En el caso de que existan  $n_c$  componentes que absorben en el rango espectral evaluado, la matriz de absorbancias puede ser definida mediante la ecuación (6.1),

$$\mathbf{A} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{C} \quad (6.1)$$

donde  $\mathbf{E}$  es la matriz de absorptividades molares ( $n_w \times n_c$ ) y  $\mathbf{C}$  es la matriz de concentraciones ( $n_c \times n_t$ ). El rango de la matriz  $\mathbf{A}$  se obtiene de la ecuación (6.2),

$$\text{rango}(\mathbf{A}) = \min(\text{rango}(\mathbf{E}), \text{rango}(\mathbf{C})) \leq \min(n_w, n_c, n_t) \quad (6.2)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (6.2), si se diseña el experimento de forma que  $n_w$  y  $n_t$  sean igual o mayor que  $n_c$ , sólo será necesario determinar el rango de  $\mathbf{A}$  para encontrar el número mínimo de especies absorbentes,

$$\text{rango}(\mathbf{A}) \leq n_c \quad (6.3)$$

El rango de la matriz de absorbancias es el orden del mayor determinante no nulo obtenido a partir de sus elementos. El determinante de  $\mathbf{A}$  será cero si sus filas o columnas son linealmente dependientes, por lo tanto, el  $\text{rango}(\mathbf{A})$  será igual al número de columnas (o filas) linealmente independientes de  $\mathbf{A}$ . El rango de  $\mathbf{E}$  o  $\mathbf{C}$  será menor que  $n_c$  únicamente si:

1. La concentración de una o más especies es cero en todos los experimentos.
2. La concentración de todas las especies es cero en un número de experimentos superior a  $n_c$ .
3. La concentración de una o más especies pueden ser expresadas como una combinación lineal del

$$\text{resto de especies en el experimento, } c_{ij} = \sum_{v \neq i} \lambda_v c_{vj}; j = 1, \dots, m.$$

En los equilibrios que involucran a tres o más especies absorbentes, normalmente es necesario el uso de métodos computacionales para determinar el rango de la matriz. En estos se suelen utilizar dos tipos de aproximaciones.

#### *Triangularización de la matriz de absorbancias*

Descrito por Wallace y Katz [46]. Se diagonalizan simultáneamente la matriz de absorbancias  $\mathbf{A}$  y una matriz de error  $\mathbf{S}$  que contiene los valores de error esperados. El rango de la matriz  $\mathbf{A}$  viene dado por el número de elementos no nulos en la diagonal. El problema principal es decidir que es cero, ya que en un sistema real los errores aleatorios pueden causar la aparición de elementos no nulos cuando en realidad su valor es cero. Wallace et al. [46] asumieron el mismo error para todos los valores de absorbancia. Varga et al. [47] sugirieron que la desviación estándar en transmitancia,  $s(T)$ , es constante y que los elementos de la matriz de error  $\mathbf{S}$  se calculan mediante la ecuación (6.4)

$$s_{ij} = 0.43429 \times s(T) \times 10^{A_{ij}} \quad (6.4)$$

donde  $A_{ij}$  son los elementos de la matriz de absorbancia  $\mathbf{A}$ . Teniendo en cuenta la matriz de error  $\mathbf{S}$ , un elemento de la diagonal de la matriz reducida  $\mathbf{A}$  se considera diferente de cero si su valor absoluto es igual o mayor que tres veces el valor absoluto del elemento correspondiente de la diagonal de la matriz de error reducida  $\mathbf{S}$  [47].

#### *Método de Análisis Factorial de Simmonds-Wenimont-Kankare*

Propuesto por Kankare [48]. Se determina la matriz de segundo momento a partir del producto de la matriz de absorbancias y su traspuesta  $\mathbf{A}^T$  mediante la ecuación (6.5)

$$\mathbf{M} = \left( \frac{1}{n_s} \right) \times \mathbf{A} \times \mathbf{A}^T \quad (6.5)$$

La desviación estándar de las absorbancias,  $s_k$ , se evalúa mediante la ecuación (6.6)

$$s_k(A) = \left\{ \left[ \text{tr}(\mathbf{M}) - \sum_{i=1}^k \alpha_i \right] / (n_w - k) \right\}^{1/2} \quad (6.6)$$

donde  $\text{tr}(\mathbf{M})$  es la traza de la matriz  $\mathbf{M}$  y  $\alpha_i$  son los valores propios de la matriz  $\mathbf{M}$ . Si la precisión de las medidas de absorbancia,  $s_{inst}(A)$ , viene dada por la desviación estándar de la absorbancia para el espectrofotómetro usado; entonces, si  $s_k < s_{inst}(A)$  es posible que  $n_c < k$ .

El método PCA ha sido muy aplicado en química analítica [49, 50] para la resolución de problemas de calibración multivariante.

En este estudio se ha determinado el número de especies absorbentes en disolución mediante FA aplicando el programa SIBYLA [50]. Se trata de un programa de PC que realiza PCA de datos espectrofotométricos para determinar el número de especies presentes en disolución. Está basado en el algoritmo de Kankare [48] que permite calcular los valores propios (EV) de la matriz de segundo

momento (coeficientes de las ecuaciones 6.5 y 6.6). Además, se ha programado para calcular la varianza (VAR), el tanto por cien acumulado de varianza (CPV) y el indicador de la función de Malinowski (IND).

$$VAR = \frac{r_k}{tr} \cdot 100 \quad (6.7)$$

$$CPV = \frac{\sum_{i=1}^k r_k}{tr} \cdot 100 \quad (6.8)$$

Malinowsky [51] propuso un criterio para distinguir entre valores propios "reales" (p.e. aquellos que contienen información) y "erróneos". Su criterio (IND), obtenido mediante la ecuación (6.9), tendrá un valor mínimo para el número correcto de factores (valores propios).

$$IND = \frac{s_k(A)}{(n_w - k)^2} \quad (6.9)$$

La Tabla 6.1 muestra los resultados obtenidos después de aplicar el programa a los datos obtenidos con las diferentes disoluciones estudiadas.

Como se puede observar, el rango de las matrices es de 4 ó 5 para la mayoría de los criterios evaluados:

- Los valores propios de las matrices son aproximadamente igual a cero para un número de especies igual o superior a cinco.
- Los valores de la traza menos la suma de valores propios son prácticamente nulos para un número de componentes igual o mayor que 5.
- El 100 % de la variabilidad en los datos puede ser explicado cuando el rango de las matrices es igual a 4, como se puede comprobar a partir de los valores de varianza (%) y tanto por cien acumulado de varianza.
- La desviación estándar residual también indica un rango de la matriz igual a 4, lo que es posible de ver más claramente a partir de la Fig. 6.3.
- El valor del índice de Malinowski también indica la presencia de 5 especies en disolución.

Atendiendo a los resultados obtenidos, el número mínimo de especies en disolución es igual o superior a 4, incluso a concentraciones de ácido clorhídrico 1 M, lo que indica que la especiación de los clorocomplejos de iridio (IV) es mucho más complicada de lo que se podía prever inicialmente.

**Tabla 6.1.** Resultados de la evaluación utilizando el programa SIBYLA de los datos espectrofotométricos para las disoluciones a diferentes valores de acidez (S.E.V., suma de los valores propios, Tr-SEV, traza menos suma de los valores propios; GL, grados de libertad; RES, S.D., desviación estándar residual)

Datos: Espectros obtenidos en el rango 350-680 nm (cada 2 nm), intervalos de tiempo de 5 minutos durante 24 horas.

[H<sup>+</sup>]=1 M

Rango	E.V. (·1000)	S.E.V. (·1000)	Tr- S.EV. (·1000)	VAR (%)	CPV (%)	G.L.	RES. S.D. (·1000)	IND (·10 <sup>-7</sup> )
1	7237.942676	7237.943000	31.110688	99.5720	99.5720	49	25.1975	104.900
2	29.561032	7267.504000	1.549656	.4067	99.9787	48	5.6819	24.660
3	1.501745	7269.005000	.047911	.0207	99.9993	47	1.0096	4.571
4	.042674	7269.048000	.005237	.0006	99.9999	46	.3374	1.595
5	.003733	7269.052000	.001504	.0001	100.0000	45	.1828	.903
6	.001125	7269.053000	.000379	.0000	100.0000	44	.0928	.479
7	.000053	7269.053000	.000326	.0000	100.0000	43	.0871	.471
8	.000019	7269.053000	.000307	.0000	100.0000	42	.0855	.485
9	.000014	7269.053000	.000293	.0000	100.0000	41	.0845	.503
10	.000014	7269.053000	.000279	.0000	100.0000	40	.0836	.522
<b>Rango estimado</b>	<b>5</b>	<b>4-5</b>	<b>4-5</b>	<b>4</b>	<b>4-5</b>		<b>4-5</b>	<b>7</b>

pH=0.92

Rango	E.V. (·1000)	S.E.V. (·1000)	Tr- S.EV. (·1000)	VAR (%)	CPV (%)	G.L.	RES. S.D. (·1000)	IND (·10 <sup>-7</sup> )
1	2829.540646	2829.541000	11.976081	99.5785	99.5785	42	16.8862	95.7300
2	11.059639	2840.600000	.916441	.3892	99.9678	41	4.7278	28.1300
3	.899470	2841.500000	.016971	.0317	99.9994	40	.6514	4.0710
4	.014463	2841.514000	.002508	.0005	99.9999	39	.2536	1.6670
5	.002366	2841.517000	.000143	.0001	100.0000	38	.0613	.4242
6	.000009	2841.517000	.000133	.0000	100.0000	37	.0600	.4386
7	.000009	2841.517000	.000124	.0000	100.0000	36	.0588	.4535
8	.000006	2841.517000	.000118	.0000	100.0000	35	.0581	.4740
9	.000006	2841.517000	.000112	.0000	100.0000	34	.0573	.4957
10	.000006	2841.517000	.000106	.0000	100.0000	33	.0566	.5196
<b>Rango estimado</b>	<b>5</b>	<b>4-5</b>	<b>4-5</b>	<b>4</b>	<b>4-5</b>		<b>4-5</b>	<b>5</b>

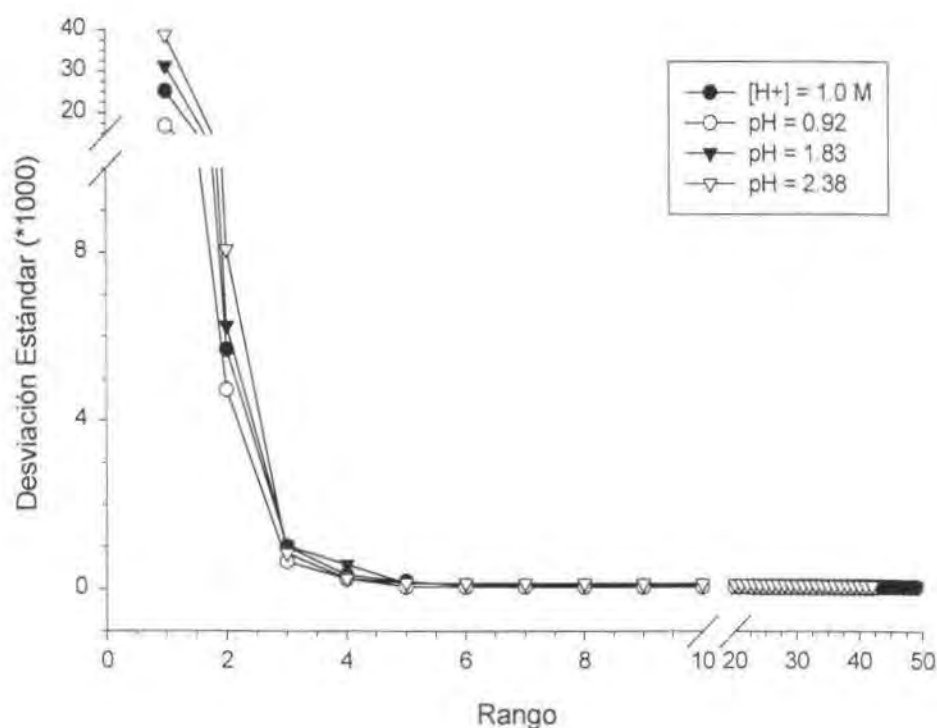
Tabla 6.1. Continuación.

pH=1.83

Rango	E.V. (·1000)	S.E.V. (·1000)	Tr- S.EV. (·1000)	VAR (%)	CPV (%)	G.L.	RES. S.D (·1000)	IND (·10 <sup>-7</sup> )
1	***	***	47.638737	99.6239	99.6239	49	31.1804	129.9000
2	45.765076	***	1.873660	.3613	99.9852	48	6.2478	27.1200
3	1.824364	***	.049297	.0144	99.9996	47	1.0241	4.6360
4	.033496	***	.015801	.0003	99.9999	46	.5861	2.7700
5	.014954	***	.000847	.0001	100.0000	45	.1372	.6776
6	.000035	***	.000812	.0000	100.0000	44	.1358	.7017
7	.000033	***	.000779	.0000	100.0000	43	.1346	.7281
8	.000031	***	.000748	.0000	100.0000	42	.1335	.7566
9	.000030	***	.000718	.0000	100.0000	41	.1323	.7872
10	.000029	***	.000689	.0000	100.0000	40	.1313	.8203
<b>Rango estimado</b>	<b>5</b>	<b>***</b>	<b>4-5</b>	<b>4</b>	<b>4-5</b>		<b>4-5</b>	<b>5</b>

pH=2.38

Rango	E.V. (·1000)	S.E.V. (·1000)	Tr- S.EV. (·1000)	VAR (%)	CPV (%)	G.L.	RES. S.D. (·1000)	IND (·10 <sup>-7</sup> )
1	***	***	63.108028	99.5877	99.5877	42	38.7630	219.700
2	60.434786	***	2.673242	.3948	99.9825	41	8.0747	48.040
3	2.644136	***	.029105	.0173	99.9998	40	.8530	5.331
4	.026640	***	.002465	.0002	100.0000	39	.2514	1.653
5	.001617	***	.000848	.0000	100.0000	38	.1494	1.035
6	.000051	***	.000797	.0000	100.0000	37	.1468	1.072
7	.000051	***	.000746	.0000	100.0000	36	.1439	1.111
8	.000041	***	.000704	.0000	100.0000	35	.1419	1.158
9	.000041	***	.000664	.0000	100.0000	34	.1397	1.209
10	.000041	***	.000623	.0000	100.0000	33	.1374	1.262
<b>Rango estimado</b>	<b>4-5</b>	<b>***</b>	<b>4-5</b>	<b>4</b>	<b>3-4</b>		<b>4-5</b>	<b>5</b>



*Fig. 6.3. Resultados de PCA. Desviación Estándar Residual ( $\cdot 1000$ ) frente a los grados de libertad de las matrices correspondientes a las diferentes especies estudiadas. La unión entre las dos teóricas líneas rectas correspondientes a cada experimento indica el valor del rango de la matriz de absorbancias.*

## 6.4. ESTUDIOS DE ELECTROFORESIS CAPILAR

Previamente a la realización de los estudios de especiación, es necesario realizar la optimización de los diferentes parámetros de trabajo con la finalidad de determinar las mejores condiciones para la separación mediante CZE de los diferentes complejos de iridio formados.

### 6.4.1. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE ELECTROFORESIS CAPILAR

En la optimización de las condiciones de separación mediante CZE se han de evaluar los parámetros químicos del sistema (elección del electrolito de trabajo y determinación de su concentración y pH) y los instrumentales (voltaje de separación, temperatura, tipo de inyección de muestra y volumen).



#### 6.4.1.1. Selección del electrolito

La selección del electrolito de trabajo es extremadamente importante en cualquier separación por CE, tanto desde el punto de vista químico de los complejos que se pueden formar, como desde el punto de vista electroforético.

