



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

Departament de Química

Unitat de Química Analítica

## El mercurio como contaminante global

Desarrollo de metodologías para su determinación  
en suelos contaminados y estrategias para la  
reducción de su liberación al medio ambiente



Xavier Gaona Martínez

2004



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

Departament de Química

Unitat de Química Analítica

## **El mercurio como contaminante global**

Desarrollo de metodologías para su determinación  
en suelos contaminados y estrategias para la  
reducción de su liberación al medio ambiente

Centre Grup de Tècniques de Separació en Química

Memoria presentada por  
**Xavier Gaona Martínez** para  
aspirar al grado de Doctor  
en Química.

Marzo 2004



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

- 'Desarrollo de nuevos materiales en técnicas de separación. Membranas líquidas y materiales cromatográficos'; QUI96-1025-C03-01 (CICYT); 1996-1999
- 'Development of Improved Detection Systems for Monitoring of Toxic Heavy metals in Contaminated Groundwaters and Soils' DIMDESMOTOM; EVK1-CT-19999-00002 (DGXII Programme Environment. Comission of the European Communities); 2000-2003

Igualmente quería agradecer:

- A la Direcció General de Recerca de la Generalitat de Catalunya la concesión de una beca predoctoral dentro del *Programa de beques per a la formació d'investigadors, en el marc de les universitats catalanes, centres universitaris adscrits i centres públics de recerca* (Ref. 1999FI 00143).
- Al programa Marie Curie Fellowship Training, de la Comunidad Europea, la concesión de dos becas a jóvenes investigadores europeos para realizar sendas estancias de 4 y 8 meses en la Technische Universität Hamburg-Hamburg, en Hamburgo (Alemania).

|   |    |
|---|----|
| Summary   | 1  |
| 1 Introducción  | 7  |
| 1.1 El Mercurio: INTRODUCCIÓN general                                 | 9  |
| 1.2 Ciclo del mercurio  | 11 |
| 1.2.1 El mercurio en la atmósfera                                     | 13 |
| 1.2.2 El mercurio en suelos   | 14 |
| 1.2.3 El mercurio en aguas terrestres                                 | 14 |
| 1.2.4 El mercurio en ambientes marinos                                | 15 |
| 1.3 Producción de mercurio  | 16 |
| 1.3.1 Producción primaria de mercurio                                 | 16 |
| 1.3.2 Producción secundaria de mercurio                               | 16 |
| 1.4 Usos del mercurio   | 17 |
| 1.5 Inventario de emisiones antropogénicas de mercurio                | 18 |
| 1.5.1 Fuentes puntuales   | 18 |
| 1.5.1.1 Fuentes de combustión   | 19 |
| 1.5.1.2 Fuentes de producción   | 19 |
| 1.5.1.3 Fuentes diversas  | 20 |
| 1.5.2 Fuentes difusas   | 20 |
| 1.6 Toxicidad del mercurio  | 21 |
| 1.6.1 Cinética y metabolismo  | 22 |
| 1.6.2 Efectos en humanos  | 23 |
| 1.6.3 Efectos en otros organismos                                     | 24 |
| 1.7 El metilmercurio en el medioambiente                              | 26 |
| 1.7.1 Metilación del mercurio inorgánico                              | 27 |
| 1.7.2 Demetilación del metilmercurio                                  | 29 |
| 1.8 Especiación Química   | 29 |
| 1.8.1 Especiación de mercurio en suelos y sedimentos contaminados     | 31 |
| 1.8.1.1 Extracción, técnicas híbridas y cromatografías en especiación | 34 |
| 1.8.1.1.1 Extracción  | 34 |
| 1.8.1.1.2 Separación y determinación                                  | 38 |
| 1.8.1.1.3 Control de calidad y materiales de referencia               | 42 |
| 1.8.1.2 Especiación directa. Radiación-X y microscopía electrónica    | 44 |
| 1.8.1.3 Desorción térmica   | 46 |
| 1.8.1.4 Extracción secuencial   | 47 |
| 1.9 DESARROLLO SOSTENIDO, UNA MODA O UNA NECESIDAD?                   | 49 |
| 1.9.1 Valoración del Ciclo de Vida                                    | 50 |

|            |  |    |
|------------|--|----|
| 1.9.2      | Caso de estudio. Desarrollo de un proceso alternativo para la síntesis de hidróxidos alcalinos a partir de resinas de intercambio iónico; inventariado y valoración del impacto ambiental del proceso. Comparación con el proceso industrial de producción de hidróxido sódico | 52 |
| 1.10       | Resinas de intercambio iónico,   | 53 |
| 1.10.1     | Resinas sintéticas de intercambio iónico   | 54 |
| 1.10.2     | Propiedades generales de las resinas de intercambio iónico   | 55 |
| 1.10.3     | Equilibrio del intercambio iónico  | 56 |
| 1.10.3.1   | Regeneración del intercambiador iónico   | 57 |
| 1.10.4     | Cinética del intercambio iónico  | 58 |
| 1.10.5     | Aplicaciones del intercambio iónico  | 59 |
| 1.10.5.1   | Aplicaciones tradicionales del intercambio iónico  | 60 |
| 1.10.5.2   | Nuevas aplicaciones del intercambio iónico   | 61 |
| 1.11       | Síntesis industrial de hidróxidos alcalinos  | 62 |
| 1.11.1     | Hidróxido de sodio,  | 62 |
| 1.11.1.1   | Reactivos de partida   | 63 |
| 1.11.1.2   | Procesos industriales de producción de NaOH  | 64 |
| 1.11.1.2.1 | Proceso de cátodo de mercurio  | 65 |
| 1.11.1.2.2 | Proceso de diafragma   | 66 |
| 1.11.1.2.3 | Proceso de membrana  | 66 |
| 1.11.2     | Hidróxidos de potasio y litio  | 67 |
| 1.12       | Objetivos  | 69 |
| 2          | Metodología y experimental   | 71 |
| 2.1        | Microondas analítico (MW)  | 73 |
| 2.2        | Espectroscopia de Emisión Atómica en Plasma por Acoplamiento Inducido (ICP-AES)  | 74 |
| 2.3        | Extracción de compuestos organomercuriales de suelos contaminados  | 75 |
| 2.4        | Electroforesis capilar de alta resolución (High Performance Capillary Electrophoresis, HPCE)   | 76 |
| 2.4.1      | Teoría y funcionamiento básico   | 76 |
| 2.4.2      | Modos de Electroforesis Capilar  | 78 |
| 2.4.3      | Métodos de preconcentración en línea para Electroforesis Capilar   | 79 |
| 2.4.3.1    | Preconcentración por amplificación de campo (Field-Amplified Sample Stacking, FASS)  | 80 |

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 2.4.3.2 | Preconcentración de muestra por inyección de grandes volúmenes (Large Volume Sample Stacking, LVSS)                    | 81  |
| 2.4.3.3 | Preconcentración mediante mezclas de acetonitrilo y sales-   | 81  |
| 2.4.4   | Aplicaciones   | 82  |
| 2.4.5   | HPCE para especiación de mercurio en soluciones acuosas  | 82  |
| 2.5     | Microscopia electrónica de barrido (SEM)   | 83  |
| 2.6     | Fuentes sincrotrón en técnicas de absorción de rayos-X. Aplicación a la especiación de mercurio en suelos contaminados | 84  |
| 2.6.1   | Teoría e historia de la radiación sincrotrón-  | 85  |
| 2.6.2   | Interacción de la luz con la materia   | 90  |
| 2.6.2.1 | Dispersión (scattering)  | 91  |
| 2.6.2.2 | Absorción  | 91  |
| 2.6.3   | Introducción a la espectroscopia de absorción de rayos-X (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)-                         | 92  |
| 2.6.4   | Breve introducción a aspectos experimentales en XAFS   | 95  |
| 2.6.5   | Preparación de muestra para experimentos XAFS  | 96  |
| 2.6.6   | Condiciones experimentales en la línea de haz  | 97  |
| 2.6.7   | Tratamiento de datos en experimentos XAFS  | 98  |
| 2.7     | Proceso de intercambio iónico para la producción de hidróxidos alcalinos   | 99  |
| 2.7.1   | Estudio en columna del efecto del pH, I y T sobre el factor de separación  | 100 |
| 2.7.2   | Estudio en discontinuo del proceso de síntesis   | 100 |
| 2.7.3   | Regeneración de la resina  | 100 |
| 2.8     | Impacto ecológico de dos procesos de síntesis de NaOH: Electrolisis vs. Intercambio iónico                             | 101 |
| 3       | Resultados y discusión   | 103 |
| 3.1     | Determinación de especies de mercurio en suelos y extractos acuosos por métodos convencionales                         | 105 |
| 3.1.1   | Degradación de especies orgánicas de mercurio presentes en un suelo dopado   | 105 |
| 3.1.2   | Degradación de especies de mercurio en extractos acuosos   | 106 |
| 3.1.3   | Diseño de un método de preconcentración en línea para la determinación de especies organomercuriales por HPCE          | 107 |
| 3.1.4   | Especiación directa de Hg en muestras acuosas por ICP-AES  | 110 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.2 determinación de especies de mercurio en suelos contaminados por técnicas de absorción y fluorescencia de rayos-X en laboratorios sincrotrón  | 112 |
| 3.2.1 Comparación de dos programas de tratamiento de datos para análisis XANES  | 112 |
| 3.2.2 Aplicación de XANES a la determinación de especies de Hg en muestras dopadas. Análisis cuantitativo y cualitativo   | 114 |
| 3.2.3 Aplicación de XANES a la determinación de especies de Hg en muestras de suelos contaminados   | 114 |
| 3.2.4 Proyectos XAFS relacionados con esta tesis  | 116 |
| 3.3 Desarrollo de tecnologías de intercambio iónico para la producción de hidróxidos alcalinos  | 117 |
| 3.3.1 Producción de hidróxido de sodio a partir de cloruro de sodio y óxido de calcio en resinas carboxílicas de intercambio iónico   | 119 |
| 3.3.2 Producción de hidróxido de potasio a partir de cloruro de potasio y óxido de calcio en resinas carboxílicas de intercambio iónico   | 122 |
| 3.3.3 Modelación y optimización de las condiciones para un proceso de síntesis de hidróxidos alcalinos basado en resinas de intercambio iónico  | 122 |
| 3.4 Comparación ecológica de dos procesos de producción de NaOH: electrólisis Vs. intercambio iónico. Resultados y discusión  | 123 |
| 4 Conclusiones  | 133 |
| 5 Anexos  | 139 |
| Anexo 1   |     |
| Stability study on a Westöö-based methodology to determine organomercury compounds in polluted soil samples; X.Gaona, M.Valiente; <i>Analytica Chimica Acta</i> (2003), 480, 219-230    |     |
| Anexo 2   |     |
| XANES data evaluation of environmental samples: Comparison of WinXAS and SpecManger programs; X.Gaona, S.Mangold, M.Valiente and W.Calmano, draft                                       |     |
| Anexo 3   |     |
| Direct speciation of mercury in polluted soils by XAFS techniques; X.Gaona, S.Mangold, W.Calmano and M.Valiente, to be submitted  |     |
| Anexo 4   |     |
| Clean Ion-Exchange Technologies. 4. Modelisation and optimisation of the conditions for a resin-based synthetic process of alkaline hydroxides; X.Gaona and M.Valiente, to be submitted |     |
| Anexo 5   |     |

Alternative Ion-Exchange Technologies: synthesis of Sodium Hydroxide from Sodium Chloride and Calcium Hydroxide on a carboxylic cation exchanger. Resin regeneration studies; J.Gaona, J.Pacheco and M.Valiente, to be submitted

Anexo 6

Clean Ion-Exchange Technologies. 3. Temperature-Enhanced Conversion of Potassium Chloride and Lime Milk into Potassium Hydroxide on a Carboxylic Ion Exchanger; D.Muraviev, J.Noguerol, J.Gaona and M.Valiente; Industrial Engineering and Chemical Research (1999), 38, 4409-4416





## Summary

## Summary

Mercury is a common element, which has several applications for humans not only in the industry but also at home in our daily life. It is used since the ancient centuries and it has been the basis for its own technological revolutions, like its introduction to thermometers. In natural environments, it is found mainly as the very stable and insoluble form cinnabar, in ores with a concentration varying from hundreds of parts per million to few percents of the total weight. Almadén mines, the largest mercury mine around the world is located in Spain, and it has been exploited since the Romans.

On the other hand, mercury is also a quite toxic element, and its uncontrolled presence in the environment can become very dangerous for human health. As other pollutants, the toxicity of mercury concerns with its chemical forms (chemical speciation). Interaction of such speciation with the environment will also determine its mobility, a key parameter to environmental impact. Therefore, the ability to recognise the different mercury species has been identified as a milestone by the scientific community. Such ability allows for an adequate classification of polluted environments as well as the assessment to identify most appropriate remediation technologies.

Another way to fight for a pollutant reduction is to develop environmentally friendly processes, i.e, avoiding toxic elements like mercury. For this reason, paints, batteries, fungicides containing mercury have been substituted for other ones less toxic, whereas in the industry, mercury-containing processes are being substituted (when possible) for harm lesser ones.

Along this thesis and considering mercury as a global pollutant, both speciation from an analytical point of view and mercury-less process development, have been studied.

With respect to chemical speciation, both polluted soils and underground waters have been studied. High Performance Capillary Electrophoresis (HPCE) has been selected as analytical separation technique for laboratory speciation (combined with the modified Westöö extraction method when dealing with soils or sediments). HPCE is becoming a very appreciate tool for analytical determinations, due to its high separation capacity. However, a very important drawback of the technique has been also pointed out: its poor detection limits. This low sensitivity limits a direct application of the technique to environmental problems, where normal concentrations are at ppb (even ppt) level. There are mainly two solutions for such problem: the coupling with a high sensitive detection techniques (i.e, ICP-MS) or the incorporation of a pre-concentration step in the process. The first one use to be a good but expensive solution besides the problems with the interface HPCE - ICP-MS. Thus, the second option appears to be most appropriate since it can be directly implemented to conventional equipments. Along this thesis, Large Volume

Sample Stacking (LVSS) without polarity switching was applied. In this case, a methodology applied to proteins determination was used, consisting on an stacking effect achieved by the pair acetonitrile - sodium chloride. Due to the large amount of parameters to be considered for the method optimisation, an Experimental Design was used. Therefore, by a  $2^{7-6}_{IV}$  design, the seven initial variables were reduced to five. Afterwards, a Face Centred Cube design was used, achieving a model response which allowed to determine the optima conditions for mercury analysis. By using such conditions, the detection limit was reduced in one order or magnitude (100 ppb). However, this detection limit is still not low enough, so further work will be required.

Considering mercury speciation in soils and sediments by conventional technologies (that is extraction + chromatographic separation), the possible modification of the species during the extraction process has been largely discussed and studied by the scientific community. In this sense, a stability test along the extraction and analysis process was performed. The experiments conclude that cystine, a degradation subproduct of cysteine, could stimulate the conversion of organic to inorganic mercury when combined with light. Since several extraction methodologies still include cysteine as a purification step, such effect must be taken into account. However, it is also true that considering the normal time scale in an extraction experiment, the real risk to alter mercury species by this method is relatively low.

As an alternative to the separation of chemical species, the direct speciation of mercury in aqueous samples was studied by ICP-AES. This study is specially relevant, since no efficient methodologies exist for such direct speciation. The basis of the method is the high variation in sensitivity that methylmercury experiences with the solution media. Thus, the behaviour (considering the slope of calibration curve) of methylmercury in cysteine media is very similar to the behaviour shown by inorganic mercury both in cysteine and gold media (gold is a typical media in mercury analysis). However, when methylmercury is analysed in gold media, the increase of the sensitivity is almost three times. Such effect allows the easy determination of methyl and inorganic mercury mixtures, by consecutive analysis of the sample in cysteine and gold media.

Again, the problem of the method is its high detection limits, so a complementary work with pre-concentration techniques (like SPE cartridges) is needed.

Concerning direct speciation techniques for mercury, the main contribution of this thesis has been the incorporation of direct techniques for soil analysis using the Synchrotron light. XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) as a XAS technique (X-ray Absorption Spectroscopy) has been successfully applied for the determination of

different forms of mercury in soil and sediment samples. XANES is a very special X-ray absorption technique, since the source used for the X-ray generation is not a common X-ray tube but a synchrotron facility. The X-rays generated there have very special properties, i.e. its high brilliancy and continuity in the complete energy range. Such properties provide very specific information on the elements present in the sample. The strategy consists on irradiating the sample with an X radiation having energy close to the energy of a deep core electronic level of the target element. The excited electron, when interacting with the neighbouring atoms, provides useful information about the species present in the sample.

In the present study, the basis of such analysis has been built up, establishing the conditions at the corresponding beamline, the type of samples and their preparations, and creating the know-how for the subsequent data treatment. In addition, the validity of the method has been accomplished by correlation of XAS results with those obtained from conventional speciation techniques (extraction + HPCE separation). It has been also demonstrated the usefulness of the technique for qualitative data, i.e, determination of the ionic character of mercury bonds.

In relation with the mentioned way to reduce pollutant impact, the second part of the present studies has been dedicated to the development of an alternative technique for the synthesis of alkaline hydroxides. It is well known that the process of mercury cathode for the synthesis of sodium hydroxide is still in use in several countries, despite the existence of some alternatives (membrane and diaphragm). Even if the regulation is becoming stronger, and the measures for controlling releases more efficient, the fact is that mercury cathode industries for sodium hydroxide production are a potential source of mercury pollution.

Therefore, the developed methodology intended to be as friendly as possible with the environment. For this purpose, ion-exchange resins technology was selected as the basis for such process of synthesis using as reagents calcium oxide and the residue of sea water desalination industries. A carboxylic resin was utilised, due to its high affinity toward divalent ions. A complete set of experiments were done in order to find out the appropriate thermodynamic and kinetic conditions for the synthetic process. Equally, a complete set of experiments was performed for the optimisation of the regeneration process (applying IXISS methodology).

The results were completed by an appropriate modelling of the process that considered parameters such as the separation factor, the solubility product of calcium hydroxide or the ratio  $m/V$  (mass of resin/volume of total dissolution). The influence of the particle size

of the calcium hydroxide present in the system was also studied since this parameter appeared to strongly affect the solubility product of the compound (and in consequence the final product composition)

Once completed, the resin-based process was compared with the mercury cathode process, in terms of ecological impact. For this purpose, two parameters of the assessment tool Life Cycle Assessment were applied. These parameters were: Global Warming and Abiotic Resources Depletion. In addition, data about the use of uranium for energy production and release of mercury during the process were taken into account. The direct comparison leads to an unsatisfying result, since the resin process appeared to be more pollutant in terms of Global Warming and Abiotic Resources Depletion. The explanation for such unexpected result is found in the required final concentration of sodium hydroxide. Thus, while for the mercury cathode process the final concentration is 50% w/w, the resin-based process achieves a maximum final concentration of around 0.6 M. Therefore, the method drawback is the high amount of energy needed for evaporate the water, in order to obtain a comparable final product in terms of concentration. Alternative methods for solute concentration as well as the possibility to the direct use of the diluted sodium hydroxide would dramatically decrease the environmental impact of the developed method.

# 1 introducción





Los estudios que se presentan en esta memoria se refieren al comportamiento del mercurio, principalmente relacionados con su presencia en diversas formas químicas pero también con temáticas como su producción o impacto medioambiental. Es por ello que inicialmente introduciremos diversos aspectos que incluyen por un lado el tratamiento del mercurio desde un punto de vista medioambiental, esto es explicando su ciclo en el medio ambiente, considerando el efecto que el hombre tiene sobre este ciclo, sin olvidar cuales son sus aplicaciones y sus riesgos (toxicidad). Además, ya que una gran parte de esta tesis se centra en ellas, describiremos un abanico de técnicas experimentales para la determinación de especies de mercurio en diversas matrices, detallando ventajas e inconvenientes para cada una de ellas.

Por otro lado, y dado el desarrollo realizado de una metodología para la síntesis de hidróxidos alcalinos, se introducirán ciertos fundamentos básicos sobre resinas de intercambio iónico, así como tendencias actuales en la industria de éstos hidróxidos.

## 1.1 EL MERCURIO: INTRODUCCIÓN GENERAL

El mercurio y su mineral principal, el cinabrio, son conocidos y utilizados desde tiempos remotos. En el desarrollo de sus primeras culturas, pueblos como China, Egipto y Asiria ya conocían la existencia del cinabrio y su aplicación como pintura en forma de bermellón (polvo de cinabrio). Varias referencias aseguran que en China, hacia el año 1200 a.C., se extraía ya mercurio en las minas de Kwichan. Los fenicios, 700 años antes de la era cristiana, utilizaban el mercurio para extraer y purificar el oro. En la India, existía la creencia de que el mercurio tenía propiedades afrodisíacas y como tal fue utilizado en ese país. Los Incas también conocían el cinabrio (al que denominaban 'llampi') y lo utilizaban como pintura. En Egipto, el mercurio fue empleado a partir de la XVIII-XIX dinastía faraónica (1600-1500 a.C.) como lo prueba el hecho de haber encontrado mercurio líquido en una vasija funeraria de dicha época. Los griegos y los romanos también utilizaron el cinabrio como pintura (bermellón) y algunos de sus más renombrados médicos, Hipócrates por ejemplo, lo utilizaron en forma de ungüento al no considerarlo tóxico por vía dérmica.

La Alquimia es una rama de la filosofía natural que nació en el oriente helenístico hacia el siglo I de nuestra era, con el objetivo primordial de hallar el proceso natural que permitiera transformar los metales en oro. Durante la Edad Media, época en la que la Alquimia floreció, el mercurio tuvo una singular trascendencia. En general, la dualidad mercurio-azufre como principio formativo de los metales fue aceptada por los alquimistas árabes y posteriormente medievales.

De este modo, durante más de veinte siglos, el mercurio había sido conocido y utilizado por diversas culturas a lo largo y ancho de todo el mundo. Sin embargo, su consumo hasta

finales del siglo XV había sido escaso y casi exclusivamente como bermellón para la fabricación de pinturas, así como en medicina. Quien dio el primer impulso para el gran consumo de mercurio fue el sevillano Bartolomé Medina, al poner a punto en 1557 el método del 'Beneficio del Patio' para la amalgamación en frío de los minerales de plata. A partir de ese momento las aplicaciones del mercurio empezaron a multiplicarse. Así Paracelso, en el siglo XVI, introdujo su empleo en el tratamiento de la sífilis; Torricelli, en 1643, lo utilizó en su barómetro; en 1720, Fahrenheit en su termómetro o a Priestley, a quién sirvió de fundamento a finales del siglo XVIII para el análisis de gases.

De entre sus propiedades físico-químicas, mencionar que el mercurio tiene un número atómico de 80, un peso atómico de 200.59, una temperatura de fusión de  $-38.87^{\circ}\text{C}$  y una temperatura de ebullición de  $356.58^{\circ}\text{C}$ . El mercurio elemental es un metal pesado, de coloración blanca-plateada, y líquido a temperatura y presión ambiente. A  $20^{\circ}\text{C}$  su gravedad específica es 13.456 y la presión de vapor 0.16 Pa. Así pues, la atmósfera saturada a  $20^{\circ}\text{C}$  contiene aproximadamente  $15\text{ mg/m}^3$ , valor 300 veces mayor que la concentración ocupacional (aire ambiente) máxima puntual permitida ( $0.05\text{ mg/m}^3$ ) o 1000 veces superior al nivel de exposición continua ( $0.015\text{ mg/m}^3$ )<sup>1</sup>. La mayoría de mercurio que se encuentra en la atmósfera es mercurio elemental en forma vapor.

El mercurio tiene siete isótopos estables (196, 198, 199, 200, 201, 202, 204) y cuatro isótopos radioactivos inestables (194, 195, 197, 203). Puede existir en tres estados de oxidación:  $\text{Hg}^0$  (metálico),  $\text{Hg}_2^{2+}$  (mercurioso) y  $\text{Hg}^{2+}$  (mercúrico), siendo sus propiedades muy diferentes en función del mismo. Las formas mercúricas y mercuriosas pueden formar un gran número de compuestos orgánicos e inorgánicos, aunque la forma mercuriosa es raramente estable bajo condiciones ambientales convencionales<sup>2,3</sup>.

La mayor parte del mercurio presente en el medio ambiente (exceptuando la atmósfera) se encuentra en forma de sales mercúricas inorgánicas y compuestos organomercúricos. Estos últimos vienen definidos por la presencia de un enlace C-Hg covalente. Así, los compuestos de mercurio más comunes en el medio ambiente son: las especies inorgánicas de Hg(II)  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  y  $\text{HgS}$ ; los compuestos de metilmercurio  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  y  $\text{CH}_3\text{HgOH}$ ; y, en menores proporciones, otros organomercúricos como dimetilmercurio o fenilmercurio<sup>4</sup>.

Los compuestos de mercurio suelen permanecer en la fase acuosa como moléculas no disociadas, dando lugar a valores bajos de solubilidad. La mayoría de organomercúricos no

---

1. Environmental Health Criteria 118: *Inorganic Mercury*, World Health Organization, Geneva, (1991)

2. DERA Report, D.S. Lee et al., *Sources, Sinks and Levels of Atmospheric Mercury in the UK*, (2000), [en línea], <[http://www.aeat.com/netcen/airqual/reports/dera\\_hg/dera\\_hg1.pdf](http://www.aeat.com/netcen/airqual/reports/dera_hg/dera_hg1.pdf)>, [5 Marzo 2004]

3. J.E. Fergusson, *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, Pergamon, Oxford, (1990)

4. EPA Mercury Study Report to Congress, Volume III, *Fate and Transport of Mercury in the Environment*, (1997), [en línea], <<http://www.epa.gov/ttn/oarpg/t3/reports/volume3.pdf>>, [5 Marzo 2004]

son solubles y no reaccionan con ácidos débiles o bases. El  $\text{CH}_3\text{HgOH}$  es sin embargo muy soluble debido a la gran capacidad del grupo hidroxilo para formar puentes de hidrógeno. Por otro lado, las especies mercúricas inorgánicas presentan una gran variedad de solubilidades.  $\text{HgCl}_2$  es por ejemplo muy soluble en agua, mientras que  $\text{HgS}$  es prácticamente inerte debido a la gran afinidad del mercurio por el azufre.

## 1.2 CICLO DEL MERCURIO

Se define como ciclo del mercurio el flujo continuo de mercurio entre atmósfera, tierra y agua. Este ciclo está basado en el comportamiento del Hg en los diferentes medios, en las reacciones químicas implicadas, así como en parámetros de transporte y su destino final. En cualquier punto de la Tierra, la cantidad de mercurio presente será función de:

- El ciclo global natural.
- El ciclo global perturbado por la actividad humana.
- Fuentes regionales de mercurio.
- Fuentes locales de mercurio.

Para dar valores cuantitativos a dicho ciclo, es necesario conocer las cantidades de mercurio presentes en los diferentes reservas terrestres. Se ha estimado que los océanos son, con diferencia, los mayores reservas de mercurio, con alrededor de  $10^{17}$  g de mercurio principalmente en forma de  $\text{HgS}$ . Las aguas oceánicas contendrían alrededor de  $10^{13}$  g, la misma cantidad que suelos y sedimentos conjuntamente; la biosfera, principalmente en forma de biota terrestre, contendría  $10^{11}$  g;  $10^8$  g la atmósfera y  $10^7$  g las aguas terrestres. En este balance quedaría sin embargo excluido el mercurio presente en minas y otros reservas subterráneos<sup>5-6</sup>.

Igualmente, es necesario aportar datos acerca de la presencia antropogénica de mercurio en el medio ambiente. Debido a la gran movilidad del mercurio dentro de su ciclo, esta cuantificación se hace especialmente difícil. Desde la comunidad científica se arrojan una gran cantidad de datos, muchos de ellos no demasiado coincidentes entre sí. Estudios recientes indican por ejemplo que de las aproximadamente 200.000 toneladas de mercurio emitidas a la atmósfera desde 1890, aproximadamente el 95% se encuentran en suelos terrestres, alrededor de un 3% en aguas oceánicas y un 2% en la atmósfera. También se estima que entre el 40 y el 75% del mercurio atmosférico actual tiene como origen fuentes antropogénicas.

---

5. W.F. Fitzgerald, R.P. Mason and G.M. Vandal, *Water, Air and Soil Pollution* (1991), 56, 745-767

6. J.O. Nriagu, *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, Elsevier, New York, (1979)

Partiendo de estos valores, Mason et al.<sup>7</sup> proponen los siguientes diagramas de flujo post y pre era Industrial (Figura 1.1 a y b respectivamente).

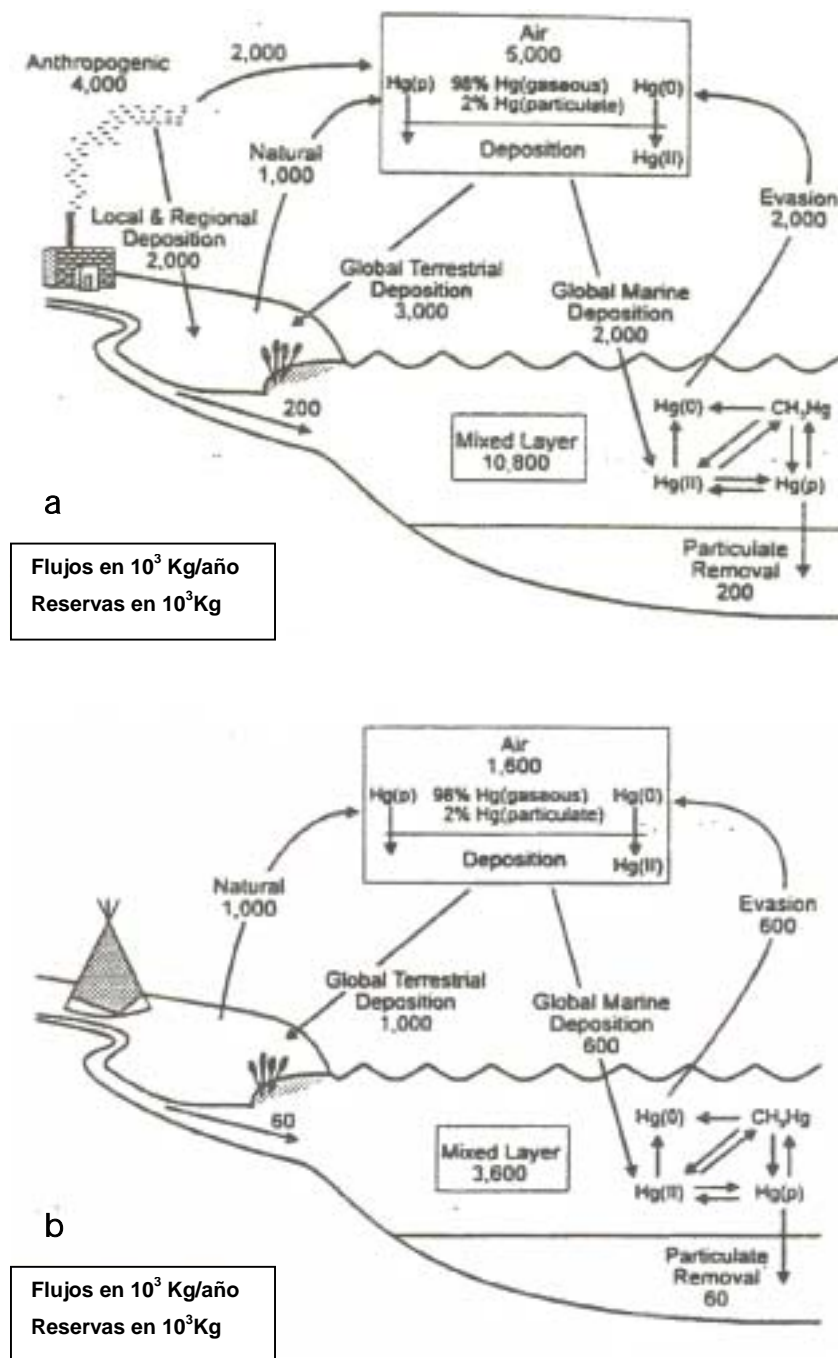


Figura 1.1. Diagrama de flujo de mercurio post (a) y pre (b) era industrial

7. R.P. Mason, W.F. Fitzgerald and F.M.M. Morel, *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1994), 58, 3191-3198

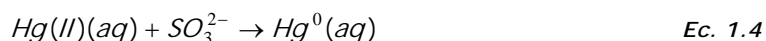
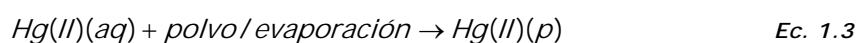
### 1.2.1 El mercurio en la atmósfera

Los procesos que definen el transporte y destino del mercurio en la atmósfera son básicamente las emisiones, la transformación y transporte en la atmósfera y la deposición.

La emisión puede tener como origen procesos naturales o bien antropogénicos. Entre los primeros, se encuentran la volatilización del mercurio desde medios acuáticos y marinos, la volatilización a partir de la vegetación, la liberación de gases de materiales geológicos y las emisiones volcánicas. Es importante remarcar que las emisiones naturales de mercurio tienen lugar principalmente en forma de mercurio elemental. En cuanto a las emisiones antropogénicas, éstas están dominadas por procesos industriales y fuentes de combustión de contenido variable en mercurio, pudiendo darse tanto en forma gaseosa ( $Hg^0$  u otras formas oxidadas) como en forma particular. En este segundo caso (forma particular), el mercurio suele encontrarse en alguna de sus formas oxidadas dada la elevada presión de vapor del mercurio elemental.

Una vez liberado a la atmósfera, el mercurio tiene un tiempo de residencia que varía bastante en función de la forma en la que se encuentre. Así, el  $Hg(0)$  tiene un tiempo de residencia medio de alrededor de un año, mientras que el mercurio oxidado ( $Hg(II)$ ) tiene tiempos de residencia que oscilan entre horas y meses, ya que puede ser depositado con relativa facilidad tanto por vía húmeda como por vía seca.

En contraste con el mercurio inorgánico, el mercurio elemental no es susceptible a ninguno de los principales mecanismos de deposición seca, a la vez que presenta una muy baja solubilidad en agua. Sin embargo, el mercurio elemental puede ser depositado a través de una serie de mecanismos que implican su conversión a mercurio inorgánico en las propias gotas de agua de las nubes. Algunos de estos mecanismos se expresan en las ecuaciones Ec. 1.1 - Ec. 1.4 (sólo reflejados productos finales).



Aunque el  $Hg(II)$  producido por el ozono pueda ser devuelto a la forma  $Hg(0)$  a partir de la reacción con sulfito, la segunda de las reacciones (Ec. 1.2) tiene una cinética mucho más rápida por lo que el resultado final es la acumulación de  $Hg(II)$ . Este tipo de mecanismos abren una vía a la posible deposición del mercurio elemental presente en la atmósfera.

### 1.2.2 El mercurio en suelos

Una vez depositadas en el suelo, las especies de Hg(II) están sujetas a un amplio abanico de reacciones químicas y biológicas. Las condiciones del suelo (pH, temperatura, contenido en ácido húmico, etc.) son normalmente favorables para la formación de compuestos inorgánicos de Hg(II) como  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  y compuestos inorgánicos de Hg(II) complejados con aniones orgánicos. Sin embargo, no está todavía claro si el Hg en sedimentos se encuentra en forma de  $\text{HgCl}_2$  o  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  cuando se encuentra complejado por sustancias orgánicas, o bien en las formas menos reactivas de HgS o HgO (con una menor tendencia a la metilación que las anteriores). Aunque algunos compuestos inorgánicos de Hg(II) son bastante solubles (y en consecuencia, móviles), suelen formar complejos con la materia orgánica (sobre todo ácidos fúlvicos y húmicos) y arcillas de los suelos. Este comportamiento limita en gran medida la movilidad del mercurio en los suelos, haciendo que éstos actúen como grandes reservas de mercurio antropogénico.

Una parte del Hg(II) puede sin embargo ser adsorbido por ligandos orgánicos solubles u otras formas de carbono orgánico disuelto (DOC) facilitando la partición del mercurio hacia la fase acuosa.

Otra especie de mercurio presente en proporciones muy pequeñas en suelos y sedimentos, pero de gran importancia debido a su toxicidad y capacidad para la bioacumulación, es el metilmercurio. Detalles acerca de este compuesto serán discutidos más adelante, si bien avanzaremos que su formación viene dada principalmente por varios procesos microbianos actuando sobre compuestos de Hg(II), y que su proporción media respecto al total de mercurio presente en suelos y sedimentos suele ser inferior al 1%. Como en el caso de las especies de Hg(II), el metilmercurio presenta una gran afinidad por la materia orgánica, hecho que limita su movilidad en el medio ambiente.

### 1.2.3 El mercurio en aguas terrestres

Existen una serie de vías a partir de las cuales el mercurio puede entrar en el dominio de las aguas terrestres. Hg(II) y metilmercurio pueden ser depositados directamente desde la atmósfera por vía húmeda o seca sobre cuerpos de agua terrestre; Hg(II) y metilmercurio también pueden ser incorporados a las aguas terrestres por acción de la lluvia (Hg complejado a suelo/humus en suspensión o a DOC); por otro lado, este lavado y arrastre de mercurio desde el suelo a las aguas terrestres puede realizarse a partir de corrientes de agua subterránea. Aunque los coeficientes de partición de sedimento o suelo sobre agua,  $K_d$ , son claramente favorables a la permanencia del Hg en la fase sólida ( $10-100 \times 10^3$ ,  $100 \times 10^3$  y  $>100 \times 10^3$  respectivamente para sedimento, suelo y materia en suspensión) una parte de este Hg(II) entrará en el sistema acuático, sobre todo si existe una elevada

concentración de materia orgánica disuelta en la columna de agua. Normalmente, las concentraciones de Hg total y de metilmercurio correlacionan positivamente con la concentración de DOC en agua de lagos.

Hg<sup>0</sup> también puede ser producido en aguas terrestres a partir de la reducción de Hg(II) por los ácidos húmicos presentes en suelos o sedimentos. Igualmente, la demetilación del metilmercurio puede llevarse a cabo en presencia de luz solar. Una parte (pequeña) de este Hg<sup>0</sup> permanecerá disuelto mientras que la mayoría pasará a la atmósfera por volatilización.

#### 1.2.4 El mercurio en ambientes marinos

Para describir correctamente la presencia y flujos de Hg en ambientes marinos, es necesaria una primera clasificación de estos ambientes en aguas costeras y aguas oceánicas.

Las aguas costeras están potencialmente afectadas en mayor grado por especies reactivas de Hg y mercurio particular liberados a la atmósfera por fuentes antropogénicas cercanas. Para algunos estuarios contaminados por Hg, la principal fuente de este contaminante puede llegar a ser la descarga acuática y no la deposición atmosférica. Las atmósferas cercanas a estas aguas costeras pueden contener también una mayor proporción de agentes oxidantes, dando lugar a ambientes más reactivos.

Los flujos de mercurio desde estas aguas costeras incluyen (por orden de significancia): sedimentación del Hg particular, flujo hacia el océano y evaporación a la atmósfera.

El mercurio (y en particular el metilmercurio) presenta una clara acumulación en las cadenas alimenticias costeras. Esta bio-acumulación puede ser separada en dos grandes subgrupos, como son la comunidad de micro-invertebrados presente en los sedimentos bénticos y la comunidad de fitoplancton y zooplancton (así como peces plantívoros y piscívoros) que reside en la columna de agua.

En el caso de las aguas oceánicas, el aporte de Hg es mucho menor que el descrito para las aguas costeras. Para estas aguas, el aporte de Hg tiene lugar por deposición desde la atmósfera y por flujos desde las aguas costeras. Estas entradas de mercurio se presume ocurren principalmente en la fase mixta superior. Desde esta capa superior, el mercurio reactivo es transportado (normalmente en forma particular) a regiones o capas oceánicas más profundas donde la metilación ocurre (capas con menor contenido en oxígeno). Además, las partículas que contenían el Hg van degradándose con la profundidad, liberando en consecuencia el Hg al agua. El mercurio es entonces transportado a la fase mixta (a profundidades inferiores a 100 metros), donde es incorporado a la cadena alimenticia. El metilmercurio, puede sin embargo ser también demetilado, dando lugar a

mercurio elemental que satura las capas superiores y acaba finalmente volatilizándose a la atmósfera.

### 1.3 PRODUCCIÓN DE MERCURIO

La producción de mercurio incluye no sólo su extracción de betas minerales (producción primaria), sino también la denominada producción secundaria que viene dada por el reciclaje, la recuperación y la reutilización del mercurio en procesos industriales. En 1997, la producción secundaria de mercurio en el mundo suponía aproximadamente un 40% de la producción primaria.

#### 1.3.1 Producción primaria de mercurio<sup>8</sup>

La mayoría de depósitos minerales de mercurio se encuentran a niveles relativamente superficiales (desde unos pocos metros hasta 700 metros). La explotación de gran parte de estos depósitos es a partir de excavaciones subterráneas, pues los depósitos suelen ser demasiado pequeños y irregularmente distribuidos como para hacer rendibles minas abiertas.

El método más utilizado para el procesado del mineral de mercurio es sencillo y barato: consiste en calentar el mineral a temperaturas en las que el cinabrio no es estable y descompone, para dar mercurio y azufre volátiles. A continuación, el mercurio elemental se recupera por condensación. En aquellas minas en las que el mineral no es suficientemente rico en Hg, son necesarios algunos procesos de beneficiación, siendo la flotación el más utilizado.

#### 1.3.2 Producción secundaria de mercurio<sup>9</sup>

Existen dos categorías básicas en la producción secundaria de mercurio: recuperación de mercurio líquido procedente del desmantelado de equipamiento e industrias obsoletas, y recuperación a partir de productos de desecho por técnicas extractivas. Desde el punto de vista de las cantidades, el mercurio recuperado como mercurio líquido es mucho mayor que el recuperado por técnicas extractivas.

Las tres áreas que contribuyen principalmente a la gran cantidad de mercurio líquido recuperado son:

- Desmantelado de industrias cloro-álcali (proceso de cátodo de mercurio).
- Recuperación de los contadores de mercurio en tuberías de gas natural.

---

8. J.J. Rytuba, Mercury Geoenvironmental Models, in Progress on geoenvironmental models for selected mineral deposit types, R.R. Seal and N.K. Foley (ed.), (2002), [en línea], <<http://pubs.usgs.gov/of/2002/of02-195/>>, [5 Marzo 2004]

9. EPA Mercury Study Report to Congress, Volume II, An Inventory of Anthropogenic Mercury Emissions in the United States, (1997), [en línea], <<http://www.epa.gov/ttn/oarpg/t3/reports/volume2.pdf>>, [5 Marzo 2004]



- Recuperación de rectificadores y manómetros de mercurio.

La segunda categoría comprende el tratamiento de productos de desecho que contienen Hg, residuos industriales y fangos. El método más común es el tratamiento térmico, donde los productos de desecho son sometidos a temperaturas de hasta 538°C para vaporizar el mercurio. Los vapores de mercurio son entonces recogidos en condensadores de agua. Por otro lado, el tratamiento químico abarca todos aquellos procesos que permiten el tratamiento de aguas contaminadas por mercurio (precipitación, técnicas de intercambio iónico, etc.).

## 1.4 USOS DEL MERCURIO

Los principales usos del mercurio varían mucho en función del país. La siguiente lista detalla los más importantes:

- Industrias cloro-álcali con cátodo de mercurio. Pese a estar siendo sustituidas por otras tecnologías, existen todavía en todo el mundo un gran número de este tipo de industrias. En ellas se produce NaOH y Cl<sub>2</sub> a partir de una salmuera de elevada pureza. El costo energético es muy elevado, existiendo además riesgos graves para el medio ambiente por la utilización de mercurio. Como contrapartida, los productos obtenidos a partir de este método son de una elevada pureza y concentración. En el apartado 1.11.1 se explicarán más detalles acerca de este proceso.
- Pilas. Aunque son muchos los países que han prohibido su utilización, existe todavía un uso bastante generalizado de pilas o baterías a partir de celdas de Zn/Hg. En ellas, el cátodo es HgO y el ánodo Zn, siendo la reacción global la mostrada en la Ec. 1.5:



- Un gran número de compuestos de mercurio tienen actividad fungicida, y han sido utilizados por ello en pinturas y como coberturas en depósitos de semillas. Este uso está ahora prohibido en muchos países, sobretodo para los compuestos de metilmercurio. Acetato, oleato o dodecilsuccinato de fenilmercurio son todavía usados en pinturas en algunos países para prevenir el crecimiento de hongos y moho.
- Algunas sales de mercurio son utilizadas como catalizadores en la industria para la producción del cloruro de vinilo (Ec. 1.6), acetato de vinilo y acetaldehído (Ec. 1.7) a partir del acetileno:



En la última de las reacciones, el Hg(II) es reducido a Hg, aunque es regenerado a continuación con Fe(III). Uno de los desastres ecológicos y epidemiológicos más importantes de la historia ocurrió precisamente a partir de la utilización de la segunda de las reacciones para la síntesis de acetaldehído en Minamata (Japón)<sup>10</sup>.

- Uno de los usos más extendidos del mercurio es el de relleno dental. Una aleación de Ag(66.7-74.5%), Sn(25.3-27.0%), Cu(0.0-6.0%) y Zn(0.0-1.9%) es mezclada con mercurio elemental (aproximadamente 1:1 en peso) para dar un amalgama dental. La matriz final es dura, resistente a la abrasión, se adhiere fuertemente al diente, tiene una muy baja solubilidad y es impermeable a la saliva.
- El mercurio es usado (cada vez en menor proporción) en aparatos eléctricos, lámparas, rectificadores de corriente, y por supuesto en termómetros y barómetros.