Atendiendo al comportamiento electroforético, principalmente hay que tener en cuenta dos aspectos con respecto al electrolito de fondo:

El flujo electroosmótico (“Electro-osmotic Flow”, EOF) es muy sensible a las variaciones de pH en el BGE. Atendiendo al comportamiento electroforético, principalmente hay que tener en cuenta dos aspectos con respecto al BGE:

El flujo electroosmótico (“Electro-osmotic Flow”, EOF) es muy sensible a las variaciones de pH en el BGE.

Al aumentar la concentración del BGE se incrementa su conductividad. Este aumento de la conductividad genera un calor de Joule que puede llegar a ser lo suficientemente grande para incrementar la temperatura del electrolito y producir un gradiente de temperatura en el capilar [52-54]. Este incremento de la temperatura produce una disminución de la densidad y la viscosidad de la disolución, lo que conlleva el aumento de las velocidades de difusión y una degradación en la resolución. Además, si se producen gradientes térmicos en el capilar, las corrientes de convección producirán mezclas.

Desde el punto de vista químico, la principal dificultad en la determinación de PGM por CE es que estos metales se encuentran en forma de clorocomplejos en disoluciones de ácido clorhídrico, los cuales son más estables en disoluciones a concentraciones elevadas de ligando. O sea, a fuerzas iónicas elevadas, lo que producirá un calor de Joule elevado. Por lo tanto, desde el punto de vista químico será conveniente trabajar a concentraciones elevadas de cloruro y a valores de acidez también elevados, ya que los estudios espectrofotométricos previos han demostrado que la cinética de hidrólisis de los clorocomplejos de iridio depende del pH de la disolución, siendo más lenta a valores más bajos de pH.

En este proceso interesa una cinética lo más lenta posible, pH bajo, para poder afirmar que durante el tiempo de análisis no se producen variaciones en la especiación de la disolución. Pero desde el punto de vista electroforético estas condiciones no son adecuadas debido a que la elevada conductividad de las disoluciones provocaría la aparición de un efecto Joule excesivo. Debido a ello será necesario determinar las condiciones en las cuales el valor máximo de concentración de cloruro y mínimo pH que permitan realizar el estudio sin la aparición de un efecto Joule considerable.

En trabajos previos [38-41], se recomienda como electrolito más apropiado para la determinación de clorocomplejos de metales del grupo del platino una mezcla de cloruro de un metal alcalino y ácido clorhídrico. De los diferentes estudios que aparecen en la bibliografía, el que utiliza un BGE con una concentración de cloruros más elevada y un pH más bajo es el realizado por Baraj et al. [38], NaCl 0.4 M

y HCl 0.1 M con un voltaje aplicado de -7 kV. Estudios realizados con este BGE han demostrado su ineficacia práctica para la determinación de iridio, con tiempos de migración superiores a 60 min. Thornton et al. [40] encontraron que los electroferogramas son muy pobres cuando el pH del BGE es inferior a 1.8. El trabajo realizado por Pirogov et al. [41] indica que la concentración total de cloruros óptima en los estudios de PGMs en medio ácido clorhídrico es de 60 mM.

Utilizando un BGE con una concentración total de cloruros igual a 60 mM y pH=2, los electroferogramas mostraban una resolución adecuada, sin la aparición de calor de Joule remarcable y con tiempos de migración que no superaban los 30 minutos. Por tanto, el electrolito utilizado fue KCl 50 mM y HCl 10 mM.

Debido a que la acidez de las diferentes disoluciones de estudio varía entre HCl 1M y pH=3, se determinó el siguiente procedimiento experimental: cuando se trabajó con disoluciones de iridio a concentración de ácido clorhídrico en el rango 0.1 - 1M, una porción de las disoluciones de trabajo se diluía hasta obtener un pH≈2 y se analizaba inmediatamente por CZE. Este procedimiento se consideró que no modificaba las especies presentes en disolución ya que los estudios espectrofotométricos muestran que la cinética de hidrólisis de los compuestos de iridio es muy lenta a estos valores de pH. Las disoluciones a pH≥2 no presentan ningún tipo de problema para la determinación y se analizaron directamente, sin dilución previa.

#### 6.4.1.2. Influencia de la temperatura

Es conocido que un incremento de la temperatura puede reducir el tiempo de análisis y en algunos casos puede aumentar la selectividad de la determinación.

**Tabla 6.2.** Influencia de la temperatura durante la separación por CZE en la determinación de 8 mg L<sup>-1</sup> de Ir(IV).

Temp. (°C)	Corriente promedio (μA)	Tiempo de migración (min)		Altura de Pico (AU)		Eficacia (TP * 1000) <sup>a</sup>	
		1 <sup>er</sup> pico	2 <sup>o</sup> pico	1 <sup>er</sup> pico	2 <sup>o</sup> pico	1 <sup>er</sup> pico	2 <sup>o</sup> pico
25	83.4	9.89	16.86	5659	782	95.97	85.02
30	88.3	9.34	15.87	6030	826	83.81	75.37
40	94.1	8.42	14.07	6688	928	62.55	61.29

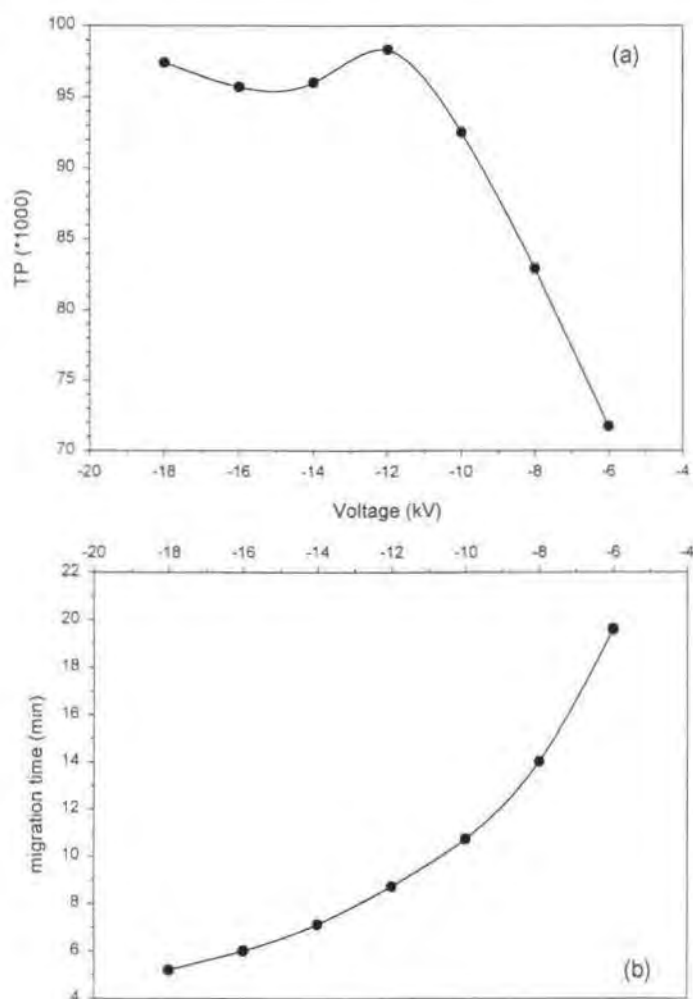
<sup>a</sup>TP = número de platos teóricos

BGE: KCl 50 mM y HCl 10 mM, detección a 210 nm.

Volumen de Inyección: 10 seg

Voltaje de Separación: -12kV

En los estudios realizados se ha observado un descenso en el tiempo de migración de las especies al aumentar la temperatura. Al mismo tiempo, se ha obtenido una disminución de la eficiencia de las medidas (Tabla 6.2). Ello puede ser explicado por una mayor estabilidad de los complejos formados a temperaturas más bajas. Por esta razón se ha seleccionado una temperatura de 25°C como óptima para los estudios de especiación.



**Fig. 6.4.** Efecto del voltaje de separación sobre los parámetros de los picos de las especies de Ir(IV)

a) Eficacia de la determinación de Ir(IV)

b) Tiempo de migración 1<sup>er</sup> pico.

Condiciones:

BGE: 50 mM KCl y 10 mM HCl, pH=1.98

Temperatura: 25°C

Inyección Hidrodinámica durante 10 seg.

### 6.4.1.3. Influencia del voltaje de separación

El incremento del voltaje de separación produce una mayor deriva de la línea base, pero disminuye el tiempo de análisis (desde 20 min. para el primer pico a -6 kV a 5 min a -18 kV). Para voltajes de separación mayores de -10 kV se observa una fuerte reducción de la eficacia de separación en la determinación de iridio (Fig. 6.4a) y un aumento considerable de los tiempos de análisis. A voltajes inferiores a -12 kV la eficacia de la determinación es prácticamente constante y las variaciones que se obtienen en los tiempos de migración son pequeñas (Fig. 6.4b).

Se ha escogido como valor óptimo un voltaje de -12 kV ya que a valores inferiores, aunque se reducen los tiempos de análisis, la deriva de la línea base es importante.

**Tabla 6.3.** Influencia del tiempo de inyección sobre los parámetros de separación de Ir(IV) a una concentración de  $8 \text{ mg L}^{-1}$  ( $\text{pH}=1$ ).

Tiempo de inyección (seg)	Altura de Pico (mUA)		Eficacia (TP *1000)	
	1 <sup>er</sup> pico	2 <sup>o</sup> pico	1 <sup>er</sup> pico	2 <sup>o</sup> pico
2	619	973	233.7	150.0
4	1021	1769	175.9	121.9
7	1469	2860	115.4	86.2
10	1560	3619	63.9	61.6
20	1783	4561	13.3	24.3

BGE: 50 mM KCl y 10 mM HCl, detección a 210 nm.

Temperatura: 25°C. Voltaje de Separación: -12kV

### 6.4.1.4. Influencia del tiempo de inyección de muestra

Se ha seleccionado la inyección hidrodinámica para todos los experimentos en este estudio ya que el uso de la inyección electrocinética puede cambiar la especiación y distribución de las especies en disolución.

El incremento del tiempo de inyección de muestra aumenta la sensibilidad de la determinación (medida mediante la altura de pico, en miliunidades de Absorbancia), pero produce una disminución de la eficacia (Tabla 6.3) y tiempos de migración superiores.

Se ha determinado un tiempo de inyección de 7 seg. como óptimo ya que tiempos superiores producen una disminución importante de la eficacia siendo el aumento de la sensibilidad escaso.

#### 6.4.1.5. Parámetros optimizados

Tras la evaluación de los diferentes parámetros electroforéticos, las condiciones óptimas para la realización del estudio de especiación de los clorocomplejos de iridio(IV) son las que se indican en la Tabla 6.4.

*Tabla 6.4. Parámetros electroforéticos optimizados.*

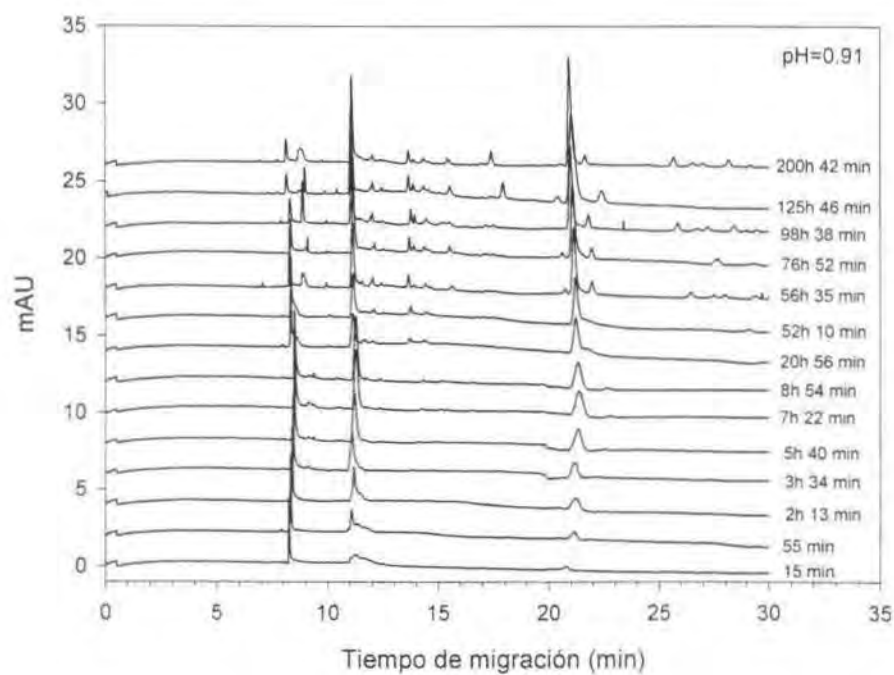
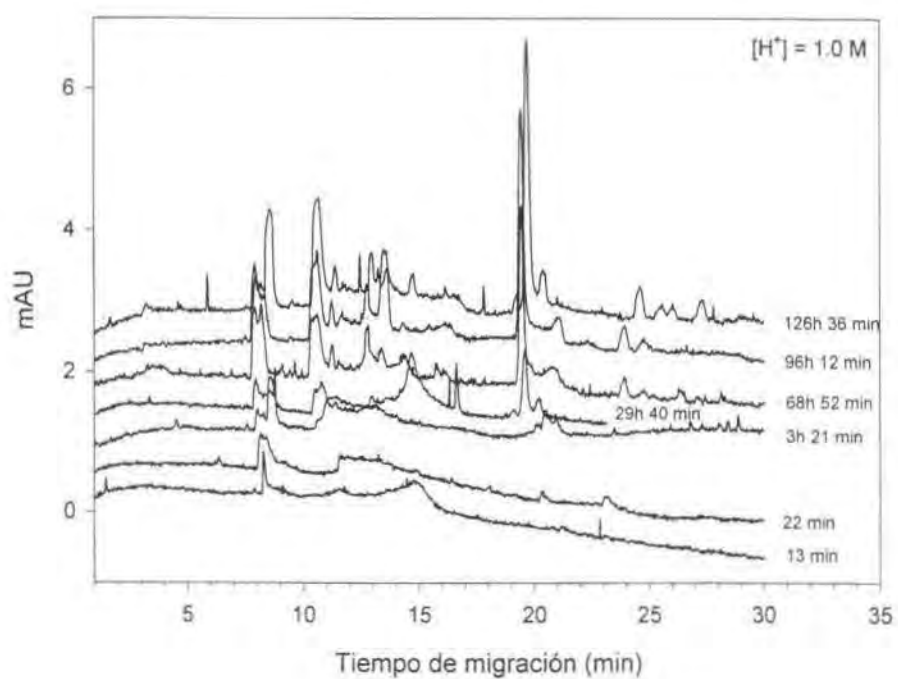
Parámetro	Valor Optimizado
Electrolito (BGE)	50 mM KCl + 10 mM HCl
Temperatura	25°C
Voltaje de separación	-12 kV
Inyección	Hidrodinámica
Tiempo de inyección	7 segundos
Detección	UV (210 nm)

### 6.4.2. ESPECIACIÓN MEDIANTE ELECTROFORESIS CAPILAR EN ZONA

#### 6.4.2.1. Asignación de las especies

Primeramente, se intentó determinar el flujo electroosmótico (EOF, "ElectroOsmotic Flow") para las condiciones experimentales optimizadas. A valores bajos de pH el EOF es pequeño [38,40]. Como era de esperar, no se obtuvo ningún pico para un compuesto neutro (óxido de mesitol) después de dos horas. Ello indica que todos los picos que se observan durante el procedimiento experimental son debidos a la presencia de compuestos aniónicos en disolución. La posible presencia de especies con poca movilidad, y especies neutras y/o catiónicas, se siguió mediante un lavado del capilar con BGE durante 2 min posterior al proceso electroforético. En tales condiciones, no se obtuvieron picos en ninguna de las disoluciones estudiadas.

La Fig. 6.5 muestra los electroferogramas obtenidos a los diferentes valores de pH. A partir de las figuras se puede observar la evolución de los diferentes picos con el tiempo. Un trabajo previo [40] indica la presencia de sólo cuatro especies en disoluciones de Ir(IV), y se sugiere que dos de ellas son debidas a compuestos de Ir(III). Sin embargo, como se puede comprobar mediante la Fig. 6.5, en los electroferogramas obtenidos en este estudio se obtiene un número de picos superior, lo que indica la presencia de más especies en disolución.



*Fig. 6.5. Electroferogramas obtenidos durante la variación con el tiempo de disoluciones de Ir(IV) a diferentes concentraciones de ácido clorhídrico.*

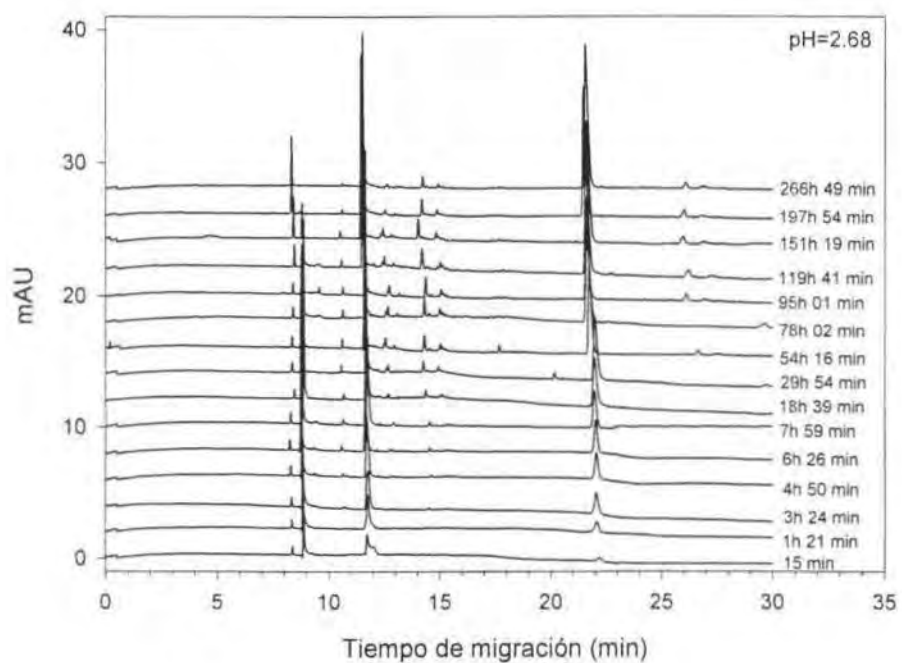
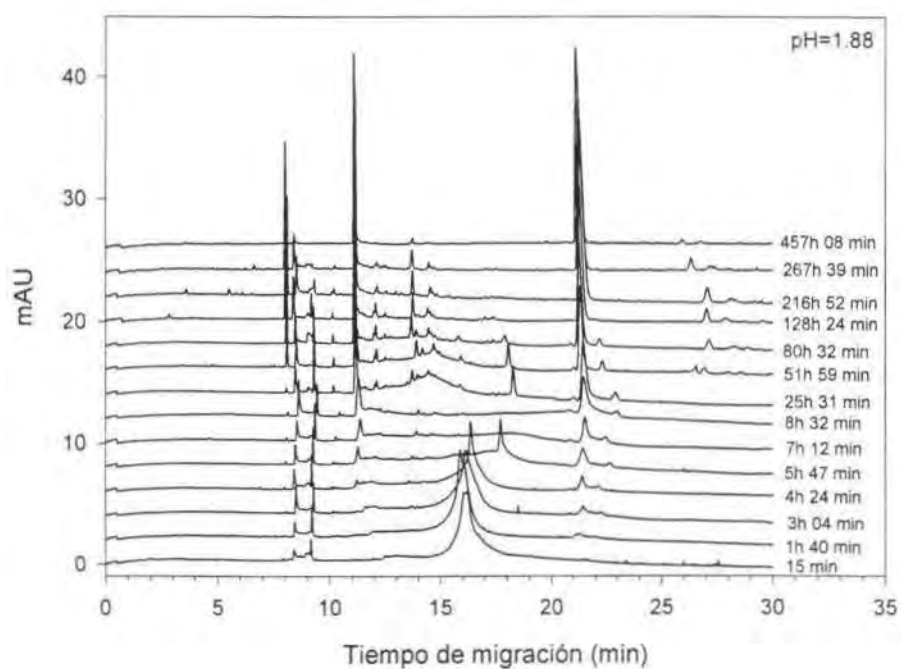


Fig. 6.5. (Continuación)

Para elucidar y/o determinar la presencia de clorocomplejos de Ir(III), se realizaron dos estudios. Primero se realizaron valoraciones [55] de algunas disoluciones viejas para determinar si todo el iridio en estas disoluciones era Ir(IV) o había presencia de compuestos de Ir(III). En todos los casos estudiados se comprobó que una parte del iridio(IV) inicial se había reducido a Ir(III), incluso en las disoluciones en medio HCl 1M. Posteriormente se realizaron electroferogramas de disoluciones de Ir(III) en condiciones similares a las evaluadas con las disoluciones de Ir(IV) para determinar cuales son los picos debidos a los clorocomplejos de Ir(III).

La asignación de las posibles especies a cada pico obtenido se ha realizado en función de los tiempos de migración, la carga de las especies, su movilidad y la evolución de las disoluciones (a partir de sus electroferogramas) con el tiempo. Teniendo en cuenta estos parámetros, los electroferogramas obtenidos para los diferentes valores de pH pueden ser explicados asumiendo la formación de las especies  $\text{IrCl}_6^{2-}$  (tiempo de migración de 8.5 min),  $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$  (21.5 min) e  $\text{IrCl}_4\text{OH}^{2-}$  (13.7 min) correspondientes a Ir(IV), e  $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$  (11.2 min) e  $\text{IrCl}_4\text{OH}^{3-}$  (8.1 min) correspondientes a Ir(III). Para el resto de picos obtenidos se sugiere la formación de dímeros de los complejos hidrolizados unidos mediante puentes hidroxilo. Los picos obtenidos para estos compuestos indican que su porcentaje es escaso con respecto a la formación del resto de especies indicadas anteriormente.

#### 6.4.2.2. Cinética del proceso de especiación

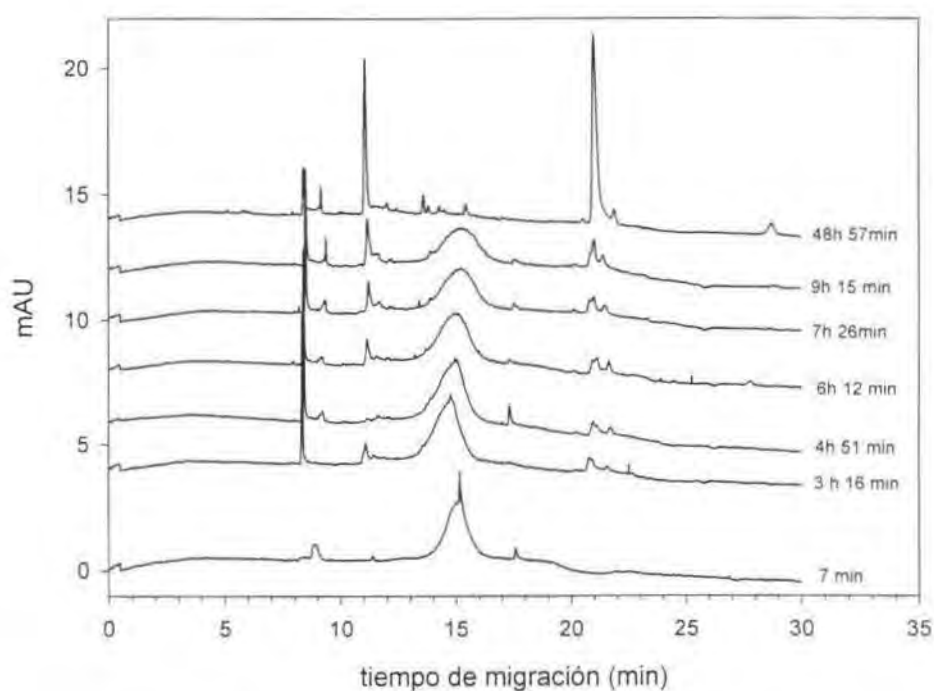
En los estudios iniciales se observó la aparición de un pico amplio, poco reproducible, a tiempos de migración aproximadamente de 15 min. (Fig. 6.6) durante las primeras 6-7 horas del estudio cinético. Después de diferentes experimentos, se ha deducido que la formación de este pico depende en gran manera de la forma de preparación de la disolución de trabajo inicial. Aparece siempre que el sólido de partida ( $\text{IrCl}_4$ ) se disuelve en HCl 1M únicamente por agitación manual y se diluye posteriormente con agua hasta el pH de trabajo. En cambio, no se observa cuando la disolución de partida se coloca en el baño de ultrasonidos durante 15 min. para asegurar la disolución total de todas las partículas antes de realizar el análisis.

La forma del pico indica la presencia de una molécula de gran tamaño. Tratándose probablemente de un polímero, lo que coincide con los resultados obtenidos en el estudio espectrofotométrico y los reportados por Fine [25]. La formación de este polímero, posiblemente un dímero, previa a la formación del hexacloruro de iridio (IV), se puede explicar atendiendo a la coordinación octaédrica del iridio(IV) y al carácter inerte de sus compuestos. En una primera etapa, la disolución del sólido de partida ( $\text{IrCl}_4$ ) implica la participación de moléculas de agua para completar su coordinación, por lo que se pueden formar puentes entre los átomos de iridio mediante los átomos de oxígeno. Suponiendo que el agregado que se forma es un dímero, el tiempo de migración ( $\approx 15$  min) al que surge indica que de las dos posibilidades mostradas en el capítulo 6.3 (Estudios espectrofotométricos) la especie formada ha de ser la de mayor carga,  $[\text{Ir}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{OCl}_8]^{2-}$ .



La posterior sustitución de las moléculas de agua por cloruros provoca la rotura de las estructuras poliméricas dando lugar a la formación de las especies  $\text{IrCl}_6^{2-}$  e  $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})$ . El tratamiento de las disoluciones en el baño de ultrasonidos favorece y acelera la sustitución de las moléculas de agua por cloruros por lo que en los electroferogramas no se observa la aparición del dímero.

En todas las disoluciones estudiadas, previo tratamiento en el baño de ultrasonidos, el primer pico aparece a un tiempo de migración de 8.5 min (se asigna a la especie  $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ ). Los resultados obtenidos indican que esta especie es menos estable al aumentar el pH de la disolución. A valores de  $\text{pH} \leq 1$  el área de este pico disminuye pero sigue apareciendo después de más de 800 h de haber preparado la disolución, manteniéndose los valores de área y altura de pico estables después de unas 100 horas. En las disoluciones preparadas a valores de  $\text{pH} > 1$  la especie desaparece aproximadamente a las 400 horas a  $\text{pH} = 2$  y después de 200 horas a  $\text{pH} = 3$ .



**Fig. 6.6.** Evolución de los electroferogramas con el tiempo de una disolución de Iridio(IV) en HCl a pH 1 preparada disolviendo el sólido mediante agitación manual.

Los estudios en disoluciones de HCl 1 M indican que la segunda especie formada corresponde a la especie con tiempo de migración de 21.5 min ( $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})$ ), formándose posteriormente la especie a tiempo de migración 11.2 min ( $\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})^2$ ). Para el resto de valores de pH evaluados, ambos picos

aparecen conjuntamente, aunque su evolución varía en función del pH de la disolución. La Fig. 6.7 muestra la evolución del área de pico de estas dos especies con el tiempo. Se puede observar que la evolución de las dos especies es muy similar para todos los valores de acidez estudiados, con áreas de pico superiores para la especie correspondiente a tiempo de migración 21.5 min ( $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ ). A  $[\text{H}^+]=1\text{ M}$  el tiempo de equilibrio para la formación de ambas especies es de unas 130 horas (obtención del área máxima). A  $\text{pH}=1$  el equilibrio tiene lugar aproximadamente a las 100 horas. A  $\text{pH}>1.8$  el equilibrio se produce a unas 75 horas. Estos resultados indican que la cinética de sustitución de cloruros por moléculas de agua y la reducción de Ir(IV) a Ir(III) es más rápida a medida que aumenta el pH de la disolución, aunque ambos procesos tienen lugar a todos los valores de pH estudiados.

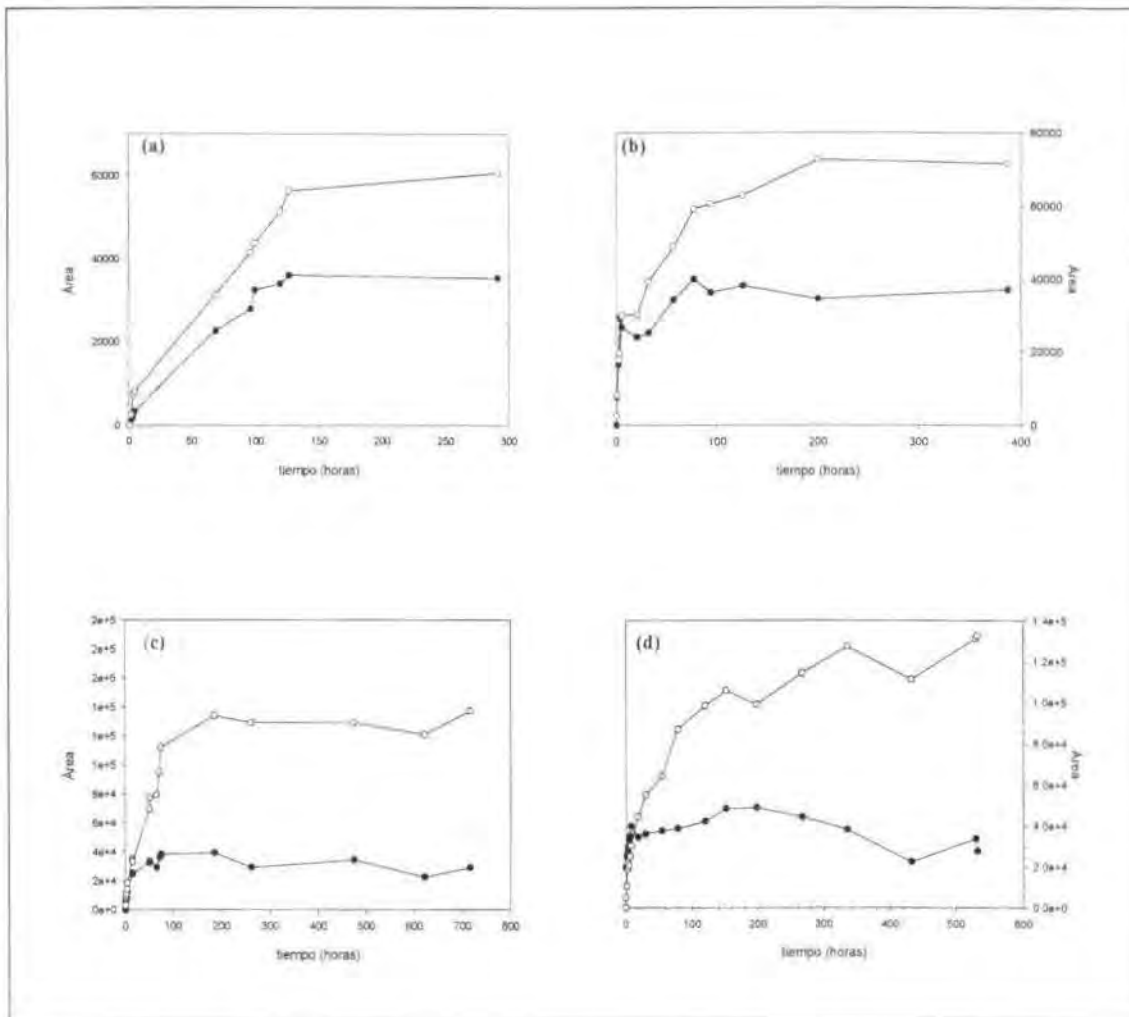
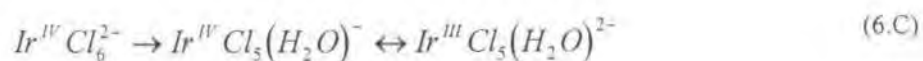


Fig. 6.7. Evolución del área de pico para las especies  $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$  (blanco) y  $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$  (negro) a concentración de protones 1M (a) y  $\text{pH}=0.91$  (b), 1.88 (c) y 2.68 (d).