En la mayoría de países desarrollados, la utilización de mercurio se está viendo reducida drásticamente en casi todas las aplicaciones descritas, gracias a la concienciación ambiental pero sobretodo a las cada vez más estrictas leyes impuestas. Así, en Dinamarca el uso de mercurio disminuyó desde las 30 toneladas en 1977-78 hasta las 10 en 1990, mientras que en Francia se pasó de las 300 toneladas en 1970 a las 61.2 toneladas en 1990-92. Reducciones similares se dieron en países como Suiza, Noruega u Holanda.

## 1.5 INVENTARIO DE EMISIONES ANTROPOGÉNICAS DE MERCURIO

Las emisiones antropogénicas de mercurio incluyen tanto fuentes puntuales como fuentes difusas. Las primeras, representando casi el 98% de las emisiones antropogénicas, corresponden a aquellas emisiones asociadas a puntos geográficos bien definidos. Las segundas, mucho más extensas y en ocasiones difíciles de localizar corresponderían a aquellas fuentes normalmente pequeñas y muy numerosas que no pueden ser fácilmente asociadas con un punto geográfico concreto.

### 1.5.1 Fuentes puntuales

Las fuentes puntuales de emisión antropogénica de mercurio pueden ser a su vez clasificadas en tres grupos: fuentes de combustión, fuentes de producción y fuentes diversas. En Estados Unidos, según datos de la USEPA<sup>9</sup> para el período de tiempo 1994-1995 estos tres grupos contaban el 86.9, 10 y 0.9% sobre el total de 97.8% de las fuentes puntuales.

---

10. G. Löfroth, Methylmercury, a review hazards and side effects associated with the emission of mercury compounds into natural systems, Stockholm, (1970)

### 1.5.1.1 Fuentes de combustión

El mercurio existe de manera natural como elemento traza en combustibles fósiles y puede ser igualmente encontrado en materiales de desecho de origen muy diverso. Dada su gran volatilidad y las temperaturas alcanzadas durante la combustión, puede ser fácilmente desechado junto a los gases de combustión como contaminante traza. La siguiente lista destaca las fuentes de combustión más importantes:

- Calderas. Las calderas son utilizadas en un sinfín de ámbitos, tanto para obtener electricidad como para obtener calor. Así, se encuentran en instalaciones públicas y privadas, en industrias y también a escala mucho más pequeña (pero con un uso muy extendido) en los hogares de muchas familias. Pueden ser alimentadas con carbón, petróleo, gas natural o combinación de ellos.
- Incineradoras de residuos municipales. Éstas queman los residuos municipales para reducir el volumen de los desechos produciendo a la vez energía. Muchos de estos residuos son fuentes potenciales de un mercurio que en último término será liberado al medio ambiente: pilas, bombillas y fluorescentes, residuos de pintura, termómetros, termostatos, pigmentos, etc.
- Incineradoras de residuos médicos. La función principal de este tipo de incineradoras es la de convertir los residuos médicos en biológicamente inactivos, así como reducir el volumen y masa de sólido que debe ser dispuesto en vertederos.
- Incineradoras de residuos peligrosos. Son utilizadas básicamente para el tratamiento de residuos orgánicos y/o acuosos, aunque algunas incineradoras tratan también cantidades importantes de agentes químicos. Debido al elevado riesgo que comportan, las incineradoras de residuos peligrosos están equipadas con una gran variedad de instrumentos y facilidades para el control y la prevención de la contaminación ambiental.
- Crematorios. La volatilización de mercurio procedente de empastes dentales durante la cremación de cuerpos humanos es una fuente potencial de emisión de mercurio al aire.

### 1.5.1.2 Fuentes de producción

Las fuentes de producción incluyen tanto a aquéllas que utilizan el mercurio directamente, como aquéllas otras que producen mercurio como subproducto. La siguiente lista detalla las fuentes de producción más importantes:

- Industrias cloro-álcali por proceso de cátodo de mercurio. Aunque la mayoría de plantas cloro-álcali funcionan en la actualidad con celdas separadas por un diafragma, el proceso de cátodo de mercurio es aún utilizado en algunas

instalaciones. Cada celda de mercurio contiene alrededor de 3 toneladas de mercurio, contabilizándose hasta un total de 100 celdas en cada planta. Por ello, y a pesar de los estrictos controles realizados, las plantas cloro-álcali por proceso de cátodo de mercurio son habitualmente catalogadas como fuentes de contaminación de mercurio.

- Producción de cemento. Las principales fuentes de emisión de mercurio se dan en este caso en las etapas de precalentamiento del horno y precalcificación por la utilización de combustibles fósiles.
- Producción de pasta de papel y papel. En la industria del papel, la pasta de madera es producida a partir de la madera original por medios químicos, mecánicos o combinación de ambos. Cuando se utilizan medios químicos, los reactivos utilizados en el proceso se recuperan para su reutilización dentro del mismo proceso. Las fuentes de combustión localizadas en el área de recuperación de estos reactivos representan fuentes potenciales de emisión de mercurio.
- Producción de instrumentos (termómetros). El mercurio es utilizado en un gran número de instrumentos médicos e industriales para la medida y el control de diversos parámetros. Éstos incluyen termómetros, sensores de presión y instrumentos de navegación. Durante la producción de termómetros, la emisión de mercurio puede darse en las etapas de purificación y traslado del mercurio, en la etapa de rellenado del mercurio, o en accidentes como vertidos o rotura.
- Producción secundaria de mercurio. Riesgos potenciales derivados de las actividades descritas en el apartado 1.3.2.

#### 1.5.1.3 Fuentes diversas

Dentro de éstas fuentes se encuentran aquellas fuentes no clasificadas como de combustión o de producción, o aquellas otras que emiten en circunstancias puntuales y no regularmente. Su incidencia, en comparación con las dos anteriores fuentes puntuales descritas, es muy pequeña. Incluyen plantas de energía geotérmica, pigmentos, catalizadores de mercurio, explosivos, etc.

#### 1.5.2 Fuentes difusas

Las fuentes difusas comprenden aproximadamente el 2.2% de las emisiones antropogénicas de mercurio en los Estados Unidos, según datos de la USEPA para el periodo de tiempo 1994-1995. La Tabla 1.1 resume las principales fuentes difusas y su cómputo sobre el 2.2% total.

Tabla 1.1. Listado de fuentes de área en los Estados Unidos para el periodo 1994-1995

| Fuentes                     | % del Inventario Total |
|-----------------------------|------------------------|
| Rotura de lámparas          | 1.0                    |
| Uso general en laboratorios | 0.7                    |
| Preparaciones dentales      | 0.4                    |
| Disposición en vertederos   | 0.1                    |
| Fuentes móviles             | a                      |
| Uso de pinturas             | a                      |

a. Información insuficiente para estimar las emisiones en el periodo 1994-1995

## 1.6 TOXICIDAD DEL MERCURIO

La toxicidad del mercurio es conocida desde la antigüedad. Hipócrates (370 a.C) y Plinio (77 a.C) describieron enfermedades y dolencias que experimentaban los esclavos que trabajaban en minas de mercurio. La primera apreciación de los efectos tóxicos del vapor de mercurio como riesgo laboral aparece en el trabajo de Ulrich Ellenberg 'Von der Grifftigen Bensen Terupffen von Reichen der metal' (1473) o 60 años más tarde en el escrito de Paracelso 'Von der Bergsucht und auderen Baykrankheiten' (1533). Pero, tal vez, la imagen más popular es la transmitida por Lewis Carrol en 'Alicia en el País de las Maravillas'. El famoso sombrerero loco no era sino una víctima del riesgo laboral por exposición al mercurio. El término sombrerero loco data del siglo XIX y refleja la constatación de los efectos del envenenamiento habitual de estos artesanos que utilizaban soluciones de nitrato de mercurio para ablandar los pelos de los animales con los que se fabricaban los sombreros de fieltro.

La revolución industrial y tecnológica de los siglos XIX y XX trajo consigo un gran número de nuevas aplicaciones para el mercurio y muchos de sus compuestos, pero también otras tantas posibles vías de contaminación medioambiental y exposición ocupacional. La primera gran señal de alarma se dio con el desastre de la bahía de Minamata (Japón), donde una planta de cloruro de vinilo y acetaldehído estuvo liberando de manera incontrolada grandes cantidades de mercurio en sus aguas residuales durante el período 1953-1960. El resultado fueron un gran número de personas intoxicadas y muertas por la ingestión de pescado contaminado con metilmercurio. También en Niigata (Japón) se reportaron más de 100 intoxicados por metilmercurio. Años más tarde, entre 1971-1972, más de 400 personas murieron en Irak por intoxicación con metilmercurio<sup>11</sup>. En ese caso, el origen del metilmercurio se encontraba en el grano que se había utilizado para

11. Environmental Health Criteria 101, *Methylmercury*, World Health Organisation, Geneva (1990)

confeccionar el pan, el cual había sido tratado con un fungicida basado en este compuesto organometálico de mercurio.

Toda esta serie de desastres sensibilizaron a la comunidad internacional, de tal forma que la Organización Mundial de la Salud (OMS) publicó en 1977 el primer libro de la serie Environmental Health Criteria (Critères d'hygiène de l'environnement) dedicado exclusivamente al mercurio<sup>12</sup>. A este siguieron otros tres más dedicados al mercurio en el medio ambiente<sup>13</sup>, al metilmercurio<sup>11</sup> y al mercurio inorgánico<sup>1</sup>.

El interés científico por el tema quedó también reflejado por el inicio en 1990 de la serie de conferencias 'Mercury as a Global Pollutant' (Mercurio como contaminante global). La séptima edición de esta serie de conferencias<sup>14</sup> tendrá lugar en Ljubljana (Slovenia) durante el presente año 2004.

### 1.6.1 Cinética y metabolismo

La inhalación de vapor de mercurio es la ruta más importante de penetración del mercurio elemental en el cuerpo humano. Aproximadamente el 80% del mercurio vapor inhalado es retenido por el organismo. Una vez absorbido, el mercurio elemental es distribuido con facilidad por todo el cuerpo; es capaz de atravesar las barreras sangre-placenta y sangre-cerebro. El mercurio elemental es oxidado a mercurio inorgánico divalente vía hidrógeno peroxidasa-catalasa, presente en la mayoría de tejidos. La distribución del mercurio elemental absorbido se encuentra limitada principalmente por la oxidación a mercurio divalente, puesto que este último tiene una movilidad mucho más reducida<sup>15</sup>.

Existe todavía falta de información en cuanto a la retención pulmonar de compuestos de mercurio inorgánico. La deposición debe teóricamente seguir las leyes físicas que gobiernan la deposición de aerosoles en el sistema respiratorio. Así, las partículas con probabilidad alta de deposición en el tracto respiratorio superior serán eliminadas rápidamente. Para partículas depositadas en el tracto respiratorio inferior, se esperarán tiempos de retención mayores que dependerán entre otros factores de la solubilidad de las especies retenidas. Un mayor tiempo de retención implicará por lo tanto una mayor probabilidad de ser absorbidas por el organismo<sup>1</sup>.

El **mercurio metálico** es escasamente absorbido por ingestión. Experimentos realizados con ratas arrojan valores de absorción inferiores al 0.01%. La absorción en humanos de

---

12. Critères d'hygiène de l'environnement 1: *Mercurie*, Organisation mondiale de la Santé, Genève, (1977)

13. Environmental Health Criteria 86: *Mercury-Environmental Aspects*, World Health Organisation, Geneva, (1989)

14. M. Horvat, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2002), 374, 981-982

15. EPA Mercury Study Report to Congress, Volume V, Health Effects of Mercury and Mercury Compounds, (1997), [en línea], <<http://www.epa.gov/ttn/oarpg/t3/reports/volume5.pdf>>, [5 Marzo 2004]

compuestos inorgánicos de mercurio presentes en alimentos se estima alrededor del 15% de media. Aunque la variación individual es considerable, la proporción de la dosis excretada durante los primeros 4-5 días a partir de la ingestión se sitúa entre el 75 y el 92%.

Sin embargo, el metilmercurio ingerido en la dieta es adsorbido prácticamente en su totalidad (>90%) y vertido al torrente sanguíneo. El transporte y penetración de metilmercurio en los diferentes tejidos se encuentran facilitados por la formación de un **complejo de metilmercurio y cisteína**. Este complejo es estructuralmente similar a la metionina por lo que su transporte hacia el interior de la célula es posible a través de las proteínas transportadoras de aminoácidos neutros. Se considera que la especie metilmercurio en el cuerpo humano es relativamente estable, y solamente se ha observado su lenta demetilación a mercurio inorgánico en experimentos realizados con ratas.

En cuanto a intoxicación por vía cutánea, es muy probable que el  $Hg^0$  pueda atravesar la piel, pero no se dispone en la actualidad de cifras cuantitativas. Es dudoso sin embargo, que esta vía de absorción juegue un papel importante en comparación con otras. Es también muy probable que el metilmercurio pueda penetrar al cuerpo humano a través de la piel. Existen un gran número de intoxicaciones atribuidas a la aplicación local de pomadas conteniendo metilmercurio, aunque no se puede estimar, a partir de los trabajos actuales, hasta que punto hay absorción.

### 1.6.2 Efectos en humanos

La inhalación prolongada de vapores de mercurio puede dar lugar a dolores de pecho, disnea (dificultad en la respiración), hemoptisis (expulsión de sangre por los pulmones) y en algunas ocasiones neumonitis intersticial que puede dar lugar a la muerte.

La ingestión de compuestos mercúricos, en particular de cloruro de mercurio, puede causar gastroenteritis ulcerosa y necrosis tubular aguda causando la muerte por anuria (ausencia de micción) en caso de no realizarse diálisis.

El sistema central nervioso es el órgano crítico en la exposición a vapores de mercurio. La exposición aguda da lugar a reacciones psicóticas caracterizadas por delirios, alucinaciones y tendencias suicidas.

El riñón es el órgano diana en el caso de ingestión de sales de mercurio inorgánico divalente, pudiéndose desarrollar síndromes nefríticos como resultado de una respuesta inmunotóxica.

En cuanto al metilmercurio se refiere, el sistema nervioso vuelve a ser el principal tejido diana. La visión y la audición, así como aquellas regiones cerebrales relacionadas con la coordinación (especialmente el cerebelo), son las funciones más afectadas. Los primeros efectos de la intoxicación son síntomas no-específicos como parestesia (sensación

de hormigueo), malestar y visión borrosa. En dosis altas, el metilmercurio afecta al sistema nervioso periférico dando lugar a síntomas de debilidad neuromuscular. Hay que remarcar además que en casos de intoxicación crónica, estos síntomas son irreversibles debido a la destrucción de células neuronales.

Observaciones realizadas tanto en animales como en humanos indican que el sistema nervioso central en desarrollo es mucho más sensible a ser dañado por el metilmercurio que el sistema central nervioso adulto. En Minamata (Japón) se observó como mujeres embarazadas que habían sido intoxicadas levemente, daban sin embargo a luz bebés con parálisis cerebrales severas. Autopsias realizadas en Japón indicaban que el daño es generalizado en todo el cerebro en el caso de exposición pre-natal, en contraste con las lesiones localizadas que se dan en los adultos expuestos.

### 1.6.3 Efectos en otros organismos<sup>13,16</sup>

Microorganismos. El metilmercurio es más tóxico para los microorganismos que las sales de mercurio inorgánico, observándose que su toxicidad se correlaciona de manera inversa con la densidad de la célula. Un efecto común en el fitoplancton es la inhibición del crecimiento, normalmente relacionada con la reducción de la fotosíntesis. Sin embargo, muchos microorganismos presentan ciertos mecanismos de protección bioquímica que proporcionan al mercurio baja efectividad para afectar el normal desarrollo bioquímico de la célula. Estos mecanismos son:

- Bombeado de fluidos, para eliminar el mercurio del interior de la célula.
- Reducción enzimática del mercurio oxidado a la menos tóxica forma elemental.
- Complejación con polímeros enzimáticos (p.e. metalotionina).
- Anclaje en la superficie de la célula.
- Precipitación de compuestos inorgánicos insolubles (normalmente sulfuros y óxidos) en la superficie de la célula.
- Biometilación con la consecuente eliminación del metilmercurio formado a través de la membrana celular por difusión.

Plantas acuáticas. La presencia de sedimentos o materiales húmicos reduce la disponibilidad del mercurio para las plantas acuáticas vía absorción. De entre los compuestos de mercurio, los organometálicos son mucho más tóxicos para las plantas acuáticas que las formas inorgánicas. Aún y la gran diversidad de resultados fruto de la heterogeneidad del grupo, el mercurio suele actuar como un potencial inhibidor del crecimiento de la planta.

---

16. D.W. Boening, Chemosphere (2000), 40, 1335-1351



Invertebrados acuáticos. Existen un gran número de factores que afectan a la toxicidad del mercurio sobre los invertebrados acuáticos, incluyendo la concentración y especie de mercurio, el estado de desarrollo del organismo, la temperatura del agua, salinidad y dureza entre otros. Ciertamente, el estado larval es el más sensible de todos los estados que comprende el ciclo de vida invertebrado. El metilmercurio es mucho más tóxico que las especies inorgánicas o de arilmercurio. Niveles de entre 1 y 10 ppb causan una toxicidad aguda para la mayoría de invertebrados acuáticos (en aquellas etapas más sensibles de su desarrollo).

Peces. La observación de varias especies de peces (tanto marinas como de agua dulce) indican que la concentración de mercurio en tejidos aumenta con la edad del pez. En algunas especies, se ha encontrado además una mayor acumulación de mercurio por parte de los machos que de las hembras.

En cuanto a la toxicidad de las diferentes especies de mercurio, la pared intestinal de los peces actúa como barrera para especies inorgánicas de mercurio como el  $\text{HgCl}_2$ , mientras que sin embargo es totalmente permeable al metilmercurio, que se acumula preferentemente en el tejido muscular del pez en proporciones de hasta el 50% de la dosis total de mercurio.

En estudios realizados donde se controlaba el ritmo de crecimiento de los peces y la concentración total de mercurio, se han encontrado correlaciones positivas con el pH del agua. La explicación a esta observación vendría dada por la mayor persistencia en agua a pH bajos del metilmercurio, pudiendo ser acumulado en mayor proporción por los peces en estos entornos. También se han encontrado correlaciones con la cantidad de  $\text{Ca}^{2+}$  (dureza) y con la cantidad de materia orgánica disuelta (DOC), puesto que estos parámetros marcan la posible presencia de mercurio disuelto o en suspensión.

Una gran variedad de anormalidades fisiológicas y bioquímicas se han observado tras la exposición de peces a concentraciones sub-letales de mercurio. La reproducción también se encuentra afectada negativamente por el mercurio.

Mamíferos marinos. Las focas llegan a acumular un amplio rango de concentraciones de mercurio en el hígado, siendo tan sólo una pequeña fracción del total la forma metilada del mercurio. Un gran número de estudios indican que en el caso de estos mamíferos, el selenio juega un papel protector, encontrándose de manera sistemática relaciones 1:1 de Hg:Se.

Anfibios. No existen muchos estudios sobre la toxicidad del mercurio sobre los anfibios, dándose una variabilidad considerable en función de la especie estudiada. Sin embargo, en muchos casos la toxicidad en los anfibios parece seguir el comportamiento descrito para los peces.

Pájaros. En pájaros expuestos, los niveles mayores de mercurio se encuentran normalmente en hígado y riñones. El metilmercurio es absorbido mucho más fácilmente que el mercurio inorgánico, presentando a su vez un tiempo de vida media mucho más largo. Dependiendo de la especie, el mercurio puede aparecer en diferentes compartimentos del huevo: metilmercurio tiende a concentrarse en la clara mientras que el mercurio inorgánico tiende a concentrarse en la yema. En sistemas acuáticos, los pájaros piscívoros tienden a acumular mayores concentraciones de mercurio que los no-piscívoros.

Plantas. El mayor problema con los estudios realizados sobre los efectos del mercurio en plantas terrestres es su representatividad de las situaciones naturales. El mercurio suele encontrarse fijado a las partículas del suelo, lo que reduce su disponibilidad para las plantas. En muchos estudios, el mercurio se administra como una solución en un cultivo hidropónico. Muchos experimentos se realizan principalmente con especies de cultivo: las plantas silvestres se espera sin embargo muestren comportamientos muy distintos. En plantas y árboles silvestres, las mayores concentraciones de mercurio se suelen encontrar en las raíces, si bien pueden darse traslocalizaciones a otros órganos. En contraste con plantas superiores, se ha demostrado la absorción de mercurio vía deposición atmosférica por parte de algunas variedades de musgo.

Invertebrados terrestres. Existen pocos datos respecto a la toxicidad del mercurio sobre invertebrados terrestres. Las escasas investigaciones realizadas sugieren que las concentraciones de mercurio encontradas en lodos contaminados no son suficientes como para matar a estos organismos, si bien tienen claros efectos sobre ellos como la reducción en el consumo de alimento.

Mamíferos. Pocas investigaciones se han realizado con mamíferos verdaderamente salvajes. Hasta el momento, prácticamente todo el trabajo en este campo se ha centrado en visones y campañoles de la pampa. Los resultados disponibles evidencian efectos tóxicos, incluyendo cambios en el ciclo reproductivo. Para los mamíferos terrestres, el metilmercurio aparece como una especie mucho más tóxica que las especies inorgánicas de mercurio. El primero se muestra como una potente neurotoxina para la mayoría de vertebrados, debido a la falta de barreras externas o sistemas de detoxificación interna a nivel celular.

## 1.7 EL METILMERCURIO EN EL MEDIOAMBIENTE

Como se ha podido observar en el apartado 1.6, el metilmercurio es una de las especies de mercurio más tóxicas para un gran número de seres vivos en el conjunto de la cadena trófica. Ciertamente, existen otras especies de mercurio (la mayoría también

organometálicas) más tóxicas que el propio metilmercurio, pero sin embargo su incidencia en el medioambiente (y por lo tanto el riesgo de los seres vivos a ser expuestos a ellas) es mucho menor.

Excepto casos puntuales como los descritos para la bahía de Minamata o las semillas contaminadas en Irak, el metilmercurio que se encuentra en el medio ambiente no tiene un origen antropogénico sino que proviene de la conversión biótica o abiótica del mercurio inorgánico. Los mecanismos de metilación tanto en uno como en otro caso no son totalmente conocidos, si bien es cierto que después de más de una década de estudios se han conseguido definir muchos detalles del proceso. A la hora de estimar la bioacumulación neta de metilmercurio, deben también tenerse en cuenta las reacciones inversas (demetilación) que también se dan de manera natural en el medio ambiente.

### 1.7.1 Metilación del mercurio inorgánico

De las dos posibles vías de metilación del mercurio inorgánico, la metilación biótica parece ser la más común en la mayoría de ambientes en los que la metilación tiene lugar.

La metilación biótica se encuentra íntimamente relacionada con la actividad de las bacterias sulforeductoras que se encuentran en sedimentos de ríos, lagos y estuarios<sup>17-19</sup>. Aunque se han descrito otros mecanismos basados en otro tipo de bacterias, se calcula que aproximadamente el 95% de la biometilación del mercurio es llevada a cabo por microorganismos sulforeductores<sup>20</sup>. El rendimiento o la eficiencia en la biometilación dependerá por supuesto de la actividad de estas bacterias, pero también de otros parámetros, como:

- Nivel de oxigenación del sedimento/agua. Varios estudios han demostrado que la biometilación se produce casi exclusivamente en condiciones anóxicas<sup>21</sup>.
- Existencia de una concentración mínima de sulfato en el medio. Puesto que la metilación se acopla a la reducción de sulfato a sulfuro por parte de las bacterias sulforeductoras, debe existir el substrato necesario para la actividad de dichas bacterias. La concentración óptima de ión sulfato dependerá de cada ambiente concreto<sup>22</sup>, si bien algunos estudios sugieren concentraciones de alrededor de 100  $\mu\text{M}$ .

---

17. J.R.D. Guimaraes, M. Roulet, M. Lucotte and D. Mergler, *The Science of the Total Environment* (2000), 261, 91-98

18. N. Mikac et al., *Applied Organometallic Chemistry* (1999), 13, 715-725

19. E.J. Zillioux, D.B. Porcella and J.M. Benoit, *Environmental Toxicology and Chemistry* (1993), 12, 2245-2264

20. Sung-Chan Choi, T. Chase Jr. and R. Bartha, *Applied and Environmental Microbiology* (1994), 60(11), 4072

21. P. Povari and M. Verta, *Water Air and Soil Pollution* (1995), 80, 765-773

22. C.C. Gilmour, E.A. Henry and R. Mitchell, *Environmental Science and Technology* (1992), 26(11), 2281-2287

- Presencia de sulfuro en el medio. Ya sea como producto de la propia actividad de las bacterias sulforeductoras o por otros motivos, la presencia de concentraciones altas de ión sulfuro bloquea la actividad de dichos microorganismos y por lo tanto la conversión de mercurio inorgánico a metilmercurio. Algunos autores sugieren que elevadas concentraciones de sulfuro en el medio favorecen también la reacción de precipitación de HgS en lugar de la metilación del mercurio inorgánico<sup>23</sup>.
- Presencia de dadores de grupos metilos. Acetato, piruvato y serina han sido ensayados como posibles candidatos a aportar el grupo metilo necesario en la reacción de metilación del mercurio inorgánico.
- Especie original de mercurio inorgánico. La forma en la que el mercurio se encuentra inicialmente puede determinar en gran medida la eficiencia del proceso. Estudios recientes sugieren al sulfuro de mercurio(II) como una de las especies iniciales más apropiadas para que la reacción de metilación tenga lugar<sup>24</sup>. Puesto que la reacción de conversión se da en el interior de la célula bacteriana, aquellas especies de mercurio inorgánico con una mayor facilidad para atravesar la pared celular darán lugar a eficiencias en la reacción de metilación mayores. Al parecer, el carácter neutro del HgS así como su pequeño tamaño confieren a ésta especie ciertas ventajas sobre otras de mercurio inorgánico.
- No todas las bacterias sulforeductoras tienen la capacidad de convertir el mercurio inorgánico en metilmercurio. Al parecer, esta capacidad está también ligada a la presencia de ciertas enzimas que permiten a la bacteria reconocer al Hg<sup>2+</sup> como un substrato alternativo<sup>20</sup>.

En cuanto a los mecanismos de metilación abiótica de mercurio inorgánico, el más habitual viene dado por transmetilación por parte de especies organometálicas de otros metales, como plomo, arsénico o estaño. En determinados ambientes fluviales se estima que este mecanismo puede ser el mayoritario en detrimento de la metilación biótica. Un ejemplo se da en algunos lugares del río Elba, donde las altas concentraciones de organometálicos (sobre todo derivados de estaños) dan lugar a proporciones de metilmercurio sobre el mercurio total mucho mayores de lo esperadas<sup>25,26</sup>.

---

23. J.K. King et al., *Environmental Science and Technology* (2001), 35(12), 2491-2496

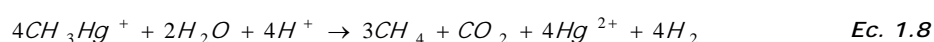
24. J.M. Benoit, C.C. Gilmour and R.P. Mason, *Environmental Science and Technology* (2001), 35(1), 127-132

25. R. Ebinghaus and R.D. Wilken, *Applied Organometallic Chemistry* (1993), 7, 127-135

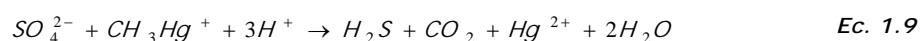
26. R. Ebinghaus, H. Hintelmann and R.D. Wilken, *Fresenius J. Analytical Chemistry* (1994), 350, 21-29

## 1.7.2 Demetilación del metilmercurio

A diferencia de la metilación del mercurio inorgánico, la demetilación bacteriana del metilmercurio se encuentra perfectamente caracterizada. Esta reacción ocurre en bacterias que oponen resistencia a los organomercuriales, y es factible por la presencia del gen organomercurial liasa que permite a la bacteria romper el enlace mercurio-carbono del metilmercurio<sup>27</sup>. Según se describe en la literatura, existen dos mecanismos principales, en función de cual sea la bacteria implicada<sup>28</sup> (y en consecuencia con substratos iniciales diferentes). Si la degradación viene dada por bacterias metanogénicas, la reacción estequiométrica que ocurre es la expresada en la Ec. 1.8, implicando la formación de metano:



El segundo grupo de bacterias es de las propias sulforeductoras, encargadas también de la metilación del mercurio inorgánico. En este caso, los productos finales son sulfuro y dióxido de carbono (Ec. 1.9):



## 1.8 ESPECIACIÓN QUÍMICA

A través de los apartados previos hemos ido mostrando cómo la forma en la que un contaminante se encuentra en un suelo o sedimento va a determinar propiedades significativas como su toxicidad, movilidad o biodisponibilidad. El mercurio no es una excepción, y por ello, la capacidad para reconocer diferentes especies químicas de este elemento se ha convertido en tema 'popular' estudiado por un gran número de grupos de investigación alrededor del mundo.

Sin embargo, debe tenerse especial cuidado al utilizar el término especiación química. Según la IUPAC, la especiación química es la clara identificación y cuantificación de las diferentes especies químicas de un mismo elemento presentes en una muestra o matriz real. La suma de todas esas especies debe corresponder al contenido total del elemento en la muestra estudiada<sup>29</sup>.

Así, el correcto uso del término especiación debería tener en cuenta los siguientes requisitos<sup>30</sup>:

27. R.S. Oremland, C.W. Culbertson and M.R. Winfrey, *Applied and Environmental Microbiology* (1991), 57(1), 130-137

28. M.C. Marvin-DiPasquale and R.S. Oremland, *Environmental Science and Technology* (1998), 32, 2556-2563

29. B. Michalke, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* (1999), 363, 439-445

30. R.Lobinski, *Spectrochimica Acta B* (1998), 53, 177-185

- Una muestra. El análisis de una matriz dopada (spike) no es un análisis de especiación. Esto no niega sin embargo la utilidad de los 'spikes', muy convenientes por ejemplo a la hora de mostrar el comportamiento selectivo de una técnica ante diferentes especies.
- Definir las especies objeto del análisis desde un punto de vista químico. La asociación de un elemento con la fracción correspondiente a una etapa del proceso u operación de laboratorio (p.e. plomo extraíble en tolueno) no debe ser denominado análisis de especiación.
- Definir el marco adecuado para el grupo de especies que van a ser analizadas. No tiene sentido hablar de la determinación de especies de un elemento cuando se está intentando analizar únicamente una de esas especies. Este es sin embargo un error muy común en el campo de la especiación de mercurio, donde un gran número de metodologías tratan de determinar únicamente el metilmercurio.

Cabe destacar que en el campo de la especiación en suelos y sedimentos, la elección del objetivo del análisis puede convertirse en un punto realmente complicado. El analito acostumbra a ser un compuesto liberado por una fuente antropogénica al medio ambiente, donde suele experimentar una serie de transformaciones bioquímicas. Incluso conociendo esta serie de transformaciones, continúan existiendo complicaciones a la hora de concretar dicho objetivo, debido a factores como la complejidad de las matrices ambientales, a que las especies pueden encontrarse con un gran número de contraiones, la adsorción sobre una gran variedad de materiales, la formación de complejos o enlaces covalentes, la agregación o polimerización, etc.

A su vez, existen dos categorías de especies objetivo de análisis: especies químicas conocidas o desconocidas. En el caso más simple, el analista está buscando un compuesto que presumiblemente se encuentra en la muestra debido a una antigua actividad industrial o fruto de un proceso bioquímico conocido. Sin embargo, pueden existir muchas otras especies que den señal en el detector pero que no pueden ser identificadas sin ambigüedad. El número de estas especies crece, además, a medida que se desarrollan técnicas de separación más eficientes y detectores más sensibles. En estos casos, los requisitos para un adecuado análisis de especiación pasan por la utilización de técnicas en-línea suficientemente sensibles y que permitan la identificación de compuestos (p.e. espectrometría de masas con inyección por electroespray, 'electrospray MS(/MS)').

Otros dos parámetros a tener en cuenta a la hora de desarrollar un método de análisis de especiación son la estabilidad termodinámica y cinética<sup>31</sup>. Evidentemente, es de vital importancia que el tiempo de análisis se ajuste al tiempo de vida de la especie que

---

31. A. Sanz-Medel, *Spectrochimica Acta B* (1998), 53, 197-211

queremos analizar. El mayor problema suele venir dado por la estabilidad cinética, que se encuentra afectada por equilibrios ácido-base, redox y de complejación. En estos casos, pequeños cambios en las condiciones ambientales pueden modificar los equilibrios físico-químicos existentes de manera que las especies finalmente determinadas no representan a aquellas que se encontraban originalmente en la muestra. El conocimiento de este hecho es crucial, aunque a menudo no ayuda al analista a solucionar el problema, pues en muchas ocasiones no se puede hacer literalmente nada para evitarlo.

### 1.8.1 Especiación de mercurio en suelos y sedimentos contaminados

Uno de los principales objetivos de esta tesis ha sido la determinación y el estudio de especies de mercurio en suelos y sedimentos. Este no ha sido un objetivo nada simple porque, tal y como se apuntaba en el apartado anterior (1.8), la complejidad de algunas matrices medioambientales (suelos y sedimentos entre ellas) supone en ocasiones barreras difíciles de superar a la hora de realizar estudios de especiación adecuadamente.

La gran mayoría de investigaciones en este campo se centran en la determinación del metilmercurio, debido a su toxicidad y gran capacidad de bioacumulación<sup>11</sup>. Pero la química de suelos y sedimentos es realmente complicada, lo que hace difícil la observación fidedigna de lo que ocurre con el mercurio a escala molecular<sup>32</sup>. Muchos autores coinciden sin embargo en decir que la química del mercurio en suelos y sedimentos está íntimamente ligada con la materia orgánica presente en ellos<sup>33-35</sup>. Los ácidos húmicos y fúlvicos que se encuentran en la materia orgánica tienen una gran capacidad para complejar al mercurio, tanto en sus formas inorgánicas como organometálicas, gracias sobretodo a la presencia de grupos tiol<sup>36,37</sup>. Debido a la gran polarizabilidad del átomo de mercurio, éste se caracteriza como un ácido de Lewis blando que formará enlaces covalentes fuertes con bases de Lewis blandas, entre las que se encuentran y destacan las formas reducidas de azufre. Esta relación marca también en gran medida la solubilidad y por lo tanto la movilidad del mercurio, en función de la mayor o menor presencia de ácidos húmicos disueltos<sup>38</sup> (hecho

---

32. G.E. Brown Jr., A.L. Foster and J.D. Ostergren, *Proc. Natl. Acad. Sci.* (1999), 96, 3388-3395

33. S.Z. Lee, L. Chang, C.M. Chen, Y.I. Tsai and M.C. Liu, *Water Science and Technology* (2001), 43(2), 187-196

34. U. Skjellberg, K. Xia, P.R. Bloom, E.A. Nater and W.F. Bleam, *Journal of Environmental Quality* (2000), 29, 855-865

35. Y. Yin, H.E. Allen, C.P. Huang and P.F. Sanders, *Soil Science* (1997), 162(1), 35-45

36. D. Wallschläger, M.V.M. Desai, M. Spengler, C.C. Windmöller and R.D. Wilken, *Journal of Environmental Quality* (1998), 27, 1044-1054

37. Y. Yin, H.E. Allen, C.P. Huang and P.F. Sanders, *Analytica Chimica Acta* (1997), 341, 73-82

38. A. Amirbahman, A.L. Reid, T.A. Haines, J.S. Kahl and C. Arnold, *Environmental Science and Technology* (2002), 36, 690-695

que depende, entre otras variables, del pH) o la posibilidad de formación de fases coloidales<sup>39</sup> (0.4µm-10kDa).

Existen diferentes enfoques a la hora de trabajar con el concepto de especiación de mercurio en suelos y sedimentos. Cada uno de ellos afronta el problema desde un punto de vista distinto, llegando también a resultados finales que permiten grados de conocimiento del sistema muy diferentes. Estos enfoques pueden resumirse en<sup>31</sup>:

- **Enfoque computacional.** Es el enfoque más teórico de todos, y los resultados que ofrece deben ser tomados con cautela. La aproximación se basa en la creación de bases de datos con las constantes de equilibrio para las reacciones entre las diferentes especies de un analito y todos aquellos ligandos con los que éstas pueden interaccionar. Uno de los muchos problemas que plantean estos programas es el dar información relacionada no solo con la fase acuosa sino con el propio suelo, si bien algunos lo han intentado con mayor o menor éxito (como FHREEQE<sup>40</sup>, MINEQL<sup>+35</sup>, etc.). Otro gran problema es la imposibilidad de disponer de las constantes de equilibrio considerando todos los posibles ligandos que existen en un determinado medio. Igualmente, la mayoría de estos programas obvian el hecho que la especiación se ve influenciada tanto por parámetros termodinámicos como cinéticos.
- **Extracción y separación/determinación de especies de mercurio.** Consisten en la extracción de los analitos de la matriz, para su posterior determinación previa separación de las especies correspondientes. Debido a la complejidad en la matriz de este tipo de muestras, las técnicas híbridas así como las técnicas cromatográficas convencionales, han devenido las más ampliamente utilizadas. Éstas se aplican como técnicas de rutina en la especiación de diversos contaminantes<sup>31</sup>. En el caso del mercurio, la gran mayoría de publicaciones donde se utilizan estas técnicas persigue la identificación y cuantificación de metilmercurio y mercurio inorgánico. Si bien de gran utilidad porque permiten identificar compuestos organometálicos de mercurio, estas metodologías fallan en el concepto intrínseco de especiación, ya que principalmente determinan un limitado número de especies termodinámicamente estables. Además, no dan información específica del tipo de entorno de especies iónicas, sin olvidar los problemas relacionados con la transferencia de las especies, ya que toda extracción conlleva inexorablemente un cambio.

---

39. C.L. Babiarz, J.P. Hurley, S.R. Hoffman, A.W. Andren, M.M. Shafer and D.E. Armstrong, Environmental Science and Technology (2001), 35, 4773-4782

40. M.O. Barnett et al., Environmental Science and Technology (1997), 31(11), 3037-3043



El conjunto de técnicas híbridas aplicado a la especiación de mercurio en suelos y sedimentos será explicado en detalle en el apartado 1.8.1.1.

- **Especiación directa**. Los métodos directos aparecerían como una buena opción para la determinación de especies de un mismo elemento. El hecho de prevenir la extracción de estas especies elimina el riesgo de modificación de las mismas durante el proceso. Existen sin embargo escasas técnicas directas que puedan ser aplicadas a sólidos, y aún menos, a matrices tan complejas como suelos y sedimentos. Para el caso de aguas, se han aplicado con éxito tanto técnicas electroquímicas como las clásicas UV-vis o fluorimetría, aunque éstas también fallan en matrices complejas (p.e. fluidos biológicos) debido a su falta de sensibilidad y selectividad. En el caso de suelos, se han aplicado algunos métodos físicos (sobre todo relacionados con radiación X) obteniéndose buenos resultados, si bien tal y como se verá en la sección 1.8.1.2 presentan también inconvenientes importantes.
- **Misceláneo**. El misceláneo sería el saco roto de las técnicas de especiación para mercurio en suelos y sedimentos. Aquí podríamos incluir a técnicas que irían desde la desorción térmica, donde se determinan las diferentes especies de mercurio en función de la temperatura a la cual descomponen (ver apartado 1.8.1.3), hasta la determinación de diversos compuestos de mercurio con sensores bioespecíficos<sup>41,42</sup>, pasando por la utilización de bioensayos que siguen la toxicidad de las especies de mercurio en función de la población de ciertas bacterias que sobreviven a ellas<sup>43</sup>.
- **Extracción secuencial**. Aunque no puedan ser definidas propiamente como técnicas de especiación (ver apartado 1.8), las técnicas de extracción secuencial aplicadas a la determinación de movilidad y biodisponibilidad de Hg en suelos han sido y son ampliamente utilizadas y no pueden ser en absoluto dejadas de lado. Debido a lo extendido de su uso, también serán comentadas con más detalle en el apartado 1.8.1.4.

#### 1.8.1.1 Extracción, técnicas híbridas y cromatografías en especiación

Esta combinación de procedimientos aplicados a mercurio en suelos y sedimentos trata normalmente de determinar el metilmercurio presente en la muestra, y consta de dos etapas:

---

41. A. Ivask, K. Hakkiila and M. Virta, *Analytical Chemistry* (2001), 73, 5168-5171

42. A. Ivask, *Proceedings of the Senspól Technical Meeting on Sensors for Characterisation and Monitoring of Contaminated Sites* (2002) Sevilla

43. M.Hempel, Y.K. Chau, B.J. Dutka, R. McInnis, K.K. Kwan and D. Liu, *Analyst* (1995), 120, 721-724

- Extracción de los analitos de la matriz. La extracción debe ser cuantitativa y respetar las especies de mercurio presentes (sobretudo debe preservar el enlace Hg-C).
- Separación y determinación de las especies de mercurio presentes en el extracto (acuoso u orgánico) procedente de la etapa previa. La mayoría de técnicas de separación utilizadas son cromatografías acopladas a una gran variedad de detectores.

#### 1.8.1.1.1 Extracción

En la bibliografía se encuentran reportadas muchas posibilidades para la extracción de las especies de mercurio. Sin embargo, prácticamente la totalidad de ellas pueden ser clasificadas en tres grandes grupos: extracción con disolvente, destilación y extracción con fluidos supercríticos.

La extracción con disolvente es con diferencia la opción más utilizada. A pesar de la existencia de algunos predecesores<sup>44,45</sup>, fue popularizada hacia finales de los años 60 por Westöö, quien desarrolló un método que permitía la extracción de metilmercurio de una gran variedad de materiales entre los cuales se encontraban suelos y sedimentos<sup>46</sup>. En ese método, la muestra de suelo/sedimento era sometida a un medio fuertemente ácido (HCl concentrado), adicionándose a continuación cloruro sódico y una solución concentrada de HgCl<sub>2</sub>. Esta mezcla permitía la liberación del metilmercurio de la matriz para ser extraído a una fase orgánica de benceno. Posteriormente el metilmercurio era purificado mediante una extracción a fase acuosa conteniendo acetato de cisteína (compuesto de azufre con una gran afinidad por el mercurio), para ser finalmente reextraído a una fase orgánica de benceno. La acidificación del suelo con ácidos halogenados consigue por un lado la protonación de aquellos centros activos de los componentes del suelo (ácidos húmicos, arcillas, etc.) que retenían a las especies de Hg por fuerzas iónicas. A su vez, la formación de haluros de organomercurio facilita su extracción hacia la fase orgánica de benceno<sup>47</sup>. La adición de mercurio inorgánico buscaba igualmente la competición por los centros activos presentes en el suelo para la liberación del metilmercurio. El método de Westöö sigue siendo hoy en día uno de los más usados, si bien con la incorporación de algunas variaciones como la sustitución del benceno por tolueno<sup>48-49</sup> o la utilización de otros

---

44. S. Kitamura, T. Tsukamura, K. Hayakawa, K. Sumino and T. Shibata, *Medical Biology* (1966), 72, 274-280 (en japonés)

45. K. Sumino, *Kobe Journal of Medical Science* (1968), 14, 115-130

46. G. Westöö, *Acta Chemica Scandinavica* (1968), 22, 2277-2280

47. M. Hempel, H. Hintelmann and R.D. Wilken, *Analyst* (1992), 117, 669-672

48. A.M. Carro, E. Rubí, M.H. Bollain, R.A. Lorenzo and R. Cela, *Applied Organometallic Chemistry* (1994), 8, 665-676

49. R.A. Lorenzo, M.J. Vázquez, A.M. Carro and R. Cela, *Trends in Analytical Chemistry* (1999), 18(6), 410-416

compuestos de azufre como el tiosulfato<sup>50-52</sup> en la etapa de purificación. Los ácidos halogenados también son substituidos en ocasiones por ácido sulfúrico, que combinado con sulfato de cobre y de nuevo sales del tipo NaCl/KBr parece dar buenos rendimientos en la extracción<sup>53-56</sup>. Para esta combinación, tanto tolueno como disolventes orgánicos halogenados son utilizados como medio para realizar la extracción a fase orgánica.

Dentro de la extracción con disolvente podría ser incluida la extracción o digestión en medio básico, tanto fuerte<sup>54,57</sup> (KOH en medio metanol) como débil<sup>52</sup> (hidróxido de tetrametilamonio, TMAH). La digestión en medio básico encontró sus primeras aplicaciones en el análisis de especies de mercurio en pelo, sangre, peces y tejidos blandos, debido a su gran capacidad para romper los enlaces proteína-Hg o lípido-Hg<sup>58,59</sup>. En suelos y sedimentos, la extracción se lleva a cabo a temperaturas superiores a la ambiente (60-75°C) y durante un período de tiempo variable (1-4h). Algunas publicaciones reportan sin embargo rendimientos de extracción bajos, de entre el 40 y el 50% de metilmercurio presente en la muestra<sup>54</sup>, cuando este tipo de extracción se lleva a cabo. En otras publicaciones se menciona la posible rotura del enlace Hg-C en medio muy básico<sup>60</sup>, si el mercurio no es complejoado con algún estabilizante (cisteína por ejemplo). Otros autores consideran que la digestión a temperaturas superiores a la ambiente en medio básico, puede inducir también a la formación artificial de metilmercurio a partir del mercurio inorgánico presente en la muestra<sup>61</sup>.