Las especies  $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$  e  $\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$  son las predominantes a todos los valores de pH estudiados, mostrando una mayor abundancia la primera especie, correspondiente a Ir(IV). Para su formación y reducción a compuestos de Ir(III) se sugiere el esquema de reacción (6.C):



En las condiciones experimentales en que se realizó el estudio, no se obtuvo la estabilidad de las disoluciones. Ello indica que la hidrólisis de los clorocomplejos de iridio continua evolucionando hacia diferentes especies hidrolizadas dependiendo del pH de las disoluciones.

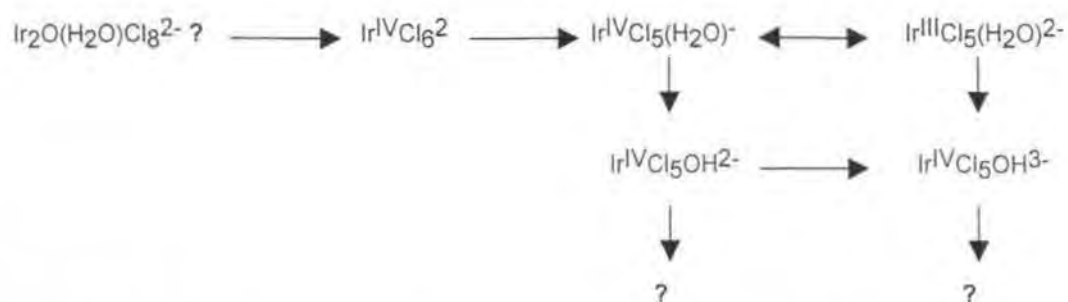
El resto de picos obtenidos se pueden explicar mediante reacciones de hidrólisis, dando lugar a la posible formación de las especies  $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_5\text{OH}^{2-}$  (13.7 min) e  $\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_5\text{OH}^{3-}$  (8.1 min). Esta suposición está de acuerdo con el hecho que estos picos no aparecen en las disoluciones a concentración de protones igual a 1M. A  $\text{pH}=0.91$  la especie a tiempo de migración 13.7 surge aproximadamente al cabo de unas 20 horas de reacción, mientras que la especie  $\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_5\text{OH}^{3-}$  aparece a las 98 horas, aunque en una proporción muy escasa.

Al aumentar el pH de las disoluciones se observa que se produce un cambio en el proceso de especiación, la especie  $\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_5\text{OH}^{3-}$  aparece previamente a la formación de la especie  $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_5\text{OH}^{2-}$ . Así, a  $\text{pH}\geq 1.88$  la especie de Ir(III) aparece desde el primer momento, estando presente en mayor proporción al aumentar el pH de la disolución. En cambio, la especie  $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_5\text{OH}^{2-}$  se forma tras unas 3 horas. Este cambio de comportamiento al aumentar el pH de la disolución, con la aparición de la especie de Ir(III) previamente a la de Ir(IV), se puede atribuir a dos efectos:

- Tal y como indican los resultados obtenidos en este trabajo y en estudios anteriores [25, 27], la reducción de Ir(IV) a Ir(III) se produce incluso a concentraciones de ácido clorhídrico elevadas (4-5 M). Siendo el porcentaje de reducción mayor a medida que aumenta el pH de las disoluciones, hasta la obtención de reducciones rápidas y cuantitativas a  $\text{pH}>11$  [28].
- El aumento del porcentaje de reducción con el pH de las disoluciones va unido a una cinética de reducción más rápida de los compuestos de Ir.

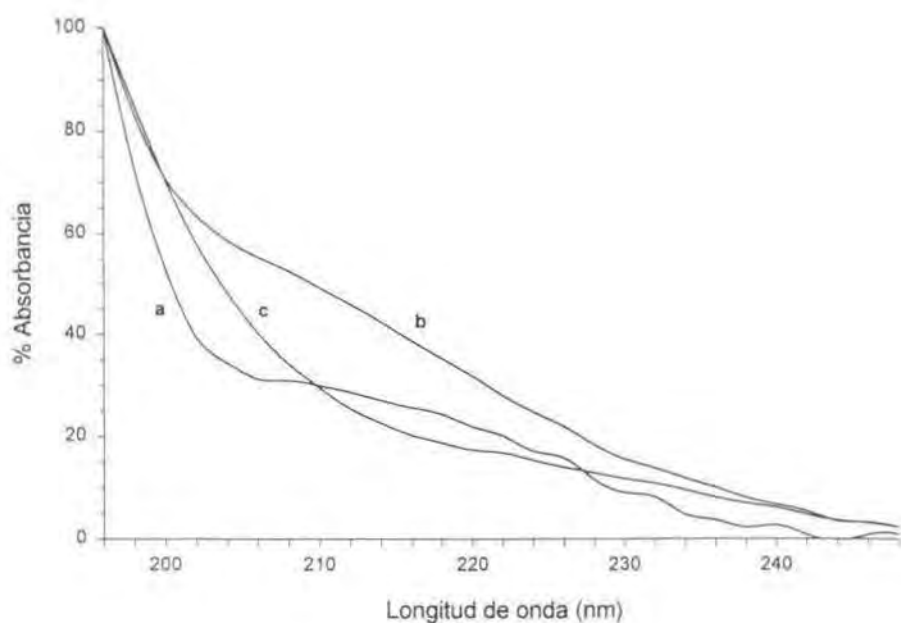
Además, los resultados obtenidos indican que la especie  $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_5\text{OH}^{2-}$  es menos estable que  $\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_5\text{OH}^{3-}$  a  $\text{pH}\geq 1.88$ , disminuyendo su porcentaje a partir de unas 200 horas. Este hecho estaría en concordancia con los dos apartados indicados anteriormente.

Como se puede comprobar, la formación de los clorocomplejos de iridio (IV) en medio ácido clorhídrico es muy diversa, dando lugar a la formación de un elevado número de especies (más de 7) tales como cloro-, aquocloro- e hidroxicluro-complejos, así como algunos agregados, probablemente dímeros, de las especies hidrolizadas. A partir de los resultados obtenidos, el proceso de formación de las diferentes especies puede ser representado de forma muy esquemática mediante la Fig. 6.8.



**Fig. 6.8.** Esquema del proceso de formación de los cloro complejos de Ir(IV) en medio HCl a valores de  $\text{pH} < 3$ .

Como complemento al estudio realizado, se han obtenido los espectros UV de las especies mayoritarias separadas por CZE (Fig. 6.9).



**Fig. 6.9.** Espectros UV de las especies a tiempos de migración de 8.5 min (a), 11.2 min (b) y 21.5 min (c).

## 6.5. BIBLIOGRAFÍA

1. A.M. Ure, P. Quevauviller, M. Muntau y G. Griepink, *J. Environmental Anal. Chem.*, **51** (1993) 135.
2. C. Demesmay, M. Olle y M. Porthault, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **348** (1994) 205.
3. A.M. Ure y C.M. Davidson, Chemical Speciation in the Environment, Chapman and Hall, Londres (UK) (1995).
4. I.S. Krull, Trace Metal Analysis and Speciation, Elsevier, Amsterdam (1991).
5. M. O'Keefe, L. Dunemann, A. Theobald y G. Svelda, *Anal. Chim. Acta*, **306** (1995) 91.
6. M. Aguilar, T. Huang y R.N. Zare, *J. Chromatogr.*, **480** (1989) 427.
7. B.L. Wildman, P.E. Jackson, W.R. Jones y P.G. Alden, *J. Chromatogr.*, **546** (1991) 459.
8. J. Harms, L. Dunemann y G. Schwedt, *Mikrochim. Acta*, **108** (1992) 585.
9. W. Beck y H. Engelhart, *Chromatographia*, **33** (1992) 313.
10. M. Chen y R.M. Cassidy, *J. Chromatogr.*, **640** (1993) 425.
11. A.R. Timerbaev, W. Buchberger, O.P. Semenova y G.K. Bonn, *J. Chromatogr.*, **630** (1993) 379.
12. J.S. Fritz y S.J. Youchun, *J. Chromatogr.*, **640** (1993) 473.
13. J.M. Ravello y M.P. Harrold, *J. Chromatogr.*, **652** (1993) 385.
14. J.W. Olesik, J.A. Kinzer y S.V. Olesik, *Anal. Chem.*, **67**(1) (1995) 1.
15. B. Michalke, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **354** (1996) 557.
16. P.R. Haddad, M. Macka, E.F. Hilder y D.P. Bogan, *J. Chromatogr. A*, **780** (1997) 329.
17. R.P. Oda y J.P. Landers, en Handbook of Capillary Electrophoresis, J.P. Landers Ed., CRC Press, Boca Raton (USA) (1994) 10.
18. C. Vogt y G. Werner, *J. Chromatogr. A*, **686**(2) (1994) 325.
19. E. Benguerel, G.P. Demopoulos y G.B. Harris, *Hydrometallurgy*, **40** (1996) 135-152
20. S.E. Livingstone, en Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 3, J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyhlom y A.F. Trotman Eds., Pergamon Press, New York (USA) (1975) 1254.
21. E. Blasius, W. Preetz y R. Schmitt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19** (1961) 115.
22. I. A. Poulsen y C.S. Garner, *JACS*, **84** (1962) 2032.
23. J.C. Chang y C.S. Garner, *Inorg. Chem.*, **4** (1965) 209.
24. A.A. El-Awady, E.J. Bounsall y C.S. Garner, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 79.
25. D.A. Fine, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32** (1970) 2731.
26. M.R. Martínez, Tesis Doctoral, Universidad de California, Los Angeles (USA) (1958).
27. J.M. Cabral, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26** (1964) 1657.
28. D.A. Fine, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8** (1969) 1014.
29. Q. Liu, J. Liu, Y. Tong y J. Cheng, *Anal. Chim. Acta*, **269** (1992) 223-228
30. Q. Liu, T. Zhao, J. Liu y J. Cheng, *Mikrochim. Acta*, **122** (1996) 27-33
31. B. Wenclawiak, A. Eicke, W.K. Sichtermann y A. Bernninghoven, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **329** (1987) 447-452
32. J.P. Alimarin, E.M. Basova, A.Y. Malykhin y T.A. Bol'shova, *Talanta*, **37**(5) (1990) 485-489

33. D. Nachtigall, S. Artelt y G. Wunsch, *J. Chromatography A*, **775** (1997) 197-210
34. R.D. Rocklín, *Anal. Chem.*, **56** (1984) 1959-1962
35. P. Jones y G. Schwedt, *Anal. Chim. Acta*, **220** (1989) 195.
36. M. Mojski, I. Gluch y N. Obarski, *Chemia Analityczna*, **42** (1997) 825
37. B. Baraj, A. Sastre, M. Martínez y K. Spahiu, *Anal. Chim. Acta*, **319** (1996) 191
38. B. Baraj, A. Sastre, A. Merkoci y M. Martínez, *J. Chromatography A*, **718** (1995) 227-232
39. H.W. Zhang, L. Jia y Z.D Hu, *J. Chromatogr. A*, **704(1)** (1995) 242
40. M.J. Thornton y J.S. Fritz, *J. Chromatography A*, **770** (1997) 301-310
41. A. Pirogov y J. Havel, *J. Chromatography A*, **772** (1997) 347-355
42. M. Meloun, J. Havel y E. Högfeltdt, *Computation of Solution Equilibria. A Guide to Methods in Potentiometry, Extraction and Spectrophotometry*, Ellis Horwood, Chichester (UK) (1988).
43. S. Ainsworth, *J. Phys. Chem.*, **65** (1961) 1968.
44. S. Ainsworth, *J. Phys. Chem.*, **67** (1963) 1613.
45. D. Katakis, *Anal. Chem.*, **37** (1965) 876.
46. R.M. Wallace y S.M. Katz, *J. Phys. Chem.*, **68** (1964) 3890.
47. L.P. Varga y F.C. Veatch, *Anal. Chem.*, **39** (1967) 1101.
48. J.J. Kankare, *Anal. Chem.*, **43** (1970) 1322.
49. S. Wold, K. Esbensen y P. Geladi, *Chemometrics and Intell. Lab. Syst.*, **2**, **37** (1987)
50. J. Havel y L. Jancar, *Scripta Fac. Sci. Nat. Univ.*, **20(7)** (1990) 295-310.
51. E.R. Malinowski y D.G. Howery, *Factor Analysis in Chemistry*, Wiley, New York (USA) (1980).
52. J.H. Knox, *Chromatographia*, **26** (1988) 329.
53. S.M. Bello, P.G. Righetti, *J. Chromatogr.*, **606** (1992) 95.
54. B. Gas, *J. Chromatogr.*, **644** (1993) 161.
55. J. Lichtig, *Talanta*, **29** (1982) 961.
56. J. Havel y J.L. González, *Scripta Fac. Sci. Nat. Univ.*, **19(4)** (1989) 183-198
57. J. Havel, F. Cuesta, J.L. González y M.M. Canedo, *Zh. Anal. Khim.*, **51(1)** (1996) 110-115.

**7. SEPARACIÓN DE METALES NOBLES MEDIANTE HPLC  
EN FASE REVERSA**

---

**CONTENIDOS CAPÍTULO 7:**

7.1	Introducción .....	173
7.2	Selección del reactivo quelatante .....	174
7.2.1	<i>8-Hidroxiquinoleína</i> .....	175
7.3	Experimental .....	175
7.3.1	<i>Reactivos</i> .....	175
7.3.2	<i>Aparatos</i> .....	176
7.3.3	<i>Formación del quelato PGM-oxina</i> .....	176
7.4	Longitud de onda de trabajo .....	177
7.5	Exceso de reactivo .....	180
7.6	Elección de la fase móvil .....	182
7.6.1	<i>Efecto de la concentración de aditivo polar</i> .....	185
7.6.2	<i>Relación entre la anchura de pico y el tiempo de retención</i> .....	188
7.7	Determinación cuantitativa de iridio y rodio .....	189
7.8	Bibliografía .....	192

**7.1 INTRODUCCIÓN**

La separación y determinación de los diferentes PGM en una sola muestra mediante un único proceso analítico es uno de los problemas analíticos más difíciles de resolver. Para la resolución de este problema se han aplicado diferentes técnicas instrumentales, siendo la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) una de las técnicas que ofrece más ventajas debido a que posee una elevada sensibilidad y poder de resolución. Siendo además un método de separación y determinación de componentes de mezclas complejas selectivo y rápido.

Las aplicaciones tradicionales de la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) han sido la separación y determinación de compuestos orgánicos y sustancias biológicamente activas, no utilizándose en el análisis cromatográfico cuantitativo de compuestos inorgánicos hasta la década de los 80. Las causas principales del gran incremento en las aplicaciones de la cromatografía líquida han sido los avances teóricos, el crecimiento de la producción de soportes y sorbentes sólidos eficaces, el desarrollo de detectores altamente selectivos conectados directamente a las columnas de separación y la automatización de los procesos de separación y tratamiento de los resultados [1].