En los últimos años se ha extendido la utilización de las microondas como agente extractivo rápido y cómodo. En todas las publicaciones consultadas, la extracción se hace en un medio ácido, si bien algunos autores se decantan por la tradicional combinación HCl + tolueno<sup>49,62</sup> (inspirada en el método de Westöö), mientras que otros utilizan un medio ácido a partir de ácido nítrico<sup>63</sup>. En todos los casos, los tiempos de extracción son muy

---

50. H. Hintelmann and R.D. Wilken, *The Science of the Total Environment* (1995), 166, 1-10

51. R.D. Wilken and H. Hintelmann, *Water, Air, and Soil Pollution* (1991), 56, 427-437

52. H. Hintelmann, R. Falter, G. Ilgen and R.D. Evans, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* (1997), 58, 363-370

53. A. Alli, R. Jaffé and R. Jones, *Journal of High Resolution Chromatography* (1994), 17, 745-748

54. M. Filippelli, *Chemosphere* (1999), 39(7), 1199-1210

55. J. Qian et al., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* (2000), 367, 467-473

56. L. Lambertsson, E. Lundberg, M. Nilsson and W. Frech, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (2001), 16, 1296-1301

57. C.R. Hammerschmidt and W.F. Fitzgerald, *Analytical Chemistry* (2001), 73, 5930-5936

58. C.J. Cappon and J.C. Smith, *Analytical Chemistry* (1977), 49(3), 365-369

59. C.J. Cappon and J.C. Smith, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* (1978), 19, 600-607

60. C.J. Cappon and J.C. Smith, *Analytical Chemistry* (1980), 52, 1527-1529

61. R. Falter, H. Hintelmann and P. Quevauviller, *Chemosphere* (1999), 39(7), 1039-1049

62. M.J. Vázquez, A.M. Carro, R.A. Lorenzo and R. Cela, *Analytical Chemistry* (1997), 69, 221-225

63. C.M. Tseng, A. De Diego, F.M. Martin and O.F.X. Donard, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (1997), 12, 629-635

cortos (entre 10 y 15 minutos), consiguiéndose rendimientos de extracción reproducibles y en concordancia con valores certificados de materiales de referencia<sup>49</sup>.

Según se describía en las conclusiones del 'Workshop of Sources of Error in Methylmercury Determination' (Mainz, Wiesbaden 27-29 Mayo de 1998)<sup>61</sup>, de entre los muchos extractantes orgánicos ensayados, el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> parece dar muy buenos resultados. Aunque no demostrado experimentalmente, algunos autores sugieren la posible capacidad del tolueno para la formación artificial del metilmercurio. En este aspecto, el benceno parece ser un disolvente más adecuado, aunque debido a su toxicidad su aplicabilidad se ve restringida. Así, el futuro debe ser dirigido hacia disolventes no tóxicos (evitando, por ejemplo, benceno y clorados). Una evidencia de ello es el borrador de método 3200 apuntado por EPA, donde varias especies de mercurio son extraídas en una mezcla etanólica en medio ácido<sup>64</sup>.

La destilación<sup>52,57,65-70</sup> es la segunda opción más utilizada a la hora de proceder a la extracción del metilmercurio de la muestra de suelo/sedimento. En este caso la variabilidad en la metodología es mucho menor que para la extracción con disolvente. La mayoría de publicaciones mencionan como únicos reactivos agua, KCl o NaCl así como algún tipo de antiemulsionante. La temperatura de trabajo suele situarse entre los 140 y los 180°C, facilitándose normalmente la destilación mediante una corriente de nitrógeno. Una pequeña cantidad de ácido sulfúrico debe ser adicionada a la mezcla momentos antes de iniciarse la destilación.

A pesar de ser una de las técnicas extractivas más utilizadas, la destilación ha sido también objeto de algunas críticas por la posible formación artificial de metilmercurio<sup>52,61,68,71</sup>. Al parecer, tiempos excesivamente largos de destilación facilitan la conversión abiótica del mercurio inorgánico a metilmercurio. La conversión porcentual respecto al contenido de mercurio inorgánico es muy pequeña, aunque esto puede suponer un error en la determinación de metilmercurio muy importante pues también la proporción de esta especie es pequeña. La conversión parece estar facilitada por una presencia alta de materia orgánica disuelta (DOC), de ácidos carboxílicos, ácidos húmicos o partículas con elevadas áreas superficiales, mientras que no parece estar afectada por la presencia de

---

64. H.M. Boylan, Y. Han, H.M. Kingston and D.D. Link, WTQA2000 Proceedings of the 16th Annual Waste Testing and Quality Assurance Symposium (2000)

65. M. Horvat, N.S. Bloom and L. Liang, *Analytica Chimica Acta* (1993), 281, 135-152

66. H. Emteborg et al. *Analyst* (1996), 121, 19-29

67. R. Eiden, R. Falter, B. Agustin-Castro and H.F. Schöler, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* (1997), 357, 439-441

68. N.S. Bloom, J.A. Colman and L. Barber, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* (1997), 358, 371-377

69. R. Falter and G. Ilgen, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* (1997), 358, 401-406

70. R. Falter and G. Ilgen, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* (1997), 358, 407-410

materia orgánica no degradada (p.e. hojas de plantas). Éste es evidentemente un problema grave, que es superado sin embargo reduciendo el tiempo de destilación y en consecuencia la cantidad de destilado. De este modo, aunque se empeoran sensiblemente los rendimientos de extracción se evitan en gran medida los problemas de formación artificial, tal y como ha quedado demostrado en la certificación del material de referencia CRM-580, donde los grupos que usaron la destilación como técnica de extracción obtuvieron resultados similares a otros grupos que utilizaron otras técnicas extractivas<sup>106</sup>.

Finalmente describiremos la extracción con fluidos supercríticos<sup>49,66</sup>. Esta tecnología aplicada a la extracción de compuestos de mercurio se encuentra todavía en proceso de optimización, si bien las expectativas puestas ella son altas. Los reactivos utilizados son baratos y nada tóxicos (principalmente dióxido de carbono), mientras que los tiempos de extracción son razonablemente cortos (alrededor de una hora). Sin embargo, los rendimientos conseguidos hasta el momento no son lo suficientemente cuantitativos (entre el 50 y el 70%) como para ser considerada técnica de rutina en esta aplicación concreta.

Como veremos más adelante (apartado 1.8.1.1.3), la utilización de materiales de referencia certificados (CRM) es esencial a la hora de estandarizar un método y detectar los posibles errores o modificaciones necesarias. La preparación de un material de referencia certificado implica un ejercicio de comparación interlaboratorio sobre el mismo material de partida. En la preparación del material de referencia CRM-580 (donde se certifican metilmercurio y mercurio total en un sedimento contaminado), los métodos extractivos utilizados fueron<sup>72</sup>:

- 3 laboratorios utilizaron la extracción en medio ácido + tolueno.
- 1 laboratorio utilizó la extracción-digestión en medio ácido y con microondas.
- 4 laboratorios utilizaron la destilación.
- 1 laboratorio utilizó la extracción con fluidos supercríticos, si bien fue descartado del ejercicio interlaboratorio por obtener valores demasiado bajos en el rendimiento de la extracción.

Estos datos pueden ser tomados como referencia a la hora de valorar las tendencias actuales en la etapa de extracción de las especies de mercurio dentro del denominado pre-tratamiento de muestra.

---

71. P. Lansens, C. Meuleman, M. Leermakers and W. Baeyens, *Analytica Chimica Acta* (1990), 234, 417-424

72. P. Quevauviller, M. Filippelli and M. Horvat, *Trends in Analytical Chemistry* (2000), 19(2+3), 157-166

### 1.8.1.1.2 Separación y determinación

Si bien existen algunos sistemas no cromatográficos para la separación y determinación de las especies de mercurio una vez extraídas del suelo/sedimento (como p.e. extracción líquido-líquido selectiva<sup>73</sup>), la mayoría de técnicas separativas utilizadas son cromatográficas.

La cromatografía de gases (GC) es la técnica cromatográfica más usada de cuantas se aplican a especiación de mercurio desde que Westöö propusiera su método a finales de los años 60. Inicialmente se usaban columnas de longitud y diámetro interno variable (15-30 m y 0.3-0.75 cm respectivamente) empacadas con OV 101 adsorbido sobre un soporte sólido de Chromosorb W-HP<sup>74,75</sup> o columnas de vidrio silanizado empacadas con DEGS-PS al 5%<sup>76</sup>. Este tipo de columnas presenta sin embargo una serie de problemas<sup>53</sup>:

- Aparición de colas en los picos cromatográficos.
- Pobre eficiencia de la columna, hecho que conlleva en muchas ocasiones problemas con las interferencias.
- Tamaños (o áreas) de pico reducidos.

El carácter polar del enlace Hg-haluro puede interactuar fuertemente con la columna, dando lugar a picos cromatográficos con importantes colas, incluso a aparentes reacciones de descomposición<sup>77,78</sup>. Por ello, se hace necesaria la pasivación de la columna, que se lleva a cabo mediante acondicionamientos con soluciones de cloruro de mercurio(II), yoduro de mercurio(II) o yoduro de metoxietilmercurio<sup>79</sup>. Esta pasivación no tiene además un carácter permanente, sino que debe irse realizando periódicamente.

Con la intención de superar estos inconvenientes, se han evaluado diferentes tipos de columnas capilares durante la última década utilizando tanto fases polares como fases no polares. Las columnas con mayor grosor de fase estacionaria y baja polaridad han demostrado ser las más adecuadas. Este tipo de columnas ofrece mayor eficiencia en las separaciones y mejores resoluciones, aún y siendo necesaria la inyección de volúmenes de muestra pequeños (alrededor de 1µl).

Una característica de la GC es la necesidad de trabajar con analitos volátiles. En muchas ocasiones se procede a la inyección directa de los haluros organomercuriales

---

73. M.C.R. Rezende, R.C. Campos and A.J. Curtius, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (1993), 8, 247

74. C.J. Cappon and J.C. Smith, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* (1978), 19(5), 600-607

75. S. Rapsomanikis and P.J. Craig, *Analytica Chimica Acta* (1991), 248(2), 563-567

76. J.E. Sánchez Uría and A. Sanz-Medel, *Talanta* (1998), 47, 509-524

77. J.E. O'Reilly, *Journal of Chromatography*, (1982), 238, 433

78. E. Bulska, D.C. Baxter and W. Frech, *Analytica Chimica Acta* (1991), 249, 545-554

79. A.M. Carro and M.C. Mejuto, *Journal of Chromatography A* (2000), 882, 283-307

(después de la etapa de purificación), mientras que otras veces se prefiere la derivatización de los analitos iniciales. Existen básicamente tres opciones a la hora de proceder a dicha derivatización<sup>80</sup>:

- Formación del hidruro.
- Formación del alquilderivado tras la extracción de los analitos de la matriz (se han ensayado tanto la etilación como la butilación). Algunos estudios mencionan sin embargo la posible formación artificial de metilmercurio a causa de las impurezas presentes en el tetraetilborato<sup>61</sup> empleado en la alquilación.
- Formación de alquilderivados a partir de la muestra directa de suelo/sedimento inicial.

Otro aspecto muy importante es el sistema de detección usado. Durante mucho tiempo, el acoplamiento cromatógrafo de gases - detector de captura electrónica (GC-ECD) ha sido el más utilizado<sup>48,62,81</sup>, y es todavía incluido en la configuración experimental de algunos trabajos<sup>82</sup>. Debido a la baja selectividad del detector ECD, es necesario el empleo de etapas previas de limpieza (como la propuesta por Westöö). En la mayoría de casos, la inyección de la muestra se hace en fase tolueno o benceno.

Uno de los detectores específicos más populares es el detector de emisión atómica con plasma inducido por microondas (MIP-AES). La detección usando emisiones atómicas es ventajosa en el caso de los metilelementos, debido a su intensa emisión y baja señal de fondo que proporciona una excelente sensibilidad y un alto grado de selectividad. En la mayoría de casos en los que se usa el sistema GC-MIP-AES, la muestra es inyectada previa derivatización de los analitos (alquilación)<sup>55,66,83</sup>, por lo que los problemas habidos en la separación de los haluros de mercurio, la necesidad de pasivar la columna, etc. quedan superados. En algún caso, el sistema GC-MIP-AES se acopla también a la introducción de muestra por espacio de cabeza<sup>71</sup> (HeadSpace, HS), procediéndose entonces a la adición de ácido yodoacético y ácido sulfúrico para facilitar la volatilización de los analitos. La mezcla se termostatiza a 80°C durante 5 minutos para luego ser introducida en el sistema HS-GC-MIP-AES con una inyección de entre 15 y 30 segundos.

El acoplamiento cromatógrafo de gases - plasma por acoplamiento inducido - espectrómetro de masas (GC-ICP-MS) va ganando adeptos poco a poco y apunta como una de las técnicas de futuro en la especiación de mercurio por su gran sensibilidad y selectividad. En la mayoría de casos se da una derivatización previa de los analitos para

---

80. W. Liu and H.K. Lee, *Journal of Chromatography A* (1999), 834, 45-63

81. R. Cela et al., *Environmental Technology* (1992), 13, 11-22

82. R. Liu et al., *Environmental Pollution* (2003), 124, 39-46

83. J. Snell, J. Qian, M. Johansson, K. Smit and W. Frech, *Analyst* (1998), 123, 905-909

potenciar su volatilidad (alquilación), reportándose la utilización de columnas tanto empaquetadas<sup>84</sup> como capilares<sup>56</sup>.

Otro acoplamiento con detección específica para mercurio es el cromatógrafo de gases con detección de fluorescencia atómica (GC-AFS). Entre el cromatógrafo y el detector de fluorescencia atómica, el eluato es sometido a una pirólisis (entre 800 y 900°C), donde el mercurio es atomizado. En cuanto a la introducción de muestra, existen tanto métodos donde se usa la derivatización previa<sup>57,85</sup> (alquilación), como la inyección directa de la fase orgánica resultante de la extracción<sup>53</sup>.

Aún pueden encontrarse en la bibliografía otras combinaciones, como cromatógrafo de gases - absorción atómica con horno de cuarzo<sup>63,86</sup> (GC-QF-AAS) o cromatógrafo de gases - detección por infrarrojo con transformada de Fourier<sup>54</sup> (GC-FTIR).

La segunda técnica más utilizada en la especiación de mercurio tras GC es la **cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)**. Aunque en general las técnicas HPLC son menos sensibles que las técnicas GC, las primeras son más adecuadas para analitos polares y por lo tanto pueden ser más convenientes en la determinación de compuestos organomercurícos y de mercurio inorgánico. Prácticamente la totalidad de métodos implicando técnicas HPLC encontrados en la literatura, se basan en la utilización de separaciones en fase reversa donde la fase estacionaria se encuentra fijada a una base de sílice<sup>87</sup>.

En cuanto a los sistemas de detección, el clásico ultravioleta-visible sigue siendo utilizado aprovechando la absorción que en este rango del espectro presentan los complejos de mercurio-tioderivados<sup>47,51,88</sup>. Sin embargo, debido a los elevados límites de detección, el acoplamiento HPLC-UVvis siempre va precedido de una etapa de preconcentración donde se utiliza de nuevo material cromatográfico para fase reversa, aunque esta vez modificado con algún compuesto afín a Hg, normalmente tioderivados como dietilditiocarbamato (DDTC) o ditizona.

La técnica de Vapor Frio, tanto CV-AAS<sup>67,89</sup> como CV-AFS<sup>50,70,90</sup> (ver apartado 1.8.1.1.2, cromatografía de gases), se utiliza acoplada a cromatógrafos líquidos. A estos

---

84. H. Hintelmann and R.D. Evans, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* (1997), 358, 378-385

85. M. Horvat, L. Liang and N.S. Bloom, *Analytica Chimica Acta* (1993), 282, 153-168

86. A. De Diego, C.M. Tseng, T. Stoichev, D. Amouroux and O.F.X. Donard, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (1998), 623-629

87. C.F. Harrington, *Trends in Analytical Chemistry* (2000), 19(2+3), 167-179

88. D.M. Sánchez, R. Martín, R. Morante, J. Marín and M.L. Munuera, *Talanta* (2000), 52, 671-679

89. S. Río-Segade and C. Bendicho, *Talanta* (1999), 48, 477-484

90. H. Hintelmann, M. Hempel and R.D. Wilken, *Environmental Science and Technology* (1995), 29, 1845-1850



acoplamientos, se incorporan lámparas de UV entre el cromatógrafo y el detector, con la finalidad de atomizar las diferentes especies de mercurio.

Quizás el sistema de detección más utilizado en la actualidad, aplicado a las separaciones con HPLC de compuestos de metilmercurio es el espectrómetro de masas acoplado a una fuente de plasma inducido por radiofrecuencia (ICP-MS)<sup>69,91-93</sup>. Este sistema de detección permite en la mayoría de ocasiones la detección directa sin necesidad de una etapa de preconcentración, si bien es cierto que en un gran número de publicaciones dicha etapa es también incluida. El punto crítico del acoplamiento es probablemente la interfase entre el cromatógrafo y el plasma, inconveniente que se ha logrado superar con sistemas como el nebulizador por inyección directa<sup>92</sup> (DIN) o el nebulizador hidráulico de alta presión<sup>69</sup> (HPF/HHPN).

Por último hablaremos de la técnica electroforesis capilar de alta resolución (HPCE). Esta técnica no se encuentra en el mismo grado de desarrollo que las descritas anteriormente en lo que a especiación de mercurio se refiere, aunque parece llamada a ser una clara candidata para ello en un futuro cercano. La técnica HPCE se caracteriza por capilares de diámetros internos muy pequeños, hecho que le confiere por un lado grandes capacidades separativas (muy grandes eficiencias), pero que limita a su vez la sensibilidad<sup>94</sup>. Esto hace que, aunque existan métodos que separan y detectan las distintas especies de mercurio que podrían encontrarse en extractos de diversos materiales medioambientales<sup>95-98</sup>, en muchas ocasiones los límites de detección que se consiguen (considerando la configuración habitual de detección con UVvis) no sean suficientemente bajos como para cuantificar el mercurio en esos extractos. Las dos opciones utilizadas para superar este inconveniente son por un lado, la preconcentración en línea y por otro lado el acoplamiento de detectores más sensibles.

Existen varias posibilidades a la hora de proceder a la preconcentración en línea con técnicas electroforéticas (ver apartado 2.4.3). Carro-Díaz et al.<sup>99</sup> consiguieron, por inyección de grandes volúmenes de muestra e inversión de la polaridad de los electrodos durante el proceso, el acoplamiento exitoso de la determinación de especies de mercurio

---

91. D.S. Bushee, *Analyst* (1988), 113, 1167-1170

92. S.C.K. Shum, H.M. Pang and R.S. Houk, *Analytical Chemistry* (1992), 64, 2444-2450

93. R. Martínez, M. Tagle, J.E. Sánchez and A. Sanz-Medel, *Analytica Chimica Acta* (2000), 419, 137-144

94. E. Dabek-Zlotorzynska, E.P.C. Lai and A.R. Timerbaev, *Analytica Chimica Acta* (1998), 359, 1-26

95. I. Medina, E. Rubí, M.C. Mejuto and R. Cela, *Talanta* (1993), 40(11), 1631-1636

96. A.M. Carro, R.A. Lorenzo-Ferreira and R. Cela-Torrijos, *Mikrochimica Acta* (1996), 123, 73-86

97. S. Hardy and P. Jones, *Journal of Chromatography A* (1997), 791, 333-338

98. P. Jones and S. Hardy, *Journal of Chromatography A* (1997), 791, 345-352

99. A.M. Carro-Díaz, R.A. Lorenzo-Ferreira and R. Cela-Torrijos, *Journal of Chromatography A* (1996), 730, 345-351

por HPCE a un proceso de extracción de Westöö modificado. Esta técnica de preconcentración no puede sin embargo ser utilizada por todos los equipos de HPCE, puesto que implica el control directo de la intensidad de corriente durante el proceso de separación, así como la modificación de la polaridad de los electrodos en línea, opción que solo algunos equipos comerciales incorporan.

En cuanto al acoplamiento con otros sistemas de detección, la opción con más posibilidades parece ser HPCE-ICP-MS<sup>100,101</sup>. Este sistema permite límites de detección mucho más bajos, así como la posibilidad de detección multielemental, por lo que posibles interferencias con otros elementos que eluyan a tiempos parecidos quedan descartadas. El punto débil es el acoplamiento entre ambos equipos, pues tanto la rápida velocidad de salida (output) de HPCE como las pequeñas cantidades de muestra que emergen del capilar son inconvenientes importantes a la hora de proceder a la introducción de muestra en el plasma.

#### *1.8.1.1.3 Control de calidad y materiales de referencia*

Ya hemos comentado que las técnicas híbridas son las técnicas analíticas de rutina utilizadas para la determinación de especies de mercurio en matrices medioambientales (suelos y sedimentos entre otros). Precisamente por ello, los químicos analíticos que trabajan en este campo se han preocupado y mucho del control de calidad de los análisis que se realizan. El punto clave para la especiación exitosa es precisamente mantener información acerca de las especies a analizar en todas las etapas del proceso. Las fuentes de error más comunes son<sup>29</sup>:

- Muestreo: posibles alteraciones en los equilibrios de las especies, así como contaminación de la muestra.
- Preparación de la muestra: posibles problemas de estabilidad durante el almacenamiento, extracción, purificación o preconcentración.
- Separación de las especies: posible destrucción de las especies en la fase estacionaria, pérdidas a causa de adsorciones, contaminaciones debidas a la fase móvil o estacionaria, etc.
- Detección final: todavía hoy, los errores de calibración siguen jugando un papel clave en la obtención de resultados erróneos. Igualmente, errores procedentes de interferencias espectrales y de masa, superposición de picos o mala corrección del fondo siguen siendo habituales.

---

100. T.H. Lee and S.J. Jiang, *Analytica Chimica Acta* (2000), 413, 197-205

101. M. Silva, A.B. Soldado, E. Blanco-González and A. Sanz-Medel, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (2000), 15, 513-518

- Laboratorio: una educación adecuada del personal que realiza los análisis es básica en la obtención de buenos resultados. No sólo es necesaria la búsqueda de buena reproducibilidad, sino que precisión y corrección deben ser igualmente exigidas.

Una de las mejores soluciones para el control de calidad en especiación es el uso de materiales certificados de referencia (CRM: Certified Reference Material). La confirmación del valor certificado por el material de referencia aporta fiabilidad a análisis realizados con el mismo método y bajo las mismas condiciones sobre muestras desconocidas. No deben sin embargo confundirse los CRM's, cuyo objetivo es la verificación de la exactitud de un método en la mayoría de los casos y calibración en unos pocos otros, con los materiales de referencia (LRM: materiales de referencia de laboratorio o QCM: materiales para el control de calidad) cuyas funciones incluyen aplicaciones en estudios interlaboratorios, controles de calidad rutinarios o evaluación de la reproducibilidad de métodos entre otras.

Existen varias instituciones a nivel internacional dedicadas a la producción de CRM's. Éstas son<sup>102</sup>:

- Programa SM&T (Standards, Measurement and Testing Program, antiguo BCR), de la comunidad europea.
- NIST, en los E.U.A.
- NIES, en Japón.
- NRCC, en Canadá.
- IAEA, en Austria.

La Tabla 1.2<sup>72</sup> muestra los CRM's preparados hasta el momento por estas instituciones en el campo de la especiación de mercurio:

---

102. B. de Guillebon, F. Pannier, F. Seby, D. Bennink and P. Quevauviller, Trends in Analytical Chemistry (2001), 20(3), 160-166

Tabla 1.2. CRM's existentes para metilmercurio

| Número de CRM              | Parámetros certificados y matrices                                | Productor |
|----------------------------|---|-----------|
| SRM 1974 <sup>a</sup>      | Mercurio total y metilmercurio en tejido de mejillón              | NIST      |
| SRM 2974                   | Mercurio total y metilmercurio en tejido de mejillón              | NIST      |
| SRM 2976                   | Mercurio total y metilmercurio en tejido de mejillón              | NIST      |
| CRM 463 <sup>103,104</sup> | Mercurio total y metilmercurio en atún                            | BCR       |
| CRM 464 <sup>103,104</sup> | Mercurio total y metilmercurio en atún                            | BCR       |
| CRM 580 <sup>105-107</sup> | Mercurio total y metilmercurio en sedimento de estuario           | BCR       |
| DORM-1                     | Metilmercurio en músculo de cazón                                 | NRCC      |
| LUTS-1                     | Elementos traza y metilmercurio en páncreas de langosta           | NRCC      |
| NIES No.13                 | Mercurio total y metilmercurio en pelo humano                     | NIES      |
| IAEA-350                   | Elementos traza, mayoritarios y metilmercurio en atún             | IAEA      |
| IAEA-356                   | Elementos traza, mayoritarios y metilmercurio en sedimento marino | IAEA      |
| IAEA-140                   | Elementos traza, mayoritarios y metilmercurio en plantas marinas  | IAEA      |
| IAEA-142                   | Mercurio total y metilmercurio en mejillón                        | IAEA      |
| IAEA-085                   | Elementos traza, mayoritarios y metilmercurio en pelo humano      | IAEA      |
| IAEA-086                   | Elementos traza, mayoritarios y metilmercurio en pelo humano      | IAEA      |

### 1.8.1.2 Especiación directa. Radiación-X y microscopía electrónica

De entre las distintas opciones existentes para especiación directa de mercurio en muestras de suelos, nos centraremos únicamente en aquellas técnicas basadas en la interacción entre la muestra y un haz incidente de radiación X o de electrones. Éstas forman el conjunto de técnicas de especiación directa que mejores resultados ofrecen, si bien es cierto que tienen una serie de importantes limitaciones que serán expuestas a lo largo de este apartado. La Tabla 1.3 recoge las principales técnicas 'clásicas' usadas para el estudio de suelos y que utilizan radiación X y haz de electrones respectivamente<sup>40,108-111</sup>. Estas técnicas se caracterizan por ser bastante accesibles al investigador, y ofrecer resultados rápidos y de interpretación no demasiado compleja. Presentan sin embargo varios inconvenientes, encabezados seguramente por los pésimos límites de detección, que

103. P. Quevauviller, I. Drabaek, H. Muntau and B. Griepink, *Applied Organometallic Chemistry* (1993), 7, 413-420

104. P. Quevauviller et al., *Trends in Analytical Chemistry* (1996), 15(5), 390-397

105. P. Quevauviller et al., *Applied Organometallic Chemistry* (1996), 10, 537-544

106. P. Quevauviller, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* (1997), 358, 419-423

107. P. Quevauviller, G.U. Fortunati, M. Filippelli, A. Bortoli and H. Muntau, *Applied Organometallic Chemistry* (1998), 12, 531-539

108. M.O. Barnett et al., *Water, Air, and Soil Pollution* (1995), 80, 1105-1108

109. X. Chen, J.V. Wright, J.L. Conca and L.M. Peurrung, *Environmental Science and Technology* (1997), 31(3), 624-631

110. G. Morin et al., *American Mineralogist* (1999), 84, 420-434

111. C.S. Kim, G.E. Brown Jr and J.J. Rytuba, *The Science of the Total Environment* (2000), 261, 157-168

se suelen situar en torno a valores porcentuales del peso total de la muestra. Esto hace que sean descartados como fuente de información en muchas aplicaciones medioambientales. En el caso de las tecnologías basadas en la difracción, además, solo puede obtenerse información de aquellas especies o formas del analito a estudiar que presenten estructuras cristalinas, hecho que reduce en gran medida las posibilidades de la técnica.

El acoplamiento de técnicas de microscopía electrónica con detectores de fluorescencia de rayos X (SEM-EDS y SEM-WDS) ha permitido mejorar las posibilidades de este tipo de técnicas, sobretodo en cuanto a límites de detección se refiere, aunque siguen presentando inconvenientes como la imposibilidad de distinguir formas polimórficas (p.e. cinabrio y metacinabrio en el caso del mercurio), o de diferenciar la forma de unión en la presencia superficial de un elemento (adsorbido o en forma de depósito, esto es precipitado).

Tabla 1.3. Técnicas directas para especiación de suelos<sup>40,108-111</sup>

|                       | Técnica  | Objetivo de análisis  |
|-----------------------|--|---|
| Radiación X           | XRD: Difracción de Rayos X   | Identificación de estructuras cristalinas presentes en la muestra. Determinación por comparación con compuestos de referencia                               |
|                       | SEM-EDS: Microscopio electrónico acoplado a unidad de espectroscopia de Rayos-X por dispersión de energía          | Presencia de elementos susceptibles de excitación por Rayos-X en la superficie de la muestra. Identificación de las especies por asociaciones de elementos. |
|                       | SEM-WDS: Microscopio electrónico acoplado a unidad de espectroscopia de Rayos-X por dispersión de longitud de onda | Presencia de elementos susceptibles de excitación por Rayos-X en la superficie de la muestra. Identificación de las especies por asociaciones de elementos  |
| Haz de e <sup>-</sup> | SEM: Microscopía electrónica de barrido  | Observación de la forma de los cristales. Identificación de las especies por comparación con cristales conocidos.   |
|                       | TEM-SAED: Microscopio electrónico de transmisión acoplado a unidad de difracción electrónica con selector de área  | Identificación de estructuras cristalinas presentes en la muestra. Determinación por comparación con compuestos de referencia                               |

La utilización de fuentes sincrotrón para la generación de rayos X en lugar de los clásicos tubos de rayos-X, ha permitido un salto cualitativo en la aplicación de la especiación directa a muestras medioambientales. Los rayos X generados en este tipo de instalaciones tienen como principales características su continuidad e intensidad, muchos ordenes de magnitud mayor que la radiación X generada en los tubos convencionales. Esto ha permitido la mejora de aquellas técnicas ya utilizadas (fluorescencia, difracción, etc.), pero también ha permitido el desarrollo de nuevas técnicas de entre las cuáles destacaremos EXAFS (Extended X-ray Fine Structure) y XANES (X-ray Absorption Near Edge

Structure) por su gran aplicabilidad en el campo de la especiación. Aunque serán explicadas con más detalle en el 2.6.3, podríamos mencionar que la base de estas técnicas se centra en el estudio de los fenómenos de absorción por parte del átomo diana (Hg en nuestro caso) cuando éste es sometido a una radiación-X de energía creciente y cercana a uno de sus niveles electrónicos profundos. La excitación y consecuente relajación del átomo diana se ve interferida por la presencia de átomos vecinos, obteniéndose un espectro característico para cada uno de los compuestos de ese átomo en función de cual sea su entorno más cercano. Esta capacidad da en consecuencia un gran potencial a este tipo de técnicas en el campo de la especiación, considerando no sólo muestras sintéticas sino también muestras medioambientales reales. Así, en la bibliografía pueden encontrarse varias aplicaciones de estas técnicas en matrices medioambientales para especiación de plomo<sup>32,110,112</sup>, zinc y cadmio<sup>113</sup>, cobalto y níquel<sup>114</sup>, cromo y arsénico<sup>115</sup>, así como también de mercurio<sup>111,116-118</sup>.

Sin embargo, estas técnicas presentan de nuevo importantes inconvenientes:

- Aunque los límites de detección se han reducido mucho respecto a las técnicas convencionales basadas en tubos de rayos-X, en muchas ocasiones siguen siendo demasiado altos.
- Existen pocas instalaciones sincrotrón en el mundo, por lo que es dificultoso obtener acceso ellas. El coste de los análisis es además muy elevado.
- El tratamiento de datos es muy complejo, se requieren en muchas ocasiones programas adaptados a cada caso (home-made), y no siempre son todo lo objetivos que se desearía.

### 1.8.1.3 Desorción térmica

La determinación de formas de mercurio por termodesorción en fase sólida está basada en la diferente temperatura a la que los compuestos de mercurio presentes en un suelo se desorben o descomponen. Las curvas de termodesorción en función de la temperatura son obtenidas mediante el acoplamiento de una unidad calefactora controlada electrónicamente con un equipo de espectroscopia de absorción atómica (AAS), donde la presencia de mercurio es determinada en continuo a partir de alguna de sus líneas de

---

112. J.R. Bargar, G.E. Brown Jr. and G.A. Parks, *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1998), 62(2), 193-207

113. P.A. O'Day, S.A. Carroll and G.A. Wazchunas, *Environmental Science and Technology* (1998), 32, 943-955

114. P.A. O'Day, J.J. Rehr, s.I. Zabinsky and G.E. Brown Jr., *Journal of American Chemical Society* (1994), 116, 2938-2949

115. J. Osán, B. Török, S. Török and K.W. Jones, *X-Ray Spectrometry* (1997), 26, 37-44

116. C.S. Kim, J.J. Rytuba and G.E. Brown Jr., *Journal of Synchrotron Radiation* (1999), 6, 648-650

117. C.R. Collins, D.M. Sherman and K.V. Ragnarsdottir, *Journal of Colloid and Interface Science* (1999), 219, 345-350

118. W.J. Jackson, A. Moen, B.K. Nicholson, D.G. Nicholson and K.A. Porter, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (2000), 491-498

absorción<sup>119,120</sup>. Las interferencias, normalmente productos de la pirolisis de la materia orgánica, son compensadas con una corrección de fondo por doble haz y lámpara de deuterio. La Tabla 1.4 muestra las temperaturas (o intervalos de temperatura) a las que algunas especies de mercurio son desorbidas de suelos y minerales<sup>121</sup>.

Tabla 1.4. Temperaturas de desorción de algunas especies de mercurio

| Especie de Mercurio             | Temperatura de liberación de Hg (°C) |
|---------------------------------|--------------------------------------|
| Hg <sup>0</sup>                 | < 80, < 150                          |
| Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 170                                  |
| HgCl <sub>2</sub>               | < 250, 220                           |
| HgO                             | 270-535, 160-495                     |
| HgS                             | 300, 280-400, 210-340, 400           |
| Hg en Pirita                    | 450                                  |
| Hg en Esfarelita                | 600                                  |
| Hg-Substancias húmicas          | 200-300                              |

Como puede observarse en la Tabla 1.4, los intervalos dados para algunos compuestos son bastante grandes, e incluso para alguno de ellos se determinan diferentes temperaturas de desorción. La causa de esto es precisamente uno de los grandes inconvenientes de la técnica, y es que la temperatura de desorción depende de una serie de variables no siempre controlables, como la matriz, el tamaño de partícula o la presencia de irregularidades en la red cristalina. Esto hace de la termodesorción una técnica cualitativa-semicuantitativa, que puede llegar a ser muy útil si es complementada adecuadamente con otras técnicas o metodologías<sup>36,122</sup>.

#### 1.8.1.4 Extracción secuencial

El objetivo de esta metodología es el estudio del comportamiento de los contaminantes presentes en un suelo/sedimento cuando son sometidos a diferentes tipos de extractantes. Si la elección de los extractantes es adecuada y se acompaña de una correcta interpretación de los datos, se pueden obtener conclusiones importantes acerca de la forma en la que los contaminantes se encuentran fijados a la matriz. No hay que caer sin embargo, en el error de asociar los diferentes extractos a fracciones biodisponibles, móviles, etc., ya que éstas son interpretaciones subjetivas y no el resultado de medidas evidentes<sup>30</sup>. En lugar de tal asociación, las formas extraídas deben ser descritas en función

119. H. Biester, M. Gosar and G. Müller, *Journal of Geochemical Exploration* (1999), 65, 195-204

120. H. Biester, M. Gosar and S. Covelli, *Environmental Science and Technology* (2000), 34, 3330-3336

121. C.C. Windmüller, R.D. Wilken and W.F. Jardim, *Water, Air, and Soil Pollution* (1996), 89, 399-416

122. H. Biester, G. Müller and H.F. Schöler, *The Science of the Total Environment* (2002), 284, 191-203

del reactivo o disolvente usado para su extracción (formas extractables en EDTA, en ácido acético 0.1M, etc.). Así, en este sentido, la extracción secuencial aporta información sobre la predicción de comportamiento de una muestra en diferentes medios, hecho que genera información del tipo de unión entre las especies metálicas y el sustrato del suelo.

Uno de los grandes problemas de los procedimientos de extracción secuencial es la falta de reproducibilidad de los resultados. Por un lado, existe una gran variedad de procedimientos de extracción secuencial (incluso métodos específicos para el estudio de determinados elementos, entre ellos el mercurio<sup>123-126</sup>). Probablemente los procedimientos de Tessier<sup>127</sup> y BCR-SES<sup>128,129</sup> sean, sin embargo, los más utilizados en la actualidad, constando de cinco y tres etapas de extracción secuencial respectivamente (ver Tabla 1.5):

Tabla 1.5. Procedimiento de extracción secuencial definido por Tessier y BCR-SES

|         | Fracción  | Condiciones de extracción   |
|---------|---|---|
| Tessier | T1: Fracción 'intercambiable'                                       | 8mL 1M MgCl <sub>2</sub> , pH 7, 25°C, 1h   |
|         | T2: Fracción 'unida a carbonatos'                                   | 8mL 1M CH <sub>3</sub> COONa + CH <sub>3</sub> COOH, pH 5, 25°C, 5h   |
|         | T3: Fracción 'unida a óxidos de hierro y manganeso'                 | 20mL 0.04M NH <sub>2</sub> OH·HCl (en 25% v/v CH <sub>3</sub> COOH), 96°C, 6h   |
|         | T4: Fracción 'unida a materia orgánica'                             | 3ml 0.02M HNO <sub>3</sub> + 2mL 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 2), 85°C, 2h; 3mL 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 2), 85°C, 2h; 5mL 3.2M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> in 20% HNO <sub>3</sub> + 7mL H <sub>2</sub> O, 25°C, 30 min |
|         | T5: Fracción 'residual'   | 7.5mL 37% HCl + 2.5mL 65% HNO <sub>3</sub> , 25°C durante 1 noche, reflujo 2h   |
| BCR-SES | B1: Fracción 'soluble en agua, intercambiable y unida a carbonatos' | 20 mL 0.1M CH <sub>3</sub> COOH, 25°C, 16h  |
|         | B2: Fracción 'unida a óxidos de hierro y manganeso'                 | 20mL 0.1M NH <sub>2</sub> OH·HCl, pH 2, 25°C, 16h   |
|         | B3: Fracción 'unida a materia orgánica y sulfuros'                  | 5mL 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 25°C, 1h + 85°C, 1h. Añadir 5mL 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 85°C, 1h. Añadir 25mL 1M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> , pH 2, 25°C, 16h   |

Por otro lado, al tratarse de procedimientos operacionalmente definidos, pequeñas variaciones en la metodología pueden dar lugar a desviaciones en el resultado final

123. P.J. Lechler, J.R. Miller, L.C. Hsu and M.O. Desilets, *Journal of Geochemical Exploration* (1997), 58, 259-267

124. D. Wallschläger, M.V.M. Desai, M. Spengler and R.D. Wilken, *Journal of Environmental Quality* (1998), 27, 1034-1044

125. M.M. Inácio, V. Pereira and M.S. Pinto, *Geoderma* (1998), 85, 325-339

126. N.S. Bloom et al., *Analytica Chimica Acta* (2003), 479(2), 233-248

127. A. Tessier, P.G.C. Campbell and M. Bisson, *Analytical Chemistry* (1979), 51, 844-851

128. P. Quevauviller et al., *The Science of the Total Environment* (1997), 205, 223-234

129. P. Quevauviller et al., Report EUR 17554 EN European Comission (1997) Brussels



importantes. En ese aspecto, el programa 'Standards, Measurements and Testing' de la Comisión Europea (antiguo BCR) ha hecho un esfuerzo importante en la recopilación de bibliografía, homogeneización y optimización de procedimientos<sup>129</sup>. También con la misma finalidad y enfocado además al estudio del mercurio en suelos y sedimentos contaminados, la USEPA tiene preparado ya un borrador de método (draft Method 3200) para la clasificación del mercurio presente en suelos contaminados en extractable y no extractable<sup>64</sup>. En este procedimiento, el extractante utilizado es una disolución al 10% de etanol, conteniendo un 2% de HCl y HNO<sub>3</sub> 2M.

A parte de la dificultad en la reproducción de resultados, los procedimientos de extracción secuencial plantean otros problemas, como son la diferente respuesta extractante en función de la matriz tratada, o los efectos de autoabsorción destacados en algunas publicaciones<sup>130</sup>. Esto sugiere la necesidad de un control exhaustivo en la concentración de los agentes extractantes, así como del número de extracciones necesarias para completar cada etapa del proceso.

Hasta este punto de la introducción se ha hablado ampliamente del mercurio como contaminante de nuestro entorno, así como de métodos analíticos para la determinación de sus diferentes especies. En los dos siguientes apartados (1.9 Desarrollo sostenido, una moda o una necesidad? y 1.10 Resinas de intercambio iónico) se tratará la problemática de la contaminación por mercurio desde una óptica distinta: la prevención. Ésta será llevada a cabo a partir de análisis de riesgos (LCA) así como del desarrollo de métodos de producción menos contaminantes (Síntesis de hidróxidos alcalinos a partir de resinas de intercambio iónico).

## 1.9 DESARROLLO SOSTENIDO, UNA MODA O UNA NECESIDAD?

La palabra sostenibilidad es hoy día una palabra de moda, pareciendo término mágico que puede o debe contribuir a la solución de la mayoría de retos medioambientales actuales. Mientras que el concepto es aceptado de manera generalizada, los problemas llegan a la hora de plasmar dicho principio en normas y políticas medioambientales<sup>131</sup>. El primer paso es entender que problemas como el cambio climático, la pérdida de biodiversidad, la generación excesiva de residuos o la salud humana son normalmente discutidos erróneamente teniendo en cuenta únicamente la dimensión ecológica del concepto sostenibilidad. Para ofrecer respuestas aceptables a nivel global, otras dos dimensiones deben ser incluidas en dicho concepto: economía y sociología, siendo éstos

---

130. J.L. Gómez-Ariza, I. Giráldez, D. Sánchez-Rodas and E. Morales, *Analytica Chimica Acta* (2000), 414, 151-164

131. N. Scholz and W. Ahlf, *Proceedings of the SETAC Europe 13th Annual Meeting, Hamburg, Germany*, (2003)

tres los pilares interdependientes y sinérgicos del desarrollo sostenible. Así, en la división para el Desarrollo Sostenido de Naciones Unidas, se incluyen más de treinta categorías, como parte de dichos pilares<sup>132</sup>: Agricultura, Atmósfera, Biodiversidad, Biotecnología, Capacidad de construcción, Patrones de consumo y producción, Demografía, Océanos y mares, Sequía y desertización, Educación y conocimiento, Energía, Finanzas, Bosques, Aguas terrestres, Salud, Asentamientos humanos, Indicadores, Industria, Información para la toma de decisiones y participación, Toma de decisiones integrada, Cooperación internacional para la capacitación medioambiental, Ley internacional, Acuerdos internacionales, Gestión de suelos, Grupos principales, Montañas, Pobreza, Ciencia, Pequeñas islas, Productos químicos tóxicos, Comercio y medioambiente, Turismo Sostenible, Tecnología, Transporte, Residuos peligrosos, Residuos radioactivos, y Residuos Sólidos.

En el siguiente apartado, se introducirá una de las posibles herramientas para la aplicación práctica del desarrollo sostenible, la Valoración del Ciclo de Vida (Life Cycle Assessment, LCA). Si bien LCA, tal y como veremos, se encuentra bastante ligada al concepto de ecología, es evidente que toma una dirección definida hacia el desarrollo sostenible.

### 1.9.1 Valoración del Ciclo de Vida

Debido a la cada vez mayor conciencia acerca de la protección del medioambiente, así como de los posibles impactos asociados a la manufacturación y consumo de productos, se ha incrementado el interés en el desarrollo de métodos para la mejor comprensión y reducción de estos impactos. Una de las metodologías que está siendo desarrollada con tal finalidad es la Valoración del Ciclo de Vida<sup>133</sup>.

Así, LCA es una técnica para la valoración de aspectos medioambientales e impactos potenciales asociados a un producto a través de las siguientes etapas (ver también Figura 1.2):

- Compilación de un inventario de las entradas (inputs) y salidas (outputs) relevantes dentro del sistema de producción.
- Evaluación de los potenciales impactos ambientales asociados a dichas entradas y salidas.
- Interpretación de los resultados de las fases de análisis del inventario y valoración del impacto, en relación a los objetivos del estudio.

---

132. United Nations, Division for Sustainable Development [en línea], <<http://www.un.org/esa/sustdev/sdissues/sdissues.htm>>, [5 Marzo 2004]

133. Norma Europea EN ISO 14040: 1997, Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework

Las categorías generales de impacto ambiental que suelen (deben) ser consideradas incluyen el uso de recursos, la salud humana, así como las consecuencias sobre el medio ambiente. De este modo, LCA puede ser de gran utilidad en:

- Identificación de oportunidades para la mejora de aspectos medioambientales de productos a diferentes niveles de sus ciclos de vida.
- Toma de decisiones en la industria, organizaciones gubernamentales y no gubernamentales (estrategia de planificación, establecimiento de prioridades, diseño o rediseño de productos o procesos, etc.).
- Selección de indicadores relevantes en desarrollos medioambientales, incluyendo técnicas de medida.
- Márketing (ecoetiquetado, declaración de producto mediambientalmente correcto, etc.)