Los PGM pueden ser separados como compuestos organometálicos o como quelatos. Los primeros no son útiles para requerimientos analíticos, pero los segundos forman unos sistemas muy favorables para su determinación cuantitativa mediante HPLC ya que son similares en estructura y propiedades a los compuestos orgánicos, lo que facilita las condiciones para su separación en base a la experiencia acumulada para sustancias orgánicas mediante HPLC [2]. Esta variante presenta la



ventaja de que requiere una etapa preliminar de concentración (mediante extracción líquido-líquido, etc.), seguida de un tratamiento cromatográfico del extracto. De esta forma se obtiene el máximo aprovechamiento del método HPLC para análisis multielemental, permitiendo obtener separaciones efectivas y rápidas de mezclas complicadas, y una disminución significativa de los límites de detección. Otra ventaja de esta metodología es que permite utilizar tanto cromatografía líquida en fase normal como reversa.

## 7.2 SELECCIÓN DEL REACTIVO QUELATANTE

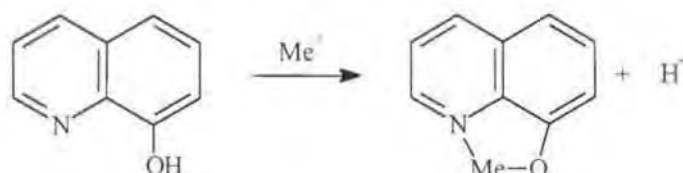
Los principios básicos requeridos para la selección de un reactivo quelatante para HPLC son:

- Formación de un único tipo de compuesto coordinado con el ion metálico, de composición estequiométrica estricta.
- Formación de quelatos eléctricamente neutros, o sea, compuestos coordinados saturados. Los quelatos insaturados tienden a mostrar una adsorción irreversible y no son útiles.
- Formación de quelatos de elevada estabilidad. Son preferibles los compuestos que forman anillos de 5 miembros con el ion metálico, ya que los de 4 ó 6 miembros son menos estables, excepto para ditiocarbamatos y  $\beta$ -dicetonas [2, 3].
- El complejo metálico debería formarse en fase acuosa y el quelato ha de ser extraído cuantitativamente en un medio orgánico. La solubilidad del reactivo quelatante en fase orgánica debería ser baja.
- El ligando no ha de ser muy voluminoso ya que tendería a igualar el comportamiento cromatográfico de los complejos.
- En caso de utilizar detección fotométrica, se requiere que los quelatos tengan bandas de absorción con absorptividades molares elevadas.

Los reactivos orgánicos que ofrecen mejor resultado en la determinación cromatográfica de PGM son aquellos que tienden a formar complejos con átomos donadores de azufre y nitrógeno, e incluso algunos con átomos de oxígeno; tales como 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), hidrazonas, 1-hidroxi-2-piridinotona,  $\beta$ -cetoimidaz, ditiocarbamatos, 8-hidroxiquinoleína (HOX), diazo derivados de la rodamina,  $\beta$ -dicetonas, saliciliminas y derivados de la acetona [1,2,4-17]. Dentro de estos, los extractantes basados en aminas y compuestos que contienen S ofrecen peores perspectivas debido a la parcial o completa irreversibilidad de los procesos de extracción y retro-extracción [4].

### 7.2.1 8-HIDROXIQUINOLEINA

La 8-hidroxiquinoleína (HOx) forma complejos neutros estables con más de 60 metales, incluidos todos los PGM, siendo uno de los agentes quelatantes más utilizados y versátiles en extracciones de iones metálicos. Posee un átomo de hidrógeno que puede ser sustituido por un ion metálico y un nitrógeno heterocíclico, por lo que se forma un anillo de 5 miembros con el ion metálico.



La elevada estabilidad de los quelatos de HOx puede ser explicada por la elevada basicidad de sus grupos funcionales [3] y por la formación de anillos de cinco miembros.

De acuerdo con la bibliografía, HOx reacciona con Pd y Pt para formar complejos tipo  $\text{Me}(\text{Ox})_2$ , mientras que Rh, Ru, Os e Ir forman la especie  $\text{Me}(\text{Ox})_3$  [18].

HOx ha sido utilizado para la separación y determinación de PGM mediante HPLC en fase normal [2,11,13,15], habiéndose obtenido la separación de los seis PGM de forma satisfactoria en tan sólo 12 minutos empleando una fase móvil de cloruro de metileno/2-propanol (97:3) [15]. Mediante cromatografía líquida en fase reversa únicamente se ha realizado un estudio [6]. La fase móvil consistía en una mezcla de metanol/tampón acético-acetato/cloroformo (57.5:30:12.5) y permitía separar Rh, Pt, Pd, Ru y Os en unos 20 minutos, pero con una pobre resolución de los picos correspondientes a Rh, Pt y Pd. Por lo tanto la separación y determinación de los oxinatos de PGM mediante cromatografía líquida en fase reversa está todavía lejos de ser satisfactoria.

## 7.3 EXPERIMENTAL

### 7.3.1 REACTIVOS

Las disoluciones de trabajo se prepararon a partir de disoluciones stock para absorción atómica conteniendo aproximadamente  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de metal en disolución de ácido clorhídrico al 5%, excepto Ir que se encontraba en HCl al 10% (Aldrich, USA).

Las disoluciones de tampón acético/acetato 5 M fueron preparadas mezclando las cantidades apropiadas de ácido acético y acetato sódico (PA, Panreac, España). El reactivo quelatante utilizado fue 8-Hidroxiquinoleína (PA, Panreac, España).

Los disolventes utilizados para la preparación de las diferentes fases móviles fueron todos de calidad HPLC, THF (Carlo Erba),  $\text{CHCl}_3$  y metanol (Romil) y etanol. Siendo previamente filtrados

mediante filtros de 0.45  $\mu\text{m}$  y desgasificados en el baño de ultrasonidos durante 10 minutos antes de su utilización.

El agua utilizada para la preparación de los reactivos fue siempre bidestilada (Milli Q, Millipore). El resto de reactivos utilizados en este estudio fueron de calidad analíticos.

### 7.3.2 APARATOS

Para la extracción de los quelatos en fase orgánica se utilizó un agitador rotatorio Dinko.

El análisis cromatográfico se realizó con un equipo de HPLC (Shimadzu, Japón) compuesto de dos bombas de doble pistón LC-9A, una válvula de inyección Rheodyne 7725i con un bucle de inyección de 20  $\mu\text{l}$  y un detector de espectrofotometría UV-Visible SPD-6AU.

Se utilizaron dos tipos de columnas C18 de fase reversa, Silasorb-600 (BioChemMac, Rusia) y Spherisorb ODS-2 (Teknokroma, España). Las características de las columnas utilizadas se muestran en la Tabla 7.1.

*Tabla 7.1. Propiedades físicas de las columna de fase reversa utilizadas.*

	Silasorb-600	Spherisorb ODS-2
Dimensiones (mm)	3 x 250	4.6 x 150
Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	10	5
Diámetro de poro promedio ( $\text{\AA}$ )	70	80
Volumen de poro ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	---	0.5
Área superficial ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	527	220
Número de platos teóricos	13300 (antraceno)	113703

La caracterización del comportamiento cromatográfico de los quelatos se ha realizado a partir de los siguientes parámetros, volumen de retención ( $V'$ ) corregido por el volumen muerto de la columna, el factor de capacidad ( $k'$ ), la retención relativa ( $\alpha$ ), la resolución de dos picos adyacentes ( $R_s$ ) y el número de platos teóricos ( $N$ ).

### 7.3.3 FORMACIÓN DEL QUELATO PGM-OXINA

La formación del quelato PGM-HOx, previa a su determinación cromatográfica, requiere una serie de etapas, tanto en su formación en fase acuosa, como en la posterior extracción cuantitativa en un disolvente orgánico.

En primer lugar se ha de tener en cuenta que la extracción cuantitativa de los oxinatos de PGM se produce en un intervalo de valores de pH muy estrecho, 4.7-5.0. Debido a ello es necesario que la formación del quelato en fase acuosa se realice en un medio tamponado (acético/acetato) a  $\text{pH} \approx 4.8$  [6]. Otro aspecto importante es que los clorocomplejos de PGM son cinéticamente inertes. Para conseguir la formación del quelato es necesario calentar la disolución acuosa con un exceso de reactivo para asegurar la completa formación del compuesto. El exceso de reactivo puede ser añadido como sólido [6] o en disolución de ácido acético o propanol [13]. En nuestro caso se ha realizado la adición de la HOx como sólido.

El tiempo de calentamiento de la disolución es función del metal y la temperatura. Malykhin et al. [13] han estudiado la velocidad de formación del oxinato de platino. Los valores obtenidos para la formación de este quelato se pueden considerar como los óptimos para el resto de PGM ya que el clorocomplejo de Pt(IV) es, conjuntamente con el de Ir(IV), el menos reactivo de todos ellos [20]. Los resultados obtenidos indican que es necesario un mínimo de 2 horas a  $90^\circ\text{C}$  para la formación cuantitativa del oxinato.

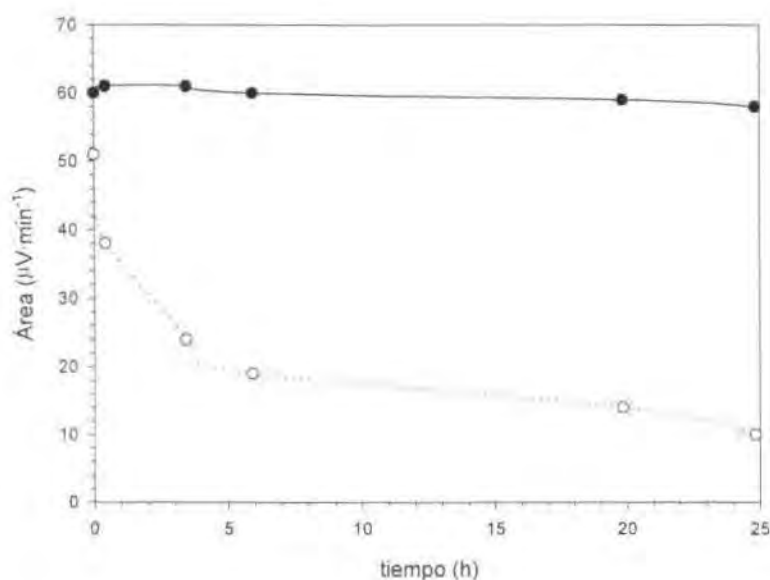
Como disolvente orgánico para la extracción se suele utilizar cloroformo ya que además de extraer cuantitativamente el quelato en tan sólo 1-2 minutos [13], es un buen disolvente para la posterior determinación mediante HPLC.

#### **7.4 LONGITUD DE ONDA DE TRABAJO**

Los espectros de los oxinatos de PGM presentan dos máximos de absorción, a 250-270 y 410-430 nm [13]. El coeficiente de absortividad molar en la región ultravioletada es mayor por lo que la sensibilidad en la determinación de los metales será mayor. Sin embargo, existe el inconveniente de que a  $\text{pH} \approx 4.8$  el exceso de reactivo también se extrae en fase orgánica, conjuntamente con los quelatos. La forma molecular de la HOx tiene un máximo de absorción a 318 nm [13], interfiriendo en la determinación de los quelatos, sobretodo en la región UV del espectro.

En los estudios previos [2,13,15] el instrumental utilizado no permitía la utilización de la región visible del espectro, por lo que la determinación se realizaba a 254 nm, donde la interferencia del exceso de HOx es muy importante, solapándose el pico correspondiente al exceso de HOx con los picos de los quelatos metálicos e impidiendo la determinación cuantitativa. Debido a ello, es necesario incluir una etapa más en el tratamiento de las muestras, para la re-extracción del exceso de reactivo y eliminar su interferencia. El incremento en el número de etapas en el tratamiento de las muestras provoca una mayor probabilidad de error en la determinación final del contenido de metal, debido al excesivo número de procesos necesarios. La posibilidad de realizar las mediciones en la zona visible del espectro permite la determinación en la zona correspondiente al segundo máximo de absorción de los quelatos de PGM (aproximadamente 430 nm). En esta región del espectro la interferencia debida al exceso de reactivo es menor por lo que es posible

realizar la determinación sin la necesidad de realizar la etapa de retro-extracción del exceso de HOx.



*Fig. 7.1. Sensibilidad de la determinación de Ir con el tiempo de formación del hidroxiquinolinato en función de que se haya realizado (blanco) o no (negro) la retro-extracción con NaOH del exceso de HOx. Condiciones cromatográficas: inyección de 20 µL de disolución de 5 mg L<sup>-1</sup> de Ir, columna Spherisorb ODS-2, fase móvil THF:CHCl<sub>3</sub> (9:1), q=1.0 ml min<sup>-1</sup>, determinación a 435 nm.*

La retro-extracción del exceso de reactivo, no sólo introduce una etapa más en el tratamiento de las muestras sino que también afecta de forma importante a la sensibilidad del método. El proceso de retro-extracción de dicho exceso se puede realizar con HCl 0.1M o NaOH 0.1M [2,13]. Estudios previos [13] indican que con HCl el oxinato de Pt no es estable tras la retro-extracción, disminuyendo progresivamente la sensibilidad con el tiempo. En cambio, con NaOH el quelato es estable durante un periodo de 3 horas. El estudio de la estabilidad del quelato de Ir ha indicado que este oxinato no es estable al realizar la retro-extracción con NaOH (Fig. 7.1). Los resultados obtenidos indican que a la vez que se extrae el exceso de reactivo también se produce la retro-extracción de una fracción del quelato metálico de la fase orgánica (Tabla 7.2), por lo que disminuye la sensibilidad del método. Según los datos obtenidos, la fracción de quelato retro-extraída es independiente del exceso de reactivo añadido inicialmente.

**Tabla 7.2.** Efecto de la retro-extracción del exceso de HOx en la determinación de Ir.

Exceso HOx añadido	Área ( $\cdot 10^3$ ) ( $\mu\text{V min}^{-1}$ )		% disminución del área
	Sin re-extracción	Con re-extracción	
6 mg	8.0	5.7	29
30 mg	474	327	31

Condiciones cromatográficas: inyección de 20  $\mu\text{L}$  de disolución de 5 mg  $\text{L}^{-1}$  de Ir, columna Silasorb-600, fase móvil THF:CHCl<sub>3</sub> (3:2),  $q=1.0 \text{ ml min}^{-1}$ , determinación a 435 nm.

La determinación de la longitud de onda analítica para la separación de PGM se ha realizado con iridio, ya que con este metal se han obtenido cromatogramas muy complejos, con la aparición de diversos picos que se asocian a las diferentes especies presentes en disolución. Los cromatogramas obtenidos para el resto de metales evaluados son más simples.

**Tabla 7.3.** Parámetros cromatográficos de la determinación de Ir mediante una fase móvil compuesta de THF:CHCl<sub>3</sub> (2:3).

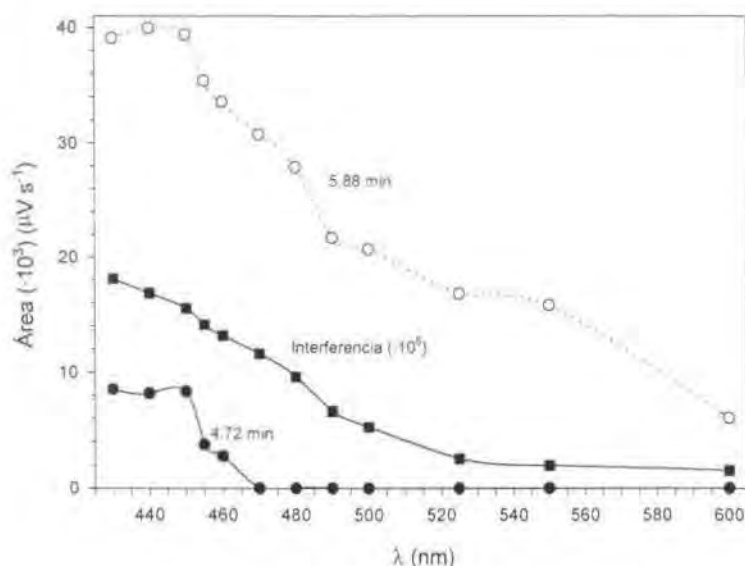
$t_r$ (min)	$k'$	$R_s$
3.03 $\pm$ 0.04 (n=15)	1.08 $\pm$ 0.02 (n=15)	----
4.72 $\pm$ 0.05 (n=8)	2.31 $\pm$ 0.06 (n=8)	1.95 $\pm$ 0.07 (n=8)
5.88 $\pm$ 0.04 (n=15)	3.03 $\pm$ 0.04 (n=15)	1.62 $\pm$ 0.07 (n=8)

Columna Spherisorb ODS-2, flujo 1 mL  $\text{min}^{-1}$ .

Utilizando una fase móvil compuesta por CHCl<sub>3</sub>:THF (3:2) la especie predominante de Ir aparece en el frente del cromatograma, siendo imposible su separación del pico correspondiente al exceso de HOx. A pesar de ello, se observa la aparición de dos especies con tiempos de retención de 4.72 y 5.88 min, las cuales presentan unos factores de separación adecuados para su estudio en dicha fase móvil (Tabla 7.3 y Fig. 7.2). La evolución del área de todos los picos obtenidos decrece al aumentar la longitud de onda de determinación, siendo esta disminución más significativa a longitudes de onda superiores a 450 nm. Así, la especie con tiempo de retención de 4.72 min. no presenta absorción a partir de 470 nm, por lo que el factor de separación de la especie eluida a 5.88 aumenta hasta 3.10 $\pm$ 0.08. El área de la especie indicada como interferencia en la Fig. 7.2 corresponde a la suma de las áreas de todas las especies que forman el frente del cromatograma.

Los resultados obtenidos indican que el intervalo de longitudes de onda más adecuado para el estudio será entre 435-445 nm. A longitudes de onda superiores la pérdida de sensibilidad es muy

importante; en el intervalo entre 450 y 460 nm se produce una disminución en la sensibilidad del 13% para la especie con tiempo de retención 5.88 min y del 54% para la especie con  $t_r=4.72$  min. A longitudes de onda inferiores, la interferencia del exceso de HOx es cada vez más acusada, sin que se obtenga ningún beneficio en la sensibilidad de las especies que forman quelatos metálicos.

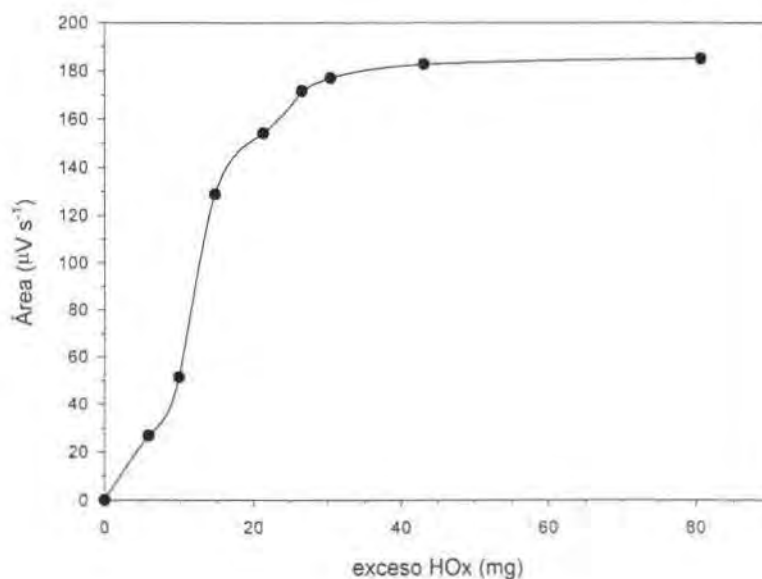


**Fig. 7.2.** Variación del área en función de la longitud de onda para la interferencia ( $\cdot 10^5$ ) y las especies con tiempos de retención de 4.72 y 5.88 min. Condiciones cromatográficas: columna Spherisorb ODS-2, flujo  $1.0 \text{ mL min}^{-1}$ , fase móvil THF:CHCl<sub>3</sub> (2:3), inyección de  $20 \mu\text{L}$  de disolución conteniendo  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Ir y  $80 \text{ g}$  de HOx).

## 7.5 EXCESO DE REACTIVO

La cantidad de exceso de reactivo necesaria para la obtención de la máxima sensibilidad del método no ha sido evaluada hasta el momento, utilizando en la mayoría de los estudios una cantidad fija de 30 mg. Al comprobar el efecto que produce la cantidad de reactivo añadida para la formación del quelato se ha observado que el aumento del exceso de HOx (Fig. 7.3) produce un incremento en la sensibilidad del método, obteniéndose un valor del área de pico superior para una misma concentración inicial de metal. La cantidad de reactivo necesaria para la completa formación del quelato es de como mínimo 30 mg de HOx para 0.1 mg de Ir, lo que representa un exceso de más de 400 veces de reactivo con respecto a los moles de PGM en disolución. Al ser extraído el exceso de reactivo por el cloroformo e interferir en la determinación, es necesario

utilizar la mínima cantidad posible de HOx en la formación de los quelatos, por lo que la cantidad óptima de reactivo se situará en unos 30-35 mg.



**Fig. 7.3.** Efecto del exceso de hidroxiquinoleína en la formación del quelato con iridio. Condiciones cromatográficas: inyección de 20 µL de disolución de 10 mg L<sup>-1</sup> de iridio, columna Spherisorb ODS-2,  $q=1.0$  mL min<sup>-1</sup>, fase móvil THF:CHCl<sub>3</sub> (2:3) y detección a 450 nm. Área correspondiente a la especie con tiempo de retención 5.88 min.

Para otros PGM, una mayor cantidad de HOx también produce una mayor sensibilidad del método. El efecto es diferente en función del metal, habiéndose obtenido las mayores diferencias para el iridio (Tabla 7.4). Las diferencias obtenidas para los diferentes metales son debidas a las diferencias de reactividad de cada metal, ya que coinciden con el orden de reactividad de los clorocomplejos de PGM [20].

El sistema es más sensible para los iones más reactivos, rodio y paladio, que para los iones menos reactivos, platino e iridio. Pero dicha diferencia de sensibilidad disminuye al aumentar la cantidad de HOx utilizada en la formación del quelato; ya que los iones menos reactivos aumentan su sensibilidad menos de un 10%, mientras que platino e iridio aumentan aproximadamente un 250 y un 400% respectivamente. Así, en la comparación entre rodio e iridio, se obtiene una sensibilidad 10 veces superior para Rh utilizando 6 mg de exceso de HOx, mientras que es tan sólo 2 veces superior con 30 mg.



*Tabla 7.4. Incremento de la sensibilidad de la determinación con 30 mg de HOx ( $S_{30}$ ) con respecto a 6 mg ( $S_6$ ) en la determinación de diferentes PGM.*

Flujo (mL min <sup>-1</sup> )	$S_{30}/S_6$			
	Ir	Rh	Pd	Pt
1.0	3.79±0.12	1.02±0.10	1.04±0.06	2.39±0.10
0.5	3.97±0.08	1.06±0.06	1.05±0.05	2.44±0.08

## 7.6 ELECCIÓN DE LA FASE MÓVIL

La elección de la fase móvil es el parámetro más importante para la obtención de separaciones adecuadas de los diferentes iones. Generalmente se suele utilizar un sistema de disolventes binario, aunque en algunos casos no permite la separación de todos los componentes y es necesario utilizar sistemas de tres o incluso cuatro componentes.

*Tabla 7.5. Dependencia de los parámetros cromatográficos de los 8-hidroxiquinolinatos de Rh e Ir con la naturaleza y composición de la fase móvil. (Columna Silasorb 600,  $q=1$  ml min<sup>-1</sup>)*

Componente polar	Elemento	%	$1/V'$	$k'$	N	$\alpha$	$R_s$
THF	Ir	5	0.1482	3.447	714	---	---
	Rh	5	0.0976	5.234	773	1.518	2.82
	Ir	10	0.2145	2.381	566	---	---
	Rh	10	0.1435	3.559	623	1.495	2.43
	Ir	20	0.3566	1.432	398	---	---
	Rh	20	0.2485	2.056	465	1.436	1.86
	Ir	30	0.4561	1.120	391	---	---
	Rh	30	0.3272	1.561	427	1.394	1.67
	Ir	40	0.5171	0.988	357	---	---
	Rh	40	0.3769	1.346	367	1.362	1.35

Tabla 7.5. Continuación

Componente polar	Elemento	%	1/V'	k'	N	$\alpha$	R <sub>s</sub>
EtOH	Ir	1	0.2527	2.022	925	---	---
	Rh	1	0.1646	3.104	1051	1.535	3.33
	Ir	2	0.4785	1.068	761	---	---
	Rh	2	0.3356	1.522	747	1.425	2.41
	Ir	3	0.8228	0.665	407	---	---
	Rh	3	0.5481	0.932	390	1.402	2.00
	Ir	4	1.0692	0.478	296	---	---
	Rh	4	0.7766	0.656	258	1.372	1.31
	Ir	5	1.4314	0.357	229	---	---
	Rh	5	1.0574	0.483	406	1.353	1.32
MeOH	Ir	1	0.3253	1.570	779	---	---
	Rh	1	0.2258	2.262	1032	1.441	2.73
	Ir	2	0.6027	0.845	428	---	---
	Rh	2	0.4251	1.201	444	1.421	1.81
	Ir	3	1.2570	0.409	96	---	---
	Rh	3	0.6694	0.763	462	1.866	0.97
	Ir	4	1.9253	0.265	86	---	---
	Rh	4	0.9515	0.537	424	2.026	0.61
	Ir	5	2.0785	0.246	124	---	---
	Rh	5	1.1948	0.428	328	1.740	0.41
BuOH	Ir	1	0.1647	3.101	638	---	---
	Rh	1	0.1087	4.700	732	1.516	2.70
	Ir	2	0.2406	2.123	510	---	---
	Rh	2	0.1597	3.199	569	1.506	2.35
	Ir	4	0.4273	1.264	607	---	---
	Rh	4	0.2724	1.876	387	1.484	1.91

En HPLC en fase reversa se suelen utilizar como fases móviles mezclas de agua con disolventes orgánicos relativamente polares o miscibles con agua, p.e. acetonitrilo. La fuerza de elución del sistema de disolventes utilizado aumenta cuando más se retiene el modificador orgánico utilizado sobre la fase reversa C18. Una de las principales características de la fase reversa es que los valores de los coeficientes de capacidad ( $k'$ ) de los quelatos disminuyen con el aumento de la concentración del modificador orgánico añadido.

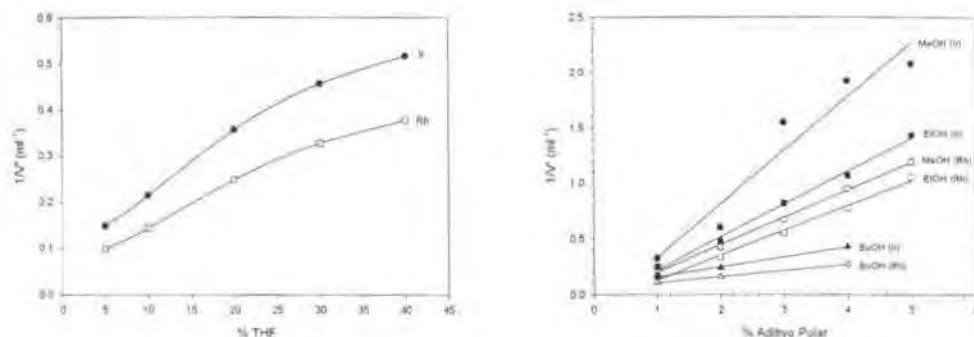


Fig. 7.4. Efecto de la concentración de aditivo polar sobre el volumen de elución de los iones Rh e Ir.

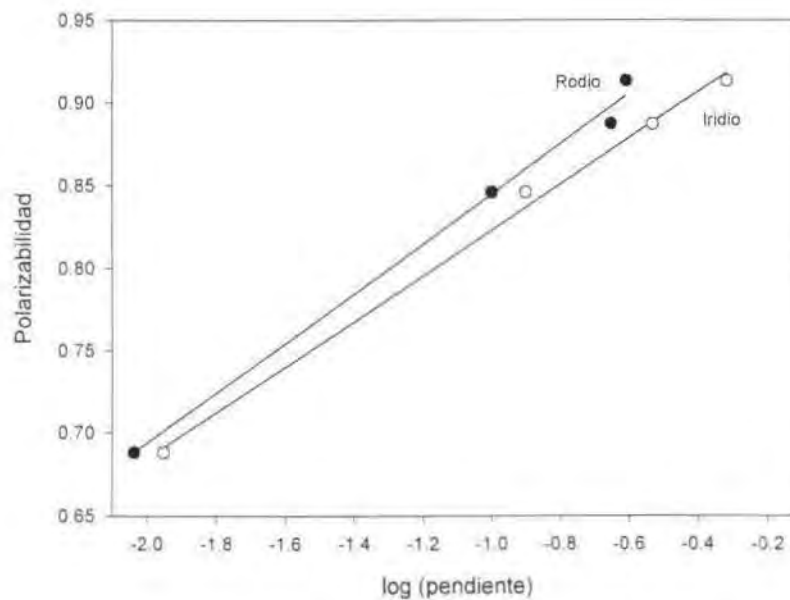
La utilización de una fase móvil conteniendo acetonitrilo-agua no es útil en este caso debido a la insolubilidad de las disoluciones clorofórmicas en mezclas de este tipo. Por ello, las fases móviles estudiadas se han preparado a partir de cloroformo y un componente orgánico polar (THF, metanol, etanol y butanol), controlando el poder eluyente de las fases móviles mediante la variación de la concentración del componente polar de la mezcla.

Tabla 7.6. Valores de las pendientes obtenidas en la correlación entre las características de los aditivos polares y la retención para los iones Ir y Rh.

Aditivo Polar	Polarizabilidad	Constante dieléctrica	Ir	Rh
MeOH	0.913	32.7	0.4829	0.2464
EtOH	0.887	24.6	0.2948	0.2227
BuOH	0.846	17.5	0.0884	0.0548
THF	0.688	7.6	0.0112	0.0092

### 7.6.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ADITIVO POLAR

La Tabla 7.5 muestra, para la columna Silasorb 600, la dependencia de los parámetros cromatográficos básicos correspondientes a Ir y Rh para cada modificador añadido, en función de su porcentaje en disolución. El incremento de la concentración del aditivo polar produce una disminución de los tiempos de retención, de la selectividad de la separación y de la resolución entre iridio y rodio. Este efecto sobre la selectividad y la resolución es mayor cuando aumenta el carácter hidrofílico del aditivo. Así, con el compuesto más polar (metanol) únicamente se obtienen valores de resolución en la separación entre iridio y rodio efectivos ( $R_s \geq 1.5$ ) cuando el porcentaje es del 2% o inferior. Con etanol es posible una separación efectiva con un porcentaje del 3%, con butanol del 4% y con THF del 30%.



*Fig. 7.5. Relación entre la pendiente de las curvas de retención con la concentración y la polarizabilidad de los componentes polares de la fase móvil.*

La Fig. 7.4 muestra la relación existente entre la retención y la concentración del componente polar. Para THF, la porción lineal tiene lugar cuando la concentración varía entre 5 y 30% en volumen. Como se puede observar en la Tabla 7.6, las pendientes obtenidas al relacionar la retención con el aditivo polar presente en la fase móvil aumentan al incrementar el carácter hidrofílico de este, siendo mayores para Ir que para Rh. Estas variaciones repercuten en una pérdida de resolución al aumentar el contenido de aditivo polar, siendo más acusada al aumentar el carácter hidrofílico del aditivo. Los parámetros de estas curvas están relacionados con la

interacción existente entre las moléculas de soluto, los grupos silanólicos y las moléculas de disolvente polar. Por lo tanto, la pendiente debe estar correlacionada con las características del disolvente (Fig. 7.5).