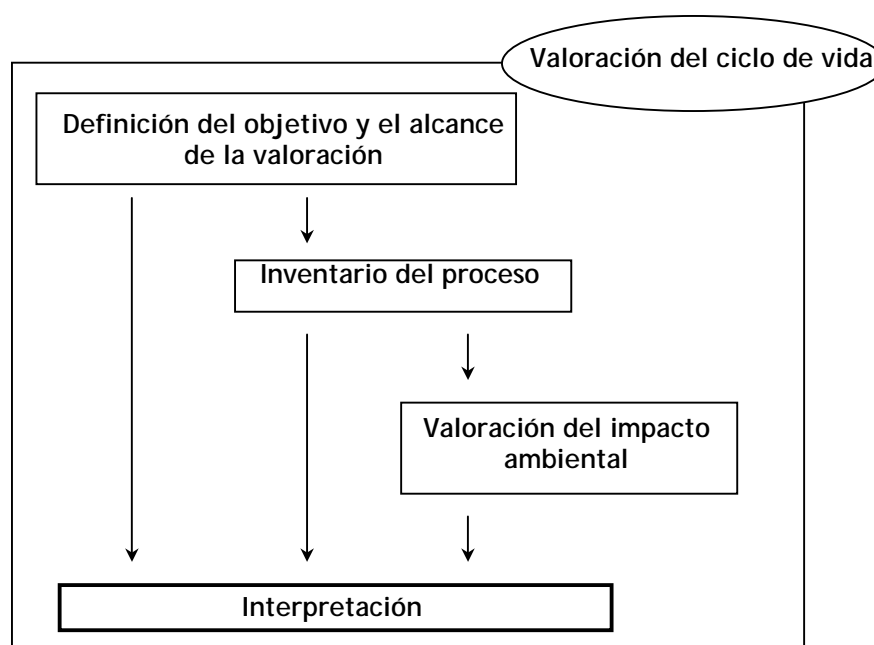


Figura 1.2. Esquema de funcionamiento de la metodología LCA

Debe ser sin embargo remarcado que LCA se encuentra todavía en una etapa temprana de desarrollo. Algunas fases de LCA como la Valoración del impacto ambiental deben recorrer aún un largo camino para su completo perfeccionamiento. Así pues, es siempre importante que los resultados obtenidos por LCA sean interpretados y aplicados apropiadamente de acuerdo a sus limitaciones. De entre éstas, destacaremos:

- La naturaleza de las selecciones o asunciones hechas en LCA (p.e. establecimiento de las fronteras, selección de las fuentes de datos o categorías de impacto) pueden ser subjetivas.

- Los modelos usados para el inventariado o para la gestión del impacto medioambiental se encuentran limitados por sus asunciones, y pueden ser no válidos para todos los impactos potenciales o aplicaciones.
- La exactitud de un estudio LCA puede verse limitada por la accesibilidad o disponibilidad de información relevante, o por la calidad de los datos; esto es: vacíos de información, tipos de datos, agregación, promediados, especificidad de lugar, etc.
- La falta de dimensiones espaciales y temporales en los datos de inventariado usado para la valoración del impacto introduce incertidumbre en los resultados de impacto. Esta incertidumbre varía con las características espaciales y temporales de cada categoría de impacto.

Por otro lado, LCA es una de tantas herramientas de gestión medioambiental (entre ellas gestión de riesgo, evaluación del desarrollo medioambiental, auditorías medioambientales o gestión del impacto ambiental) y puede no ser la más adecuada en todas las situaciones.

### **1.9.2 Caso de estudio. Desarrollo de un proceso alternativo para la síntesis de hidróxidos alcalinos a partir de resinas de intercambio iónico; inventariado y valoración del impacto ambiental del proceso. Comparación con el proceso industrial de producción de hidróxido sódico**

El potencial de la técnica LCA fue puesto a prueba mediante la comparación (desde el punto de vista ecológico) del proceso electrolítico convencional para la síntesis de sosa con un proceso alternativo (basado en resinas de intercambio iónico) desarrollado en esta tesis. Si bien no todos los pasos previstos en LCA fueron seguidos (por lo que no sería apropiado denominar el estudio como propiamente LCA), si se trabajó con el inventariado de ambos procesos, la valoración de su impacto (en cuatro categorías diferentes: reducción de reservas abióticas, cambio climático, liberación de Hg al medio ambiente y uso de uranio en el proceso), llegándose a conclusiones que serán introducidas en los capítulos Experimental y Resultados.

## 1.10 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO<sup>134,135</sup>

Las resinas de intercambio iónico han sido utilizadas en esta tesis para el desarrollo de un método para la síntesis de hidróxidos alcalinos, y por ello la técnica como tal será introducida a continuación. En las siguientes secciones, los resultados obtenidos mediante resinas de intercambio iónico serán comparados con procesos utilizados por la industria cloro-álcali hoy en día (ver apartado 1.11), centrandose especialmente nuestra atención en el proceso de cátodo de mercurio.

El intercambio iónico es un fenómeno o proceso que implica el cambio reversible de iones presentes en una disolución con los contraiones lábiles del material sólido o líquido intercambiador. El proceso de intercambio iónico comprende tanto iones orgánicos como inorgánicos, y usualmente tiene lugar entre una fase acuosa y una fase sólida.

Así pues, los materiales más utilizados para el intercambio de iones son electrolitos insolubles (típicamente intercambiadores sólidos) que contienen un determinado número de posiciones fijas cargadas (positiva o negativamente) y que están a su vez neutralizadas por otros tantos iones lábiles de signo opuesto. Estas sustancias sólidas pueden tomar iones de una disolución electrolítica y ceder otros iones de la misma carga a la disolución, siempre en cantidad equivalente.

Es importante distinguir el proceso de intercambio iónico como tal, de otros procesos con cierta similitud como son la absorción y la adsorción. Absorción supone la penetración homogénea de un componente del sistema dentro del material absorbente, sin aparentes cambios en su concentración. Así, absorción es un proceso en el cual el sólido incorpora en su interior otra sustancia, distribuyéndola de una manera uniforme. El término adsorción por otro lado, se refiere a la interacción de un soluto con el sólido adsorbente a través de fuerzas físicas asociadas al sólido, produciéndose así un cambio en la concentración. El proceso de adsorción ocurre principalmente en la superficie del sólido.

En cuanto a los materiales cambiadores de iones, éstos pueden clasificarse en dos grandes grupos según sea su constitución química:

- Cambiadores inorgánicos.
- Cambiadores orgánicos, que a su vez pueden ser naturales o sintéticos. Estos últimos son con diferencia los más usados, y serán descritos en el siguiente apartado de manera más detallada.

---

134. K. Dorfner, *Ion Exchangers*, Walter der Gruyter Publisher, Berlín, (1991)

135. F. Helfferich, *Ion Exchange*, Dover publications, New York, (1995)

### 1.10.1 Resinas sintéticas de intercambio iónico

Los intercambiadores iónicos sintéticos orgánicos son los intercambiadores utilizados en la mayoría de procesos, debido a las múltiples ventajas que presentan, como son su gran resistencia mecánica y química, su elevada capacidad y velocidad de intercambio así como la posibilidad de adecuar sus características a los requerimientos de cada caso, dada la naturaleza sintética de los mismos. Tanto para la descripción como para la comprensión de las resinas de intercambio iónico sintéticas y sus propiedades, tres factores son decisivos: el material de partida utilizado para la construcción del esqueleto de la matriz, los agentes que actuaran como puentes y que determinarían el grado de entrecruzamiento y solubilidad de la resina, y el tipo y número de grupos ionogénicos.

Atendiendo al primero de los factores, tanto polimerización como policondensación pueden ser en principio usadas como rutas sintéticas a la hora de preparar la **matriz polimérica**.

Actualmente, las resinas de polimerización tienen una mayor importancia y presencia en los mercados internacionales debido a su mayor estabilidad tanto química como térmica. El material de partida más utilizado en este caso es el estireno. Este monómero forma parte de prácticamente la totalidad de intercambiadores aniónicos y catiónicos fuertes que se sintetizan en la industria. El estireno es polimerizado junto con proporciones variables de divinilbenceno (entre otras opciones) que conferirán diferentes **grados de entrecruzamiento** y por lo tanto de rigidez e insolubilidad acuosa a la resina resultante.

Por otro lado, también se producen matrices para intercambiadores catiónicos de ácido débil primario a partir de mezclas de divinilbenceno y ácido acrílico o metacrílico. En el caso de las resinas de policondensación, la matriz es usualmente construida partiendo de fenol y formaldehído.

El **grupo funcional** unido a la matriz polimérica es el que determina las principales propiedades de los intercambiadores iónicos. Considerando este grupo, los intercambiadores iónicos se clasifican en:

- Intercambiadores catiónicos. Contienen grupos fijos aniónicos con cationes unidos por fuerzas electrostáticas que pueden ser intercambiados con los cationes de la disolución. Los intercambiadores catiónicos a su vez, pueden clasificarse en catiónicos de ácido fuerte, de ácido débil e intercambiadores que contienen fósforo.
- Intercambiadores aniónicos. Los intercambiadores aniónicos contienen grupos fijos catiónicos y aniones unidos por fuerzas electrostáticas que pueden intercambiarse con los aniones de la disolución que los rodea. Los intercambiadores aniónicos se clasifican en: aniónicos de base fuerte, aniónicos de base débil y quelatantes.

## 1.10.2 Propiedades generales de las resinas de intercambio iónico

A continuación, se detallan las propiedades más importantes de las resinas de intercambio iónico:

- **Características físicas.** La densidad de las perlas de resina varía entre 1.1 y 1.4 g/ml, en función del grado de hidratación de la resina. El tamaño de grano y su homogeneidad son factores importantes a controlar, pues condicionarán las separaciones y la uniformidad del empaquetamiento de la columna.
- **Estabilidad.** La temperatura afecta de manera importante a la estabilidad de las resinas. Éstas pueden verse afectadas de dos formas distintas: perdiendo reticulación o perdiendo grupos ionogénicos. Desde el punto de vista de la corrosión química, resisten la acción de ácidos y bases fuertes así como de agentes redox débiles, pero sin embargo son atacadas por agentes redox más potentes. Debe considerarse también la resistencia mecánica referida al deterioro externo de las perlas de resina debido a su uso continuado y a la presión a que son sometidas en ciertos procesos.
- **Capacidad.** La capacidad de una resina de intercambio iónico hace referencia al número de grupos ionogénicos por cantidad específica del cambiador.
- **Reticulación.** El grado de reticulación tiene una influencia notable sobre las propiedades físicas (porosidad, hinchamiento, resistencia mecánica) y cambiadoras (capacidad, selectividad, cinética) de la resina.
- **Porosidad.** La mayoría de resinas cambiadoras tienen estructura porosa, dependiendo notablemente su capacidad de esta propiedad.
- **Hinchamiento.** Los cambiadores iónicos pueden variar de volumen tomando o cediendo disolvente. La causa del hinchamiento es la alta concentración iónica que existe dentro del cambiador, que produce una presión osmótica considerable (diferencia de presión con la disolución exterior). Esta presión osmótica induce una disminución de la concentración iónica interna por penetración del disolvente en la resina, hecho que hace que ésta se hinche. Así, el hinchado de la resina aumentará hasta que se llegue al equilibrio entre la presión osmótica y las fuerzas de flexibilidad de la resina.
- **Absorción de especies electrolíticas (Equilibrio de Donan).** Si consideramos un sistema formado por una resina en una disolución de un electrolito fuerte que tiene un ión común con la resina (por ejemplo una resina sulfónica en ácido clorhídrico), además del hinchamiento tendrá lugar otro fenómeno: una cantidad apreciable de ácido clorhídrico difundirá a través de la disolución interna de la resina. Puesto que inicialmente no había ión cloruro en la resina, habrá una tendencia de estas

especies a difundir desde la disolución externa a la interna. Por otra parte, la disolución interna de ácido sulfónico es concentrada, y por consiguiente, los protones no tienen tendencia a difundir desde la disolución externa a la interna. El principio de la electroneutralidad indica que los iones cloruro y los protones deben emigrar a la resina en cantidades iguales. El resultado final es que una cantidad comparativamente menor de lo esperado de iones cloruro se ha difundido a la disolución interna, arrastrando con ellos una cantidad equivalente de protones, a pesar del gradiente de concentración desfavorable para esta especie.

En cuanto a las características ideales de una resina, éstas pueden resumirse en<sup>136</sup>:

- Tamaño de partícula controlable y uniforme.
- Resistencia química y física.
- Alta capacidad de intercambio.
- Rapidez en alcanzar el equilibrio.
- Conservación de la capacidad y rapidez de intercambio con el tiempo.

### 1.10.3 Equilibrio del intercambio iónico

El intercambio de iones entre un material sólido y una disolución es una reacción típicamente reversible (Ec. 1.10):



en la que pasado un cierto tiempo, que oscila entre unos minutos y unos días, se alcanza el equilibrio. La constante que rige el equilibrio se denomina coeficiente de selectividad, y es representada por la letra E con dos subíndices: uno inferior, referido a la especie por la que el intercambiador experimenta una menor afinidad, y otro superior, que se reserva para la especie por la que éste es más afín (Ec. 1.11):

$$E_{A}^{B} = \frac{C_{A}q_{B}}{C_{B}q_{A}} \quad \text{Ec. 1.11}$$

siendo C la concentración de los iones en fase acuosa y q en fase resina. C y q pueden ser expresados en distintas unidades, resultando en consecuencia valores también distintos para el coeficiente de selectividad. Tratándose de la constante de equilibrio de la reacción, queda claro que cualquier coeficiente estequiométrico que aparezca en la reacción, se verá igualmente reflejado en la expresión del coeficiente de selectividad como exponente.

---

136. M. Valcárcel, A. Gómez Hens, *Técnicas Analíticas de Separación*, Reverté, Barcelona, (1994)



El valor del coeficiente de selectividad predice el comportamiento (o afinidad) de un ion respecto a una resina en una forma determinada. Así, si E es mayor que 1, la resina será más afín por el ion correspondiente al subíndice superior. Es usual referir estos datos a las formas ácida y básica de las resinas catiónicas y aniónicas respectivamente, para facilitar así la comparación entre diferentes coeficientes de selectividad.

El factor de separación ( $\alpha$ ), cuya expresión se muestra a continuación, guarda cierta similitud con el coeficiente de selectividad (ver Ec. 1.12), y será utilizado en varias ocasiones a lo largo de esta tesis.

$$\alpha_{A}^{B} = \frac{X_{A}Y_{B}}{Y_{B}X_{A}} = \frac{X_{A}(1-Y_{A})}{Y_{A}(1-X_{A})} \quad \text{Ec. 1.12}$$

donde X corresponde a la fracción molar de los iones en fase acuosa y Y a la fracción molar de los iones en fase resina. En el caso del factor de separación, a diferencia del coeficiente de selectividad, no aparecen los exponentes correspondientes a coeficientes estequiométricos (en caso de existir). Así,  $\alpha$  y E solo coincidirán cuando trabajemos con reacciones de estequiometría 1 a 1.

### 1.10.3.1 Regeneración del intercambiador iónico

Después de que el proceso de intercambio iónico se haya llevado a cabo, es necesario regenerar la resina, esto es, devolverla a su forma iónica original.

Esta regeneración, se suele llevar a cabo con disoluciones salinas de concentración elevada, para compensar de esta manera la mayor afinidad que la resina tiene por el ión retenido. Sin embargo, esta opción requiere de grandes cantidades de agente regenerante, convirtiendo al intercambio iónico en un potencial generador de residuos no aprovechables. Igualmente, la regeneración total de la resina es difícilmente asumible al tratarse de una reacción de equilibrio.

Así pues, la regeneración es uno de los principales inconvenientes de este tipo de tecnologías. Existen diferentes metodologías experimentales que intentan solventar, al menos parcialmente, este problema. Algunas de ellas juegan con propiedades físicas, como pueden ser la temperatura o el tipo de flujo con el que se trata la resina mientras que otras lo hacen con propiedades químicas.

En este trabajo de investigación se utilizó un tipo de regeneración denominada de intercambio iónico por supersaturación isotérmica<sup>137</sup> (IXISS: Ion Exchange Isothermal Supersaturation), que implica el acoplamiento, en condiciones isotérmicas, de una reacción de formación de compuestos con baja solubilidad al proceso de regeneración por

---

137. D. Muraviev, R. Khamizov and N.A. Tikhovov, *Solvent Extraction and Ion Exchange* (1998), 16(1), 151-221

intercambio iónico convencional. Esta otra reacción será la que realmente desplace el conjunto del proceso hacia una regeneración eficiente.

#### 1.10.4 Cinética del intercambio iónico

Consideraremos como cinética del intercambio iónico al conjunto de fenómenos cinéticos que ocurren cuando un material intercambiador es expuesto a una solución electrolítica siendo así parcial o totalmente convertido a otra forma iónica distinta a la inicial. No incluiremos dentro de este conjunto dinámicas mucho más complejas como las correspondientes a los flujos producidos por las columnas de intercambio u otras piezas mecánicas en contacto con el sistema, flujos cuya composición se ve afectada por muchos otros procesos adicionales.

De manera simplificada, el intercambio iónico puede ser considerado tal y como se observa en la Figura 1.3. Un intercambiador que contiene contraiones móviles de tipo A es expuesto a una disolución que contiene otro tipo de contraiones (B). Algunos contraiones procedentes de la disolución entrarán dentro del intercambiador, siendo esta entrada correspondida con la salida de otros tantos contraiones procedentes de la fase resina. En el equilibrio, ambas fases contendrán ambos tipos de iones, aunque siendo usual que en distintas proporciones.

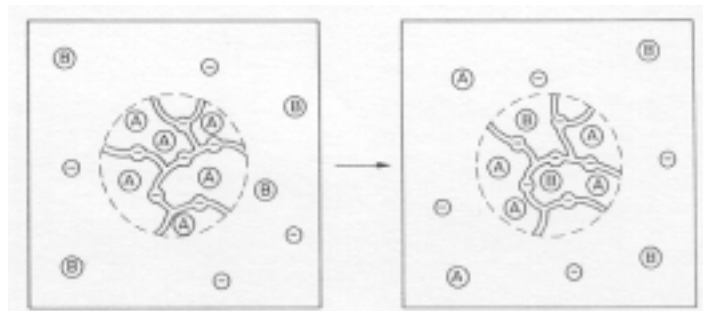


Figura 1.3. Representación esquemática de un intercambio iónico binario

Si aceptamos esta simplificación del proceso, el intercambio iónico nos aparece como un fenómeno de transferencia de masa en lugar de como una reacción química. Son así diferenciables las siguientes etapas:

- Transferencia del ión B desde el seno de la disolución a la película de fase móvil que rodea al intercambiador.
- Transferencia del ión B desde la película de fase móvil hasta el interior del intercambiador.
- Reacción de intercambio iónico.

- Transferencia del ión A desde el interior del intercambiador hasta la película de fase móvil que rodea a éste.
- Transferencia del ión A desde la película de fase móvil que rodea al intercambiador hasta el seno de la disolución.

Sin embargo, el flujo de los dos iones debe estar acoplado: la electroneutralidad debe ser conservada, y esto requiere que la transferencia de carga originada por el desplazamiento de uno de los iones deba ser compensada con una transferencia de carga equivalente del otro ión en sentido contrario. Además, para la mayoría de casos, la reacción de intercambio iónico es lo suficientemente rápida como para no ser la determinante de la velocidad. Esto nos llevará a considerar tan sólo dos etapas cinéticas:

- Transferencia de masa en fase líquida: corresponderá a la transferencia de masa ocurrida entre el seno de la disolución y la película de fase móvil.
- Transferencia de masa en fase resina: será la transferencia de masa desde la película de fase móvil que rodea al intercambiador hasta el interior del mismo.

En muchas ocasiones una cinética controlada por transferencia de masa en fase resina, será denominada como un control por difusión intraparticular. Esta terminología es correcta en este caso, dado los impedimentos que la matriz pone a que la convección ocurra. De este modo, el principal causante del movimiento de los iones dentro de la fase resina será la difusión y por tanto la cinética vendrá controlada por este factor.

Ciertos errores deben ser admitidos en la aproximación de asimilar el intercambio iónico como una simple transferencia de masa. En ciertas ocasiones por ejemplo, el intercambio puede ir acompañado de reacciones químicas<sup>138</sup>. Ejemplos típicos son la neutralización de un intercambiador catiónico en forma protónica por una base, o la complejación de un metal de transición por una resina quelatante<sup>139,140</sup>. Evidentemente, estas reacciones, de darse, pueden afectar a la cinética del intercambio.

### 1.10.5 Aplicaciones del intercambio iónico<sup>141</sup>

Las aplicaciones de la técnica de intercambio iónico, tanto en investigación como en procesos industriales, se han incrementado espectacularmente en los últimos años.

En los siguientes apartados, se detallarán algunas de las aplicaciones más importantes del intercambio iónico, diferenciando las aplicaciones con una mayor tradición (y por lo

---

138. M. Nativ, S. Goldstein and G. Schmuckler, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* (1975), 37, 1951-1956

139. A.I. Kalinichev et al., *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* (1981), 43, 787-789

140. J.L. Cortina et al., *Reactive and Functional Polymers* (1998), 38, 269-278

141. V. Gorshkov, D. Muraviev and A. Warshawsky, *Solvent Extraction and Ion Exchange* (1998), 16(1), 1-73

tanto con una mayor implementación en la industria) de aquellas más novedosas (y que en consecuencia se encuentran más cercanas a la investigación y en algún caso en desarrollo).

#### 1.10.5.1 Aplicaciones tradicionales del intercambio iónico

Existen dos claras aplicaciones tradicionales del intercambio iónico: la purificación y la separación de electrólitos. La mayoría de estas aplicaciones tradicionales se caracterizan por desarrollarse en medio acuoso, aunque también existen aplicaciones concretas en otro tipo de medios.

El uso del intercambio iónico para la obtención de sustancias puras tiene varias características que lo diferencian de otros métodos de purificación (como la rectificación o la cristalización), y que hacen de esta técnica la más apropiada en la separación y concentración de impurezas iónicas. Sin embargo, las sustancias a purificar pueden ser a su vez contaminadas por impurezas procedentes del propio intercambiador iónico o del disolvente. Los contaminantes, iónicos o no-iónicos, incluyen compuestos orgánicos solubles en agua, partículas y coloides, etc., y deben ser eliminadas aplicando técnicas de purificación auxiliares.

De manera más detallada, las principales aplicaciones clásicas del intercambio iónico son:

- **Purificación de electrólitos débiles o no electrólitos en mezclas de electrólitos fuertes.** Las especies electrolíticas pueden ser fácilmente separadas de otras que no lo sean por el simple paso de la disolución a través de un intercambiador iónico. Así por ejemplo, sustancias ácidas pueden ser fácilmente separadas de agua u otros solventes por simple tratamiento con un intercambiador aniónico en forma  $\text{OH}^-$ , captando la resina el contraión y neutralizando los  $\text{OH}^-$  a los  $\text{H}^+$  del medio. El mismo proceso puede ser aplicado en la separación de especies básicas, mediante el tratamiento de la disolución con un intercambiador catiónico en forma  $\text{H}^+$ . En ambos casos, la sustancia purificada (no-electrólito) no interacciona con el intercambiador, mostrando la resina una afinidad muy elevada hacia la impureza electrolítica. Dentro de este grupo podríamos nombrar como ejemplo la ultradesmineralización del agua, la purificación de solventes no acuosos, purificación de compuestos de freón de ácidos hidrohlogenados, etc.
- **Purificación de electrólitos de especies también electrolíticas.** Los procesos de purificación por intercambio iónico que se engloban dentro de este grupo son descritos en términos de factor de separación ( $\alpha$ ), puesto que ambas sustancias (impureza y producto) interaccionan con el intercambiador. En función de cual sea la especie con mayor afinidad por la resina, y la cantidad de analitos a separar/purificar, pueden ser aplicadas diferentes técnicas.

- Separación frontal. Este procedimiento de separación se lleva a cabo cuando las impurezas presentan una mayor afinidad por el intercambiador que la especie de interés. De este modo la impureza queda retenida en la columna. Este proceso es utilizado en la ultrapurificación de ácidos y bases, en la ultrapurificación de sales<sup>142</sup>, etc.
- Separación frontal reversa. Este tipo de separación es aplicable en los casos en los que el intercambiador presenta una baja afinidad por la especie que se encuentra impurificando a la disolución de producto. Así pues, el ion que nos interesa quedará retenido fuertemente, para después ser recuperado sin impurezas mediante la circulación a través de la columna de un agente desplazante por el que el intercambiador presenta una mayor afinidad.
- Cromatografía de desplazamiento. Esta técnica de separación se basa en la combinación simultánea de las técnicas de separación frontal y separación frontal reversa. La combinación de estas dos técnicas permite la purificación de un analito A de impurezas con mayor y menor afinidad que él por el intercambiador. Esta técnica es utilizada por ejemplo en la separación y purificación de lantánidos o en la obtención de compuestos de litio de elevada pureza.

#### 1.10.5.2 Nuevas aplicaciones del intercambio iónico

Las tecnologías de intercambio iónico ofrecen potencialmente un gran número de nuevas aplicaciones. Muchas de estas nuevas aplicaciones han demostrado ya, por lo menos a nivel de laboratorio, su gran valía. El problema, como sucede no solo en la industria química sino en tantas otras industrias, es la dificultad en implementar estas nuevas tecnologías, pues las inversiones iniciales son considerables. Algunos ejemplos de nuevas aplicaciones de este tipo de materiales serían:

- **Remineralización de suelos**. La idea del uso de mezclas de intercambiadores iónicos saturados con iones de elementos biogénicos como medio de nutrición para plantas proviene de la observación directa de las propiedades de estos intercambiadores y su comparación con las propiedades de los suelos. El principal problema que ofrece este tipo de materiales como remineralizantes de suelos es el control de la velocidad con la que los iones deben ser liberados al medio. Así pues por contacto directo de los intercambiadores con el suelo, la cinética de liberación puede llegar a ser demasiado rápida. Sin embargo, este problema es fácilmente resuelto envolviendo los granos de resina con una capa de diferentes grosores de

---

142. N.P. Nikolaev et al., High Purity Substances (1989), 6, 1014

algún polímero soluble en agua (y no contaminante por supuesto), de manera que se consiga fraccionar la liberación de iones al medio. En algunos estudios, se ha conseguido incluso el crecimiento de especies vegetales en suelos compuestos en su totalidad por intercambiadores iónicos.

- **Síntesis por intercambio iónico.** La metátesis o conversión, es la aplicación preparativa más sencilla de los intercambiadores iónicos. Así pues, ácidos y bases pueden ser preparados con relativa facilidad a partir de intercambiadores catiónicos y aniónicos en forma  $H^+$  y  $OH^-$  respectivamente. Del mismo modo también pueden ser preparadas de manera sencilla sales específicas a partir de la resina en la forma iónica deseada.
- **Tecnologías de intercambio iónico alternativas**<sup>143</sup>. Cada vez con mayor fuerza están surgiendo procesos por intercambio iónico que buscan sustituir con éxito procesos ya existentes en la industria, pero que por una serie de motivos (principalmente medioambientales) pueden resultar inadecuados en el contexto industrial actual. Así, estas tecnologías alternativas buscan ante todo un mayor respeto al medio ambiente, sin perder de vista consideraciones económicas. Como ejemplos, podríamos citar la producción de fertilizantes de potasio libres de cloro, concentración de magnesio y bromuro de agua de mar a temperatura dual, o la aplicación del intercambio iónico en la recuperación de metales pesados procedentes de agua de mina, entre muchos otros.

## 1.11 SÍNTESIS INDUSTRIAL DE HIDRÓXIDOS ALCALINOS

En este apartado se describirán los principales métodos para la producción industrial de hidróxidos alcalinos. Aunque el NaOH es el hidróxido más importante, KOH y LiOH serán descritos brevemente pues han sido también motivo de estudio en esta tesis.

### 1.11.1 Hidróxido de sodio<sup>144,145</sup>

La producción de hidróxido de sodio esta íntimamente relacionada con una de las industrias químicas más importantes: la industria cloro-álcali. Como su propio nombre indica, la producción de álcali se encuentra ligada a la producción de otro reactivo muy importante para la industria como es el cloro.

---

143. D. Muraviev, R.K. Khamizov and N.A. Tikhonov in *Advances in Ion Exchange for Industry and Reserach*, P.A. Williams and A. Dyer (ed.), Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1999)

144. R.E. Kirk and D.F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, M. Howe-Grant (ed.), Jonhn Wiley & Sons, New York, (1991)

145. Ullmanns *Encyklopädie der technischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim-Deerfield BeachBessel, (1966)

A lo largo de todos estos años, el cloro ha sido la especie que ha marcado el ritmo de producción de la industria cloro-álcali, puesto que de los productos finales que se obtienen, es el que posee un mayor valor añadido. Así pues, el aporte al mercado internacional de NaOH ha venido muy influenciado por la demanda que este mercado hacía de cloro. Ésta ha sido la principal causa de las grandes fluctuaciones en el precio del NaOH a lo largo de toda su historia<sup>146</sup>. En la actualidad, aún y encontrándose en claro declive, el cloro sigue siendo el producto considerado como más importante de esta industria, por lo que el NaOH sigue sometido a las fluctuaciones en su demanda.

En cuanto a las aplicaciones del hidróxido sódico, éstas son muchas y variadas, pero derivan principalmente de su habilidad como base fuerte para reaccionar con un gran número de sustancias, incluyendo aluminio y zinc. Además, muchos de los compuestos de sodio formados a partir de sosa son solubles en agua. Así, algunos de los usos más importantes del NaOH<sup>147</sup> son: neutralización de ácidos, industria del aluminio, producción de rayón y celulosa, industria del papel, industria textil, producción de petróleo y refinados, detergentes, explosivos, industria farmacéutica, etc.

La aplicación final de una determinada sosa dependerá tanto de su concentración como de su pureza. Estos factores vendrán fijados por el método de producción utilizado. Así por ejemplo, es posible encontrar soluciones de sosa al 50%, al 50% purificada, al 50% grado membrana o al 73%, entre otros, siendo cada una de ellas apropiada para diferentes procesos<sup>148</sup>.

#### 1.11.1.1 Reactivos de partida

El reactivo de partida en la síntesis de hidróxido de sodio (y por tanto en la síntesis de cloro) es el cloruro de sodio. Este es un compuesto muy abundante, que puede ser obtenido tanto a partir de depósitos naturales como a partir del agua de mar.

Aunque una parte de la sal obtenida vía fuentes minerales es de una riqueza elevada (99%), la gran mayoría contiene entre un 95 y un 98% de NaCl, de manera que se hace necesaria su purificación. En estos casos suelen aplicarse procesos de tamizado o separación gravitacional. Una vez purificada, la sal es mezclada con salmuera diluida para llegar así a la concentración deseada. Si la pureza de NaCl requerida es mayor, otros tratamientos pueden ser aplicados<sup>149</sup>:

---

146. K. Gilbert, *Industrial Inorganic Chemicals: Production and Uses*, R. Thompson (ed.), The Royal Society of Chemistry, London, (1995)

147. PPG company, [en línea], <[http://www.ppg.com/chm\\_Chloralk/chlor\\_home\\_prod.htm](http://www.ppg.com/chm_Chloralk/chlor_home_prod.htm)>, [5 Marzo 2004]

148. Dow chemicals company [en línea], <<http://www.dow.com>>, [5 Marzo 2004]

149. Publicación de Solvay, *Complejo Solvay Martorell*, (1997)

- El magnesio se elimina por adición de NaOH a la salmuera para precipitar así  $Mg(OH)_2$ .
- Un aporte de  $Na_2CO_3$  permite la precipitación de  $CaCO_3$  y por tanto la eliminación del calcio.
- Los sulfatos se eliminan evaporando el disolvente hasta el punto en el que el sulfato de sodio precipita.

Una vez purificada, la salmuera es decantada primero y filtrada después para eliminar de este modo cualquier resto de sólido presente en la disolución.

Otro 'reactivo' a tener en cuenta es la energía eléctrica<sup>150</sup>. La energía eléctrica es realmente una materia prima de la electrólisis, ya que una gran parte de esta energía se encuentra dentro de los productos finales, cuyo nivel energético es muy superior al de los reactivos de partida.

#### 1.11.1.2 Procesos industriales de producción de NaOH

Aunque existan otros procesos para la síntesis de NaOH (como la caustificación del carbonato sódico), los tres principales procesos industriales de producción de sosa son electrolíticos: proceso de cátodo de mercurio, proceso de diafragma y proceso de membrana. La cuota de producción de cada uno de estos procesos a **nivel mundial**<sup>151</sup> queda reflejada en la Figura 1.4.

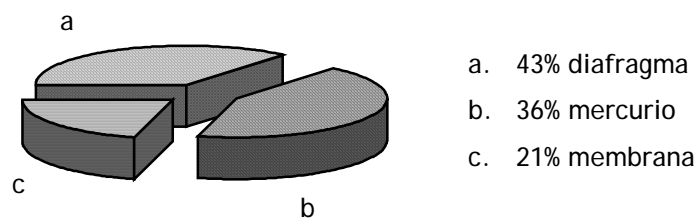


Figura 1.4. Cuotas de producción en la síntesis industrial de NaOH

Es importante remarcar que estos valores son a nivel mundial, y que esta distribución varía mucho en función del país considerado. Así, en Japón, y a consecuencia del desastre de Minamata, las celdas de mercurio fueron yendo substituidas primero por las celdas de diafragma, y a partir de 1980 por celdas de membrana de manera que a día de hoy, aproximadamente un 90% de la producción proviene de celdas de membrana. Ninguna de las industrias cloro-álcali en ese país funciona con celda de mercurio<sup>152</sup>. En la Unión Europea siguen dominando las industrias con celda de mercurio (55% a Junio de 2000),

150. Solvay company [en línea], <<http://www.solvay.com>>, [5 Marzo 2004]

151. M.G. Beal, Modern Chlor-Alkali Technology (Volume 6), R.W. Curry (ed.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1995)

152. J. Thornton, Pandora's Poison: Chlorine, Health, and a New Environmental Strategy, MIT Press, Massachusetts, (2000)

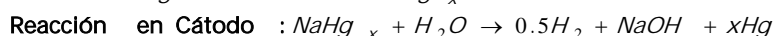
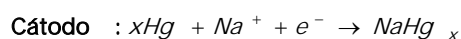
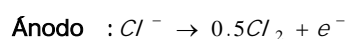


mientras que en EE.UU. la celda dominante es la de diafragma, con un 75% de cuota de producción<sup>153</sup>.

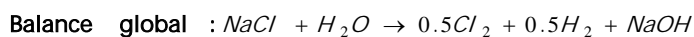
Los siguientes apartados describirán brevemente cada uno de estos procesos.

#### 1.11.1.2.1 *Proceso de cátodo de mercurio*

Como ya ha sido comentado, todos los procesos actuales de producción de sosa son electrolíticos. Esto implica la presencia de un ánodo donde se oxidan unas especies y un cátodo donde se reducen otras. El proceso de cátodo de mercurio fue introducido a finales del siglo XIX por Castner-Kellner (1892), y el hecho que lo diferencia de otros es como su nombre indica el cátodo, que es de mercurio. Este cátodo será el responsable de que la reducción que aquí se produzca sea la del  $\text{Na}^+/\text{Na}$  y no la del  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . Ello es debido sobretodo a los sobrepotenciales que se dan a la reducción de  $\text{H}^+/\text{H}_2$ , y al hecho que el sodio metálico formado da lugar a una amalgama muy estable con el mercurio líquido, actuando así como fuerza desplazante de la reacción. La segunda etapa del proceso es la reacción de la amalgama con agua para dar hidrógeno y sosa. Las reacciones implicadas en este proceso pueden observarse en la Ec. 1.13.



Ec. 1.13



Las ventajas de este proceso son:

- Se obtiene como producto (sin necesidad de evaporación) una solución al 50% de NaOH de elevada pureza.
- El  $\text{Cl}_2$  obtenido es también de elevada pureza.

Respecto a los inconvenientes, encontramos que:

- Es necesario un voltaje más elevado que para otros procesos electrolíticos, y en consecuencia el consumo eléctrico es entre un 10 y un 15% superior.
- Se requiere una salmuera muy pura.
- El trabajo con mercurio convierte a este tipo de industrias en potenciales focos de contaminación ambiental. Debido a las características del proceso, el mercurio puede ser liberado al medio a través del aire, del agua, de los residuos o también en el propio producto<sup>154</sup>.

153. European Commission [en línea], Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC); Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing Industry (December 2001), <www.envir.ee/ipcc/docs/chlor-alkali.doc>, [5 Marzo 2004]

154. P.J. Paine, Compliance with chlor-alkali mercury regulations, 1986-1989 status report, Minister of Supply and Services Canada, (1994)

### 1.11.1.2.2 *Proceso de diafragma*

El proceso de diafragma difiere básicamente del proceso de celda de mercurio en la reacción que tiene lugar en el cátodo, que en esta ocasión está formado por una malla de acero (ver Ec. 1.14)



Sin embargo, el balance total de la reacción sigue siendo el mismo.

La solución catódica contiene un 12% en NaOH y un 15% en NaCl. Por ello es necesario evaporar agua de esta solución, hasta llegar a un 50% en NaOH, situación en la cual toda la sal disuelta (NaCl) ha precipitado (en forma muy pura) manteniéndose sólo un 1% en NaCl residual.

El diafragma utilizado en este proceso está formado básicamente por amianto (uno de los principales inconvenientes de este método), y tiene dos funciones principales:

- Permite la circulación a través suyo de la solución acuosa (y por lo tanto los iones  $Na^+$  y  $Cl^-$ ), pero no las pequeñas burbujas de gas, evitando así la mezcla del hidrógeno y el cloro. Sin embargo, no puede evitar el paso del cloro disuelto (alrededor de un 4%) del ánodo al cátodo.
- Impide que la retrodifusión de los  $OH^-$  formados en el ánodo ocurra de manera mayoritaria.

Las ventajas de este método son:

- No es necesaria la utilización de una salmuera tan pura.
- Es necesario un voltaje inferior al utilizado en el cátodo de mercurio.

Respecto a los inconvenientes:

- El NaOH producido es a la vez diluido e impuro (se encuentra contaminado por cloruros).
- El cloro contiene oxígeno como impureza.
- Trabaja con asbestos. El asbestos es liberado en todas las fases, aunque principalmente en los residuos sólidos<sup>155</sup>.

### 1.11.1.2.3 *Proceso de membrana*<sup>156,157</sup>

El proceso de membrana guarda una cierta similitud operacional con el proceso de diafragma. Al igual que en el caso anterior, también existe una barrera (la membrana) que

---

155. R. Stringer and P. Johnston, *Chlorine and the Environment. An overview of the chlorine industry*, Kluwer Academic Publishers, London (2001)

156. F.Y. Masuda, *Journal of Applied Electrochemistry* (1986), 16, 317-331

157. H.R. Bolton, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (1992), 54, 341-347

separa las cámaras del cátodo y ánodo. En este caso sin embargo, la barrera es impermeable al agua y conductora de iones.

Las reacciones implicadas son también las mismas que en el caso del proceso de diafragma. En ausencia de corriente, el agua no es transportada de una a otra cámara, pero una vez aplicamos corriente, las pequeñas cantidades de agua que se encuentran solvatando a los iones son transportadas. La membrana permite tan sólo el paso de los cationes ( $\text{Na}^+$ ) de la cámara anódica a la catódica, y es por esto que para este tipo de proceso es requerida una salmuera inicial de elevada pureza (incluso más pura que para el caso del cátodo de mercurio), pues pequeñas impurezas de calcio pueden inducir la precipitación de éste en la superficie de la membrana en forma de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . El desarrollo de una membrana estable en condiciones electrolíticas, con altas concentraciones salinas, elevado gradiente de pH entre cámaras y presencia de agentes oxidantes fuertes ha sido el principal problema en este tipo de procesos.

Las ventajas del método son:

- Se obtiene un hidróxido sódico de elevada pureza.
- El consumo de energía supone alrededor de un 77% del correspondiente al proceso de cátodo de mercurio.
- No son usados ni mercurio ni asbestos.

En cuanto a los inconvenientes:

- El contenido en hidróxido es tan sólo de un 33% en peso.
- El cloro, al igual que sucedía en el proceso de diafragma, contiene oxígeno.
- Es necesaria la utilización de una salmuera muy pura.
- El coste de las membranas es muy elevado, y su tiempo de vida corto.

### 1.11.2 Hidróxidos de potasio y litio

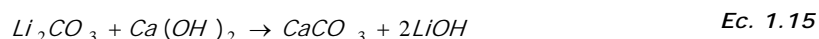
El hidróxido de potasio es en la actualidad producido casi exclusivamente a partir de métodos electrolíticos (principalmente por cátodo de mercurio, aunque cada vez más por membrana), métodos que ya han sido descritos en el apartado anterior.

La tecnología utilizada para la electrólisis del cloruro de potasio es muy similar a la utilizada en el caso del cloruro de sodio, aunque en esta ocasión el voltaje de las celdas es ligeramente inferior. En el proceso de cátodo de mercurio, se obtiene un hidróxido de potasio de elevada pureza y con una concentración de entre el 45 y 50%, mientras que para el proceso de membrana se llega a concentraciones del 30%. Estas soluciones son concentradas por evaporación al vacío hasta llegar a porcentajes del 90% en KOH (producto sólido final). Ésta es una riqueza relativamente pobre si la comparamos con el 98% al que

se puede llegar en el caso del NaOH, y esto es debido principalmente a la dificultad existente en deshidratar a este hidróxido<sup>158</sup>.

El hidróxido de potasio es utilizado principalmente como reactivo de partida en la síntesis de otros productos de potasio. Así, el carbonato de potasio se obtiene por carbonatación del hidróxido, dando lugar al carbonato hidratado, que tras ser secado y calcinado, da lugar al producto final anhidro. También son obtenidos a partir del hidróxido fosfato, permanganato, bromato, yodato y cianuro de potasio, entre otros. Asimismo, el hidróxido de potasio es utilizado en la fabricación de tintes, jabones especiales y líquidos de batería. También es utilizado en fotografía, manufactura de vidrios, y como agente desecante y absorbente de gases como CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>S<sup>159</sup>.

El hidróxido de litio es producido industrialmente a partir de la reacción del carbonato de litio con hidróxido de calcio (Ec. 1.15), dando lugar al hidróxido anhidro.



El LiOH da lugar a una solución extremadamente alcalina en agua. Su solubilidad es sin embargo mucho menor que la del resto de hidróxidos alcalinos (como sucede con sus vecinos alcalino-térreos), encontrándose la forma monohidratada del hidróxido en la fase sólida que se encuentra en equilibrio con la solución saturada.

El hidróxido de litio monohidratado es industrialmente importante en la producción de grasas<sup>160-164</sup>, como por ejemplo el estearato de litio. En E.U.A., más del 60% de todas las grasas son producidas a partir de jabones de litio.

El hidróxido de litio es un eficiente absorbente de CO<sub>2</sub><sup>165</sup>. Ha sido por este motivo ampliamente utilizado en la regeneración del aire de los submarinos así como en la industria aeronáutica. En esta reacción (de dos etapas), la presencia de vapor de agua es muy importante, pues interviene en la formación exotérmica del hidróxido monohidrato. Posteriormente, éste reaccionará con el CO<sub>2</sub> del aire para dar lugar al carbonato y agua (así pues el agua acaba siendo catalítica).

---

158. E. Stocchi, *Industrial Inorganic Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester, (1990)

159. A. Vian Ortuño, *Introducción a la Química Industrial*, Reverté, Barcelona, (1992)

160. R.C.C. Pehler et al., U.S. Patent 4,536,308 (1985)

161. G.P. Newsoroff, U.S. Patent 4,897,210 (1990)

162. H.S. Pink et al., U.S. Patent 5,110,490 (1992)

163. J.W. Harris and R.S. Hall, U.S. Patent 5,236,607 (1993)

164. W.N. Smith et al., U.S. Patent 6,153,563 (2000)

165. D.A. Boryta and A.J. Maas, *Industrial Engineering Chemistry* (1971), 10, 489-494

El hidróxido de litio es también utilizado como medio para la transferencia de calor, como catalizador en reacciones de polimerización, en cerámicas, como electrolito en baterías de acumulación, etc.

Así, a lo largo de esta introducción, se ha puesto de manifiesto la necesidad de profundizar en la identificación de especies de mercurio en diversas matrices medioambientales. Por un lado, se debe incidir en la mejora de los métodos existentes basados en técnicas de determinación híbridas o cromatográficas. Por otro lado, siendo evidente que estas técnicas dan una información indirecta de la especiación, se hace imprescindible el desarrollo de técnicas que puedan por un lado dar información directa de esa especiación y por otro, verificar los resultados de las técnicas indirectas.

Además, y desde el punto de vista de la prevención, deben ser desarrollados nuevos procesos de producción que minimicen el impacto ambiental, sustituyendo a aquellos existentes que pueden comprometer la integridad del medio ambiente. En este sentido, la aplicación de herramientas de valoración ambiental, como LCA, puede representar una ayuda significativa en el diseño de nuevos procesos y mejora de aquellos ya existentes.

Por lo anteriormente descrito, el estudio que aquí se presenta tiene los siguientes objetivos (ver apartado 1.12).

## 1.12 OBJETIVOS

En la determinación de especies de mercurio:

- Estudio de la influencia sobre las especies de mercurio presentes en un suelo, del modo de conservación de muestra y del proceso de extracción.
- Desarrollo de un método de preconcentración en-línea universal para la determinación de especies de mercurio por HPCE con detección UV.
- Estudio de métodos de especiación directa de Hg sobre muestras acuosas.
- Establecimiento de un procedimiento de trabajo para el estudio de muestras contaminadas por mercurio en instalaciones sincrotrón.
- Validación de la técnica XANES para la especiación de mercurio. Comparación con métodos convencionales (extracción + cromatografía).
- Estudio cualitativo del carácter de enlace en muestras con presencia de mercurio a partir de técnicas XAFS.

En el desarrollo de un proceso para la síntesis de hidróxidos alcalinos a partir de resinas de intercambio iónico:

- Diseño global del proceso. Identificación de las etapas claves en la producción.

- Estudio del efecto de diversos parámetros sobre la cinética y la termodinámica del proceso de síntesis. Optimización del proceso.
- Desarrollo de una metodología para la regeneración de la resina. Estudio de parámetros cinéticos y termodinámicos de la misma.
- Modelación del proceso de síntesis. Interpretación de los resultados y propuestas de mejora.

En la comparación de procesos para la producción de hidróxido sódico por valoración del ciclo de vida (LCA):

- Identificación de los parámetros estratégicos para el establecimiento de una comparación eficiente entre métodos.
- Escalado de los datos disponibles para el procesos de producción a partir de resinas de intercambio iónico.
- Obtención de los datos necesarios a partir de bases de datos adecuadas.
- Comparación de procesos.

**1 A**

## 2 Metodología y Experimental

1 B

2 C



En este apartado se describen aquellos metodologías y técnicas de relevancia utilizadas a lo largo de esta tesis tanto para los estudios de especiación de mercurio como para el desarrollo de una metodología para la síntesis de hidróxidos alcalinos. Asimismo, las técnicas HPCE y XAFS, que han sido de manera intrínseca objetivo de estudio, serán introducidas más detalladamente.

## 2.1 MICROONDAS ANALÍTICO (MW)

El microondas analítico ha sido utilizado para la digestión de muestras de suelos y sedimentos. Los extractos obtenidos sirvieron para la posterior determinación de mercurio total por ICP-AES (apartado 2.2).

El instrumento utilizado fue el modelo MARS 5 de CEM Corporation (E.U.A.). El programa de digestión se basó en el método 3051 de la Agencia de Protección Medioambiental de E.U.A. (USEPA)<sup>1</sup>. Este método está diseñado para la digestión ácida de sedimentos, fangos, suelos y aceites, y puede ser utilizado para la cuantificación de Al, Sb, As, B, Ba, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, K, Se, Ag, Na, Sr, Ta, V y Zn.

Los detalles de este programa pueden observarse en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Condiciones del método 3051 de la USEPA

|                     |  |
|---------------------|--|
| Cantidad de muestra | Hasta 0.5 g suelo/sedimento seco                         |
| Ácido               | 10 mL HNO <sub>3</sub> concentrado                       |
| Temperatura         | Rampa de 5 min. hasta 448K<br>Rampa de 5 min. hasta 453K |
| Presión             | 7.5 atm. a 453K  |

Además del programa de MW, en el protocolo de digestión se consideraron sistemáticamente los siguientes detalles:

- Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente hasta peso constante, molturadas, tamizadas (tomándose la fracción inferior a 100  $\mu\text{m}$ ) y homogeneizadas.
- Predigestión de 10 h.
- Los vasos de digestión no se abrieron hasta llegar a temperatura ambiente, para evitar posibles pérdidas de Hg.
- El extracto de HNO<sub>3</sub> fue filtrado (0.22  $\mu\text{m}$ ) y enrasado a 25, 50 o 100 mL según la concentración de Hg esperada.

1. EPA Method 3051 [en línea], <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3051.pdf>>, [5 Marzo 2004]

- El Hg en solución fue estabilizado por adición de  $\text{AuCl}_3^{2-4}$  (aproximadamente doble concentración que Hg).

## 2.2 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA EN PLASMA POR ACOPLAMIENTO INDUCIDO (ICP-AES)<sup>5,6</sup>

La utilización de la técnica ICP-AES permitió la determinación elemental en muestras acuosas para los experimentos de cuantificación de Hg total (previa digestión), especiación directa de Hg, así como para toda la serie de experimentos correspondientes al diseño del proceso de hidróxidos alcalinos.

El instrumento utilizado fue el modelo 3410 minitorch de ARL (E.U.A.).

En esta técnica se usa como fuente de excitación un plasma de argón generado mediante la acción de una corriente inducida por radiofrecuencia. El plasma se inicia por medio de una chispa, y posteriormente se mantiene por la radiación electromagnética inducida por la bobina que rodea la antorcha. De este modo se consiguen temperaturas de hasta 10.000K. El plasma característico tiene un núcleo no transparente, blanco brillante y muy intenso, que termina en una cola en forma de llama. El núcleo, que se extiende algunos milímetros por encima del tubo, consiste en una emisión continua a la que se superpone el espectro atómico del argón. El origen de la emisión continua proviene aparentemente de la recombinación de los electrones con el argón y otros iones. En la zona situada entre 10 y 30 mm por encima del núcleo, la emisión continua se desvanece y el plasma es ópticamente transparente. Las observaciones espectrales, por lo general, se hacen a una altura de entre 15 y 20 mm por encima de la bobina de inducción donde la radiación de fondo está claramente libre de las líneas de argón. Más información acerca de la teoría y aplicaciones de la técnica puede encontrarse en la bibliografía<sup>7,8</sup>.

La Tabla 2.2 muestra las líneas de emisión utilizadas para elementos alcalinos, alcalino térreos y azufre (experimentos con resinas), así como para Hg (mercurio total y

---

2. A. Woller, H. Garraud, F. Martin, O.F.X. Donard and P. Fodor, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (1997), 12, 53-56

3. J. Allibone, E. Fatemian and P.J. Walker, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (1999), 14, 235-239

4. E. Fatemian, J. Allibone and P.J. Walker, *The Analyst*, 124, 1233-1236

5. D.A. Skoog and J.J. Leary, *Análisis Instrumental*, McGraw-Hill, (1994)

6. A. Varma, *CRC Handbook of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*, CRC Press, Boca Ratón, (1990)

7. G.L. Moore, *Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*, Analytical Spectroscopy Library (Vol.3), Elsevier, (1989)

8. P.W.J.M. Boumans, *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy. Part I: Methodology, Instrumentation and Performance*, John Wiley & Sons, New York, (1987)

especiación directa). Igualmente se exponen los límites de detección teóricos y las interferencias para cada uno de los casos<sup>9</sup>.

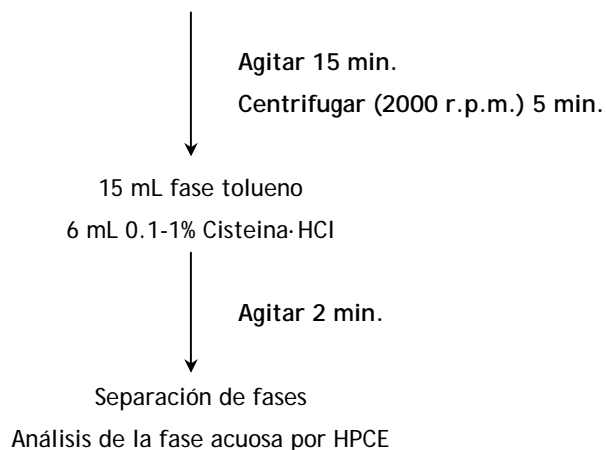
Tabla 2.2. Especificaciones espectroscópicas para la emisión de los analitos de estudio

|                           | Li     | Na        | K      | Ca     | Mg            | S       | Hg      |
|---------------------------|--------|-----------|--------|--------|---------------|---------|---------|
| Línea de emisión (nm)     | 670.78 | 589.59    | 766.49 | 422.67 | 279.806       | 180.731 | 194.227 |
| Límite de detección (ppm) | 0.0018 | 0.069     | 0.060  | 0.010  | 0.015         | 0.02    | 0.025   |
| Interferencias            | V, Ti  | Te, Ti, V | Ti     | Fe     | Cr, Fe, Mn, V | -       | Al, V   |

## 2.3 EXTRACCIÓN DE COMPUESTOS ORGANOMERCURIALES DE SUELOS CONTAMINADOS

La extracción de las especies organometálicas de mercurio de las muestras de suelo se realizó mediante extracción con disolvente. El procedimiento seguido se basó en el método propuesto por Lorenzo et al<sup>10</sup> y se esquematiza a continuación.

5 g de suelo/sedimento + 5 g NaCl + 2 mL HgCl<sub>2</sub> 5% + 5 mL HCl 35% + 20 mL tolueno



Al igual que para la digestión, las muestras fueron secadas a temperatura ambiente hasta peso constante, molturadas, tamizadas (tomándose la fracción inferior a 100  $\mu\text{m}$ ) y homogeneizadas.

En la bibliografía se describe la posible degradación del metilmercurio por la acción de la luz<sup>11,12</sup>. Por ello, y aunque los tiempos de extracción son cortos, se trabajó siempre con tubos de extracción protegidos con papel de aluminio.

9. R.K. Winge, V.A. Fassel, V.J. Peterson and M.A. Floyd, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy. An Atlas of Spectral Information, Elsevier, Amsterdam, (1985)

10. R.A. Lorenzo, M.J. Vázquez, A.M. Carro and R. Cela, Trends in Analytical Chemistry (1999), 18(6), 410-416

11. X. Gaona and M. Valiente, Analytica Chimica Acta (2003), 480, 219-230

La disolución de cisteína (al 0.1 o 1% según experimento) se preparó diariamente ya que este compuesto se degrada con facilidad. Por el mismo motivo, las muestras fueron analizadas inmediatamente por HPCE después de cada extracción, excepto precisamente para aquellos experimentos en los que se quiso estudiar la estabilidad.

## 2.4 ELECTROFORESIS CAPILAR DE ALTA RESOLUCIÓN (HIGH PERFORMANCE CAPILLARY ELECTROPHORESIS, HPCE)<sup>13</sup>

La técnica de electroforesis capilar de alta resolución fue utilizada para la determinación de diferentes especies de mercurio en extractos acuosos de suelos.

En los siguientes apartados se describirán brevemente aspectos importantes referidos a la técnica, desde una breve introducción a la teoría hasta algunas de las posibles aplicaciones, pasando por una revisión esquemática de los diferentes modos de análisis que esta técnica ofrece.

### 2.4.1 Teoría y funcionamiento básico

Electroforesis es el movimiento de partículas o moléculas cargadas eléctricamente en un medio líquido conductor, normalmente acuoso, bajo la influencia de un campo eléctrico. En electroforesis capilar, los extremos de un capilar de vidrio que se encuentra relleno con un tampón acuoso (llamado electrolito o tampón de trabajo), se introducen en recipientes que contienen normalmente el mismo tampón. En estos recipientes se disponen también los electrodos conectados a una toma eléctrica. Si la muestra se inyecta en el extremo anódico del capilar, y se aplica un campo eléctrico a través del líquido, los iones presentes en la muestra tenderán a migrar a través del capilar con diferentes velocidades y direcciones función del tamaño de los iones y de la magnitud y signo de sus cargas (ver Figura 2.1).

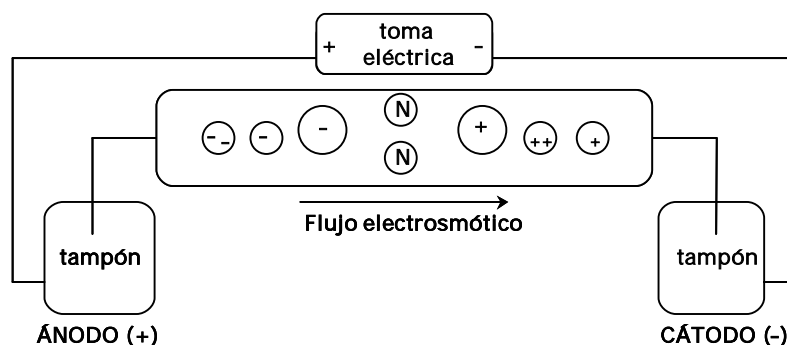


Figura 2.1. Representación esquemática del fenómeno de electroforesis

12. I. Suda, M. Suda and K. Hirayama, *Archives of Toxicology* (1993), 67, 365-368

13. D.R. Baker, *Capillary Electrophoresis*, John Wiley & Sons, New York, (1995)

Bajo la influencia de un campo eléctrico, el tampón y las moléculas neutras también migran a través del capilar, debido a la electrosmosis. Este flujo electrosmótico se mueve hacia el electrodo negativo, transportando con él a los solutos presentes en la muestra. El flujo electrosmótico es originado por la carga eléctrica que las paredes internas del capilar adquieren al entrar en contacto con el tampón. Existen dos beneficios principales de la existencia de dicho flujo:

- Puesto que todos los analitos son transportados a través del capilar, aniones y cationes pueden ser separados en un solo análisis.
- Gracias al flujo electrosmótico, incluso analitos con relaciones carga/radio muy diferentes pueden ser analizados en tiempos razonables.

El flujo electrosmótico depende de un gran número de parámetros, que deben ser tenidos en cuenta a la hora de diseñar o aplicar un método. Así, el voltaje aplicado, el tipo de tampón (y su concentración, pH y fuerza iónica) o la temperatura deben ser estrictamente controlados.

La técnica de Electroforesis Capilar se caracteriza por la utilización de volúmenes de muestra muy pequeños (normalmente unos pocos nanolitros), si bien los volúmenes de muestra necesarios para conseguir inyecciones reproducibles son sensiblemente mayores (del orden de microlitros). La introducción de la muestra en el capilar (comúnmente conocido como inyección) puede realizarse de dos modos diferentes:

- Inyección hidrodinámica o hidrostática. Este tipo de inyección se lleva a cabo aplicando presión en el vial de muestra, o bien por gravedad.
- Inyección electrocinética o electromigración. En este caso se introduce el extremo del capilar y el ánodo (o cátodo en caso de polaridad inversa) en el vial de muestra, aplicándose entonces un campo eléctrico durante un tiempo definido. De este modo, los analitos migrarán en función del flujo electrosmótico y de sus movilidades electroforéticas. Después, el capilar es introducido de nuevo en el vial de tampón y se procede a la separación electroforética.

En cuanto a los sistemas de detección, la Electroforesis Capilar se asemeja bastante a la Cromatografía Líquida, en la que los analitos separados se eluyen contenidos en un líquido a través de un capilar. Por ello, no es de extrañar que la mayoría de sistemas de detección utilizados en HPCE hayan sido también probados en HPLC. En la Tabla 2.3 se muestran los sistemas de detección más habituales, así como sus límites de detección aproximados.

Tabla 2.3. Detectores en Electroforesis Capilar y sus Límites de Detección aproximados

| Detector                         | Límites de Detección aproximados |                         |
|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
|                                  | Moles                            | Molaridad <sup>a</sup>  |
| Absorbancia UV/vis               | $10^{-13}$ - $10^{-16}$          | $10^{-5}$ - $10^{-7}$   |
| Absorbancia indirecta            | $10^{-12}$ - $10^{-15}$          | $10^{-4}$ - $10^{-6}$   |
| Fluorescencia                    | $10^{-15}$ - $10^{-17}$          | $10^{-7}$ - $10^{-9}$   |
| Fluorescencia indirecta          | $10^{-14}$ - $10^{-16}$          | $10^{-6}$ - $10^{-8}$   |
| Fluorescencia inducida por láser | $10^{-18}$ - $10^{-20}$          | $10^{-13}$ - $10^{-16}$ |
| Espectrometría de masas          | $10^{-16}$ - $10^{-17}$          | $10^{-8}$ - $10^{-10}$  |
| Amperometría                     | $10^{-18}$ - $10^{-19}$          | $10^{-7}$ - $10^{-10}$  |
| Conductividad                    | $10^{-15}$ - $10^{-16}$          | $10^{-7}$ - $10^{-9}$   |
| Índice de refracción             | $10^{-14}$ - $10^{-16}$          | $10^{-6}$ - $10^{-8}$   |
| Radiométrico                     | $10^{-17}$ - $10^{-19}$          | $10^{-10}$ - $10^{-12}$ |

<sup>a</sup> Depende del volumen de muestra inyectada

Sin embargo, tal y como se comentó en el apartado 1.8.1.1.2 de la Introducción, el acoplamiento de sistemas de detección como ICP-MS está permitiendo reducir varios ordenes de magnitud estos valores.

#### 2.4.2 Modos de Electroforesis Capilar

La gran versatilidad de la Electroforesis Capilar radica principalmente en la disponibilidad de diversos modos de trabajo. Además, y a diferencia de la Cromatografía Líquida donde el cambio de un modo a otro suele requerir el cambio de columna y fase móvil, en electroforesis capilar suele implicar únicamente el cambio del tampón. Los modos de trabajo más comunes se resumen en el siguiente esquema:

- Electroforesis capilar de zona (Capillary Zone Electrophoresis, CZE). Es uno de los modos más ampliamente utilizados, pues permite en un mismo análisis la determinación de aniones y cationes (aunque no de moléculas neutras). En CZE, el capilar es rellenado con el mismo tampón que se encuentra en los viales de entrada y salida. Al aplicar el voltaje, los diferentes analitos migran a través del capilar en zonas, separándose en función de su movilidad electroforética.
- Electrocromatografía Miscelar (Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography, MEKC). Es el único modo de electroforesis capilar que permite la separación y determinación de analitos neutros y se basa en la partición de dichos analitos entre el tampón y miscelas contenidas en él. Estas miscelas se forman por la adición al tampón de surfactantes con concentración superior a su Concentración Miscelar Crítica (CMC).

- Electroforesis capilar de gel (Capillary Gel Electrophoresis, CGE). En CGE, el capilar es relleno con un gel, que suele ser o un polímero de poliacrilamida entrecruzado con bisacrilamida, o un polímero lineal de poliacrilamida. La estructura de estos polímeros es porosa, de manera que una vez se aplica una diferencia de potencial entre los extremos del capilar y los analitos empiezan a migrar, éstos son separados por el efecto tamiz del gel.
- Focalización isoelectrica capilar (Capillary Isoelectric Focusing, CIEF). CIEF es un tipo focalizado de electroforesis capilar en el que los analitos, normalmente proteínas, son separadas en base a las diferencias en sus puntos isoelectricos (pI). El capilar es relleno en este caso con una solución de anfólitos y proteínas. La solución de anfólitos contiene una mezcla de anfólitos capaz de crear un gradiente de pH al aplicar un campo eléctrico. Las proteínas se distribuyen entonces en zonas estrechas a lo largo del capilar, en función de sus pI. La solución contenida en el capilar es forzada entonces a pasar por el detector, donde se genera el electroferograma.
- Isotacoforesis capilar (Capillary Isotacophoresis, CITP). La CITP es llevada a cabo confinando la muestra entre un tampón inicial y final, para aplicar después un campo eléctrico en modo intensidad constante. En CITP, aniones y cationes no pueden ser separados en la misma inyección. Cuando se analizan aniones, el tampón inicial o de cabeza es elegido de manera que sus aniones tengan una movilidad mayor que la de los aniones de la muestra, mientras que el tampón final o de cola es elegido con aniones de movilidad menor. Cuando un campo eléctrico es aplicado, los aniones de los tampones y la muestra migran hacia el ánodo. Los aniones del tampón de cabeza se moverán más rápidamente, los del tampón de cola serán los más lentos, y los aniones de la muestra se distribuirán en orden de movilidad. Una vez los analitos se han distribuido a lo largo del capilar, se establece un equilibrio y tampones y analitos migran a través del capilar hacia el detector a velocidad constante. Como la velocidad viene dada por la expresión  $v_L = \mu_{EP} E$ , en cada una de las zonas con movilidades ( $\mu_{EP}$ ) diferentes se darán también campos eléctricos diferentes. Así, si un analito intenta migrar hacia otra zona experimentará un campo eléctrico diferente que lo empujará hacia la zona con el campo eléctrico adecuado a su movilidad. Por ello se establecen fronteras muy bien definidas entre analitos.

### 2.4.3 Métodos de preconcentración en línea para Electroforesis Capilar

Como ya se comentó en el apartado 1.8.1.1.2 de la Introducción, uno de los grandes inconvenientes de la HPCE son sus límites de detección. Por ello, y aprovechando normalmente las particulares características de la técnica, se han desarrollado un gran número de métodos de preconcentración en línea para HPCE. Estos métodos pueden ser clasificados básicamente en dos tipos distintos, en función del fenómeno físico utilizado. El primero de ellos implica la manipulación de la velocidad electroforética del analito, mientras que el segundo trabaja con el concepto de partición por parte de los analitos en una fase estacionaria o semiestacionaria.

A su vez, estos dos tipos de preconcentración pueden sufrir variantes o modificaciones en función del tipo de inyección utilizada (hidrodinámica o electrocinética).

En cuanto a los factores que dan lugar a la mejora en la detección de los analitos, éstos son también dos:

- El estrechamiento de los picos. Consecuentemente la altura de pico crece de manera proporcional dando lugar a mejoras en la relación señal/ruido.
- La posibilidad de inyectar mayores cantidades de muestra. A causa del estrechamiento de pico, se puede inyectar más cantidad de muestra sin perder resolución, proporcionando una cantidad mayor de masa de analito en el capilar y una mejor respuesta en el detector.

En esta breve introducción a las técnicas de preconcentración en línea nos centraremos en aquellas técnicas que utilizan la manipulación de la velocidad electroforética, y de éstas, aquéllas que trabajan únicamente con inyección hidrodinámica. Completa información acerca de otras técnicas puede encontrarse en varias compilaciones (reviews) bibliográficas<sup>14-16</sup>.

#### 2.4.3.1 Preconcentración por amplificación de campo (Field-Amplified Sample Stacking, FASS)

Esta es la técnica más sencilla de preconcentración en línea. Los efectos de inyectar la muestra en matrices de baja conductividad fueron explicados primeramente por Mikkers et al<sup>17</sup>. En general, este método se basa en la idea que los iones que migran electroforéticamente desde una solución de baja conductividad a otra de alta

---

14. J.P. Quirino and S. Terabe, *Journal of Chromatography A* (2000), 902, 119-135

15. Z.K. Shihabi, *Journal of Chromatography A* (2000), 902, 107-117

16. D.M. Osbourn, D.J. Weiss and C.E. Lunte, *Electrophoresis* (2000), 21, 2768-2779

17. F.E.P. Mikkers, F.M. Everaerts and T.P.E.M. Verheggen, *Journal of Chromatography* (1979), 169, 11-20



conductividad ralentizan su marcha al pasar de una a otra, quedando concentrados en bandas estrechas en la frontera entre ambos tampones.

La eficiencia de esta preconcentración se encuentra sin embargo limitada por el flujo laminar creado por las diferencias en el flujo electrosmótico entre los tampones discontinuos. El perfil del flujo creado por el flujo laminar puede ser convexo o cóncavo dependiendo de si el tampón de cabeza tiene el mayor o menor flujo electrosmótico. La forma hemisférica puede causar ensanchamiento de banda en la zona de muestra concentrada (y por lo tanto pérdida de eficiencia).

#### 2.4.3.2 Preconcentración de muestra por inyección de grandes volúmenes (Large Volume Sample Stacking, LVSS)

LVSS es una técnica diseñada a principios de los 90 por Chien y Burgi<sup>18,19</sup> que se lleva a cabo disolviendo la muestra en agua y llenando el capilar entre 1/2 y 1/3 de su volumen total. Entonces, se aplica una diferencia de potencial con polaridad inversa, de manera que el flujo electrosmótico reverso empuja la matriz de la muestra fuera del capilar, mientras que los aniones quedan concentrados en la frontera con el tampón. La intensidad de corriente es a su vez monitorizada de manera continua. Cuando ésta alcanza valores de entre el 95 y el 99% del valor de la intensidad del tampón puro, la polaridad es revertida al modo normal procediéndose a una separación por CZE convencional. Los cationes pueden ser igualmente analizados mediante la inversión del flujo electrosmótico por modificadores de flujo como el Bromuro de Cetiltrimetilamonio (CTAB).

La metodología descrita requiere el cambio de polaridad durante la separación electroforética (se la suele denominar LVSS con inversión de polaridad). Este cambio de polaridad en línea no es factible en todos los instrumentos comerciales, por lo que una variante sin inversión de polaridad fue igualmente desarrollada (LVSS sin inversión de polaridad). En esta variante, se debe reducir el flujo electrosmótico mediante la utilización (por ejemplo) de aditivos en el tampón que se encarguen de reducir su pH hasta valores neutros o ligeramente ácidos. Para cationes, el proceso será el mismo requiriéndose además la inversión del flujo electrosmótico.

---

18. R.L. Chien and D.S. Burgi, *Analytical Chemistry* (1992), 64, 489A-496A

19. R.L. Chien and D.S. Burgi, *Analytical Chemistry* (1992), 64, 1046-1050

### 2.4.3.3 Preconcentración mediante mezclas de acetonitrilo y sales<sup>20-24</sup>

Un gran número de pequeños péptidos naturales y sintéticos pueden ser preconcentrados disolviéndolos en una mezcla acetonitrilo-solución salina. El mecanismo tras este tipo de preconcentración en línea es similar al descrito para la CITP. Las sales se mueven rápidamente en el acetonitrilo, ralentizándose en la interfase con el tampón de separación y creándose en consecuencia dos regiones con diferente magnitud de campo eléctrico: una de bajo campo eléctrico (en las sales) y otra de alto (en la fase acetonitrilo). Sin embargo, no son necesarias las estrictas condiciones de pH, concentración o contraiones de CITP. Una vez los analitos se preconcentran en bandas estrechas, entran en el buffer de separación y se separan en distintas zonas.

### 2.4.4 Aplicaciones

Electroforesis capilar es aplicable a la determinación de una gran variedad de compuestos que van desde simples iones inorgánicos e iones metálicos, hasta complejas biomoléculas incluyendo oligosacáridos, ácidos nucleicos y proteínas.

En teoría, cualquier serie de compuestos que difiera en su relación carga/radio puede ser separada por Electroforesis Capilar de Zona. Compuestos que varíen en su grado de partición entre una miscela y un tampón pueden ser separados por Cromatografía Capilar Miscelar Electrocinética. Si las moléculas tienen la misma relación carga/radio, pero tienen tamaños diferentes, pueden ser separados por Electroforesis Capilar de Gel, mientras que si los compuestos difieren en su  $pI$ , pueden ser separados por Focalización Isoeléctrica Capilar.

Separaciones quirales pueden ser llevadas también a cabo en electroforesis capilar normalmente mediante la utilización de Ciclodextrinas (CD). Los analitos forman complejos de inclusión con las CD, con la parte hidrofóbica enclavada en el interior de la CD, mientras que la parte polar del analitos interacciona con los grupos polares hidroxil de los que también dispone la CD. La separación del racémico vendrá dada por la diferencia en las constantes de formación de los complejos entre la CD y los enantiómeros D y L.

---

20. Z.K. Shihabi, *Journal of Chromatography A* (1996), 744, 231-240

21. Z.K. Shihabi, *Journal of Chromatography A* (1999), 853, 3-9

22. Z.K. Shihabi, *Electrophoresis* (2000), 21, 2872-2878

23. Z.K. Shihabi, M.E. Hinsdale and C.P. Cheng, *Electrophoresis* (2001), 22, 2351-2354

24. Z.K. Shihabi, *Electrophoresis* (2002), 23, 1612-1617

### 2.4.5 HPCE para especiación de mercurio en soluciones acuosas

La técnica de Electroforesis Capilar fue utilizada en esta tesis para la determinación de diferentes especies orgánicas de mercurio, así como mercurio inorgánico, en soluciones acuosas de cisteína procedentes de la extracción sobre muestras de suelos. El equipo HPCE utilizado fue el modelo P/ACE MDQ de la casa Beckman (E.U.A), equipado con detectores UV-vis y Fotodiodo Array (Photo Diode Array, PDA).

El método de base elegido fue el diseñado por Carro et al.<sup>90,93</sup>, que se encuentra resumido en la Tabla 2.4. Sin embargo, los límites de detección conseguidos con este método no fueron suficientemente bajos (alrededor de 0.5 ppm), por lo que se programó la optimización de un método de preconcentración en línea mediante utilización de acetonitrilo y solución salina (ver apartado 2.4.3.3). Para tal efecto, se preparó un diseño de experimentos en el que se consideraron las siguientes variables:

- Concentración de acetonitrilo y NaCl.
- Porcentaje de muestra inyectada respecto al volumen total del capilar.
- pH del tampón.
- Potencial aplicado.
- Alcohol utilizado como modificador de flujo electrosmótico (ensayados metanol y propanol).
- Concentración de CTAB en tampón.
- Concentración de cisteína en el tampón.

Tabla 2.4. Condiciones para la determinación de especies de Hg por HPCE-UV

|                             |  |
|-----------------------------|--|
| Características del capilar | 60 cm de longitud (50 hasta la ventana de detección), recubrimiento de Polimida y 75µm d.i.  |
| Tampón                      | 100 mM Borato + 10% metanol. pH 8.30   |
| Potencial aplicado          | 22 kV, polaridad normal  |
| Tiempo de análisis          | 7 minutos. Tiempos electroforéticos aproximados: HgCH <sub>3</sub> <sup>+</sup> : 4.1 min; HgC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> : 4.3 min; cisteína: 4.9 min; Hg <sup>2+</sup> : 5.4 min |
| Volumen de inyección        | 77.4 nL, 0.8% del volumen total del capilar  |
| Detección                   | UV, a 200 nm   |
| Temperatura del capilar     | 303K   |
| Soluciones de lavado        | NaOH 0.5 M, agua Milli-Q y acondicionamiento con tampón  |

## 2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO<sup>25</sup> (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido fue utilizada para la obtención de imágenes superficiales tanto de materiales de intercambio iónico como de suelos contaminados. Asimismo, con el empleo de la emisión de rayos-X se estudió la composición elemental en la superficie de algunas de las muestras analizadas por XAFS.

En SEM, un haz de electrones barre la superficie de la muestra a analizar, obteniéndose a causa de ello varias señales procedentes de ella. Las tres señales que proporcionan más información en SEM son los electrones secundarios, los electrones dispersos y la radiación X.

Los electrones secundarios son emitidos por los átomos que se encuentran en la superficie de la muestra. El contraste en la imagen viene dado por la morfología de la muestra.

Los electrones dispersos son electrones primarios que han sido reflejados por átomos del sólido. El contraste en la imagen se da en este caso por la diferencia en los números atómicos de los elementos en la muestra. La imagen capta en consecuencia la distribución de diferentes fases químicas en la muestra. Estos electrones no son emitidos desde la superficie, de manera que la resolución no es tan buena como la obtenida para los electrones secundarios.

La interacción del haz primario de electrones con átomos de la muestra provoca transiciones electrónicas con el resultado de emisión de rayos-X característicos del átomo de origen. La detección y medida de esta radiación permite el análisis elemental de la superficie de la muestra (Espectroscopia de Rayos-X por Energía Dispersiva, o EDS). La EDS puede proporcionar rápida información cualitativa, o con patrones adecuados, análisis cuantitativo de la composición elemental correspondiente a una profundidad de 1-2  $\mu\text{m}$ .

Aquellas muestras no conductoras o poco conductoras deben ser recubiertas con una fina capa de carbón u oro para que de esta manera su respuesta al haz de electrones sea suficientemente intensa.

Los instrumentos utilizados fueron un microscopio electrónico de barrido modelo JSM-6300 de JEOL Ltd (Japón) y un espectrómetro de energía dispersiva de Rayos X modelo Link ISIS-200 de Oxford Instruments (Reino Unido).

---

25. J.I. Goldstein et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2nd edition, Plenum Press, New York, (1992)

## 2.6 FUENTES SINCROTRÓN EN TÉCNICAS DE ABSORCIÓN DE RAYOS-X. APLICACIÓN A LA ESPECIACIÓN DE MERCURIO EN SUELOS CONTAMINADOS

Como ya se apuntaba en el apartado 1.8.1.2 de la Introducción, las técnicas de absorción de rayos-X que utilizan como fuente de radiación instalaciones sincrotrón pueden aportar información muy valiosa en el campo de la especiación en matrices medioambientales. Con sus ventajas e inconvenientes, lo cierto es que técnicas como EXAFS o XANES se encuentran entre las técnicas más potentes en el reconocimiento de diferentes especies de un mismo elemento gracias a su especificidad de señal del entorno atómico. En los siguientes apartados se introducirá la teoría tanto del fenómeno físico de la radiación sincrotrón como de las propias técnicas XAFS, y se describirán y discutirán algunos de los detalles del procedimiento experimental.

### 2.6.1 Teoría e historia de la radiación sincrotrón<sup>26-29</sup>

Cuando partículas cargadas de alta energía, como electrones o positrones, viajan en una órbita circular a una velocidad relativista (cercana a la velocidad de la luz), emiten radiación electromagnética tangencialmente a la órbita. La radiación emitida se denomina radiación sincrotrón o luz sincrotrón, mientras que los aceleradores de partículas que confinan dichas partículas en la órbita son conocidos como anillos de almacenamiento o fuentes de luz sincrotrón.

Aunque la física existente tras este fenómeno es compleja, introduciremos brevemente dos expresiones. La primera de ellas es la energía irradiada por electrones relativistas, expresada en la Ec. 2.1:

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2 \gamma^2}{m_0^2 c^3} \left| \frac{dp}{dt} \right|^2 \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde  $m_0$  es la masa de la partícula en reposo,  $e$  la carga del electrón,  $c$  la velocidad de la luz,  $p=m_0v$  el momento,  $(1/m_0)(dp/dt)$  la aceleración y  $\gamma$  la relación entre la masa  $m$  de un electrón relativista y su masa en reposo.  $\gamma$  puede ser también expresada como (ver Ec. 2.2):

26. *Synchrotron Radiation: Earth, Environmental and Material Sciences Applications*, G. Henderson and D.R. Baker (ed.), Mineralogical Association of Canada, Ottawa, (2002)

27. *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, D.C. Koningsberger and R. Prins (ed.) John Wiley & Sons, New York, (1988)

28. European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) [en línea], <<http://www.esrf.fr>>, [5 Marzo 2004]

29. A. Thompson et al., *X-Ray Data Booklet*, University of California Berkeley, California, (2001)

$$\gamma = \frac{E}{m_0 c^2} = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad \beta = \frac{v}{c} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Para electrones no relativistas,  $\beta \sim 0$ ,  $\gamma = 1$ , mientras que para electrones relativistas,  $\beta \sim 1$ . Por ello, y utilizando las unidades adecuadas, se llega a Ec. 2.3:

$$\gamma = 1957 E \text{ (GeV)} \quad \text{Ec. 2.3}$$

donde E es la energía del electrón expresada en GeV.

La energía irradiada va a depender del ángulo entre la dirección de movimiento del electrón y la dirección de la aceleración, así como de la energía de la partícula. Consideremos en primer lugar el ángulo. En una aceleración lineal, por ejemplo, el electrón es acelerado en la misma dirección en la que viaja. En un sincrotrón sin embargo, la aceleración es centrífuga, esto es perpendicular a la dirección del movimiento. Mientras que la pérdida de energía por aceleración lineal es despreciable, la aceleración circular resulta en una pérdida sustancial de energía, que es convertida en radiación.

La Figura 2.2 muestra la comparación entre el patrón de radiación procedente de un electrón no relativista con uno relativista. Para energías no relativistas, la radiación es emitida según un patrón dipolar, con la intensidad variando con el seno del ángulo entre la dirección de observación y el vector de aceleración. Si el movimiento es circular, la aceleración será perpendicular al movimiento y el patrón del dipolo tendrá un máximo en el plano que incluye la dirección del movimiento. Para velocidades relativistas, el patrón del dipolo será comprimido en la dirección del movimiento. La transformación de los ángulos se dará según la Ec. 2.4:

$$\tan \alpha' = \frac{\sin \alpha}{\gamma(\beta + \cos \alpha)} \quad \text{Ec. 2.4}$$

El ángulo de abertura  $\psi$  (la mitad del ángulo de luz sincrotrón divergente por encima y debajo del plano de órbita) es  $\sim 1/\gamma$ .  $\psi \sim 1/\gamma$  es una expresión muy importante pues determina la divergencia del haz de fotones. Así, a mayor energía de los electrones, menor ángulo de apertura de la radiación sincrotrón generada, menor divergencia y por lo tanto mayor luminosidad.

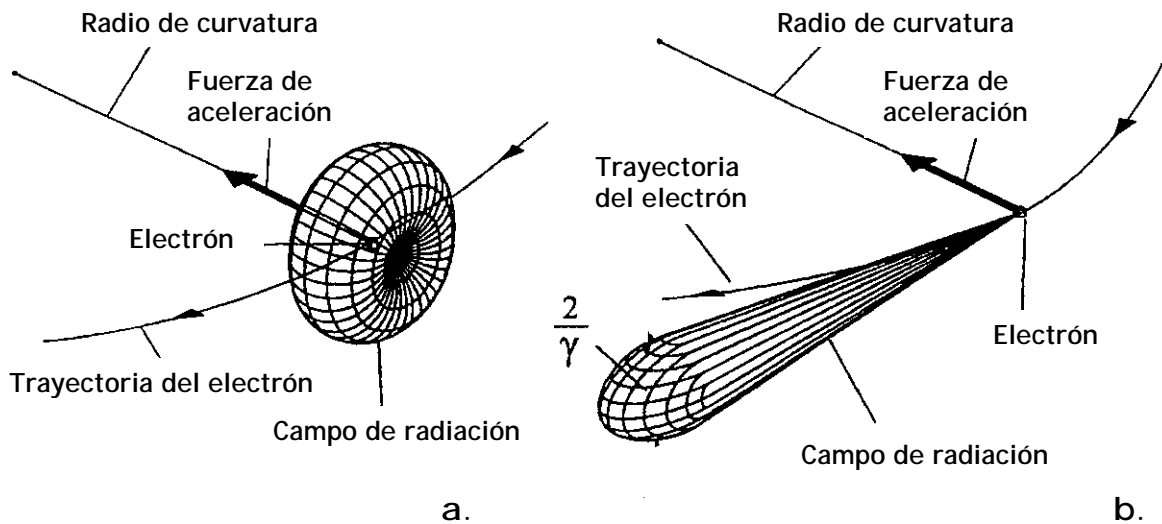


Figura 2.2. Comparación del patrón de radiación de a) electrones no relativistas y b) relativistas

Si consideramos ahora el movimiento circular de un electrón en una órbita para un diferencial de ángulo  $d\alpha$  (ver Figura 2.3), tendremos que  $dp = p d\alpha$ , de manera que:

$$\frac{dp}{dt} = p \frac{d\alpha}{dt} = p \frac{v}{\rho} \tag{Ec. 2.5}$$

donde  $p$  es el momento,  $v$  la velocidad y  $\rho$  el radio de curvatura.

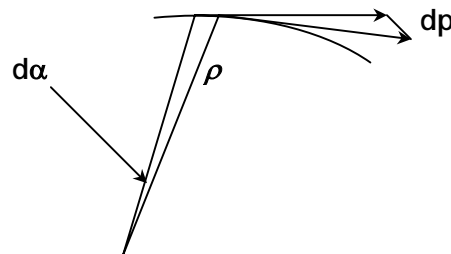


Figura 2.3. Órbita del electrón donde se muestra el diferencial de momento correspondiente a la variación de ángulo  $d\alpha$

Para electrones relativistas,  $v \sim c$ , podemos sustituir  $dp/dt$  por la Ec. 2.1, y sustituir  $\gamma$  por  $E/m_0c^2$  y  $pc$  por  $E$ . Se obtiene entonces la energía irradiada en cada vuelta del electrón cuando es desviado por un imán dipolar con un radio de curvatura  $\rho$  (ver Ec. 2.6).

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2 c}{(m_0 c^2)^4} \frac{E^4}{\rho^2} \tag{Ec. 2.6}$$

Si el radio es el mismo a lo largo de toda la órbita, la pérdida de energía ( $\Delta E$ ) por electrón y por vuelta en forma de radiación sincrotrón puede ser calculada según:

$$\Delta E = \oint_{\text{órbita}} P dt = P \frac{2\pi\rho}{c} \quad \text{Ec. 2.7}$$

Sustituyendo Ec. 2.6 en Ec. 2.7, y usando las unidades adecuadas, se obtiene la expresión:

$$\Delta E [keV] = 88.5 \frac{E^4 [GeV]}{\rho [m]} \quad \text{Ec. 2.8}$$

La Ec. 2.8 muestra como la energía perdida es la cuarta potencia de la energía del electrón. La radiación sincrotrón empieza a ser apreciable para electrones con energía de unas pocas decenas de MeV y significativa para GeV. Así, una mayor radiación sincrotrón es producida en anillos de alta energía.

La radiación sincrotrón es una fuente de luz extremadamente versátil, útil en un gran número de investigaciones experimentales. Esa versatilidad le es conferida por una serie de interesantes propiedades, entre las cuales destacan:

- Gran luminosidad, radiación altamente colimada en la dirección de avance (la radiación-X generada en un sincrotrón es mil billones de veces más luminosa que la generada en la máquina de rayos-X de un hospital).
- Posibilidad de trabajar en un rango de energías grande, desde el infra-rojo hasta los rayos gamma.
- Polarizabilidad. La radiación sincrotrón es linealmente polarizable en el plano de la órbita, elípticamente polarizable por encima y debajo del plano. También, con onduladores de diseño especial, puede trabajarse con polarización sintonizable.
- Estructura temporal. La radiación sincrotrón presenta pulsos de nano hasta subnanosegundos, con índices de repetición de microsegundos a nanosegundos.
- Coherencia. A partir de los onduladores (ver Figura 2.4), puede obtenerse radiación sincrotrón con propiedades láser en cuanto a coherencia.

Los laboratorios donde la radiación sincrotrón es generada son instalaciones complejas que requieren de una gran inversión y esfuerzo no sólo económicos sino técnicos y humanos. Evidentemente no entraremos en detalle sobre el funcionamiento de estos laboratorios, aunque sí se describirán brevemente algunos de sus componentes básicos.

Anteriormente, hemos comentado que la radiación sincrotrón es generada por el movimiento de partículas cargadas a velocidad cercana a la luz, partículas que son



sometidas a una aceleración centrífuga en determinados puntos de su trayectoria circular. En primer lugar pues, es necesario acelerar estas partículas hasta su velocidad de 'trabajo' en el sincrotrón o anillo de almacenaje. Esta primera etapa se lleva a cabo en aceleradores lineales que llevan los electrones (o positrones) a los denominados elevadores de tensión, para ser posteriormente inyectados en el anillo. En anillos de menor energía, la pre-aceleración es en ocasiones llevada a cabo por aparatos llamados microtrones.

Un anillo de almacenaje típico comprende secciones lineales y de curvatura simétricas, constituidas por tubos de acero inoxidable o aluminio bajo condiciones de vacío extremo. Mecanismos y aparatos magnéticos con capacidad para focalizar, defocalizar y curvar se instalan a lo largo de todo el anillo para confinar los electrones en la órbita prescrita. Los imanes de curvatura (*bending magnets*) se instalan en las zonas curvadas del anillo, siendo concretamente ellos los responsables de generar luz sincrotrón en los laboratorios sincrotrón denominados de segunda generación.

Existen otros dos tipos de aparatos de inserción muy importantes, '*wigglers*' y '*undulators*' (ver Figura 2.4). Ambos se basan esencialmente en el mismo principio, producir ondulaciones en la dirección de movimiento de los electrones. La diferencia es su objetivo final. Los *wigglers* pretenden producir un continuo de radiación que se aproxime a la superposición de la radiación de los imanes de curvatura, mientras que los *undulators* toman partido de los efectos intencionados de fase/interferencia para producir picos más colimados y espectralmente más definidos. Así, un *wiggler* usa normalmente periodos cortos de imanes de gran campo magnético. Esto infiere una desviación ondulada a los electrones (grande, en comparación con el ángulo natural de emisión) que pasan a través suyo. Los *wiggler* son usados normalmente para producir radiación X más dura con un flujo mayor, a partir de anillos de almacenamiento de energía media.

Un *undulator* contiene muchos periodos de campos magnéticos alternados pero de intensidad moderada. Ello produce, sobre el electrón que viaja a través suyo, curvaturas suaves que se repiten muchas veces. Los *undulators* toman ventaja del efecto interferente de cada una de estas suaves curvaturas, convirtiendo el habitual espectro continuo de la radiación sincrotrón en un espectro pseudo-monocromático de luminosidad y coherencia mucho mayores. La inserción de *wigglers* y *undulators* es la base de la denominada tercera generación de facilidades sincrotrón.

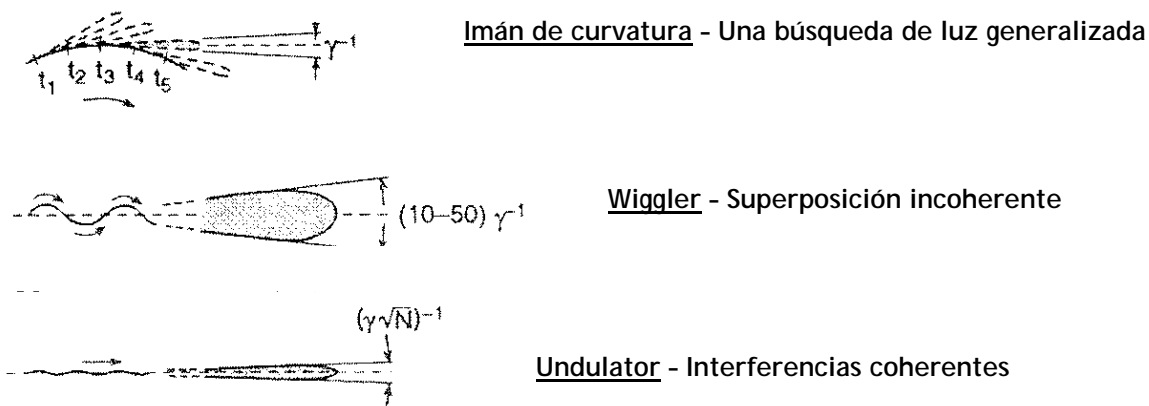


Figura 2.4. Patrones de emisión para imanes de curvatura, wigglers y undulators

En cuanto a la historia temporal de la radiación sincrotrón, la Tabla 2.5 recoge en forma de esquema los principales acontecimientos sucedidos desde su descubrimiento a mediados de los años 40, hasta los denominados sincrotrones de cuarta generación, actualmente en desarrollo.