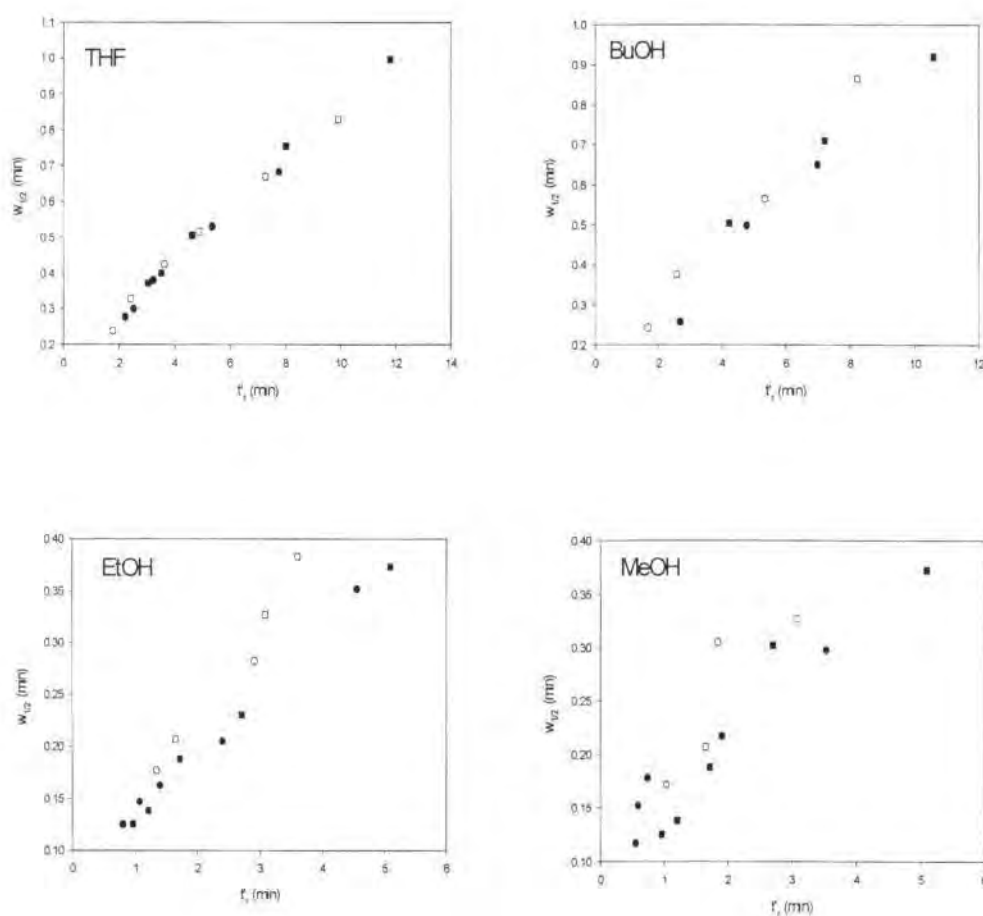
*Tabla 7.7. Parámetros cromatográficos de la separación de Pt, Pd, Ir y Rh. Columna Spherisorb ODS-2,  $q=1 \text{ ml min}^{-1}$ .*

%	Elemento	$1/V'$	$k'$	N	$\alpha$	$R_s$
5	HOx	2.3697	0.2804	289	---	---
	Pt	0.7564	0.8784	758	3.13	1.75
	Pd	0.3981	1.6691	636	1.90	2.28
	Ir	0.1302	5.1030	70	3.06	2.07
	Rh	0.0452	14.6997	249	2.88	2.80
10	HOx	3.1250	0.2136	50	---	---
	Pt	1.5290	0.4366	905	2.04	0.51
	Pd	0.8858	0.7537	1097	1.73	1.58
	Ir	0.3627	1.8405	276	2.44	2.44
	Rh	0.2100	3.1789	286	1.73	1.61
20	HOx	4.4444	0.1552	489	---	---
	Pt	3.5461	0.1945	1333	1.25	0.23
	Pd	2.0492	0.3366	2153	1.73	1.16
	Ir	0.8718	0.7910	861	2.35	2.54
	Rh	0.5942	1.1607	847	1.47	1.37
30	HOx	3.6630	0.1883	325	---	---
	Pt	2.9674	0.2324	355	1.23	0.17
	Pd	2.2321	0.3090	1810	1.33	0.40
	Ir	1.6340	0.4221	1325	1.37	0.81
	Rh	1.0870	0.6345	1480	1.50	1.31
40	HOx	5.0505	0.1366	342	---	---
	Pt	4.878	0.1414	275	1.04	0.02
	Pd	3.1250	0.2207	1574	1.56	0.40
	Ir	2.2573	0.3055	648	1.38	0.52
	Rh	1.5798	0.4366	1422	1.43	0.74

Al evaluar el comportamiento de otros Metales Nobles (Pd y Pt) se ha observado que son menos retenidos por las columnas, por lo que para obtener la separación de todos ellos, será necesario utilizar el aditivo polar menos hidrofílico (THF). La Tabla 7.7 muestra los parámetros cromatográficos de los cuatro iones estudiados en función de la concentración de THF. El orden de elución es Pt, Pd, Ir y Rh, siendo imposible separarlos con un porcentaje del 40% de THF con

la columna utilizada (Spherisorb ODS-2 de 150 mm de longitud). La disminución del porcentaje de aditivo polar hasta el 10% permite una separación efectiva ( $R_s > 1.5$ ) de los cuatro iones pero no separa el Pt del exceso de hidroxiquinoleína, para ello es necesario disminuir la concentración hasta un 5%. El inconveniente principal es que con esta concentración de THF son necesarios unos 25 minutos para poder separar todos los iones.

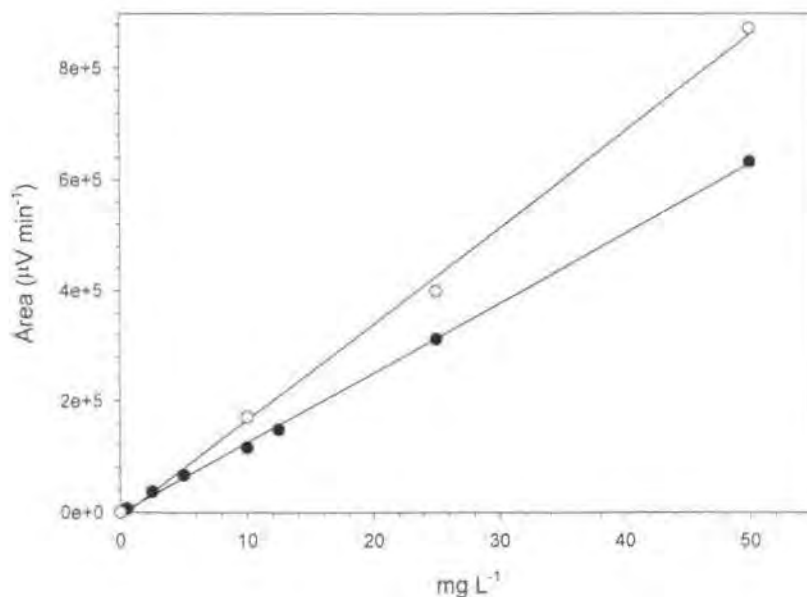
Una posible solución será la separación en gradiente, aumentando la concentración de THF de forma progresiva para poder disminuir el tiempo de retención de los iones más retenidos en la columna (Ir y Rh).



**Fig. 7.6.** Variación de la anchura de pico de Rh e Ir con respecto al tiempo de retención. En blanco el efecto del flujo y en negro el de la concentración de aditivo polar. (○) Ir, (●) Rh. Columna: Silasorb 600,  $q=1 \text{ ml min}^{-1}$ .

### 7.6.2 RELACIÓN ENTRE LA ANCHURA DE PICO Y EL TIEMPO DE RETENCIÓN

Cualquier reacción adicional o interacción lateral que tenga lugar mientras se produce el proceso cromatográfico da lugar a un ensanchamiento del pico. Hay que considerar dos dependencias, para diferentes concentraciones del componente polar y para diferentes flujos manteniendo la concentración del aditivo constante. Para todas las fases móviles estudiadas se observa una variación lineal de la anchura de pico con el tiempo de retención en ambos casos (Fig. 7.6). La diferencia radica en que para los compuestos menos polares (THF y butanol) el comportamiento es igual, tanto para la variación del flujo como para la variación de la concentración, sin que se obtengan diferencias en las dos dependencias. Para los componentes más polares (metanol y etanol), el comportamiento es diferente, apreciándose un mayor efecto cuando se varía el flujo. Así, para metanol y etanol se obtienen dos valores de anchura de pico para un tiempo de retención dado.



**Fig. 7.7.** Calibrados obtenidos para Ir (negro) y Rh (blanco). THF:CHCl<sub>3</sub> (3:7), columna Silasorb ODS-2,  $q=1.0 \text{ ml min}^{-1}$ , inyección de  $20 \mu\text{L}$  de muestra,  $\lambda=435 \text{ nm}$ .

Este comportamiento se puede atribuir a que el incremento del tiempo de retención favorece el proceso de disociación de los complejos. La concentración de componente polar en los puntos

superiores de las gráficas es inferior a la de los puntos inferiores, por lo que la concentración de grupos silanólicos libres es superior, aumentando la probabilidad de disociación del complejo. Ello produce el ensanchamiento de los picos y el incremento de las pendientes. El incremento de la concentración de componente polar desactiva fuertemente los grupos silanólicos, disminuyendo la disociación y consecuentemente la anchura del pico.

## 7.7 DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE IRIDIO Y RODIO

Los estudios realizados únicamente incluyen la determinación cuantitativa de iridio y rodio ya que son los iones que se han podido separar más claramente. La Fig. 7.7 muestra los calibrados obtenidos para ambos iones.

La Tabla 7.8 muestra los parámetros analíticos de los calibrados de Ir y Rh, incluyendo la comparación con los valores obtenidos en la bibliografía [15] en fase normal. Los calibrados obtenidos son lineales en un rango de concentraciones más amplio (5-500 ng) que los indicados en la bibliografía, manteniendo límites de detección del mismo orden.

Teniendo en cuenta que no se requiere la etapa de eliminación del exceso de HOx, el método propuesto es más satisfactorio que los descritos mediante fase normal ya que se elimina una etapa en el proceso de preparación de las muestras y se aumenta el rango lineal sin modificar los límites de detección.

**Tabla 7.8.** Características analíticas de la determinación simultánea de Ir y Rh por HPLC.

Columna	Elemento	b <sup>1</sup>	Rango lineal (ng)	LD (ng)	Ref
Silasorb 600 (5µm) <sup>2</sup>	Ir	0.22±0.01	15-300	5.0	15
(2x62 mm) <b>Fase Normal</b>	Rh	1.02±0.02	3-300	1.0	
Silasorb 600 (10µm) <sup>3</sup>	Ir	1.26x10 <sup>4</sup> ±3x10 <sup>2</sup>	5-500	3.0	Este
(4.6x250 mm) <b>Fase Reversa</b>	Rh	1.74x10 <sup>5</sup> ±4x10 <sup>3</sup>	5-500	1.0	estudio

<sup>1</sup> El valor de la pendiente (b) se ha determinado en este estudio mediante el área del pico, y mediante la altura de pico en la ref. 15.

<sup>2</sup> Fase móvil cloruro de metileno/2-propanol (97:3).

<sup>3</sup> Fase móvil CHCl<sub>3</sub>:THF (7:3), q=1.0 mL min<sup>-1</sup>.

LD: límite de detección



Se ha comprobado que el incremento del volumen de muestra inyectado no modifica los tiempos de retención de los iones, con un ligero aumento de la anchura de los picos, produciéndose en cambio un aumento considerable en el área de los picos (Tabla 7.9).

En los estudios previos mediante HPLC [15] únicamente se había obtenido un pico en la elución de todos los oxinatos de PGM, que en el caso de Ir y Rh se asocia a la formación de la especie  $\text{MeOx}_3$ . Sin embargo, los resultados obtenidos en este estudio han mostrado la presencia de diversos picos en la determinación de Ir y Rh.

**Tabla 7.9.** Efecto del volumen de inyección sobre el área y el tiempo de retención. (Columna Silasorb 600, THF:CHCl<sub>3</sub> 3:2 muestra de 0.5 mg L<sup>-1</sup> de Ir)

Volumen (μL)	S (μV seg <sup>-1</sup> )	w <sub>0,5</sub> (seg) <sup>1</sup>	t <sub>r</sub> (min)
20	7730	12.1	4.38
30	12056	12.6	4.37
46	17906	12.6	4.43
81	31183	12.8	4.37

<sup>1</sup>anchura de pico a la altura media.

En algunos estudios previos (Ref. 8 y 9 en 15) se ha observado que las disoluciones de 8-hidroxiquinolinatos de Ru y Rh presentan diferentes zonas cromatográficas al trabajar en cromatografía en capa fina. La formación de diferentes especies se asocia a la presencia de diferentes aquo-cloro complejos de Ru y Rh en las disoluciones previas al tratamiento con HOx. En el capítulo anterior se ha observado que las disoluciones de Ir en medio HCl son muy complejas, formándose diferentes especies, cuya evolución varía en función del envejecimiento y del pH de las disoluciones.

La obtención de más de una especie se puede asociar a la posible formación de diferentes quelatos con el metal, conteniendo algunos de ellos átomos de cloro que no han podido ser totalmente desplazados por el reactivo. Así, se puede indicar la posible existencia de mono-, bis- y triquelatos de Ir y Rh con HOx, lo que explicaría la aparición de diversos picos en el cromatograma.

Los picos adyacentes que aparecen en los cromatogramas de Ir y Rh son eliminados conjuntamente con el exceso de HOx si se realiza la retro-extracción con NaOH, debido a la posible sustitución de los átomos de cloro de los mono- y bisquelatos por hidroxilos, favoreciendo su solubilidad en la disolución acuosa.

En resumen:

Los resultados obtenidos en este capítulo indican que la separación y determinación de los Metales Nobles es posible mediante la utilización de cromatografía líquida en fase reversa. El contenido de aditivo polar en la fase móvil afecta de forma importante al proceso de separación, reduciéndose los tiempos de retención a medida que se aumenta el porcentaje de aditivo polar. Este efecto es más acusado cuando se utilizan aditivos más polares (metanol>etanol>butanol>THF).

La poca retención de los quelatos de Pt y Pd (forman compuestos del tipo  $\text{MeOx}_2$ ) hace necesaria la utilización de fases móviles con escaso contenido de aditivo polar (p.e.  $\text{CHCl}_3$ :THF 95:5), las cuales son poco efectivas para una correcta resolución de los oxinatos más retenidos (Ir y sobretodo Rh, que forman compuestos del tipo  $\text{MeOx}_3$ ). Debido a ello, será necesaria la utilización de un gradiente de elución para poder obtener resoluciones adecuadas de todos los metales conjuntamente.

La utilización del método descrito permite obtener calibrados con rangos lineales (Tabla 7.8) superiores a los obtenidos en otros estudios [15], sin modificar los valores de los límites de detección. Este hecho repercute en una mayor aplicabilidad a escala industrial del método descrito. Además, se elimina una etapa del proceso de tratamiento de la muestra, lo que también provoca un ahorro, tanto económico como de tiempo.