Tabla 2.5. Historia de la investigación en radiación sincrotrón

| Periodo   | Desarrollo relevante  |
|---|---|
| Era pre-sincrotrón:<br>(antes de 1947)            | Emisión de luz por electrones no relativistas (frecuencia de Larmor).<br>Descubrimiento de los rayos-X por Röntgen.   |
| Nacimiento e infancia:<br>(1947)                  | Principio del sincrotrón (McMillan 1945, Veksler 1945).<br>Primera observación de radiación sincrotrón (GE Research Laboratory en Schenectady, Nueva York, Abril 1947).   |
| Generación 0:<br>50s - 60s                        | Primeros experimentalistas usando aceleradores de electrones para llevar a cabo experimentos con radiación sincrotrón. La RS sigue siendo una molestia para los físicos de altas energías.  |
| Primera generación:<br>60s - 70s                  | Inicio del uso regular de la RS en investigación (DESY en Alemania, Daresbury en Reino Unido y NBS en los E.U.A.). A finales de los 60, se construyen pequeños sincrotrones. A principios de los 70, experimentos 'parásito' empiezan y rápidamente extienden en instalaciones de alta energía (SSRL en Stanford).<br>Nacimiento de una sólida comunidad de usuarios. |
| Segunda generación:<br>Finales 70 - principios 90 | La investigación con RS se extiende por todo el mundo. Instalaciones VUV y anillos de rayos-X son fundados y construidos para ser dedicados exclusivamente a la RS. Énfasis en la fuente de imanes (dipolares) de curvatura. La comunidad de usuarios se expande a un gran número de disciplinas.   |
| Tercera generación:<br>Principios 90 - presente   | Inserción de aparatos con alternancia periódica de campos magnéticos en las secciones lineales. Construcción durante los noventa de anillos basados en este tipo de inserciones (SRRC, APS, ALS, ESRF, Spring8). Siguen implementándose en la actualidad.   |
| Cuarta generación:<br>En desarrollo               | Aplicaciones especiales: p.e. Láser de electrones libres, aceleradores lineales de recuperación de energía y otros.   |

## 2.6.2 Interacción de la luz con la materia

La versatilidad de las fuentes de luz sincrotrón permite llevar a cabo una gran variedad de experimentos. El modo en que la luz sincrotrón interactúa con la materia, o, el tipo de interacción de la cual realizamos el seguimiento, va a marcar la aplicabilidad de la técnica a uno u otro experimento.

Existen dos tipos de interacción de la radiación con la materia: dispersión (scattering) y absorción. Ambas serán explicadas a continuación, siendo necesaria la aplicación de la dualidad onda - corpúsculo de la luz para su correcta interpretación.

### 2.6.2.1 Dispersión (scattering)

La dispersión corresponde al cambio de dirección (momento) de la luz con o sin pérdida de energía. Si no se da pérdida de energía el proceso se denomina dispersión elástica, mientras que si va acompañada de pérdida de energía se denomina dispersión inelástica. La dispersión de la luz puede ocurrir de manera aleatoria cuando la luz incide sobre un objeto irregular (dispersión incoherente) o de manera coherente cuando se encuentra con una serie de objetos ordenados (difracción).

Así, la dispersión elástica utilizando radiación-X generada en una instalación sincrotrón proporciona herramientas para el estudio cristalográfico de pequeños cristales, cristalografía de proteínas, difracción de polvo y dispersión en ángulos pequeños (small angle scattering). La dispersión inelástica proporciona si cabe, más herramientas para estudiar dinámicamente fenómenos físicos, desde fenómenos acompañados de grandes pérdidas de energía (dispersión Compton) hasta fenómenos con pequeñas pérdidas de energía como dispersión magnética o incluso fenómenos de resonancia nuclear inelástica.

### 2.6.2.2 Absorción

Otro comportamiento de la interacción luz-materia es la fotoabsorción, en la cual el fotón es eliminado y su energía usada para excitar al sistema. La absorción de rayos-X sincrotrón proporciona un gran número de técnicas útiles para el análisis de materiales.

La posibilidad de sintonizar la energía de la radiación-X incidente facilita técnicas como la absorción de rayos-X de estructura fina (X-ray Absorption Fine Structure, XAFS), una herramienta sensible para la investigación de estructuras locales y enlaces, o la espectroscopia fotoelectrónica (PhotoElectron Spectroscopy, PES) y fenómenos relacionados como fluorescencia de rayos-X y Auger, así como espectroscopia de emisión. La técnica fotoelectrónica es sensible a la superficie, hecho que sumado a la posible sintonización de energía, permite su amplio uso en análisis de superficies.

Electrones de energía definida pueden ser usados como bisturí para fragmentar moléculas con especificidad espacial. Procesos químicos foto-inducidos pueden ser ideados para aplicaciones litográficas.

Otra aplicación de los procesos de absorción es el uso de un micro-haz de radiación-X ajustable en energía para microscopia o incluso terapia por radiación. El ajuste de la energía del electrón por debajo y por encima de la energía de un determinado máximo de absorción puede dar lugar a imágenes de contraste de una alta resolución muy apropiada para aplicaciones médicas. Incluso, con el desarrollo de los submicro-haces, la radiación sincrotrón puede llegar a ser una herramienta muy útil en la caracterización estructural de nanomateriales.

### 2.6.3 Introducción a la espectroscopia de absorción de rayos-X (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)<sup>30-31</sup>

El objetivo de la espectroscopia de absorción de rayos-X es el análisis del coeficiente de absorción ( $\mu$ ) en función de la energía de los fotones incidentes  $\mu=\mu(E)$ . Para el análisis en modo transmitancia, el coeficiente de absorción lineal viene dado por la fórmula (Ec. 2.9):

$$\mu = \ln \frac{I_0}{I_t} \quad \text{Ec. 2.9}$$

donde  $I_0$  e  $I_t$  son las intensidades del haz de radiación-X incidente y del haz transmitido a través de la muestra respectivamente. Esta fórmula coincide con las respectivas relaciones para coeficientes de absorción lineal en otros rangos espectrales (UV, visible, IR), ya que la absorción en el rango de los rayos-X también sigue la ley de Bougher-Lambert-Beer.

El coeficiente de absorción de rayos-X aumenta bruscamente para determinados valores de energía de radiación incidente, efecto que se superpone con un suave pero constante decrecimiento de la curva  $\mu(E)$  con el aumento de la energía. Esta absorción de resonancia inducida por la fotoionización de átomos de ciertos elementos define formas triangulares para las bandas de absorción. En las proximidades del máximo de absorción,  $\mu(E)$  manifiesta una estructura fina, esto son ligeras oscilaciones que se distinguen con claridad del fondo de absorción. Estas oscilaciones se dan porque cuando el fotón es absorbido (ver Figura 2.5), un fotoelectrón es excitado desde un nivel electrónico cercano al núcleo del átomo absorbente (círculo negro) hasta un estado prácticamente de libertad (mostradas como circunferencias alrededor del círculo negro). Cuando la energía del fotón excitado

---

30. Y.V. Zubavichus and Y.L. Slovokhotov, *Russian Chemical Reviews* (2001), 70, 373-403

31. *X-Ray Absorption Fine Structure*, S.S. Hasnain (ed.), Ellis Horwood, Chichester, (1991)

excede el límite de absorción, el fotoelectrón es despedido del núcleo propagándose como una onda, definida por la expresión (Ec. 2.10):

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad \text{Ec. 2.10}$$

donde E y E<sub>0</sub> son la energía del fotón y la energía de enlace que la onda del fotoelectrón experimenta, respectivamente.

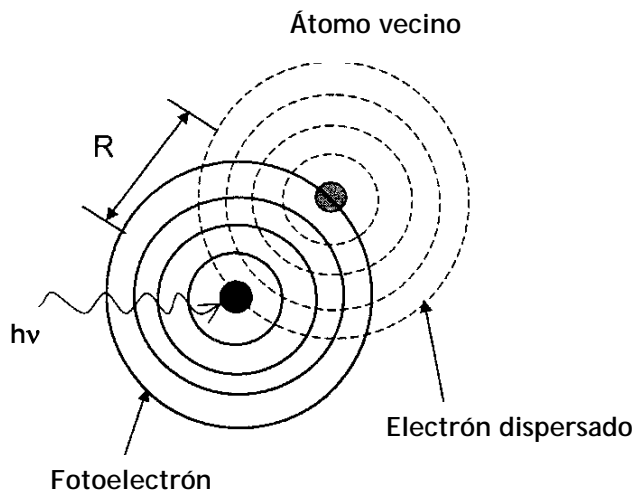


Figura 2.5. Representación esquemática del origen del fenómeno XAFS

La onda del fotoelectrón es entonces dispersada por los electrones de un átomo vecino (círculo gris), propagándose partes de dicha onda de nuevo hacia el centro del átomo absorbente. Como el estado inicial origen del fotoelectrón se encuentra muy localizado en las cercanías del centro del átomo absorbente, sólo las componentes que sean dispersadas hacia ese punto van a influir en la probabilidad de absorción. Una vez llegadas a ese punto, las ondas dispersas pueden encontrarse en fase o desfasadas respecto a la onda generada por el átomo absorbente, y por lo tanto magnificar o inhibir la probabilidad de absorción. Esto es, la interferencia entre el fotoelectrón saliente y la onda dispersa de regreso es el origen de las oscilaciones en el espectro.

La estructura fina se subdivide en dos tipos (ver Figura 2.6): absorción de rayos-X por estructuras en las proximidades del salto electrónico (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES), y absorción de rayos-X de estructura fina extendida (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS). XANES cubre un rango de energía desde -50eV antes del máximo de absorción hasta unos 100-150eV después de dicho máximo. Esta estructura fina está compuesta de bandas de resonancia relativamente estrechas generadas por transiciones electrónicas desde niveles atómicos internos hasta niveles de energía

vacantes, hasta llegar a la completa ionización. También aparecen bandas más anchas asociadas con transiciones electrónicas a estados de quasi-enlace (dispersión múltiple). La estructura oscilatoria de EXAFS, que aparece como resultado de la libre dispersión fotoelectrónica a nivel atómico local, se da en el rango de energías 100-1000eV más allá del máximo de absorción.

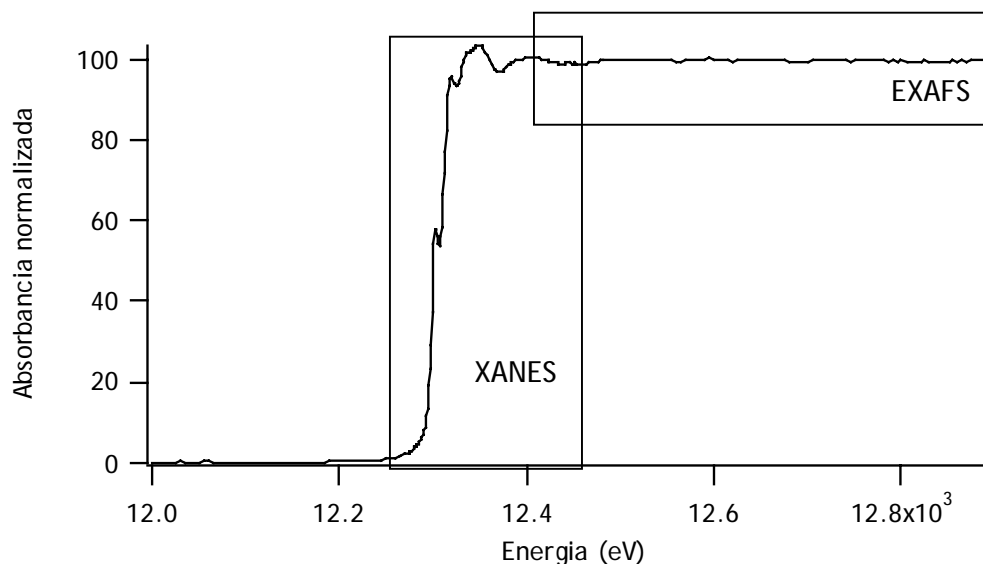


Figura 2.6. Espectro de las zonas XANES y EXAFS para el HgO. Análisis en modo transmitancia. Espectro corregido en energía, desviaciones pre y post-Edge y normalizado

La espectroscopia XANES es utilizada en la determinación de estructuras electrónicas de sustancias, incluyendo la determinación de la energía y simetría de orbitales vacantes en moléculas o de zonas desocupadas por encima del nivel de Fermi. En particular, el uso de este método permite la obtención de información acerca del estado de oxidación y simetría de coordinación de un átomo central. El análisis a partir de EXAFS da información estructural adicional acerca del orden local alrededor del átomo absorbente, incluyendo el tipo y número de átomos vecinos, así como las distancias interatómicas dentro de una esfera de radio 5-6Å. Asimismo, pueden determinarse ángulos de enlace a partir de modernas aproximaciones como el estudio de la dispersión fotoelectrónica múltiple o el ajuste simultáneo de espectros tomados para los máximos de absorción de varios elementos en la muestra.

Como las intensidades de todos los procesos secundarios están determinadas por el número de fotones de rayos-X absorbidos, el rendimiento cuantitativo de estos procesos es proporcional a los coeficientes de absorción de rayos-X y su variación con la radiación incidente presenta estructuras finas como ocurre en XAFS. Así, debido a una relación señal-ruido mucho mayor, el rendimiento en la fluorescencia definido como la relación entre  $I_f$  y la intensidad de la radiación de excitación  $I_0$  (ver Ec. 2.11) es de 10 a 100 veces

más sensible a estados de oxidación y entorno atómico local que los coeficientes de absorción de rayos-X medidos en modo transmitancia.

$$\mu(E) = \frac{I_f}{I_0} \quad \text{Ec. 2.11}$$

#### 2.6.4 Breve introducción a aspectos experimentales en XAFS<sup>32</sup>

La línea de haz (beamline) es el destino final de la radiación sincrotrón generada por los imanes de curvatura o los aparatos de inserción, y es el lugar donde se lleva a cabo todo el experimento XAFS. De forma muy resumida, las partes de una línea de haz convencional dedicada a análisis tipo XAFS se describen a continuación, y pueden observarse en la Figura 2.7.

- **La óptica.** La óptica de la línea de haz contiene espejos y un monocromador. Los primeros son los responsables de redireccionar el haz, descartar armónicos y focalizar el haz proveniente del anillo de almacenamiento. Trabajan normalmente con el concepto de reflexión externa total. El monocromador se basa en la ley de Bragg para la selección y sintonización de la energía. Los cristales del monocromador pueden ser también ajustados para focalizar el haz, o, en disposiciones multicristal, para proporcionar un mayor descarte de armónicos. Dentro del sistema óptico de la línea de haz, se incluyen también los dispositivos de corte (slits), que son usados para limitar espacialmente el tamaño del haz incidente a lo largo de varias partes del sistema óptico. La Figura 2.8 muestra una visión esquemática del sistema óptico existente en la línea de haz BM02 del laboratorio sincrotrón europeo ESRF (en Grenoble, Francia).
- **Muestra y soporte de muestra.** Normalmente, las muestras para medidas XAFS tienen forma de pastilla, similar a las preparadas para el análisis de IR. Sin embargo, otras modalidades son también factibles, siendo en este aspecto la disposición en la línea de haz bastante flexible. Así, suele ser posible el acoplamiento de celdas para el análisis de líquidos, criostatos, hornos, yunques de altas presiones, goniómetros, etc.
- **Detectores.** Existen una gran variedad de posibles sistemas de detección, que se dedican al seguimiento tanto de la transmitancia como de la fluorescencia. Así, se utilizan cámaras de ionización, fotodiodos, fotomultiplicadores, detectores discriminadores de energía, detectores de dispersión de longitud de onda, etc.

---

32. Introduction to EXAFS Experiments and Theory, curso impartido por Bruce Ravel, Washington, (2000)

- **Amplificadores y ordenadores.** Representan el estadio final del análisis en la línea de haz. Recogen toda la información de los detectores, la amplifican y la transfieren a los ordenadores de la sala de trabajo.

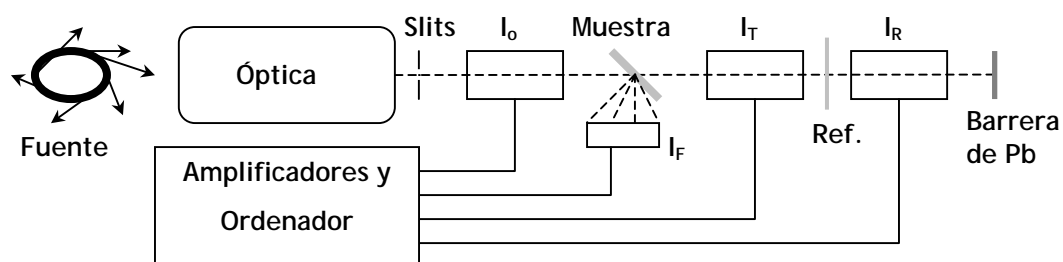


Figura 2.7. Representación esquemática de una línea de haz dedicada a experimentación XAFS

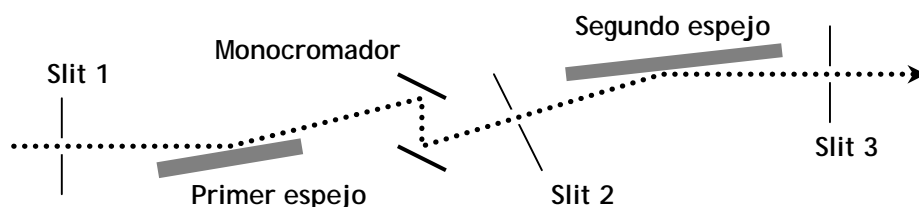


Figura 2.8. Representación esquemática de la óptica de una línea de haz

### 2.6.5 Preparación de muestra para experimentos XAFS

La metodología XAFS se caracteriza por una simple preparación de muestra, si bien deben tenerse en cuenta algunas consideraciones de importancia. En este apartado nos centraremos en la preparación de muestras en forma de pastillas, puesto que es el tipo de muestra más común en análisis XAFS y que además ha sido utilizada en este trabajo de investigación

En caso de analizar en **modo transmitancia**, la cantidad de muestra aconsejada será aquella que proporcione valores de absorción total de alrededor de 2,6 u.A. y de salto de absorción de 1 u.A. Aunque estos valores no deben ser tomados estrictamente, son los que estadísticamente proporcionan una mejor relación señal-ruido. La uniformidad y homogeneidad de la muestra son además condiciones básicas para la obtención de espectros de calidad.

Puesto que en muchas ocasiones la cantidad de muestra es pequeña, es habitual el uso de diluyentes o materiales de relleno. No deben usarse nunca materiales compuestos de elementos pesados, puesto que podrían interferir en las medidas. Materiales de relleno habituales son grafito, nitruro de boro o polietileno.



En el caso de preparar muestras para analizar en **modo fluorescencia**, las condiciones generales son muy similares a las descritas para el modo transmitancia. Sin embargo, se aconseja su preparación como pastillas diluidas y gruesas o densas y delgadas. La causa de esta recomendación es el posible efecto de autoabsorción que puede darse en muestras de concentración demasiado elevada, hecho que afectaría a la calidad de los datos.

Una vez pesadas las cantidades adecuadas de muestra y diluyente, y homogeneizada la mezcla, ésta se prensa en forma de pastilla en una prensa hidráulica. En el caso de estudio, como varios de los compuestos con los que se trabajó eran fotodegradables, todas las pastillas preparadas se guardaron protegidas de la luz.

La Tabla 2.6 recoge las condiciones de preparación de las muestras para la realización de experimentos XAFS en este proyecto de investigación.

**Tabla 2.6. Condiciones de preparación de muestras para análisis XAFS**

|  |
|--|
| Muestras secadas a T ambiente y protegidas contra la luz   |
| Molturación con molino de ágata  |
| Tamizado de las muestras. Tamaño de partícula inferior a 100 $\mu$ m                                       |
| Cantidad de muestra en las pastillas:<br>Compuesto de referencia: 30-60 mg<br>Muestras de suelo: 50-125 mg |
| Cantidad de diluyente (polietileno) en las pastillas:<br>75-125 mg   |
| Homogeneización con vórtex durante 45 min.   |
| Prensado de las pastillas durante 5 min. a 5 ton/cm <sup>2</sup>   |

### 2.6.6 Condiciones experimentales en la línea de haz

Los experimentos contenidos en esta tesis se realizaron en dos líneas de haz diferentes, correspondientes también a dos laboratorios sincrotrón diferentes, HASYLAB en Hamburgo y ESRF en Grenoble. A continuación, se describen brevemente las condiciones y detalles experimentales para las dos líneas de haz utilizadas.

#### Línea de Haz A1, HASYLAB

La facilidad sincrotrón HASYLAB se encuentra en el grupo de las denominadas de segunda generación (ver apartado 2.6.1), esto es, la radiación sincrotrón se obtiene a partir de imanes de curvatura. La Tabla 2.7 resume los principales detalles técnicos de esta línea de haz:

Tabla 2.7. Detalles técnicos de la línea de haz A1 en la facilidad HASYLAB

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| Energía de la fuente           | 4.5 GeV                                |
| Monocromador                   | Dos disponibles: Si(1,1,1) y Si(3,1,1) |
| Resolución                     | 0.5-1 eV                               |
| Flujo de fotones en la muestra | Alrededor de $10^8$ fot./seg.          |
| Tamaño de haz en la muestra    | 2mm x 3mm                              |
| Detector/es de transmitancia   | Tres cámaras de ionización             |
| Detector de fluorescencia      | Detector de Ge. 5 píxels               |
| Ángulo haz-muestra             | 45°                                    |
| Temperatura de trabajo         | Ambiente, N <sub>2</sub> y He líquido  |

### Línea de Haz ID26, ESRF

El laboratorio sincrotrón ESRF, a diferencia de HASYLAB, pertenece al grupo de laboratorios de tercera generación, esto es, incorpora los denominados aparatos de inserción para potenciar la emisión de luz sincrotrón. En el caso de la línea ID26, el aparato de inserción es un 'undulator', consistiendo en tres onduladores mecánicamente independientes. La Tabla 2.8 resume los principales detalles técnicos de esta línea:

Tabla 2.8. Detalles técnicos de la línea de haz ID26 en la facilidad ESRF

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| Energía de la fuente           | 6 GeV  |
| Monocromador                   | Dos disponibles: Si(1,1,1) y Si(2,2,0)                               |
| Resolución                     | 0.5-1 eV   |
| Flujo de fotones en la muestra | $>10^{13}$ fot./seg.   |
| Tamaño de haz en la muestra    | 200 $\mu$ m x 80 $\mu$ m   |
| Detector/es de transmitancia   | Tres cámaras de ionización   |
| Detector/es de fluorescencia   | Fotodiodo, para monitorización de flujo<br>Detector de Si. 13 píxels |
| Ángulo haz-muestra             | 45°  |
| Temperatura de trabajo         | Ambiente   |

### 2.6.7 Tratamiento de datos en experimentos XAFS

El tratamiento de los datos XAFS obtenidos en laboratorios sincrotrón es uno de los puntos más delicados y complejos de todo el proceso de un experimento. En primer lugar, existen muy pocos programas comerciales que trabajen exhaustivamente en este campo, y muchos menos si nos centramos en análisis XANES, que fue la técnica utilizada en esta tesis.

Las etapas del tratamiento de datos se describirán más adelante (ver anexos 2 y 3) en dos de los artículos publicados (o en vías de publicación). Sin embargo, a continuación se introducirán brevemente cada una de estas etapas.

El concepto de especiación utilizando XANES se basa en la creación de una base de datos con los espectros de una serie de compuestos puros de referencia. Cuanto mayor sea esta base de datos, mayor será la probabilidad de que compuestos presentes en una muestra desconocida puedan ser identificados correctamente. Una vez construida dicha base de datos, y obtenido el espectro de la muestra problema, el programa calcula la combinación de compuestos de referencia con mejor ajuste por mínimos cuadrados al espectro problema. Debe quedar claro que XANES no ofrece valores de concentración, sino las proporciones de una serie de compuestos sobre una cantidad o concentración total del elemento de estudio (Hg en nuestro caso).

En primer lugar, y si el espectro en cuestión ha sido tomado en modo fluorescencia, una serie de pasos previos son necesarios. Éstos son el promediado de las señales arrojadas por cada una de las celdillas (pixels) del detector de fluorescencia y la corrección de la autoabsorción de la señal de fluorescencia por la interacción en la muestra.

Una vez realizado este primer paso, o si el espectro ha sido tomado en modo transmitancia, debe procederse a la corrección de la deriva pre y post-Edge. Anteriormente se comentó que, a parte del salto correspondiente al máximo de absorción, y de la posterior estructura fina, existe una tendencia o deriva de la línea base, que disminuye a medida que vamos hacia energías de radiación incidente mayores. El valor absoluto de esta deriva depende de diversas variables, por lo que es necesaria su corrección para la correcta comparación entre muestras y para la identificación de los compuestos presentes a partir de la base de datos creada.

La corrección de la energía es un punto igualmente importante. Aunque las desviaciones en la energía a lo largo de un análisis suelen ser pequeñas, esta corrección debe ser hecha sobretodo si se quieren comparar espectros tomados en diferentes tiempos de análisis (beamtime), o en diferentes instalaciones sincrotrón. Para ello se utiliza el espectro de un compuesto de referencia que se toma paralelamente en todas las muestras. En la Figura 2.7 puede verse como esta pastilla de referencia se sitúa entre los detectores  $I_T$  e  $I_R$ , pudiéndose obtener un espectro paralelo al espectro de transmitancia/fluorescencia de la muestra/compuesto de referencia.

La última de las correcciones es la normalización, esto es referir todos los espectros a un 100% de absorbancia, para así eliminar discrepancias originadas por las concentraciones y poder comparar espectros entre sí.

Una vez realizadas todas estas correcciones, se puede proceder a determinar la combinación de espectros de referencia que mejor se ajusta al contenido de la muestra problema.

## **2.7 PROCESO DE INTERCAMBIO IÓNICO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓXIDOS ALCALINOS**

Dentro del proceso para la producción de hidróxidos alcalinos a partir de resinas de intercambio iónico, se definieron tres etapas experimentales claramente diferenciadas:

- Estudio en columna del efecto de diversos parámetros (pH, fuerza iónica y temperatura) sobre el valor del factor de separación
- Estudio en discontinuo (batch) del proceso de síntesis
- Regeneración de la resina

### **2.7.1 Estudio en columna del efecto del pH, I y T sobre el factor de separación**

El factor de separación es uno de los parámetros con mayor peso específico dentro del proceso de producción diseñado. Por ello se consideró necesario estudiar cual era el efecto de la variación de una serie de parámetros sobre el mismo. Los parámetros escogidos fueron pH, fuerza iónica y temperatura. Los dos primeros son parámetros que varían a lo largo del proceso de producción, mientras que la temperatura afecta a la selectividad que experimenta la resina por los iones presentes en disolución.

Si bien las condiciones fueron sensiblemente distintas para los diferentes experimentos, la base de los mismos consistió en hacer pasar a través de la resina una disolución salina con concentración de  $M^+$  (M: Na, K o Li) y  $Ca^{2+}$  definida, para un pH dado, y controlando la temperatura gracias a las columnas termostalizadas utilizadas. Una vez equilibrada la resina, los iones  $M^+$  y  $Ca^{2+}$  retenidos eran eluidos por circulación de ácido clorhídrico y analizados por ICP-AES. El factor de separación era entonces calculado según la expresión definida con anterioridad (ver apartado 1.10.3 de la Introducción).

### **2.7.2 Estudio en discontinuo del proceso de síntesis**

La segunda etapa estudiada experimentalmente fue el propio proceso de síntesis del hidróxido alcalino. El proceso se realizó en batch (en celdas termostalizadas), tratando de simular las condiciones reales de reacción. Así, se introdujeron las cantidades fijadas de resina (en forma  $M^+$ ) para cada experimento, manteniendo en todos los casos un volumen constante de 50 mL. En esta etapa, se llevaron a cabo estudios de dos tipos:

- Cinéticos. Se estudió la evolución de la concentración de MOH con variaciones de la concentración de  $\text{Ca(OH)}_2$  y de la temperatura de trabajo. La toma periódica de muestra se realizó a tiempos fijos, con parada de la agitación durante 30 segundos (para permitir la sedimentación de las partículas de  $\text{Ca(OH)}_2$ ).
- Termodinámicos. Se estudió la concentración final de MOH y el grado de conversión de la resina en función de la variación en las condiciones de trabajo. En este caso, las variables consideradas fueron la temperatura y la relación m/V (masa de resina/volumen de disolución). La toma de muestra se realizó únicamente al final del proceso.

### 2.7.3 Regeneración de la resina

La etapa de regeneración fue estudiada en un sistema en columna y en contracorriente, para evitar así problemas de obturación del filtro por posible formación de precipitado. Para esta etapa del proceso global, se utilizó resina en forma cálcica. En este caso, y dada la gran insolubilidad del hidróxido de calcio, la resina fue convertida inicialmente a su forma sódica mediante reacción con NaOH, para posteriormente ser convertida a la forma  $\text{Ca}^{2+}$  requerida por circulación de  $\text{CaCl}_2$ . En esta segunda etapa, el medio básico no es necesario, pues el equilibrio de intercambio se encuentra muy favorecido hacia la forma cálcica. Una vez cargada la resina, se realizaron experimentos siguiendo el concepto IXISS de regeneración, esto es, utilizando diferentes proporciones de NaCl y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Igualmente, se realizaron experimentos paralelos utilizando como agente regenerantes mezclas de agua procedente de una planta desalinizadora (conteniendo básicamente NaCl) y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

## 2.8 IMPACTO ECOLÓGICO DE DOS PROCESOS DE SÍNTESIS DE NaOH: ELECTROLISIS VS. INTERCAMBIO IÓNICO

En este caso, nos referimos a la metodología seguida para determinar el impacto ambiental de la síntesis de hidróxido sódico.

De esta forma, el trabajo experimental realizado en esta tesis con resinas de intercambio iónico se completó con un balance ecológico de dicho proceso y su comparación con el proceso industrial estándar, la síntesis por electrolisis de NaCl. El esquema utilizado para ello se basó en las etapas requeridas por la Valoración del Ciclo de Vida que ya se describieron en el capítulo de introducción, si bien no sería correcto denominar a dicho esquema LCA, pues no todos los pasos exigidos por LCA fueron completados.

De modo esquematizado, las etapas seguidas para realizar dicha comparación fueron:

- Inventariado. En el caso de el proceso electrolítico, se tomaron los datos recogidos en BUWAL 1994<sup>33</sup> para NaOH. Dicho inventariado es realmente completo pues incluye reactivos, energía necesaria y productos de desecho (aire, agua, sólidos). Para el proceso de intercambio iónico, el inventariado no fue igualmente exhaustivo, pues se disponía de una serie de datos limitada a nivel de laboratorio. Este hecho deberá ser considerado a la hora de establecer las conclusiones finales. Los balances ecológicos de los reactivos utilizados fueron tomados igualmente de BUWAL 1994, así como el coste ecológico para conseguir la energía necesaria para el proceso.
- Valoración del impacto ambiental. Si bien LCA contempla un gran número de categorías a la hora de establecer el impacto ambiental, en este estudio fueron consideradas solo cuatro de ellas: reducción de las reservas abióticas, calentamiento global de la atmósfera, mercurio liberado al medio ambiente y cantidad de uranio utilizado en la producción de energía.

---

33. Ökoinventare für Verpackungen Band I, Schriftenreihe Umwelt Nr. 250/I, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), (1994)

**1 A**

**2 B**

### **3 Discusión general de los resultados**

**1 A**

**2 B**

**3 C**



Este capítulo recoge aquellos aspectos más relevantes de los resultados de cada uno de los estudios presentados. Sin embargo, no se pretende repetir el contenido de los trabajos que se adjuntan en los anexos, sino que se intenta dar una visión de conjunto resaltando aquellos aspectos que suponen una nueva contribución en el contexto del mercurio como contaminante global.

### **3.1 DETERMINACIÓN DE ESPECIES DE MERCURIO EN SUELOS Y EXTRACTOS ACUOSOS POR MÉTODOS CONVENCIONALES**

En este apartado se describirán y discutirán aquellos resultados de especiación basados en tecnologías convencionales, esto es extracción, separación cromatográfica, o en el caso de especiación directa para muestras acuosas, ICP-AES. Algunos de estos resultados se encuentran también recogidos en el anexo 1.

#### **3.1.1 Degradación de especies orgánicas de mercurio presentes en un suelo dopado**

El objetivo de este estudio fue el confirmar que las condiciones de conservación de las muestras de suelo eran adecuadas para la determinación de su contenido de especies de mercurio, y que para la escala de tiempo de trabajo habitual tanto en experimentos convencionales de extracción como en experimentos XAFS no existía degradación significativa de las especies metil o fenilmercurio a mercurio inorgánico.

Así, una muestra de suelo 'limpia' de mercurio fue dopada con 30 y 45 ppm de cloruro de metil y fenilmercurio respectivamente, para luego ser separada en tres fracciones que fueron sometidas a diferentes condiciones de conservación:

- Fracción 1, conservada en el laboratorio, temperatura ambiente y sin protección contra la luz.
- Fracción 2, conservada en el congelador, y descongelada diariamente para proceder a la especiación.
- Fracción 3, congelada por tres meses, y descongelada entonces para realizar el experimento de degradación.

La extracción y determinación de las especies contenidas en las muestras de suelo se realizó según descrito en el apartado 2.3.

Los resultados, recogidos en el anexo 1, permiten concluir que para concentraciones altas de organomercurícos en suelos, las condiciones de conservación elegidas (congelación) para un período de tres meses, son adecuadas y no dan lugar a degradación significativa de las especies estudiadas. Igualmente, para un período de análisis fijado en 5

días, el mantener las muestras dopadas en condiciones de laboratorio no supuso una degradación significativa de las especies analizadas.

Estos resultados son también significativos desde el punto de vista de los experimentos XAFS realizados, pues permiten tener la certeza que durante el tiempo que las muestras fueron conservadas, la cantidad de organomercúricos allí presente permaneció constante.

### 3.1.2 Degradación de especies de mercurio en extractos acuosos

En esta serie de experimentos se trabajó con una de las etapas concretas del proceso de extracción de las especies de mercurio de suelos y sedimentos. Dicha etapa fue la re-extracción a fase acuosa de las especies organomercúricas presentes en fase tolueno, gracias a la acción de un complejante con gran afinidad por el Hg como es la cisteína. Se encontró que el estudio de este punto era especialmente interesante pues el papel de la cisteína se había interpretado contradictoriamente en varias publicaciones, considerándola como una eficaz estabilizante del mercurio en algunas ocasiones o como iniciadora de posibles reacciones de degradación en otras.

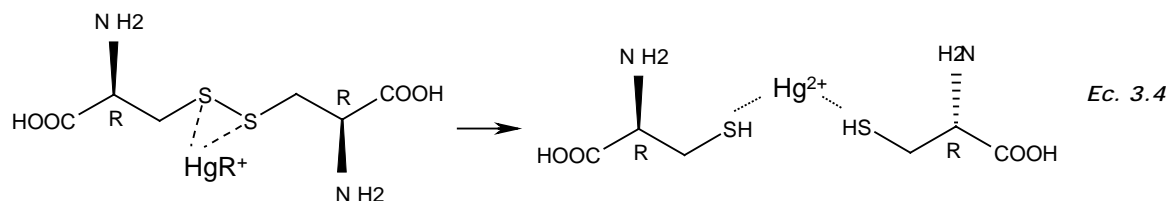
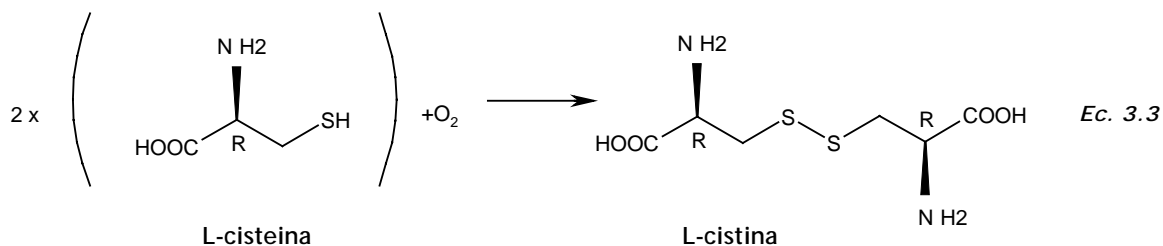
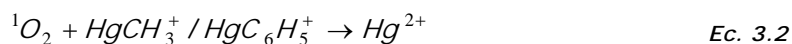
Para intentar descubrir el verdadero rol de la cisteína, se plantearon dos experimentos:

- Experimento 1. Preparación de dos soluciones en medio cisteína-HCl, conteniendo 5 ppm de  $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$  una y 5 ppm de  $\text{HgCH}_3\text{Cl}$  y  $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$  la otra. Las dos muestras fueron conservadas a temperatura ambiente y sin protección contra la luz. El estudio de degradación se realizó durante 8 días, analizándose las especies por HPCE los días 1, 4 y 8.
- Experimento 2. Construcción de 3 series de calibrado de cuatro patrones cada una. Todos los patrones contuvieron  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCH}_3\text{Cl}$  y  $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$ . Las concentraciones de los cuatro patrones fueron 2, 5, 10 y 15 ppm. Las tres series se diferenciaron en la variable cisteína. En la primera se utilizó como medio cisteína-HCl 0.1%, en la segunda cisteína anhidra 0.1%, y en la tercera no se añadió cisteína, sino ésta fue adicionada momentos antes de realizar la separación por HPCE. Para todas las muestras, se separaron dos alícuotas que fueron conservadas en condiciones de laboratorio (temperatura ambiente y sin protección contra la luz) la una, y en nevera (2°C y con protección contra la luz) la otra. Como en el experimento 1, el estudio se realizó durante 8 días y las especies se analizaron los días 1, 4 y 8.

Según se recoge en los resultados expuestos en el Anexo 1, el primer experimento demuestra claramente la degradación de las especies organomercúricas a mercurio inorgánico, degradación que se hace visible (con el sistema de HPCE utilizado) a partir del día 4.

Estos resultados se ven confirmados por el segundo de los experimentos, que además permite distinguir dos posibles causas para tal degradación: la presencia de luz (ver Ec. 3.1

y Ec. 3.2) y la presencia de cisteína (ver Ec. 3.3 y Ec. 3.4). En este segundo caso, el verdadero causante de la degradación sería un producto de degradación de la cisteína, la cistina. Este efecto aparece descrito en la bibliografía para otros derivados de la cisteína<sup>1</sup>.



La línea de investigación que se pretende continuar incluye la determinación de trazas de cistina en disolución por HPCE, así como la confirmación de la formación del complejo Hg-cistina, hecho que daría fuerza a la hipótesis planteada.

### 3.1.3 Diseño de un método de preconcentración en línea para la determinación de especies organomercúricas por HPCE

Tal y como se comentó en el apartado 2.4.5 del capítulo Experimental, no existe hasta el momento una metodología estándar que permita la determinación directa por HPCE de especies orgánicas de mercurio en el rango de concentraciones en el que éstas se encuentran normalmente en el medio ambiente. Si bien es cierto que algunos acoplamientos (HPCE-ICP-MS) o técnicas de preconcentración en línea (LVSS con inversión de polaridad) lo permiten, éstos son caros o técnicamente complejos en el primer caso, o no aplicables en todos los instrumentos en el segundo caso. Por ello se consideró interesante el desarrollar una técnica de preconcentración que permitiese la determinación de estas especies con instrumentos de HPCE convencionales.

1. J. Gage, Toxicology and Applied Pharmacology (1975), 32, 225-238

Puesto que el número de variables a considerar para desarrollar el método era elevado, se procedió en primer lugar a realizar una selección de aquellas variables que realmente eran significativas para el resultado final. Para ello, se realizó un diseño de experimentos binario reducido en tres órdenes, de manera que el número de experimentos a realizar fue  $2^{7-3}$ . Con este tipo de reducción, los experimentos necesarios pasan de ser 128 a 16, teniendo tan sólo como contrapartida la confusión de factores principales con interacciones de tercer orden.

Las variables escogidas para este primer diseño de selección se mostraron ya en el apartado 2.4.5 del capítulo Experimental, si bien la Tabla 3.1 muestra además los dominios para cada una de ellas.

Tabla 3.1. Variables y dominios considerados para el diseño de experimentos  $2^{7-3}_{IV}$  realizado

| Variable                         | Dominio            |
|----------------------------------|--------------------|
| Relación NaCl/Acetonitrilo       | 0.6 - 1            |
| Concentración Cisteína en Tampón | 0.1 - 1 ppm        |
| Concentración CTAB en el Tampón  | 0.02 - 0.2 mM      |
| % rellenado de capilar           | 8 - 20 %           |
| pH tampón                        | 8.2 - 8.6          |
| Potencial aplicado               | 8 - 14 kV          |
| Alcohol utilizado                | Metanol - Propanol |

A partir de la primera serie de experimentos seleccionados, se determinó que las variables que realmente tenían un efecto significativo sobre el área del pico de metilmercurio (que fue el parámetro de respuesta medido) eran cuatro de las siete estudiadas: potencial, concentración de CTAB en el tampón, % de relleno del capilar y relación NaCl/Acetonitrilo. Así, el resto de condiciones fueron fijadas, y se procedió a diseñar un experimento de optimización del resto de variables respecto al área de pico del metilmercurio. En esta segunda serie de experimentos además, se desdobló la variable relación NaCl/Acetonitrilo en dos (concentración de NaCl y % de Acetonitrilo), por lo que resultaron cinco variables finales para optimizar. La Tabla 3.2 muestra tanto el dominio utilizado para las variables consideradas en el modelo, como los valores tomados para el resto de variables no incorporadas en el diseño.

Tabla 3.2. Parámetros y variables establecidos y considerados para el diseño de experimentos de optimización de las condiciones de análisis HPCE

| Parámetro / Variable             | Valor / Dominio |
|----------------------------------|-----------------|
| Concentración Cisteína en Tampón | 0.7 ppm         |
| pH tampón                        | 8.6             |
| Alcohol utilizado                | Propanol        |
| Potencial aplicado               | 10 - 25 kV      |
| Concentración CTAB en Tampón     | 0.001 - 0.01 mM |
| % rellenado del capilar          | 15 - 20 %       |
| % Acetonitrilo en muestra        | 30 - 50 %       |
| Concentración de sal en muestra  | 0.2 - 0.4 %     |

El diseño utilizado para la optimización de estas cinco variables fue tipo cubo centrado en las caras, que con un número reducido de experimentos permite la incorporación de tres niveles distintos para cada una de las variables consideradas. Así, el número final de experimentos fue de 26, más tres puntos centrales. El efecto de cada una de las variables, así como de las interacciones secundarias, puede observarse en la Figura 3.1.

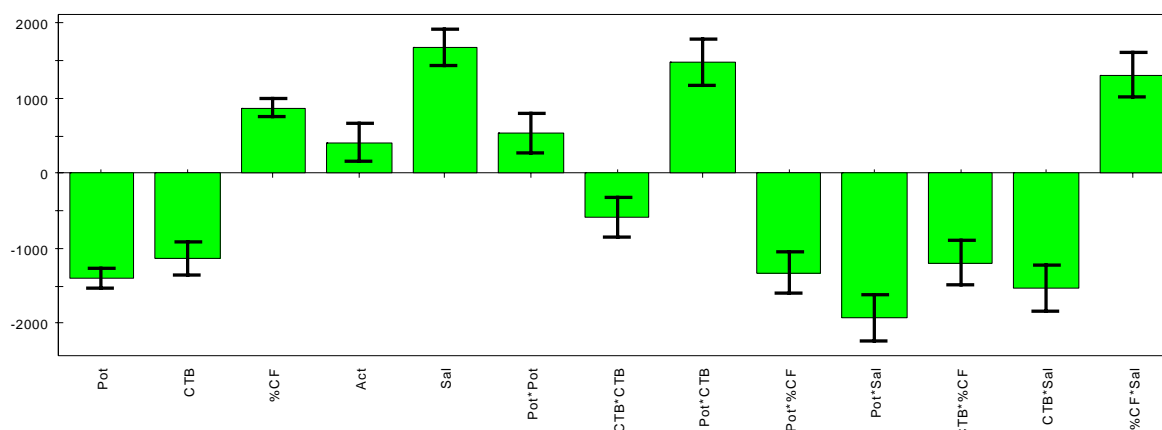


Figura 3.1. Efectos de las variables e interacciones secundarias para el diseño cúbico centrado en las caras elegido en la optimización de las condiciones de preconcentración de metilmercurio. Pot: potencial aplicado; CTB: Concentración de CTAB; %CF: % relleno capilar; Act: Porcentaje de acetonitrilo; Sal: Porcentaje de NaCl

Como se observa en la figura, todas las variables consideradas tienen efectos significativos sobre el área del pico de metilmercurio. Sin embargo, de estos efectos tienen orígenes distintos. Tanto potencial como concentración de CTAB afectan sobretodo a la resolución entre los picos de metilmercurio y propanol neutro, mientras que el porcentaje de relleno de capilar afecta a la cantidad de analito inyectada, y acetonitrilo y NaCl a la calidad del stacking (preconcentración).

Una vez encontrado el modelo, la maximización del área de metilmercurio arroja como valores óptimos de las variables:

- Potencial aplicado: 10.1 kV
- Concentración de CTAB: 0.003 mM
- % rellenado del capilar: 19.9%
- % acetonitrilo: 30.1%
- % concentración NaCl: 0.4%

El límite de detección con el sistema descrito se encuentra alrededor de 0.1 ppm de metilmercurio. Este nivel de concentración es todavía insuficiente para los estándares que se encuentran en el medioambiente, por lo que es necesario continuar el proceso de optimización.

### 3.1.4 Especiación directa de Hg en muestras acuosas por ICP-AES

Esta serie de experimentos pretendió la determinación de metilmercurio y mercurio inorgánico presentes en muestras acuosas sin la necesidad de emplear una técnica cromatográfica que separase ambas formas de mercurio. La metodología propuesta se basa en la gran diferencia de sensibilidad (pendiente de la curva de calibrado) entre el metilmercurio y el mercurio inorgánico, cuando se encuentran complejados con Au en solución. Tal y como se observa en la Figura 3.2, esta diferencia llega a ser de más del 300% a favor del metilmercurio.