## 7.8 REFERENCIAS

1. Basova, T.A. Bol'shova, V.M. Ivanov y N.B. Morozova, *J. Anal. Chem.*, **44** (4) (1989) 553.
2. Alimarin, E.M. Basova, T.A. Bol'shova y V.M. Ivanov, *J. Anal. Chem.*, **41** (1) (1986) 1.
3. Johnston y H. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.*, **74** (21) (1952) 5239.
4. Maskvin, V.M. Krasnoperov y G.L. Grigor'ev, *J. Anal. Chem.*, **37** (5) (1982) 741.
5. Moriyasum Y. Hashimoto y M. Endo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56** (7) (1983) 1972.
6. Wenclawiak y F. Bickmann, *Bunseki Kagaku*, **33** (1) (1984) E67.
7. Mueller y R.J. Lovett, *Anal. Chem.* **57** (1985) 2693.
8. Mueller y R.J. Lovett, *Anal. Letters*, **18** (A19) (1985) 2399.
9. Gur'evay y S.B. Savin, *J. Anal. Chem.*, **43** (3) (1986) 381.
10. Bol'shova, P.N. Nesterenko, E.M. Basova, V.M. Ivanov y N.B. Morozova, *J. Anal. Chem.*, **42** (9) (1987) 1313.
11. Wenclawiak, A. Wicke, W.K. Sichtermann y A. Benninghoven, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **329** (1987) 447.
12. Nikitin, N.B. Morozova, S.N. Lanin, T.A. Bol'shova, V.M. Ivanov y E.M. Basova, *Talanta*, **34** (1) (1987) 223.
13. Malykhin, T.A. Bol'shova, I.M. Ermolenko, I.B. Bobrovih, I.A. Nikishkin y L.A. Polyakova, *J. Anal. Chem.*, **44** (5) (1989) 724.
14. Uehara, Y. Annoh, T. Shimizu y Y. Shijo, *Anal. Sci.*, **5** (1989) 111.
15. Alimarin, E.M. Basova, A.Y. Malykhin y T.A. Bol'shova, *Talanta*, **37** (5) (1990) 485.
16. Liu, H. Zhang y J. Cheng, *Talanta*, **38** (1991) 669.
17. Liu, Y. Wang, J. Liu y J. Cheng, *Anal. Sci.*, **9** (1993) 523.
18. Wenclawiak y M. Fleming, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **326** (1987) 551.
19. Frazer y A. Goffar, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 544.
20. R.I. Edwards y W.A.M. de Riele, en Handbook of Solvent Extraction, T.Lo, M.H.I. Baird y C. Hanson Eds., Wiley Interscience, New York (USA) (1983) 725.

## 8. CONCLUSIONES

---

De los resultados obtenidos en los estudios recogidos en la presente memoria, extraemos las siguientes conclusiones más significativas:

**Primera.** Se han sintetizado resinas quelatantes con grupos ionogénicos basados en el sulfuro de tri-isobutil fosfina, selectivo para plata, oro y paladio, que permiten separar estos iones. Se han preparado polímeros con diferentes cadenas de espaciador, tanto sobre matriz microporosa como macroreticular.

**Segunda.** La introducción de un espaciador conteniendo heteroátomos entre la matriz polimérica y los grupos ionogénicos es imprescindible para su aplicación como adsorbentes iónicos en disolución acuosa. Las características de la matriz polimérica afectan sobretudo a la reproducibilidad de los resultados obtenidos, siendo preferibles las matrices macroporosas a las microporosas.

**Tercera.** La introducción entre la matriz polimérica y los grupos ionogénicos de cadenas de espaciador conteniendo heteroátomos, además de incrementar la hidrofiliidad de los polímeros, produce variaciones significativas de los mecanismos de adsorción de los polímeros ya que pueden intervenir en el proceso de extracción de los iones en disolución.

**Cuarta.** El mecanismo de adsorción que presentan los polímeros es quelatante, incluso a elevadas concentraciones de ácido clorhídrico. Aunque en estas condiciones se produce una protonación de los grupos ionogénicos que disminuyen la capacidad de adsorción de los polímeros.

**Quinta.** Los polímeros quelatantes sintetizados muestran una elevada capacidad de adsorción hacia los iones oro (III) y plata (I), siendo inferior hacia los iones paladio (II) y no adsorbiendo el resto de metales nobles ni los metales base asociados habitualmente asociados a estos metales. Debido a ello, los polímeros son muy selectivos hacia los iones Au(III) y Ag(II), pudiendo separarlos de forma cuantitativa del resto de metales nobles.

**Sexta.** La elución de los iones Au(III) y Pd(II) puede realizarse conjuntamente de forma cuantitativa (más del 99.9%) mediante la utilización de tiourea a concentraciones superiores a 0.1M y  $\text{pH} < 2$ . La utilización de  $\text{NaNO}_2$  permite eluir el 70% del paladio de forma independiente.

**Séptima.** La adición de disolventes orgánicos incrementa el contacto entre los polímeros y las disoluciones acuosas aumentando la adsorción de los iones, sobretudo de los iones menos adsorbidos como paladio (II).

**Séptima.** El aumento de la temperatura del proceso de adsorción afecta de forma considerable a la velocidad de adsorción de los iones con cinética más lenta, como Au(III), pero no modifica el mecanismo ni la capacidad total de adsorción.

**Octava.** Las resinas de intercambio aniónico comerciales (Amberlite IRA 416 y 910) muestran una menor capacidad de adsorción hacia los iones oro (III) (1.9 y 1.6 mmoles  $\text{g}^{-1}$  respectivamente), pero superior hacia los iones paladio (II) (0.8 mmoles  $\text{g}^{-1}$ ) que los polímeros sintetizados. Retienen a todos los Metales Nobles y no permiten su separación cuantitativa.

**Novena.** Los polímeros quelatantes permiten separar los iones Au(III) y Pd(II) de forma mucho más eficaz que las resinas aniónicas comerciales. Los polímeros sintetizados permiten la separación cuantitativa de ambos iones de forma directa mientras que las resinas aniónicas sólo permiten separaciones del orden del 95% mediante procesos de elución adecuados.

**Décima.** La electroforesis capilar en zona se muestra muy efectiva para la separación en medio HCl de las diferentes especies de iridio (IV). Utilizando un capilar de 75 cm de longitud es necesario utilizar electrolitos de fondo con  $\text{pH} \leq 2$ , concentración total de cloruros 60 mM, una temperatura de 25°C e inyección hidrodinámica.

**Undécima.** Los clorocomplejos de iridio (IV) tienen una especiación muy compleja, formando cloro-aquocomplejos incluso en disoluciones de acidez elevada. La cinética de formación de estos compuestos aumenta con el pH. La reducción de Ir(IV) a Ir(III) tienen lugar a concentraciones de protones elevadas, aumentando su porcentaje al aumentar el pH hasta llegar a ser cuantitativa.

**Duodécima.** La separación y determinación de los Metales Nobles, mediante la formación previa de sus oxinatos, se puede realizar mediante cromatografía líquida de alta resolución en fase reversa sin necesidad de eliminar el exceso de hidroxiquinoleína necesario para la formación cuantitativa de los complejos. El orden de retención de los oxinatos es  $\text{Pt} < \text{Pd} < \text{Ir} < \text{Rh}$ .

**Decimotercera.** La utilización de aditivos polares muy hidrofílicos o el incremento del porcentaje de estos produce una disminución en los tiempos de retención, impidiendo la separación de los elementos menos retenidos. La disminución en la concentración de aditivo polar permite una separación efectiva de los iones Pt y Pd pero se obtienen picos de poca resolución para Ir y, sobre todo, Rh. La separación efectiva de todos los iones se puede realizar utilizando un gradiente de elución.

**Decimocuarta.** La determinación cuantitativa de Ir y Rh permite obtener rangos de linealidad entre 5 y 500 ng de metal por 20  $\mu\text{L}$  de inyección, con unos límites de detección de 3.0 ng para iridio y 1.0 para rodio.

**Decimoquinta.** Los oxinatos menos retenidos en la separación cromatográfica (Ir y Rh) muestran diferentes picos en los cromatogramas, que se asocian a la formación de mono-, bis- y trisquelatos.

## 8. ANEXO

---

## Nomenclatura fundamental en intercambio iónico.

Matriz de la resina	Red molecular de la resina que contiene los grupos ionogénicos.
Iones fijos	En un intercambiador iónico. Los iones no intercambiables que tiene una carga opuesta a la de los contraiones.
Contraiones	En un intercambiador iónico, los iones móviles intercambiables.
Grupos ionogénicos	Grupos fijos de un intercambiador de iones que pueden estar ionizados o ser capaces de disociarse en iones fijos y en contraiones móviles.
Coiones	Especies iónicas móviles de un intercambiador de iones con carga del mismo signo que la de los iones fijos.
Intercambiador de cationes	Intercambiador de iones en el cual los contraiones son cationes. El término resina intercambiadora de cationes puede ser usado en el caso de polímeros orgánicos sólidos.
Intercambiador de aniones	Intercambiador de iones en el cual los contraiones son aniones. El término resina intercambiadora de aniones puede ser usado en el caso de polímeros orgánicos sólidos.
Intercambio de cationes	Proceso mediante el cual se intercambian cationes de una solución y un intercambiador de cationes.
Intercambio de aniones	Proceso mediante el cual se intercambian aniones de una solución y un intercambiador de aniones.
Forma ácida de un intercambiador de cationes	Forma iónica de un intercambiador de cationes en la cual los contraiones son los iones hidrógeno (forma H <sup>+</sup> ) o bien los grupos ionogénicos tienen fijados un protón formando un ácido no disociado.
Forma básica de un intercambiador de aniones	Forma iónica de un intercambiador de aniones en la cual los contraiones son los iones hidróxido (forma OH <sup>-</sup> ) o bien los grupos ionogénicos forman una base no cargada (p.e. -NH <sub>2</sub> ).
Forma salina de un intercambiador de iones	Forma iónica de un intercambiador de iones en la cual los contraiones no son ni el ion hidrógeno ni el ion hidróxido. Cuando sólo hay una valencia para el contraión, o su forma exacta o carga no son conocidas, el símbolo o el nombre de contraión sin carga es el que conviene utilizar (p.e: forma sodio, forma Na, forma tetrametilamonio, forma ortofosfato). Cuando una de las dos o más formas posibles son presentes, el estado de oxidación se debe indicar por medio de números romanos [p.e: forma Fe(II), forma Fe(III)].
Intercambiador de iones monofuncional	Intercambiador de iones que contiene un único tipo de grupo ionogénico.
Intercambiador de iones bifuncional	Intercambiador de iones que contiene dos tipos de grupos ionogénicos.
Intercambiador de iones polifuncional	Intercambiador de iones que contiene más de un tipo de grupos ionogénicos.



Volumen de la columna (X)	Volumen total de la parte de la columna que contiene el intercambiador de iones. Se recomienda caracterizar las dimensiones de la columna mediante el diámetro interior y la altura (o longitud) que ocupa el intercambiador de iones en unas condiciones determinadas. Si hay inflamamiento (swelling), se han de especificar las condiciones en que se ha efectuado la medida de la altura. Las dimensiones deben reflejarse en cm o mm.
Volumen de lecho	Sinónimo de volumen de la columna para una columna rellena.
Capacidad específica teórica ( $Q_s$ )	Miliequivalentes de grupos ionogénicos por gramo de intercambiador de iones en seco. Si no se indica lo contrario, la capacidad tendrá que ser expresada por gramo de intercambiador de cationes en la forma $H^+$ o de intercambiador de aniones en la forma $Cl^-$ .
Capacidad volumétrica ( $Q_v$ )	Miliequivalentes de grupos ionogénicos por $cm^3$ (de volumen real) de intercambiador de iones inflado. Se deberá precisar la forma iónica del intercambiador de iones y el medio.
Capacidad volumétrica del lecho	Miliequivalentes de grupos ionogénicos por $cm^3$ de volumen de lecho de intercambiador de iones en unas condiciones determinadas, las cuales siempre tienen que ser especificadas.
Capacidad específica práctica ( $Q_A$ )	Miliequivalentes (o milimoles) de iones fijados por gramo de intercambiador de iones seco en unas condiciones determinadas, las cuales siempre tienen que ser especificadas, así como también las condiciones de determinación.
Capacidad de fijación de un lecho de intercambiador de iones ( $Q_b$ )	Capacidad práctica de un lecho de intercambiador de iones obtenida experimentalmente haciendo pasar una disolución que contiene una especie iónica o molecular particular a través de una columna con un intercambiador de iones, en unas condiciones determinadas, y midiendo la cantidad de especie que ha sido fijada. Esta cantidad se obtiene a partir del momento en que la especie fijada vuelve a ser detectada en el eluyente o de cuando su concentración llega a un valor determinado arbitrariamente.
Inflamamiento en un solvente determinado (swelling) ( $w_s$ )	Gramos de solvente fijados por un gramo de intercambiador de iones seco.
Razón volumétrica de inflamamiento	Razón entre el volumen de intercambiador de iones inflado y el volumen de la misma cantidad de intercambiador seco.
Coefficiente de selectividad ( $k_{A/B}$ )	Coefficiente de equilibrio obtenido por aplicación formal de la ley de acción de masas a un intercambiador de iones, que caracteriza cuantitativamente la capacidad relativa de un intercambiador de iones a fijar preferencialmente uno de los dos iones presentes en la misma solución. Ejemplo: intercambio $Na^+ - H^+$

$$k_{Na/H} = \frac{[Na]_r [H]}{[Na] [H]_r}$$

El subíndice  $r$  se utiliza para expresar las concentraciones en la fase intercambiadora de iones. Para intercambios en los que intervienen iones de carga diferente, el valor numérico de  $k_{A/B}$  depende de la

	escala de concentración escogida en el intercambiador de iones y en la solución (molalidad, molaridad, fracción molar, etc); por tanto, las unidades de concentración tienen que ser claramente definidas cuando se trate de intercambio de iones de carga diferente.
Coeficiente de selectividad corregido ( $k'_{A/B}$ )	La misma definición anterior pero cambiando las concentraciones por actividades.
Razón de distribución (en concentraciones) ( $D_c$ )	Razón entre la concentración analítica (total) de un soluto en el intercambiador de iones y en la solución externa. Las concentraciones son calculadas por $\text{cm}^3$ de intercambiador de iones inflado y por $\text{cm}^3$ de solución externa.
Coeficiente de distribución ( $D_g$ )	Razón entre la cantidad total (analítica) de un soluto por gramo de intercambiador de iones seco y la concentración del soluto en la solución externa (cantidad total por $\text{cm}^3$ ).
Coeficiente de distribución (en volumen) ( $D_v$ )	Razón entre la cantidad total (analítica) de un soluto en el intercambiador de iones, calculada por $\text{cm}^3$ de columna o de volumen del lecho, y la concentración del soluto en la solución externa (cantidad total por $\text{cm}^3$ ). ( $D_v = D_g \rho$ , donde $\rho$ es la densidad del lecho expresada en gramos de resina seca por $\text{cm}^3$ de lecho). Esta unidad se determina convenientemente a partir de experimentos en columna, por lo cual se recomienda el uso de valores de $D_v$ para describir los resultados de las separaciones cromatográficas.
Factor de separación ( $\alpha_{A/B}$ )	Razón entre los coeficientes de distribución de los solutos A y B, en un medio y a una temperatura especificados. $\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}$ <p>En el intercambio de iones de la misma carga, el factor de separación es igual al coeficiente de selectividad, debido a que un solo tipo de iones representa la concentración analítica. No es igual, en cambio, en sistemas en que varias especies individuales se incluyen en las concentraciones analíticas.</p>
Isoterma de intercambio de iones	Representación de la concentración de un ion dentro de el intercambiador de iones en función de su concentración en la solución externa, en unas condiciones especificadas y a temperatura constante.
Sorción	Fijación de electrolitos y no-electrolitos por un intercambiador de iones a través de mecanismos diferentes de los propiamente de intercambio de iones.
Isoterma de sorción	Representación de la concentración de una especie sorbida en el intercambiador de iones en función de su concentración en la solución externa, en unas condiciones especificadas y a una temperatura constante.

Basadas en las recomendaciones de la IUPAC (*Pure Appl. Chem.*, **29(4)** (1972) 617-624), el *Institut d'Estudis Catalans* (E. Casasas y S. Alegret, *Compendi de Nomenclatura de Química Analítica*, Barcelona (1987) 141-146) y K. Dorfner (*Ion Exchangers*, K. Dorfner Ed, Walter de Gruyter, New York (1991))