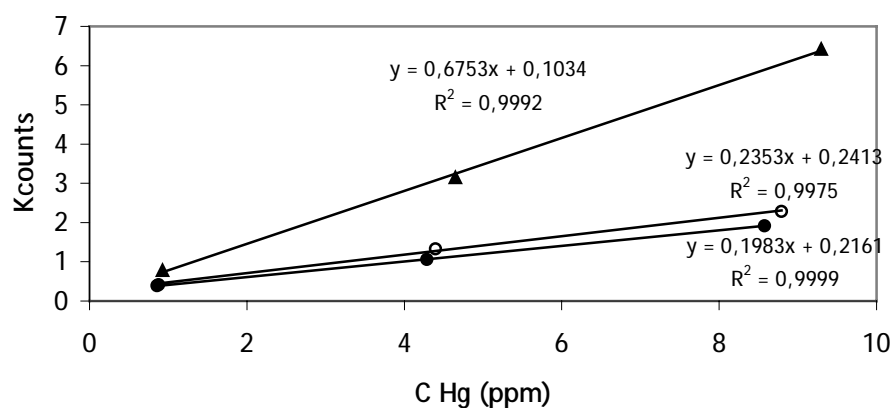


Figura 3.2. Curvas de calibrado para HgCH<sub>3</sub>Cl (▲), HgCl<sub>2</sub> (○) y Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (●) en medio acuoso y 15 ppm Au

Otro fenómeno interesante, y que completa el planteamiento para la especiación directa, es que esta diferencia queda totalmente anulada si se utiliza cisteína o cualquier otro complejante basado en sulfuro en lugar de Au. Así, en medio cisteína la pendiente de la recta para metilmercurio y mercurio inorgánico es la misma, y es además igual (o muy parecida) a la pendiente de la recta de mercurio inorgánico en medio Au (ver Figura 3.3).

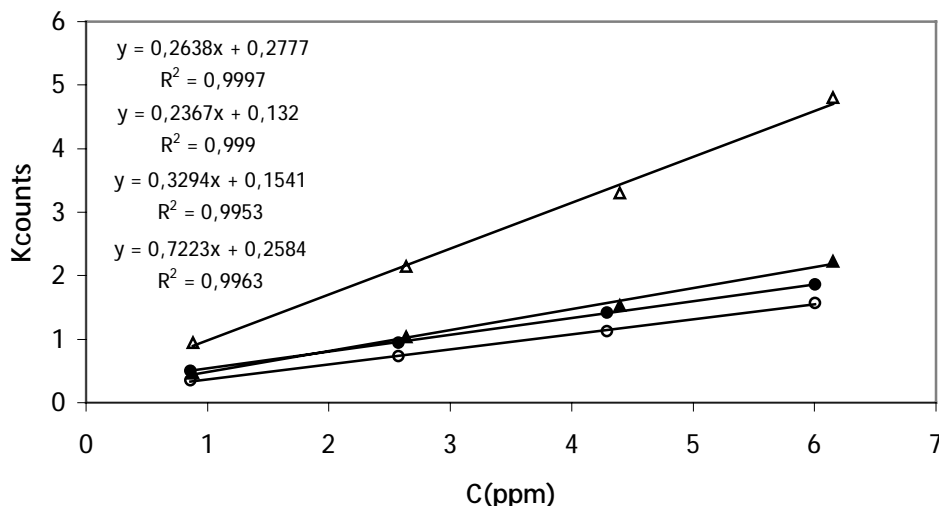


Figura 3.3. Curvas de calibrado para HgCH<sub>3</sub>Cl: en medio cisteina (▲), en medio Au (△) y Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: en medio cisteina (●), en medio Au (○)

De este modo, el siguiente sistema de ecuaciones (ver Ec. 3.5 - Ec. 3.10) nos permite la determinación directa de metilmercurio y mercurio inorgánico de una muestra desconocida, a partir de su emisión en medio Au y en medio cisteina, y a partir de las cuatro curvas de calibrado individuales de HgCH<sub>3</sub>Cl y Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en medio cisteina y Au.

$$A_{HgMe / Au} = aC_{HgMe} + b \quad \text{Ec. 3.5}$$

$$A_{HgMe / Cist} = dC_{HgMe} + e \quad \text{Ec. 3.6}$$

$$A_{Hg / Au} = fC_{Hg} + g \quad \text{Ec. 3.7}$$

$$A_{Hg / Cist} = hC_{Hg} + j \quad \text{Ec. 3.8}$$

$$A_{Au} = A_{HgMe / Au} + A_{Hg / Au} \quad \text{Ec. 3.9}$$

$$A_{Cist} = A_{HgMe / Cist} + A_{Hg / Cist} \quad \text{Ec. 3.10}$$

Así, la metodología propuesta permite trabajar con el concepto de especiación sin la necesidad de aplicar técnicas cromatográficas, de una manera rápida y sin complicaciones instrumentales o metodológicas.

La metodología presenta sin embargo dos inconvenientes importantes:

- La desviación estándar en las medidas de metilmercurio es alta (en porcentaje respecto al valor total, alrededor del 5%), de manera que cuando se analizan

mezclas con concentraciones elevadas de metilmercurio el error acumulado puede ser importante.

- Los límites de detección de la metodología son demasiado elevados (alrededor de 0.5 ppm).

En relación con el segundo de los inconvenientes, se está trabajando en el acoplamiento de columnas de preconcentración al sistema descrito, para permitir la determinación de mercurio a niveles mucho más bajos.

### **3.2 DETERMINACIÓN DE ESPECIES DE MERCURIO EN SUELOS CONTAMINADOS POR TÉCNICAS DE ABSORCIÓN Y FLUORESCENCIA DE RAYOS-X EN LABORATORIOS SINCROTRÓN**

En este apartado se recogen los resultados correspondientes a los experimentos realizados en el laboratorio sincrotrón HASYLAB, en la línea de haz A1, durante los dos periodos de análisis de los que se dispuso en el año 2002. En ellos se realiza una primera aproximación de base a la técnica, esto es, establecimiento de condiciones requeridas en la estación de trabajo, preparación de muestra o tratamiento de los datos. Por otro lado, también se recogen los primeros resultados experimentales obtenidos con muestras de suelos dopadas, demostrándose la aplicabilidad de la técnica tanto cuantitativa como cualitativamente.

Los resultados presentados se encuentran además recogidos en dos de las publicaciones adjuntas (ver Anexos 2 y 3), y que llevan por título 'XANES data evaluation of environmental samples: Comparison of WinXAS and SpecManger programs' y 'Direct speciation of mercury in polluted soils by XAFS techniques' respectivamente. En el primero de los casos, los datos tomados para hacer la comparación de programas corresponden a los experimentos de especiación de Pb realizados por el doctorando de la TUHH Stefan Mangold, y no deben ser tomados como parte de esta tesis.

#### **3.2.1 Comparación de dos programas de tratamiento de datos para análisis XANES**

Tal y como se explicó en el apartado 2.6.7 del capítulo Experimental, el tratamiento de los datos obtenidos en un laboratorio sincrotrón es una de las partes más complejas e importantes de todo el proceso analítico. Por ello, el primer trabajo llevado a cabo con este tipo de tecnologías tuvo que ver precisamente con esta parte del proceso. Así, dos programas de tratamiento de datos fueron comparados (WinXAS y SpecManger) tomando únicamente en consideración la técnica XANES.



Las diferencias encontradas entre ambos programas, considerando la calidad del tratamiento de datos, tienen mucho que ver con su origen y finalidad. WinXAS es un programa comercial de tratamiento general de datos XAFS, siendo el tratamiento de datos XANES una de las muchas opciones del programa. El hecho de ser comercial, le confiere una mayor adaptabilidad a diferentes laboratorios sincrotrón, así como a diferentes tipos de ficheros de datos, siendo su diseño fácil y rápidamente comprensible por el usuario. Incorpora además un detallado manual de instrucciones.

SpecManger es sin embargo un programa no comercial preparado por Stefan Mangold con dedicación exclusiva para el análisis XANES de datos obtenidos en laboratorios sincrotrón. Por ello, no dispone de manual de instrucciones, algunos de sus comandos están en alemán, y no es evidente para un nuevo usuario hacerse con su dominio. Como contrapartida, la calidad en el tratamiento de datos es mucho mayor que la obtenida para el programa WinXAS.

Desde el punto de vista técnico las principales diferencias encontradas entre ambos programas fueron:

- Corrección de desviaciones en la energía. Ambos programas permiten la utilización de una referencia externa a la muestra para calibrar y corregir pequeñas desviaciones en la energía que puedan darse durante el tiempo de análisis. Sin embargo, en WinXAS esta corrección se hace a partir de un único punto del espectro de la referencia, mientras que SpecManger utiliza una calibración multipunto, donde el número de puntos puede ser fijados por el usuario.
- Tratamiento de los datos de fluorescencia. SpecManger permite la manipulación de datos de fluorescencia de detectores con más de un píxel y donde además las cuentas de los píxels no sean proporcionales. En WinXAS, este tratamiento debe hacerse antes de utilizar el programa. La ventaja más grande en el caso de SpecManger es sin embargo la capacidad de corregir los efectos de autoabsorción que pueden darse en el análisis de una muestra. Para ello, tiene en cuenta el ángulo haz-muestra, para después extrapolar a partir del espectro de absorbancia original cuál sería la absorción por parte de la muestra para la energía de la radiación-X emitida por fluorescencia.
- Determinación de las proporciones de las especies presentes en la muestra por combinación de los espectros de referencia. En este aspecto, SpecManger también consigue cierta ventaja, pues permite incluir un número indefinido de compuestos de referencia (WinXAS sólo 10), a la vez que permite un número indefinido de iteraciones para llegar al resultado final (WinXAS sólo 50).

- Versatilidad. Elementos a analizar. Una gran parte de la ventaja que SpecManger consigue respecto a WinXAS es debida a la información complementaria que recoge de los elementos con los que trabaja. Esto se convierte en un inconveniente a la hora de trabajar con el programa si el elemento de estudio no se encuentra en la reducida lista de elementos de los que el programa ya incorpora todos los datos (Pb, Cu, Cr y Hg). Es sin embargo posible (aunque no evidente) incorporar nuevos elementos al programa.

### **3.2.2 Aplicación de XANES a la determinación de especies de Hg en muestras dopadas. Análisis cuantitativo y cualitativo**

Obviando el gran trabajo preparatorio necesario para la puesta a punto de un método de análisis en un laboratorio sincrotrón, los primeros experimentos planteados buscaron la validación de las técnicas XAFS para la determinación de especies de mercurio. Por ello, y dado que los límites de detección de la configuración XAFS habitual son bastante elevados, se prepararon una serie de muestras de suelo 'limpias' que fueron dopadas con mezclas binarias y ternarias de  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCH}_3\text{Cl}$  y  $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$ . Una vez preparadas, las muestras fueron analizadas tanto por extracción + HPCE, como por XAFS.

Tal y como se puede observar en el artículo adjunto (Anexo 3), la correlación entre los resultados de ambas metodologías es buena, si bien XAFS aporta datos sobre la posible transformación/oxidación del  $\text{HgCl}_2/\text{HgCH}_3\text{Cl}$  a  $\text{HgO}$  durante el proceso. Este es precisamente el aspecto diferenciador de este tipo de técnicas, y el que las hace especialmente atractivas para estudios medioambientales como el que se propone en esta tesis.

Los resultados presentados en el artículo muestran también la posibilidad de obtener información cualitativa sobre las muestras analizadas. Así, es posible aproximar el carácter iónico o covalente del promedio de átomos de mercurio presente en la muestra. Esa correlación, que se ha demostrado con coherencia para los compuestos de referencia  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCH}_3\text{Cl}$  y  $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , es seguida también a la perfección por las muestras dopadas con mezclas binarias y ternarias de estos tres compuestos de mercurio.

### **3.2.3 Aplicación de XANES a la determinación de especies de Hg en muestras de suelos contaminados**

Dos muestras reales fueron analizadas en el laboratorio sincrotrón HASYLAB, en la línea de haz A1. El origen de las dos muestras es totalmente distinto: suelo contaminado procedente de una antigua instalación minera (muestra MIN1), y suelo contaminado de una antigua industria de fertilizantes (muestra TP1). Las concentraciones de mercurio en

ambas muestras son 170 y 560 ppm respectivamente. Cuando se intentó obtener el espectro XAFS de las muestras, si bien ambas eran muy ruidosas por la baja concentración de mercurio presente, no se pudo obtener ninguna estructura fina (ver Figura 3.4) para la segunda de ellas (TP1), aunque era la más concentrada.

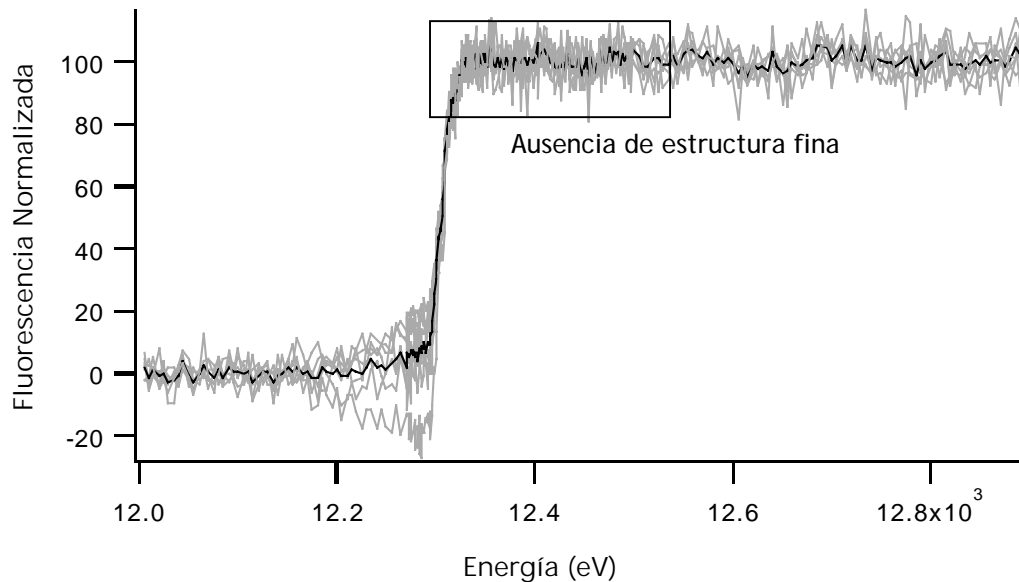


Figura 3.4. Espectro de Fluorescencia de la muestra TP1. Gris: 10 espectros individuales. Negro: media de los espectros individuales

La explicación a este hecho se encuentra en los datos mostrados en la Tabla 3.3, donde aparecen reflejadas las concentraciones de As, Zn, Pb, Cu y Fe presentes en ambas muestras.

Tabla 3.3. Concentración de As, Zn, Pb, Cu y Fe en las muestras MIN1 y TP1

| Elemento | Conc. (ppm) MIN1 | Conc. (ppm) TP1 |
|----------|------------------|-----------------|
| As       | 169 ± 4          | 4600 ± 900      |
| Zn       | 151 ± 14         | 4300 ± 100      |
| Pb       | 23 ± 2           | 22500 ± 400     |
| Cu       | 11 ± 1           | 2100 ± 100      |
| Fe       | 28400 ± 500      | 43100 ± 700     |

Si además observamos el espectro de fluorescencia completo para una energía de radiación-X incidente ligeramente superior al máximo de absorción de mercurio que estamos siguiendo (12284 eV), comprenderemos el papel clave que otros elementos interferentes como Zn, As o el propio Fe pueden tener en la calidad de los resultados (ver Figura 3.5).

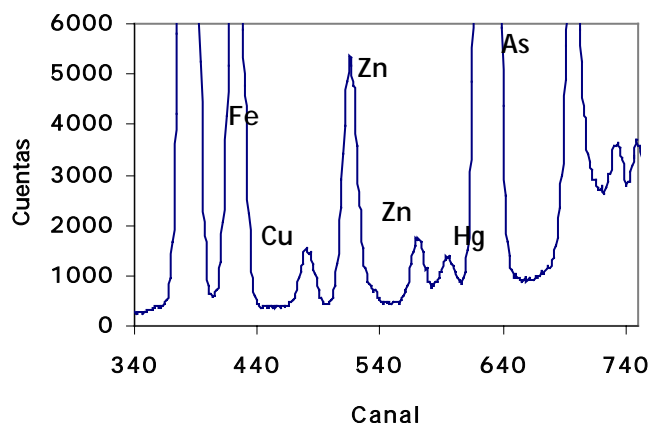


Figura 3.5. Ventana de fluorescencia completa para la muestra TP1. Energía de la radiación-X incidente: 12300eV

Tal y como se puede observar en la Figura 3.5, Zn y As interfieren con la señal de Hg por solapamiento de alguna de sus líneas de fluorescencia con la línea de fluorescencia de mercurio analizada. Por otro lado, la presencia más que habitual de Fe en muestras de suelo, puede llegar a afectar también a la calidad de la señal, al dar lugar a una señal de fondo grande, si se encuentra en concentraciones también grandes. Para detectores de fluorescencia muy sensibles, puede llegar a producir incluso la saturación del detector.

### 3.2.4 Proyectos XAFS relacionados con esta tesis

Las investigaciones XAFS descritas en esta tesis han sido llevadas a cabo durante dos periodos de análisis en el año 2002, gracias a la aceptación de un primer proyecto para el estudio del mercurio en suelos contaminados. Los detalles acerca de ambos periodos se describen brevemente a continuación.

- Línea de haz A1, HASYLAB, Hamburgo. Proyecto I-01-061EC, Abril 2002, 6 días de análisis. Optimización de las condiciones de haz para análisis de mercurio en laboratorios sincrotrón. Estudio de sistemas binarios y terciarios de mercurio.
- Línea de haz A1, HASYLAB, Hamburgo. Proyecto I-01-061EC, Agosto 2002, 7 días de análisis. Estudio de sistemas binarios y terciarios de mercurio. Análisis de muestras de suelo reales.

Además, y gracias al bagaje adquirido en el campo de la radiación sincrotrón a lo largo de esta tesis, una serie de proyectos relacionados con la especiación de mercurio fueron propuestos y aceptados en los laboratorios sincrotrón HASYLAB (Hamburgo) y ESRF (Grenoble).

- Línea de haz ID26, ESRF, Grenoble. Proyecto ME-599, Marzo de 2003, 6 días de análisis. Determinación de especies de mercurio en muestras ultradiluidas. Posibilidades de una instalación sincrotrón de 3<sup>a</sup> generación para el análisis de muestras medioambientales. Caracterización de suelos de mina. Estudios de absorción de HgMeCl y HgMeOH sobre diferentes componentes de suelo.
- Línea de haz L, HASYLAB, Hamburgo. Proyecto I-03-016EC, Diciembre de 2003, 4 días de análisis. Aplicación de  $\mu$ -XANES a la especiación de mercurio. Microfocalización del haz como herramienta para la reducción de los límites de detección y el estudio de las heterogeneidades de una muestra.
- Línea de haz A1, HASYLAB, Hamburgo. Proyecto I-02-099 EC, Diciembre de 2003, 6 días de análisis. Comportamiento y distribución espacial de las especies de mercurio en muestras mineras.
- Línea de haz L, HASYLAB, Hamburgo. Proyecto I-03-016EC, Abril de 2004, 6 días de análisis. Aplicación de  $\mu$ -XANES a la especiación de mercurio. Identificación de asociaciones particulares con otros elementos con herramientas de mapping.
- Línea de haz A1, HASYLAB, Hamburgo. Proyecto I-03-043EC, Abril de 2004, 12 días de análisis. Comportamiento y distribución espacial de las especies de mercurio en muestras mineras

### 3.3 DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS DE INTERCAMBIO IÓNICO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓXIDOS ALCALINOS

Como alternativa a la utilización de métodos convencionales para la producción de hidróxidos alcalinos (p.e. método de cátodo de mercurio) que tienen un impacto negativo sobre el medio ambiente, se estudió el desarrollo de un método para la producción de dichos hidróxidos basado en la utilización de resinas de intercambio iónico, las sales MCl (M: Na, K, Li) correspondientes y óxido de calcio. De este modo, y además de MOH como producto, se obtuvieron únicamente como subproductos sulfatos y carbonatos de calcio. El esquema de los estudios aquí presentados para la síntesis de KOH y NaOH puede observarse en la Figura 3.6. En el estudio se incluyeron también algunos experimentos con LiOH, así como una completa modelación de los resultados obtenidos, hecho que permitió la mejor comprensión del sistema y la optimización de algunas de las condiciones del proceso.

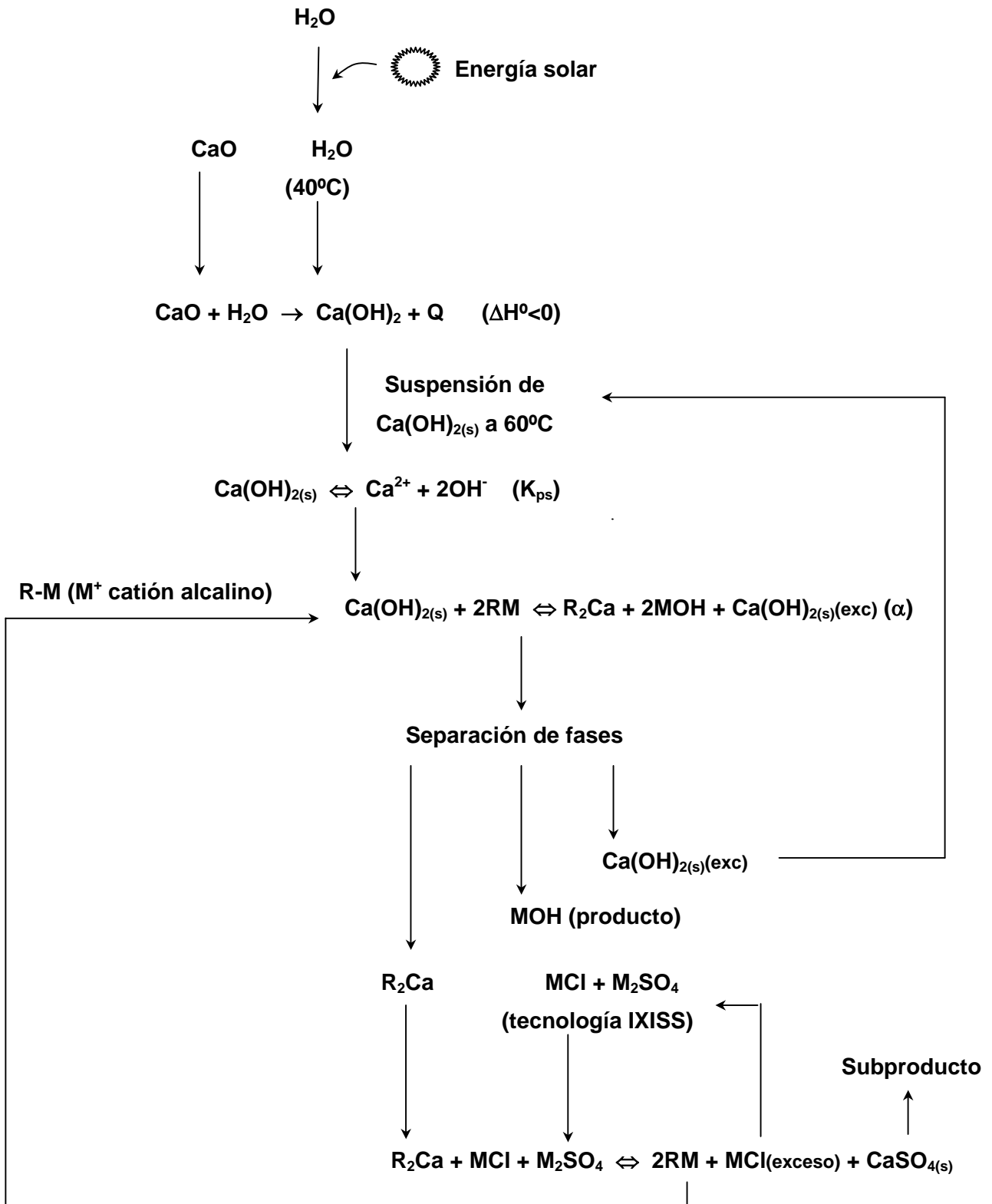


Figura 3.6. Esquema del proceso diseñado para la producción de hidróxidos alcalinos basado en el uso de resinas de intercambio iónico

Los resultados presentados se recogen también en las siguientes publicaciones (ver Anexos 4 - 6)

- J. Gaona and M. Valiente, "Clean Ion-Exchange Technologies. 4. Modelisation and optimisation of the conditions for a resin-based synthetic process of alkaline hydroxides", to be submitted (2004)
- J. Gaona, J. Pacheco and M. Valiente, "Alternative Ion Exchange technologies: synthesis of Sodium Hydroxide from Sodium Chloride and Calcium Hydroxide on carboxylic cation exchanger. Resin regeneration studies", to be submitted (2004)
- D. Muraviev, J. Noguero, J. Gaona and M. Valiente, "Clean Ion-Exchange Technologies. 3. Temperature-Enhanced Conversion of Potassium Chloride and Lime Milk into Potassium Hydroxide on a Carboxylic Ion Exchanger", *Industrial Engineering and Chemical Research* (1999), 38, 4409-4416

### 3.3.1 Producción de hidróxido de sodio a partir de cloruro de sodio y óxido de calcio en resinas carboxílicas de intercambio iónico

En este trabajo se estudiaron individualmente las etapas sintética y de regeneración del proceso introducido en la Figura 3.6, aunque centradas en el caso del NaOH. El anexo 5 recoge algunos de los datos presentados en este apartado.

A nivel cinético, se estudió el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción, así como el efecto de la concentración de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . La primera observación relevante fue que la velocidad de reacción no tiene una correlación lineal con el aumento de la temperatura. Así, entre 293 y 333K la velocidad aumenta con la temperatura, observándose un cambio en la tendencia (disminución de la velocidad de reacción) entre 333 y 353K (ver Figura 3.7).

Este comportamiento a priori anómalo, se atribuye a las respuestas opuestas que experimentan  $\alpha$  (factor de separación) y el producto de solubilidad del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , que aumentan y disminuyen respectivamente con la temperatura. En cuanto al aumento de la concentración de hidróxido cálcico, éste da lugar a un empeoramiento en la cinética, atribuido a la pérdida de eficiencia en la agitación de la celda de reacción.

En cuanto al equilibrio termodinámico, las variables estudiadas fueron temperatura, pH, fuerza iónica y relación m/V (masa de resina/volumen de disolución). En los tres primeros casos, el efecto se midió según la variación del factor de separación, mientras que en el último de los casos fueron concentración final de NaOH y factor de conversión las respuestas consideradas. Tal y como se esperaba, temperatura y fuerza iónica tuvieron efectos opuestos sobre el factor de separación. Así, mientras el aumento de la temperatura implica el aumento de  $\alpha$  (aumento de la afinidad por Ca en detrimento del

Na), el aumento en la fuerza iónica da lugar a una pérdida en la afinidad de la resina por Ca. El efecto del pH no fue significativo en el intervalo de acidez estudiado.

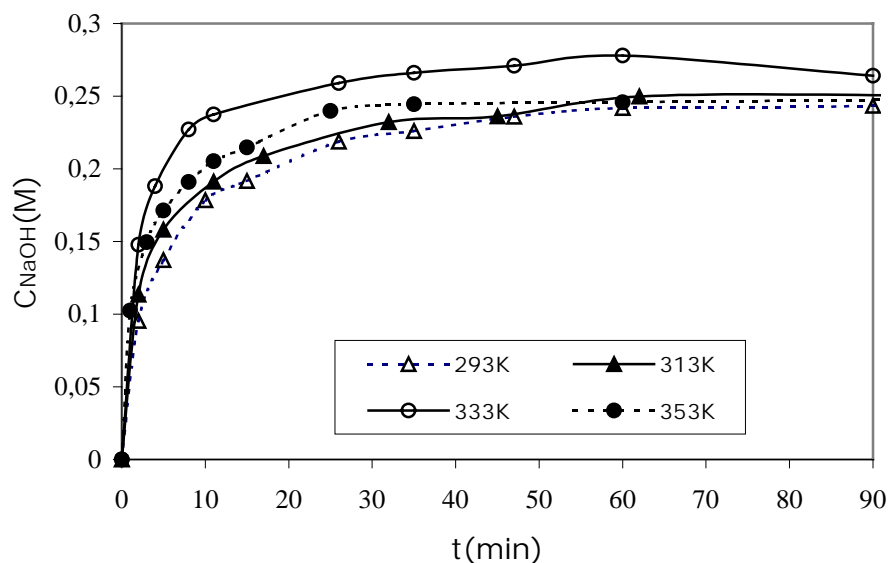


Figura 3.7. Cinéticas de la reacción de síntesis de NaOH en reactor discontinuo y a distintas temperaturas de trabajo

Estos datos sirvieron para tener un mayor conocimiento del sistema (donde pH i l varían a lo largo del proceso) y para fijar un valor de temperatura óptimo teniendo en cuenta consideraciones cinéticas y termodinámicas. Como se ha comentado, mayor temperatura implica mayor selectividad de la resina respecto a calcio (y por lo tanto mayor concentración final de MOH). Sin embargo, a partir de 333K la velocidad de reacción disminuye tal y como se observa en la Figura 3.7. Además, se debe considerar el coste económico de calentar grandes cantidades de disolución en el reactor. Por todo ello, se fijo 333K como valor de compromiso para la temperatura de trabajo.

El aumento de la variable m/V supuso un aumento en la concentración final de producto (NaOH), puesto que la cantidad de ión  $\text{Na}^+$  presente en el sistema era mayor (ver Figura 3.8). Sin embargo, en términos de grado de conversión de resina, éste experimentó un decrecimiento con el aumento de la variable m/V (ver Figura 3.9). Este hecho es lógico y se correlaciona perfectamente con lo observado para la concentración, pues al aumentar la fracción molar de Na en disolución, la afinidad de la resina por el Ca aumenta, restringiendo su liberación al medio.



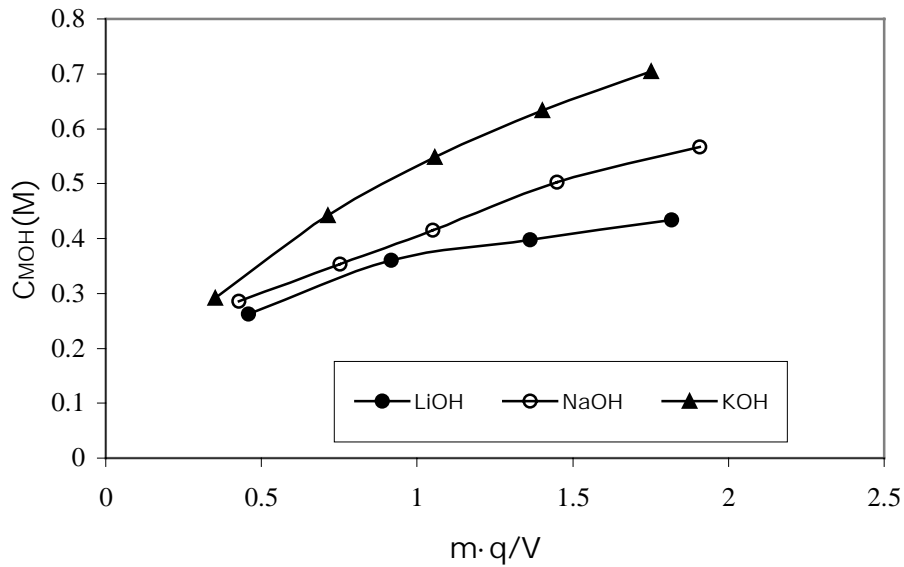


Figura 3.8. Variación de la concentración final de producto en función de la cantidad de resina en la mezcla de reacción para los sistemas  $\text{Li}^+/\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$ .  $T=293\text{K}$ .  $q$ : capacidad de la resina para cada uno de los cationes alcalinos considerados

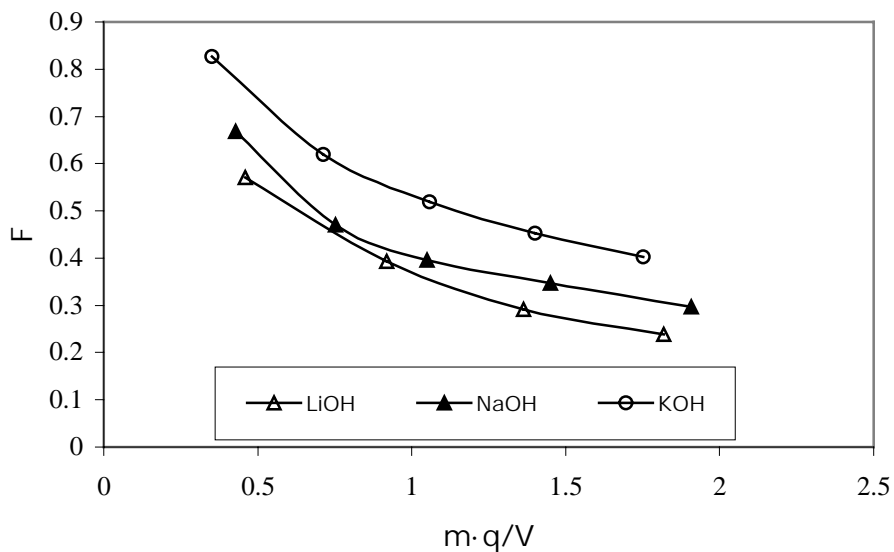


Figura 3.9. Grado de conversión de la resina en función de  $m \cdot q/V$  para los tres metales de estudio.  $q$ : capacidad de la resina para cada uno de los cationes alcalinos considerados

El estudio se completó realizando el mismo proceso para potasio y litio. Como se observa en la Figura 3.8 y Figura 3.9, tanto la concentración final de MOH como el grado de conversión siguen el orden  $\text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+$ . Este efecto correlaciona coherentemente con la afinidad de la resina utilizada (Lewatit CNP 80) por dichos iones, y que sigue la ordenación  $\text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ .

En cuanto a la etapa de regeneración de la resina, se estudió la variación en la eficiencia de regeneración con la relación  $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$  en la disolución regenerante. Los

resultados mostraron como la regeneración más eficiente se obtenía para concentraciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en la disolución regenerante de entre 80 y 100% (ver Anexo 5). Este hecho es lógico, si se tiene en cuenta que la reacción que se acopla a la regeneración de la resina, haciéndola más eficiente, es la formación de  $\text{CaSO}_4$ . Éste se forma a partir del  $\text{Ca}^{2+}$  desplazado de la resina por el  $\text{Na}^+$ , y el sulfato presente en el medio.

### **3.3.2 Producción de hidróxido de potasio a partir de cloruro de potasio y óxido de calcio en resinas carboxílicas de intercambio iónico**

De manera similar a como se había hecho para la producción de hidróxido de sodio, se realizó un estudio sistemático de variables afectando tanto a la etapa de síntesis como a la etapa de regeneración de la resina para el caso del hidróxido potásico (ver Anexo 6).

Aquí, en el estudio termodinámico se añadió a las variables temperatura, concentración de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y fuerza iónica, el tipo de resina (contemplándose resinas carboxílicas y sulfónicas). Así, mientras que para el resto de variables se obtenían resultados conceptualmente similares a los obtenidos para el Na, se comprobó como las resinas carboxílicas daban resultados mejores que las resinas sulfónicas (ácidos fuertes), debido a la menor afinidad por iones divalentes de las segundas.

Los estudios de regeneración arrojaron sin embargo resultados distintos a los obtenidos para el caso del Na. En el caso del K, se demostró que la relación  $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{KCl}$  más eficiente en la regeneración es de alrededor de 20% en  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . También se demostró que para esta relación de sales, y una concentración total de K en disolución de 1.35 eq/L, el volumen necesario para la total regeneración es aquél que contiene una cantidad de  $\text{K}^+$  70 veces superior a la capacidad total de la resina. Esta cantidad puede ser reducida considerablemente si se aceptan como válidos valores de regeneración del 80% o inferiores.

### **3.3.3 Modelación y optimización de las condiciones para un proceso de síntesis de hidróxidos alcalinos basado en resinas de intercambio iónico**

La última etapa contemplada en el diseño del proceso de síntesis fue la modelación de los resultados. El proceso completo de modelación, así como una extensa discusión de los resultados se recoge en el Anexo 4.

En primer lugar, y a partir de las ecuaciones del factor de separación ( $\alpha$ ), el producto de solubilidad del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y los balances de masa correspondientes, se llegó a la ecuación Ec. 3.11. Esta expresión permitió, por métodos iterativos, la modelación del comportamiento de la concentración final de MOH, de  $\alpha$  y del grado de conversión de la resina F.

$$C_M^4 + ((K'_{ps} \times \alpha_M^{Ca}) \times C_M) - (K'_{ps} \times q_o \times \frac{m}{V} \times \alpha_M^{Ca}) = 0 \quad \text{Ec. 3.11}$$

Donde  $C_n$  es la concentración de MOH,  $K'_{ps}$  es el producto de solubilidad para una relación de m/V dada y  $q_o$  la capacidad de la resina para el ión  $M^+$ .

Para completar adecuadamente esta modelación, fueron necesarios experimentos donde se observó la variación del producto de solubilidad del  $\text{Ca(OH)}_2$  con la relación m/V. A medida que avanza la reacción de formación de MOH, una parte del sólido de  $\text{Ca(OH)}_2$  se va disolviendo, dando lugar a partículas de  $\text{Ca(OH)}_2$  más pequeñas (como se demuestra por SEM, ver Anexo 4), y en consecuencia a productos de solubilidad mayores<sup>2</sup>.

La correlación de los valores modelados con los valores obtenidos experimentalmente confirmó la bondad del modelo. Por otro lado, el modelo permitió la predicción de valores de  $\alpha$  en condiciones extremas, esto es para valores de  $X_{Ca}$  muy pequeños. Estos valores, que se acercan a las condiciones reales que se dan en algunos procesos de producción, son especialmente difíciles de conseguir experimentalmente por necesitar de una gran cantidad de tiempo para alcanzar el equilibrio.

Por último, también se modeló la evolución del tamaño de partícula de  $\text{Ca(OH)}_2$  con la relación m/V a partir de simples balances de masa. Ello permitió la determinación de las concentraciones adecuadas de dicho reactivo en función de la relación m/V utilizada.

### 3.4 COMPARACIÓN ECOLÓGICA DE DOS PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE NaOH: ELECTRÓLISIS VS. INTERCAMBIO IÓNICO. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la comparación de ambos procesos, se consideraron los elementos de inventariado, valoración del impacto ambiental y conclusiones, dentro de la metodología LCA.

Como se comentó anteriormente, el inventariado para la producción industrial de NaOH fue obtenido directamente de la base de datos BUWAL 1994. Las siguientes tablas recogen la energía utilizada en el proceso (Tabla 3.4), los reactivos utilizados, tanto para la producción de energía como aquellos necesarios en el proceso (Tabla 3.5 y Tabla 3.6) y los residuos liberados al aire (Tabla 3.7). BUWAL 1994 reporta también los residuos liberados al medio acuoso, pero tan sólo los primeros fueron tenidos en cuenta pues son los que afectan directamente al calentamiento global (una de las categorías escogidas). El conjunto de estos datos recibe el nombre de balance ecológico.

2. Aquatic Chemistry Concepts, J.F. Pankow (ed.), Lewis Publishers, (1991)

Es importante mencionar que en todo momento los datos son referidos a la producción de 1000 kg de NaOH puro, o en su defecto 2000 kg de NaOH al 50%.

Tabla 3.4. Energía necesaria para la producción electrolítica de 1000 kg de NaOH

| Fuente de energía      | Energía para la puesta en marcha, [MJ] | Energía del proceso |              | Transporte       |            | Total [MJ]   |
|------------------------|--|---------------------|--------------|------------------|------------|--------------|
|                        |  | Cantidad            | [MJ]         | Cantidad         | [MJ]       |              |
| Electricidad           | 9590                                   | 1200 kWh            | 4320         | 6 kWh            | 20         | 13930        |
| Carbón                 | 160                                    | 38 kg               | 1150         | 0 kg             | -          | 1310         |
| Derivados del petróleo | 180                                    | 27 kg               | 1160         | 7 kg             | 280        | 1620         |
| Gas natural            | 190                                    | 92 m <sup>3</sup>   | 3680         | 0 m <sup>3</sup> | 10         | 3880         |
| <b>Total</b>           | <b>10120</b>                           |                     | <b>10310</b> |                  | <b>310</b> | <b>20740</b> |

Tabla 3.5. Materia prima utilizada para la producción de la energía necesaria en la síntesis de 1000 kg de NaOH

|   |                    |
|---|--------------------|
| Lignito   | 160 kg             |
| Gas sin refinar                                     | 120 m <sup>3</sup> |
| Hulla   | 230 kg             |
| Aceite sin refinar                                  | 77 kg              |
| Uranio (mineral)                                    | 13 g               |
| Agua con energía potencial (energía hidroeléctrica) | 710 m <sup>3</sup> |

Tabla 3.6. Reactivos necesarios para la producción de 1000 kg de NaOH

|                   |                    |
|-------------------|--------------------|
| Mineral de hierro | 0.46 kg            |
| Piedra caliza     | 10.5 kg            |
| Sal               | 590 kg             |
| Arena             | 0.2 kg             |
| Agua de proceso   | 5.3 m <sup>3</sup> |

Tabla 3.7. Emisiones al aire en la producción electrolítica de 1000 kg de NaOH

| Contaminantes del aire          | Suministro de energía | Combustión + proceso | Transporte | TOTAL   |
|---------------------------------|-----------------------|----------------------|------------|---------|
| Polvo / Partículas [g]          | 500                   | 2580                 | 20         | 3100    |
| Benceno [g]                     | 1.2                   |                      |            | 1.2     |
| PAH [g]                         | 0.017                 |                      |            | 0.017   |
| Hidrocarburos aromáticos [g]    | 5.9                   |                      |            | 5.9     |
| Halon H1301 [g]                 | 0.018                 |                      |            | 0.018   |
| Hidrocarburos halogenados [g]   | 0.0004                |                      |            | 0.0004  |
| Metano [g]                      | 2400                  |                      |            | 2400    |
| VOC (excepto metano) [g]        | 650                   | 3380                 | 70         | 4100    |
| CO <sub>2</sub> [g]             | 100000                | 1000000              | 20000      | 1120000 |
| CO [g]                          | 50                    | 630                  | 20         | 700     |
| NH <sub>3</sub> [g]             | -                     |                      |            | 0       |
| HF [g]                          | -                     |                      |            | 0       |
| N <sub>2</sub> O [g]            | 5.5                   |                      |            | 5.5     |
| HCl [g]                         | 85                    | 65                   |            | 150     |
| SOx (como SO <sub>2</sub> ) [g] | 1000                  | 8900                 | 100        | 10000   |
| NOx (como NO <sub>2</sub> ) [g] | 500                   | 6500                 | 200        | 7200    |

En cuanto al inventario del proceso a partir de resinas de intercambio iónico, los cálculos fueron realizados en función del esquema presentado en la Figura 3.6, teniendo en cuenta los parámetros cinéticos y termodinámicos discutidos en los apartados 3.3.1 y 3.3.3. Así, se consideró un producto final de concentración 0.6 M en NaOH, un grado de conversión de la resina (F) de 0.3, una concentración de Ca(OH)<sub>2</sub> del 4.5%, una relación m/V de 0.25 y un exceso en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 35 veces para conseguir la completa regeneración de la resina.

Las cantidades de reactivo fueron escaladas respecto a los 2000 kg de NaOH 50% que debe ser obtenido, para poder proceder a la comparación directa con el inventario del proceso electrolítico. Así, los 1000 kg de NaOH se supusieron contenidos en un total de 56 m<sup>3</sup> de agua (concentración de producto 0.6 M), siendo necesaria la evaporación de 55 m<sup>3</sup> para obtener la concentración deseada del 50%. La cantidad de resina considerada fue de 17300 kg (considerando F=0.3), la de CaO 194 kg, y la cantidad de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 2400 kg (considerando que el exceso de agente regenerante se reutiliza en el próximo ciclo).

Tal y como ha quedado reflejado, la opción tomada para igualar la concentración del proceso de intercambio iónico a la del proceso electrolítico ha sido la evaporación del agua del primero. Esta opción ha sido elegida en base a que éste es un procedimiento común en la industria química actual. Existen sin embargo otras variantes, como la ósmosis inversa,

que podrían ser considerados a la hora de diseñar un proceso global más respetuoso con el medio ambiente.

El cálculo energético del proceso fue el que tuvo un error asociado más grande. Así, en este inventario no se consideraron detalles de ingeniería como tipo de reactores, energías de agitación, energías de iniciación, etc. sino que se tomaron únicamente aquellos valores de energías obtenidos directamente de los cálculos termodinámicos. Esta aproximación debe ser tomada en cuenta a la hora de extraer las conclusiones finales.

Se definieron en primer lugar los reactivos, ya que la producción de éstos implica a su vez la utilización de energía y generación de residuos, que deben ser igualmente tenidos en cuenta en el balance global. De este modo, se consideraron únicamente dos reactivos: CaO y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se aproximó vida ilimitada de la resina, siendo plenamente conscientes que esta aseveración es incorrecta (el promedio de tiempo de vida de estas resinas comerciales suele ser de 5 años si se utilizan de forma continuada). BUWAL 1994 nos aporta los datos en cuanto a la obtención de estos reactivos. Así, para la obtención de CaO se referencia el siguiente balance de materia (Figura 3.10):

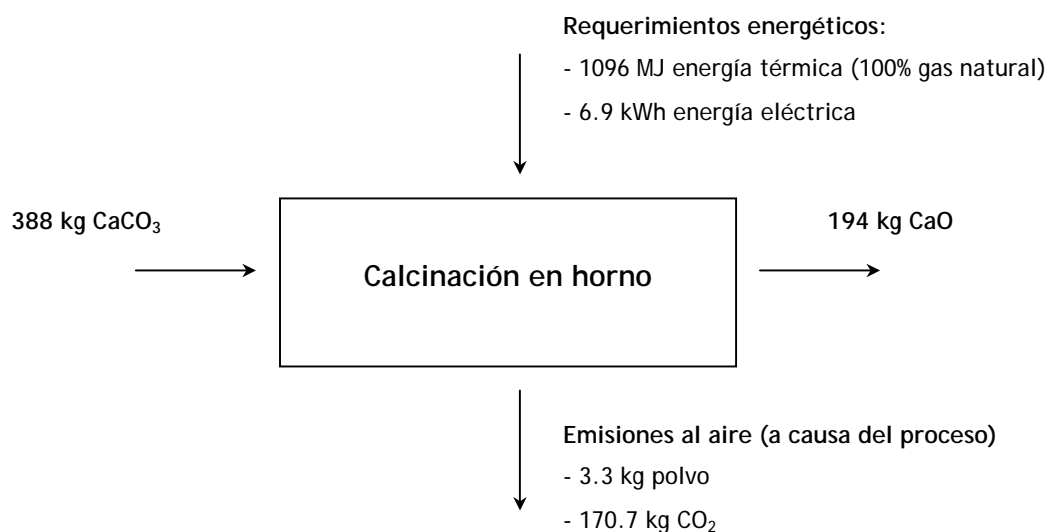


Figura 3.10. Balance de materia para la producción de CaO a partir de la calcinación de CaCO<sub>3</sub>

El reactivo de partida en este caso fue CaCO<sub>3</sub>, que es obtenido por extracción directa, de manera que el inventariado para el CaO finalizó en este punto.

El segundo de los reactivos utilizados en el proceso (en este caso para la regeneración de la resina) es el Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. De nuevo consultando con BUWAL 1994, se obtuvo el diagrama de flujos de la Figura 3.11. En este caso, tanto NaCl como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> proceden de sendos procesos industriales, y por tanto fue también necesaria la obtención de su balance ecológico. Para el caso del NaCl, éste se dispuso directamente a partir de BUWAL 1994 (ver

Tabla 3.8 a Tabla 3.11), mientras que para el caso del ácido sulfúrico es referenciado un nuevo balance de materia (ver Figura 3.12).

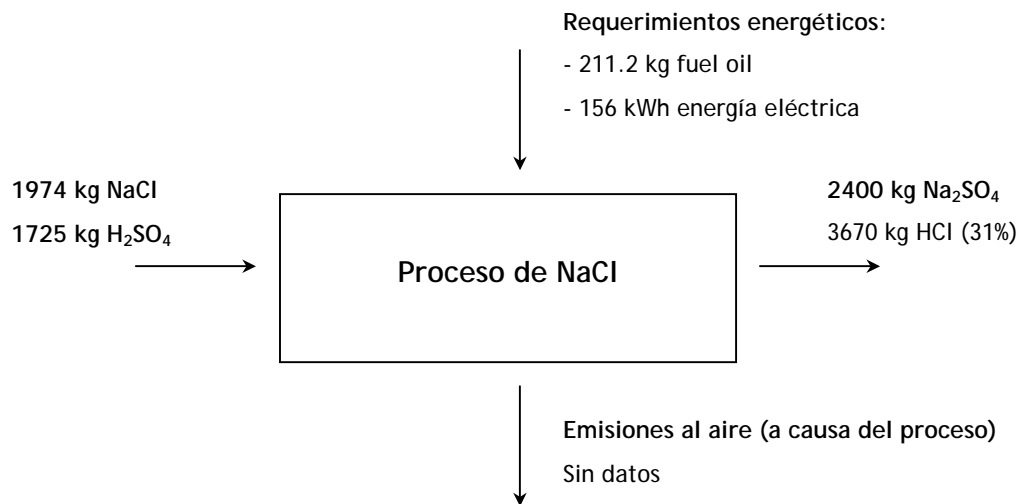


Figura 3.11. Balance de materia para la síntesis de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a partir de  $\text{NaCl}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Tabla 3.8. Energía necesaria para la producción de 1000 kg de  $\text{NaCl}$

| Fuente de energía      | Energía puesta en marcha, [MJ] | Energía del proceso |             | Transporte |           | Total [MJ]  |
|------------------------|--------------------------------|---------------------|-------------|------------|-----------|-------------|
|                        |                                | Cantidad            | [MJ]        | Cantidad   | [MJ]      |             |
| Electricidad           | 430                            | 58 kWh              | 210         | -          | -         | 640         |
| Carbón                 | 30                             | 4 kg                | 130         | -          | -         | 160         |
| Derivados del petróleo | 70                             | 11 kg               | 470         | 0.9 kg     | 40        | 580         |
| Gas natural            | 90                             | 39 m <sup>3</sup>   | 1580        | -          | -         | 1670        |
| <b>Total</b>           | <b>620</b>                     |                     | <b>2390</b> |            | <b>40</b> | <b>3050</b> |

Tabla 3.9. Materia prima utilizada para la producción de la energía necesaria en la síntesis de 1000 kg de  $\text{NaCl}$

|                            |                   |
|----------------------------|-------------------|
| Lignito                    | 7.3 kg            |
| Gas sin refinar            | 43 m <sup>3</sup> |
| Hulla                      | 16 kg             |
| Aceite sin refinar         | 15 kg             |
| Uranio (mineral)           | 0.47 g            |
| Agua con energía potencial | 45 m <sup>3</sup> |

Tabla 3.10. Reactivos necesarios para la producción de 1000 kg de NaCl

|                 |                    |
|-----------------|--------------------|
| Piedra caliza   | 14 kg              |
| Sal             | 1070 kg            |
| Arena           | 0.06 kg            |
| Agua de proceso | 4.6 m <sup>3</sup> |

Tabla 3.11. Emisiones al aire en la producción de 1000 kg de NaCl

| Contaminantes del aire          | Suministro de energía | Combustión + proceso | Transporte | TOTAL   |
|---------------------------------|-----------------------|----------------------|------------|---------|
| Polvo / Partículas [g]          | 40                    | 280                  |            | 320     |
| Benceno [g]                     | 0.18                  |                      |            | 0.18    |
| PAH [g]                         | 0.0012                |                      |            | 0.0012  |
| Hidrocarburos aromáticos [g]    | 0.51                  |                      |            | 0.51    |
| Halon H1301 [g]                 | 0.0036                |                      |            | 0.0036  |
| Hidrocarburos halogenados [g]   | 0.00002               |                      |            | 0.00002 |
| Metano [g]                      | 370                   |                      |            | 370     |
| VOC (excepto metano) [g]        | 130                   | 1500                 |            | 1630    |
| CO <sub>2</sub> [g]             | 17000                 | 155000               | 3000       | 175000  |
| CO [g]                          | 5                     | 83                   | 2          | 90      |
| NH <sub>3</sub> [g]             | 0.074                 |                      |            | 0.074   |
| HF [g]                          | 0.45                  |                      |            | 0.45    |
| N <sub>2</sub> O [g]            | 0.44                  |                      |            | 0.44    |
| HCl [g]                         | 4.2                   | 5.8                  |            | 10      |
| Sox (como SO <sub>2</sub> ) [g] | 100                   | 980                  | 20         | 1100    |
| Nox (como NO <sub>2</sub> ) [g] | 100                   | 1370                 | 30         | 1500    |

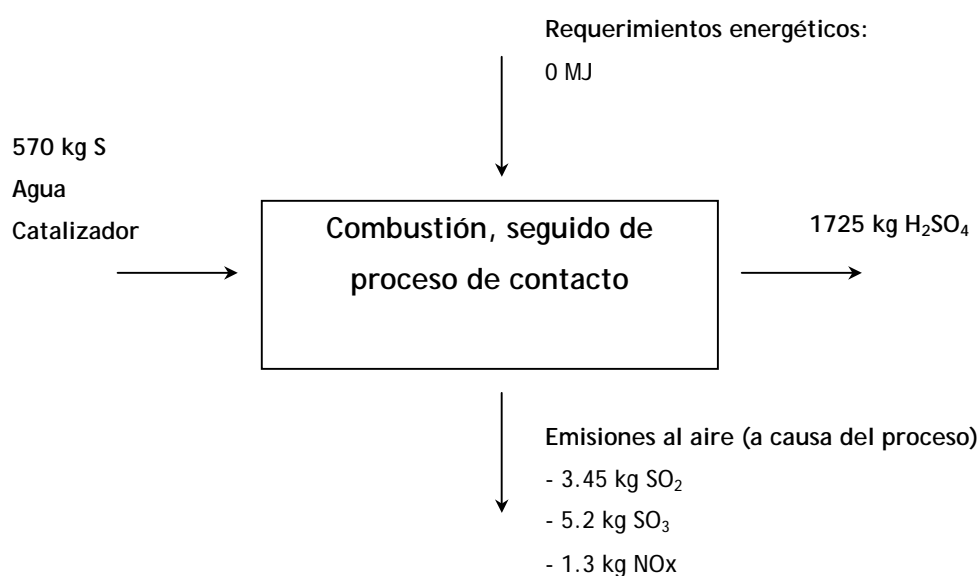


Figura 3.12. Proceso industrial para la síntesis de ácido sulfúrico



Azufre y agua aparecen como los únicos reactivos de partida para la síntesis de ácido sulfúrico. El azufre es obtenido por extracción directa (no por ningún proceso industrial), por lo que el inventariado de ambos procesos finalizó aquí.

Es necesario remarcar que, para aquellos balances de materia en los que los términos energéticos no aparecen desglosados, esta etapa debe hacerse manualmente para una mayor exactitud en el resultado final. Este desglose energético viene marcado por el país en el que nos encontremos, puesto que cada país tiene su propia distribución de fuentes energéticas. La Tabla 3.12 muestra los desglosos energéticos para una serie de países europeos. Para realizar todos los cálculos incluidos en este estudio, se utilizaron los porcentajes correspondientes a España.

Tabla 3.12. Distribución de fuentes energéticas para varios países europeos

| País         | Hulla (%) | Lignito (%) | Petróleo (%) | Gas N. (%) | Energía at. (%) | Hidroeléctrica (%) | Otros (%) |
|--------------|-----------|-------------|--------------|------------|-----------------|--------------------|-----------|
| Bélgica      | 22.8      | 0           | 2.2          | 14.2       | 58.4            | 2.4                | 0         |
| Alemania     | 28.9      | 18.8        | 1.2          | 4.5        | 39.3            | 6.3                | 1         |
| Dinamarca    | 73.8      | 0.1         | 3.7          | 2.1        | 5.2             | 12.7               | 2.4       |
| Francia      | 7.3       | 0.4         | 2.1          | 1.5        | 72.9            | 15.7               | 0.1       |
| Gran Bretaña | 59        | 0           | 8.2          | 3.2        | 26.4            | 2.9                | 0.3       |
| Italia       | 8.6       | 0.5         | 43.4         | 14.5       | 8.2             | 23.5               | 1.3       |
| Luxemburgo   | 25.7      | 14.7        | 1.7          | 10.3       | 37.2            | 9.7                | 0.7       |
| Holanda      | 30.4      | 3.1         | 3.6          | 48.9       | 12.8            | 0.9                | 0.3       |
| Portugal     | 36.3      | 0.7         | 43.4         | 0.4        | 2.6             | 16.6               | 0         |
| España       | 30.5      | 9.9         | 9.2          | 1.7        | 35.4            | 13.3               | 0         |
| Suiza        | 4.7       | 1.4         | 2.5          | 1.2        | 50              | 40.1               | 0.1       |
| Austria      | 7.1       | 8.8         | 2.8          | 9.9        | 6.3             | 65                 | 0.1       |
| Noruega      | 0.1       | 0           | 0.2          | 0.2        | 0.3             | 99.2               | 0         |
| Suecia       | 0.9       | 0           | 5.9          | 0.1        | 39.5            | 53.6               | 0         |
| Finlandia    | 21.1      | 0           | 14.4         | 9.1        | 31.2            | 24.2               | 0         |
| Islandia     | 0         | 0           | 0            | 0.1        | 0               | 94.5               | 5.4       |
| Eslovenia    | 16.3      | 15.7        | 3            | 3.2        | 28.6            | 33.1               | 0.1       |

Como se puede observar en la tabla, las diferencias existentes entre los diferentes países son en algunos casos muy grandes. De este modo, este es un parámetro que no debe ser obviado, puesto que afectará de manera decisiva al impacto ambiental y económico de un determinado producto.

### Valoración del impacto ambiental

Una vez realizado el inventario de ambos procesos, se procedió a valorar el impacto ambiental. Tal y como se comentó en el capítulo Experimental, solo se consideraron cuatro de las muchas categorías que contempla el análisis LCA. Estas fueron:

- Disminución de recursos abióticos. Esta categoría recoge el gasto en reactivos a lo largo de todo el proceso, no sólo aquellos necesarios para la producción, sino también aquellos otros que se utilizan para generar la energía requerida por el sistema. La normalización de esta categoría viene dada por la utilización de kg Sn eq. (kg de estaño por unidad base elegida, en este caso 1000 kg de producto final). La elección de un compuesto a priori tan poco representativo como el Sn persigue la homogeneización de resultados y la invariabilidad de estos con el tiempo, puesto que las reservas de Sn (en función de la demanda actual) son muy grandes y fluctúan poco con el tiempo. El cálculo se hace en función de coeficientes asignados a cada elemento o material extraído directamente<sup>3</sup>, siendo estos coeficientes los potenciales de disminución de recursos abióticos. Así, el resultado numérico correspondiente a la disminución de recursos abióticos se obtiene por suma de los equivalentes de Sn correspondientes a cada uno de los reactivos empleados en el proceso global.
- Efecto invernadero. Esta es una de las categorías obligatorias en todo análisis LCA, y está relacionada directamente con la cantidad y tipo de gases que se desprenden como subproductos del proceso que estamos siguiendo. En este caso, la unidad de trabajo es el kg CO<sub>2</sub> eq<sup>4</sup>, de manera que cada gas liberado al medio ambiente se normaliza por conversión a estas unidades. Así, el valor numérico correspondiente al efecto invernadero se obtiene por suma de los kg de CO<sub>2</sub> eq. que aporta cada uno de los gases desechados a lo largo de todo el proceso (tanto en la propia etapa de producción como en la de obtención de energía).
- Cantidad de mercurio liberado en el proceso. La unidad de trabajo es el g Hg eq. La cantidad total viene por lo tanto dada por toda liberación de Hg acontecida durante el proceso global. En el caso de las plantas cloro-álcali, el valor referenciado corresponde a lo expuesto por el IPPC de la Comunidad Europea a diciembre de 2001<sup>5</sup> (para plantas de cátodo de mercurio).

---

3. The Netherlands Guide on Environmental Life Cycle Assessment [en línea], Jeroen Guinée, Institute of Environmental Sciences <<http://www.leidenuniv.nl/cml/ssp/projects/lca2/index.html>>, [5 Marzo 2004]

4. Climate Change, Radiative Forcing of Climate Change, Cambridge University Press, (1995)

5. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC); Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing Industry (December 2001) [en línea], European Commission, <[www.envir.ee/ippc/docs/chlor-alkali.doc](http://www.envir.ee/ippc/docs/chlor-alkali.doc)>, [5 Marzo 2004]

- Cantidad de uranio utilizado en la producción de energía. La cantidad de uranio utilizada depende principalmente de dos variables: el país en el que se construye la planta (como hemos observado en la Tabla 3.12, la variación puede llegar a ser realmente grande), y la cantidad de energía eléctrica necesaria en el proceso. Así, en el proceso electrolítico, la electricidad puede ser considerada como un reactivo más, pues es necesaria en grandes cantidades. En el proceso de resinas, se necesita igualmente una gran cantidad de energía, pero ésta es térmica y no es necesaria electricidad para producirla. De nuevo, la cantidad total de uranio viene dada por todo uso de uranio acontecido durante el proceso global.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, la Tabla 3.13 muestra los resultados obtenidos para las cuatro categorías consideradas:

Tabla 3.13. Resultados para las categorías estudiadas en LCA simplificado de los procesos de producción de NaOH electrolítico y de resina

| Categorías            | Efecto invernadero<br>(kg CO <sub>2</sub> eq.) | Disminución de las<br>reservas abióticas<br>(kg Sb eq.) | Uranio utilizado<br>(g U eq.) | Mercurio<br>liberado<br>(g Hg eq.) |
|-----------------------|--|---|-------------------------------|------------------------------------|
| Proceso electrolítico | 25.31  | 1172.2  | 13                            | 0.4 - 6                            |
| Proceso de resina     | 275.45   | 2048.9  | 2.65                          | 1.1                                |

La tabla nos muestra claramente como el proceso electrolítico da lugar a valores de efecto invernadero y de reducción de las reservas abióticas mucho menores que el proceso de resina. Estos valores son la confirmación numérica de que al menos para estas dos categorías, el proceso de resina no es rentable medioambientalmente. Tal y como se apuntaba con anterioridad, la necesidad de evaporar 55 m<sup>3</sup> de agua para la obtención de tan sólo 2000 kg de NaOH 50% supone un coste demasiado elevado que hace perder competitividad (tanto económica como medioambiental) al proceso. Sin embargo, para aquellas aplicaciones en las que el NaOH pueda ser utilizado directamente con la concentración obtenida (0.6M), el proceso se torna mucho más eficiente y competitivo, ya que, al menos en referencia a las otras dos categorías consideradas, la cantidad de mercurio liberada al medio ambiente y la utilización de uranio es menor. Además, se ha de tener en cuenta que la mayor parte del mercurio que se reporta como emitido en el proceso de resina, viene dado por la combustión de productos fósiles. Si no se consideran los 55 m<sup>3</sup> que deben ser evaporados, esa cantidad se reduce drásticamente.

Así pues, uno de los objetivos que se planteó a la hora de iniciar este proyecto, que era la obtención de un proceso ecológicamente más eficiente que el proceso de síntesis actual,

se ha conseguido de alguna manera, si se obvia el hecho que se obtiene un producto final 20 veces menos concentrado que el proceso electrolítico.

Los resultados presentados deben sin embargo ser considerados bajo el paraguas de las aproximaciones realizadas. Estas han sido muchas y en algunas ocasiones bastante importantes. Por otro lado, a nuestro entender, estas aproximaciones no afectan de manera significativa a las conclusiones finales.

Debe ser considerado además que el objetivo de esta fugaz introducción en el complejo mundo de la Valoración del Impacto Ambiental ha sido precisamente el descubrir y entender las posibilidades de esta técnica en la necesaria predicción de riesgos en el campo medioambiental. Debe además tenerse en cuenta que, si bien la mayoría de aplicaciones se basan en productos o procesos industriales, LCA puede ser adaptado también a otros procesos relacionados con el medio ambiente ayudando así a encontrar soluciones óptimas a problemas complejos (minería, recolocación de sedimentos contaminados, etc.).

**1 A**

**1 A**

**2 B**

**3 C**

## 4 CONCLUSIONES

A partir de los resultados descritos en la presente memoria, podemos resumir que la contribución de estos estudios tiene como principal objetivo el conocimiento del impacto ambiental del mercurio y su posible reducción. De esta forma, el contenido de esta tesis está constituido por dos grandes bloques, la determinación de especies de mercurio y el diseño de un método de síntesis de hidróxidos alcalinos alternativo al de cátodo de mercurio. La utilización de la herramienta LCA para el análisis y comparación medioambiental de dos procesos de síntesis nos proporciona una valiosa información para determinar el alcance de estos resultados.

Refiriéndonos al primero de los bloques, la especiación de mercurio, el trabajo se ha basado principalmente en el desarrollo y mejora de metodologías para la determinación de dichas especies. Aún y siendo un clásico en el campo de la contaminación medioambiental, el estudio de la presencia de mercurio en diferentes ámbitos de nuestro medio ambiente sigue siendo de la máxima actualidad. La determinación de diferentes especies de mercurio sigue necesitando de nuevos avances y descubrimientos que permitan ante todo mayor sensibilidad y especificidad en el análisis. Desde este punto de vista, el trabajo realizado en esta tesis utilizando metodologías 'clásicas' creemos puede ayudar a la mejora de técnicas ya existentes. Como se ha podido observar, uno de los reactivos tradicionalmente utilizados como agente extractante (la cisteína), puede colaborar en la degradación de especies organometálicas de mercurio, ayudado por variables como la exposición a la luz o tiempos de análisis excesivamente largos. Además, a nivel de química elemental en el ciclo del mercurio, los mecanismos propuestos pueden ayudar no sólo a la comprensión de este caso concreto, sino que dada la importancia de la relación Hg - S, se pueden establecer paralelismos claros con la interacción Hg - ácidos húmicos o Hg - complejantes orgánicos.

El trabajo con el equipo de Electroforesis Capilar de Alta Resolución permitió llegar a resultados muy positivos en cuanto a la calidad del método de preconcentración desarrollado. Queda fuera de toda duda la capacidad separativa de la técnica, hecho que le confiere un gran atractivo desde el punto de la especiación química. Si además disponemos de herramientas para mejorar sus límites de detección, está claro que estamos ante una opción de futuro indiscutible. En el trabajo presentado en esta tesis, se consiguieron reducir los límites de detección entre 5 y 10 veces respecto a aquéllos obtenidos sin metodología de preconcentración alguna. Ya se expuso en su momento que éstos eran todavía límites altos, y el trabajo en esa dirección es claro y definido. Pero lo que quizás cabe remarcar es el hecho de haber presentado un método estándar,

compatible con todos los equipos presentes en el mercado, y que además es barato y muy eficiente.

El último de los trabajos realizados a partir de métodos clásicos fue la determinación directa de especies de mercurio en muestras acuosas. Esta metodología supone un salto cualitativo en el concepto de especiación por la capacidad demostrada en la identificación de mercurio inorgánico y metilmercurio (en muestras acuosas) sin utilizar previamente una técnica separativa. Sin embargo, es cierto que la metodología presentada todavía tiene ciertas limitaciones, como la necesidad de demostrar su aplicabilidad a muestras reales o que los límites de detección se encuentren todavía lejos de los valores 'normales' en aguas contaminadas.

Sin duda uno de los temas clave presentado en esta tesis ha sido la determinación de especies de mercurio por técnicas XAFS. Y lo es por su novedad, por su aplicabilidad en el campo medioambiental y por la calidad de la información que nos puede aportar. De lo presentado sobre XAFS en esta tesis, es importante destacar el avance que ha supuesto su introducción como técnica para estudios medioambientales en nuestro grupo de investigación. Debe además tenerse en cuenta que los presupuestos para la construcción del primer sincrotrón español han sido ya aceptados por la Generalitat de Cataluña y el Gobierno Central conjuntamente, aumentando así la probabilidad de obtención de tiempo de haz y haciendo factible profundizar en las ideas aquí expuestas en un futuro a medio plazo (inauguración prevista para el año 2008).

Así, podemos afirmar que en esta tesis se han demostrado las posibilidades de la técnica en el caso concreto de la especiación de mercurio. Se han puesto a punto las condiciones de análisis en una línea de haz, y diversas especies de mercurio han podido ser identificadas y cuantificadas. Es cierto que los límites de detección que se han barajado distan mucho de los que podríamos denominar como 'reales', pero este ha sido sólo un primer paso, como demuestran los tres proyectos aceptados en el año 2003 o los dos ya aceptados para el año 2004 y que buscan entre otras cosas la reducción significativa de esos límites de detección. Otro problema al que se ha hecho frente ha sido la presencia de ciertos elementos, que de encontrarse en la muestra, interfieren en la obtención de buenos resultados. Así, arsénico y zinc dan lugar a interferencias importantes cuando se encuentran en concentraciones elevadas. El problema es sólo relativo, pues existen en el mercado programas capaces de deconvolucionar picos superpuestos. En cuanto al problema del hierro, y la posible saturación del detector de fluorescencia, la utilización de filtros aparece como una opción factible y fácil.

Ya ha sido comentada la importancia en las metodologías XAFS del tratamiento de datos. A partir de la comparación realizada en esta tesis entre dos programas de



tratamiento de datos (WinXAS y SpecManger), se concluye que si bien el primero de ellos puede ser más adecuado para un primer y rápido tratamiento de datos en la propia línea de haz, SpecManger se presenta como una herramienta mucha más precisa y eficaz a la hora de hacer un tratamiento de los datos con detalle.

El segundo bloque de esta tesis ha sido el diseño de un método para la síntesis de hidróxidos alcalinos a partir de resinas de intercambio iónico como alternativa al método de cátodo de mercurio. Éste estudio ha perseguido el desarrollo de un método limpio de síntesis de sosa, potasa e hidróxido de litio. Sin lugar a duda, el trabajo se ha centrado principalmente en el hidróxido sódico, por ser el producto con una mayor demanda, seguido de hidróxido potásico y de litio. El trabajo presenta un proceso completo, en el que se han estudiado todas las etapas separadamente, desde la primera reacción de CaO con el agua, hasta la etapa de regeneración que nos devuelve la resina a la forma inicial.

En primer lugar se eligió la resina, tomándose una resina de ácido débil comercial (Lewatit CNP 80, de ácido carboxílico) por su mayor selectividad respecto a iones divalentes como el  $\text{Ca}^{2+}$ . Cinéticamente, se estudió el efecto de varios parámetros como la temperatura o la concentración de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Es importante destacar la relación no lineal de la temperatura con la cinética de reacción, que ha sido explicada en términos de compensación de efectos: por un lado el factor de separación aumenta al incrementar la temperatura, mientras que por otro lado la constante de solubilidad disminuye.

Pasando a la termodinámica, se ha estudiado la influencia de parámetros como pH, temperatura, fuerza iónica o relación m/V (masa de resina/volumen de disolución). A partir de los resultados expuestos en esta tesis, se logró por un lado una mayor comprensión del sistema (por ejemplo se dedujo el importantísimo papel que juega el tamaño de las partículas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en el proceso), y por otro lado, tal y como se pretendía, la optimización del proceso de producción. Las categorías base de esta optimización fueron principalmente tres:

- Obtención de una cinética de reacción rápida.
- Maximización de la concentración final del producto.
- Minimización de las impurezas presentes en el producto final.

Las condiciones finales elegidas fueron un compromiso entre las tres categorías.

Respecto a la regeneración de la resina de intercambio iónico y a pesar de los intentos por utilizar como agente regenerante la salmorra residual de una planta desalinizadora, esta opción no pudo ser dada por buena por la presencia de elementos interferentes que impedían la correcta regeneración de la resina. Así pues, se concluyó que la resina debía ser regenerada a partir de mezclas de  $\text{MCl}/\text{M}_2\text{SO}_4$  (M: Na o K). Cabe destacar que los

experimentos demostraron un comportamiento diferenciado para ambos elementos alcalinos.

El estudio del proceso de síntesis se completó con la modelación de los resultados. A partir de las observaciones realizadas, considerando igualmente la variación del tamaño de partícula con la evolución de la reacción y su efecto sobre el proceso final, se llegó a una expresión que era representativa del proceso estudiado. La modelación del proceso y los resultados arrojados por la misma sirvieron, por un lado, para confirmar algunos resultados experimentales y verificar algunas de las aproximaciones realizadas. Además, el modelo se reveló como una herramienta muy útil para la predicción de valores de  $\alpha$  en condiciones extremas ( $X_{Ca}$  muy pequeñas), condiciones que se dan habitualmente en procesos sintéticos en los que se encuentran implicadas resinas de intercambio iónico.

La Valoración del Ciclo de Vida (simplificada) o balance ecológico de dos procesos de síntesis de hidróxido sódico ha sido la última contribución en esta tesis. Los procesos comparados han sido, por un lado, la síntesis por electrólisis de NaCl en plantas con cátodo de mercurio, y por otro, el proceso alternativo mediante resinas de intercambio iónico descrito previamente. La primera conclusión es clara y evidente: el proceso de resinas es ruinoso energéticamente hablando, y eso queda reflejado en dos de las categorías consideradas: disminución de los recursos abióticos y efecto invernadero. Esta evidencia surge de la baja concentración de producto final a la que se llega con el proceso diseñado, y en consecuencia de la gran cantidad de agua que debe ser evaporada para poder proceder a realizar una comparación directa entre los productos de ambos procesos. Sin embargo, si obviamos el hecho de la concentración, el proceso propuesto es mucho más ecológico que el proceso de cátodo de mercurio. La cantidad de mercurio liberada al medio ambiente es mucho menor, y del mismo modo la cantidad (teórica) de uranio necesaria en el proceso se reduce drásticamente al reducirse también la demanda de energía eléctrica. En conclusión, el proceso es válido en términos medioambientales, cuando la concentración de sosa final requerida no es muy alta.

Sin embargo, con esta introducción al LCA no hemos pretendido únicamente justificar el diseño de un nuevo proceso de síntesis. Esta introducción debe servir para indicar las posibilidades de esta herramienta.

Tampoco hay que tomar el análisis LCA como la panacea de las valoraciones medioambientales. Ya en la Introducción se apuntaban algunos de los inconvenientes más importantes, entre los que podríamos destacar los errores asociados a los datos empleados. En muchas ocasiones, las bases de datos no son todo lo estrictas que deberían ser, se mezclan datos de distintas precisiones y orígenes, o simplemente se carece de algunos de los datos, por lo que se deben aproximar u obviar.



# Stability study on a Westöö-based methodology to determine organomercury compounds in polluted soil samples

Xavier Gaona, Manuel Valiente\*

*Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Química Analítica, Edifici Cn, Bellaterra 08193, Spain*

Received 29 July 2002; received in revised form 11 December 2002; accepted 19 December 2002

## Abstract

This paper concerns with the evaluation of a speciation methodology for organomercury compounds in soil samples. The methodology used is based on the Westöö method, which includes an acid leaching of the soil followed by an organic solvent extraction and a re-extraction with a selective aqueous reagent (cysteine). The separation and quantification of organomercury compounds is achieved by capillary electrophoresis technique, using an ultraviolet-visible detection system (HPCE-UV). The main steps in the speciation process are discussed, from the point of view of possible degradation processes. Frozen, de-frozen and non-frozen soil samples have been analyzed, characterizing the influence of light and temperature. Equally, the effect of light and temperature, as well as the chemical form of cysteine, have been analyzed on aqueous extracts. Organomercury degradation has been observed in the aqueous phase and related results are discussed.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Methylmercury; Phenylmercury; Cysteine; Capillary electrophoresis; Mercury species degradation

## 1. Introduction

Mercury is a very toxic element, which is liberated to the environment in considerable amounts by anthropogenic activities [1]. Fossil fuels combustions, calcinations of pyrites or releases from former industries lead to a liberation of thousands of tones of different mercury pollutants to the biosphere [2]. Elemental and inorganic mercury are the most commons forms in which mercury is released, but not the only ones. Organomercury compounds are also generated in some plastic producing industries, or used as pesticides because of their high toxicity. Methylmercury is also biologically generated, under particular condi-

tions, by sulforeductant bacteria [3–6] and in anoxic and humus-rich soils [7], which are the main sources for the presence of this organomercury compound in the environment.

Despite their relative low concentrations, the control of these organic forms of mercury must be taken into account because of their high toxicity and easily bioaccumulation under certain circumstances or in some organisms, as in fish [8,9]. In fact, there exist several observed cases of accumulation of organomercury compounds in the environment, as the poisoning case of Minamata and Niigata [10], or detailed reports about important amounts of inorganic mercury and methylmercury in lake–forest transects [11,12], soils and river deposits [13], mine tailings [14], etc. Either in Europe, cases as the Elbe river [15–19] or the Seine estuarine [20] have been largely studied and discussed.

\* Corresponding author. Tel.: +34-935812903;

fax: +34-935811985.

E-mail address: [manuel.valiente@uab.es](mailto:manuel.valiente@uab.es) (M. Valiente).

Regarding the determination of organomercury compounds in sludge and soils, a strong effort has been pushed up during the last years. Not regulated by law yet, the ability to determine with liability different species of mercury, and mainly organomercuric ones, has become of a paramount importance for the scientific community. By first, Westöö [21] developed during the 1960s a methodology for the determination of methylmercury in sludge and soils. It was based on an acidic leaching, combined with an extraction with benzene. A re-extraction was also implemented to reduce the number of interferences. A sulphur-based reagent (cysteine) with a high affinity towards mercury compounds was used for this purpose. The cysteine containing aqueous phase was finally extracted in a new phase of benzene, which was easily analyzable by gas chromatography.

Several variations have been performed from the original Westöö methodology [22,23], as the alkaline-based leaching, the use of other sulphur containing extractants (thiosulfate [24], dithiozone [25]), or the application of different chromatographic methodologies for the direct determination from the aqueous phase of the organomercury species (as HPLC [26,27] or HPCE [28]).

The distillation [29–31] of mercury species from soil and sludge has become also a reference technique in the mercury speciation field during the last years, although some possible determination errors have been detected and remarked [32–35]. Because of this, distillation and extraction have been the most common used techniques in some interlaboratory exercises [36] organized by the European Commission's Community Bureau of Reference (BCR). Resulting from this inter-laboratory exercise, a new Certified Reference Material (CRM-580 [37–39]) has been established for methylmercury and total mercury in estuarine sediment.

Supercritical fluid extraction [40] has appeared also to be a good methodology to extract and determinate mercury species from soil and sludge. However, some drawbacks have been detected and must be improved, as matrix effects or problems when inorganic mercury is present. Nevertheless, this technique must be considered as a future facility to control mercury species.

In this paper, a modification of the Westöö method [41–43] is applied for the determination of methylmercury and phenylmercury cations in soil samples. The

methodology is based on an acid leaching combined with an extraction with toluene, re-extraction with cysteine and direct injection of the aqueous phase to an HPCE-UV system. The aim of this study is to complement some previous stability studies [44–48], which concern with specific steps of the analytical process, in order to obtain a better assessment to this determination. Quian et al. [49] studied possible mercury degradations in oven-dried and freeze-dried soils [50], while sludge stability studies were also performed for the CRM-580 inter-laboratory actions, for a sludge submitted to gamma radiation [51]. Organomercury compounds stability in toluene was also tested by Quevauviller et al. [52] while Ahmed and Stoeppler [53,54] studied also methylmercury stability on an aqueous cysteine media. However, the reported work has never accomplished for a total extraction of methylmercury.

In this study, soil phase and cysteine-extracted phase stabilities have been thoroughly analyzed. In each case, soil samples were spiked with a given amount of methylmercury and/or phenylmercury chlorides dissolved in methanol. When direct soil stability studies, fresh soil samples, frozen soil samples and de-frozen soil samples were analyzed during a period of time of 5 days. In the stability studies of cysteine extracts, effects of different parameters (cysteine type, light and temperature) with time were analyzed and will be presented here.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents

Methylmercury chloride, phenylmercury chloride, mercury chloride and L-cysteine hydrochloride were of analytical grade from Alfa Aesar (Germany). Anhydrous L-cysteine was of analytical grade from Merck (Germany). Phenylmercury and methylmercury appear to have a very low solubility in water. In consequence, 1 g/l stock solutions were prepared in methanol analytical grade, purchased from Panreac (Spain).

Hydrochloric acid 37% (low mercury content) from J.T. Baker (USA) was used for the soil leaching process, while analytical grade toluene (Panreac) was used as organic diluent in the extraction process.

Cysteine solutions were prepared in Milli-Q water, by dissolving the necessary cysteine compound to achieve 0.01, 0.1 or 1% weight content.

Intra-analysed nitric acid 69–70% (low mercury content) from J.T. Baker was used for total mercury determination by an Analytical Microwave system (MARS-5 model from CEM Corporation, USA).

Standards and samples to be analyzed by ICP-OES were prepared by using gold as stabilizing agent. The content of gold (1 g/l stock of standard solution, from Panreac) was two times the expected mercury content.

## 2.2. Methodology

Two different experimental series were performed considering the study system described above. For the soil samples stability measurements, artificial samples were prepared by spiking clean samples with known amounts of organomercury species. Considering these samples, total mercury content was also followed by ICP-OES, previous MW digestion.

Speciation experiments were done by an HPCE-UV system. First sample series corresponded to the soil stability experiments. Cysteine phase, from the soil re-extraction step was in consequence analyzed. Second sample series corresponded to the study of the cysteine phase stability. In order to demonstrate the influence of difference parameters as temperature, sunlight and cysteine type on mercury stability, three different calibration standards were prepared and kept under given conditions. The evolution of these samples was followed by the HPCE-UV system.

### 2.2.1. Soil samples preparation

Spiked soil samples were obtained as described by Vázquez et al. [55]. Soil samples were mixed with methanol solutions containing the desired

organomercury contents, by keeping the ratio 1:1 (soil weight/methanol volume) constant. After 3 h of equilibration, samples were air dried in a fume hood (with protection against light) until constant weight.

### 2.2.2. Extraction of organomercury species from soil samples

The extraction was performed following the methodology described by Lorenzo et al. [56]. Four gram of soil were mixed with 10 ml of Milli-Q water, 5 g of sodium chloride, 2 ml of HgCl<sub>2</sub> 5%, 5 ml of HCl 35% and 20 ml of toluene. The mixture was agitated for 15 min and centrifuged during 5 min at 2500 rpm for phase separation. Then, 15 ml of toluene phase were separated and kept in contact with 6 ml of an aqueous cysteine phase (0.1%) in a stoppered glass tube. Both phases were agitated for 3 min and left to settle until total phase separation. Aliquots of aqueous phase were then analyzed by HPCE-UV as described below.

### 2.2.3. Separation and quantification of organomercury species by HPCE-UV

The determination of organomercury species was performed by following a modified methodology of that reported by Carro et al. [41–43] methodology, using a P/ACE MDQ apparatus (Beckman, USA). The specific conditions for the HPCE-UV determination are detailed in Table 1.

### 2.2.4. Analysis of total mercury content

Total mercury concentration was determined by ICP-OES previous digestion of the soil sample. The digestion was achieved by following the EPA Method 3051 for the microwave assisted acid digestion of sediments, sludge, soils and oils. The microwave equipment employed was able to perform the simultaneous

Table 1  
HPCE-UV conditions for the determination of organomercury compounds

|                           |  |
|---------------------------|--|
| Capillary characteristics | 60 cm length (50 to the detection window) fused silica capillary, polyimine coating and 75 μm i.d.   |
| Buffer                    | 100 mM borate buffer, pH 8.30, 10% methanol content  |
| Voltage                   | 22 kV, normal polarity   |
| Analysis time             | 7 min, approximate electrophoretic times: HgCH <sub>3</sub> <sup>+</sup> : 4.1 min; HgC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> : 4.3 min; cysteine: 4.9 min and Hg <sup>2+</sup> : 5.4 min |
| Injection volume          | 77.4 nl 0.8% total capillary replacing   |
| Detection                 | UV detection, at 200 nm  |
| Capillary temperature     | 303 K  |
| Flushing solutions        | NaOH 0.5 M, Milli-Q water and conditioning with borate buffer  |

Table 2  
MW conditions for soil digestions (EPA Method 3051)

|               |   |
|---------------|---|
| Sample weight | 0.25 g of dry soil                            |
| Acid          | 10 ml of concentrated HNO <sub>3</sub>        |
| Temperature   | Ramp of 5 min to 448 K and to 453 K for 5 min |
| Pressure      | 110 psi at 453 K                              |

digestion of up to 12 vessels, with a maximum potency of 1200 W and the control of both temperature and pressure inside the vessels. Conditions for soil sample digestions are detailed in Table 2.

After digestion, vessels were allowed to achieve room temperature, in order to prevent mercury losses. Digested samples were filtered quantitatively (0.22 μm pore size, Millex-GS Millipore, USA) and transferred to 25 or 50 ml volumetric flasks (depending on expected mercury concentration). A corresponding volume of gold solution was also added to each flask to stabilize the mercury for quantification.

The total mercury quantification of aqueous samples was performed by using ICP-OES equipment (model 3410 equipped with minitorch from ARL, USA), by measuring the emission mercury line at 194.227 nm.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Aging effect in soil samples

Two different sample series were prepared for this experiment. In the first one, 30 and 45 ppm of

methylmercury and phenylmercury, respectively were incorporated together to soil samples as described above. When constant weight, day 0 was considered and three fractions were separated:

- first fraction (S1), kept under laboratory conditions (room temperature and light exposure);
- second fraction (S2), kept frozen (with protection against light) at day 0 and de-frozen daily when needed to perform the analysis. Analysis of S1 and S2 will reveal the effect of light exposure and temperature on soil samples when running a speciation experiment during the related analysis period (5 days);
- third fraction (S3), kept frozen (with protection against light) for 3 months. When de-frozen, kept under laboratory conditions (room temperature and no-light protection) for the aging study. This fraction will model the speciation results after a large storing period, which in most cases is mandatory to particular quality assurance procedures.

This first approach was designed in order to follow possible methylmercury and phenylmercury degradations to inorganic mercury, effect that has been described elsewhere under certain conditions [53]. Table 3 shows the evolution in the concentration of methylmercury and phenylmercury, during the soil sample analysis. By looking at the concentration values in Table 3, it can be concluded that no significant degradation (neither for methylmercury nor for phenylmercury) occurs during the period of time employed (5 days) at the different conditions: i.e. freezer + protection against light or normal laboratory

Table 3  
Ageing effect for methylmercury and phenylmercury in a soil sample kept under different conditions

| Day                                   | Frozen soil (S1)    |      | Frozen soil, defrozed for aging (S2) |      | Fresh soil (S3)     |      |
|---------------------------------------|---------------------|------|--------------------------------------|------|---------------------|------|
|                                       | Concentration (ppm) | S.D. | Concentration (ppm)                  | S.D. | Concentration (ppm) | S.D. |
| <b>HgCH<sub>3</sub>Cl</b>             |                     |      |                                      |      |                     |      |
| 1                                     | 30.4                | 2.3  | 24.9                                 | 1.0  | 30.6                | 1.3  |
| 3                                     | 31.4                | 1.5  | 29.5                                 | 2.0  | 26.2                | 1.3  |
| 5                                     | 27.2                | 1.3  | 26.4                                 | 1.3  | 25.3                | 2.0  |
| <b>HgC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl</b> |                     |      |                                      |      |                     |      |
| 1                                     | 41.6                | 1.0  | 46.8                                 | 2.7  | 44.3                | 0.7  |
| 3                                     | 35.8                | 2.7  | 43.5                                 | 2.2  | 42.2                | 1.0  |
| 5                                     | 46.7                | 2.3  | 41.5                                 | 1.3  | 46.8                | 1.0  |

Each point is the mean value of three replicates.

conditions). Sample storage in the freezer appears to be appropriate even when dealing with large storing periods (3 months).

The effect on total mercury content was also assayed for a highly polluted sample in the second experimental series. In this case, the goal was to quantify possible mercury losses, i.e. by volatilization, adsorption in the material walls, etc. A soil sample was spiked with a methanol solution containing 450 mg/l of  $\text{HgCH}_3\text{Cl}$  and 450 mg/l of  $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , by following the above described methodology. The sample was kept under laboratory conditions (at room temperature with light exposure). Fig. 1 shows the aging response for a 20 days time period in order to assure evidence for possible losses of mercury.

As seen, no mercury losses have been found during the observation period. This result is independent of the conditions of sample storage.

### 3.2. Aging of the aqueous-extracted phase

Separate experiments were performed in order to determine the possible aging effects on the cysteine-extracted phase.

#### 3.2.1. Experiment 1

It was employed an aqueous solution containing 0.1% cysteine hydrochloride. The experiment was done at room temperature, and the extracted mercury content was monitored during an 8 days period. Two different samples were considered in this experi-

ment: Sample 1 contained 5 mg/l of  $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , while sample 2 was prepared containing 5 mg/l of both  $\text{HgCH}_3\text{Cl}$  and  $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$ . Figs. 2 and 3 show the aging effect observed for samples 1 and 2 respectively.

The degradation of organomercury compounds (both methylmercury and phenylmercury) to inorganic mercury appears to be clearly observed in the corresponding electropherograms. The generation of inorganic mercury is confirmed by the 5 mg/l  $\text{HgCl}_2$  spike to the sample aged 8 days. The degradation is not observed until day 4, probably because of the limited sensitivity of the HPCE technique (1 mg/l).

#### 3.2.2. Experiment 2

To further reveal the observed effects in experiment 1, a second experiment was carried out by using three different calibration series, containing all of them 2, 5, 10 and 15 mg/l of  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCH}_3\text{Cl}$  and  $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , respectively. Three different aqueous media were employed in the standard solutions for calibration, thus, 0.1% cysteine hydrochloride, 0.1% anhydrous cysteine and no-cysteine media were used. Two aliquots of each sample were kept separately, and conserved under laboratory conditions (sunlight exposure, room temperature) or in the fridge (sunlight protection, 277 K). Mercury species content was monitored for 8 days. The results of this experiment are collected in Figs. 4 and 5.

Figs. 4 and 5 show how the slope of  $\text{HgCl}_2$  calibration curve raises with time, for dark 277 K samples and light-room temperature respectively. Both figures

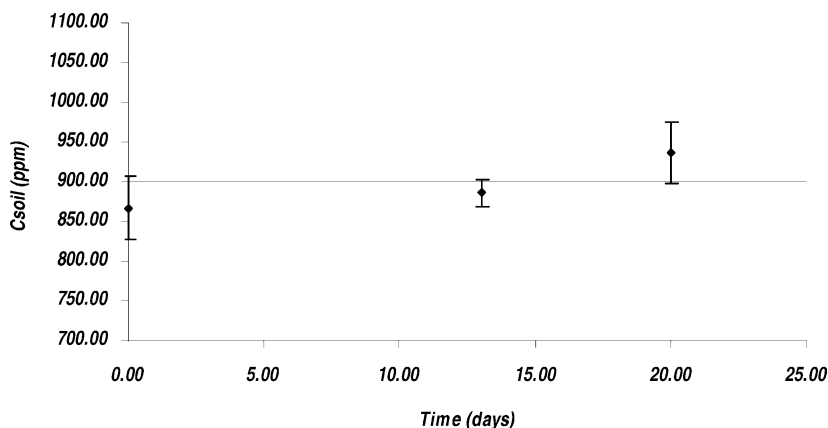


Fig. 1. Aging effect (in terms of total mercury content) for a soil sample spiked with 450 mg/l of methylmercury and 450 mg/l of phenylmercury. Each point is the mean value of 3 replicates.

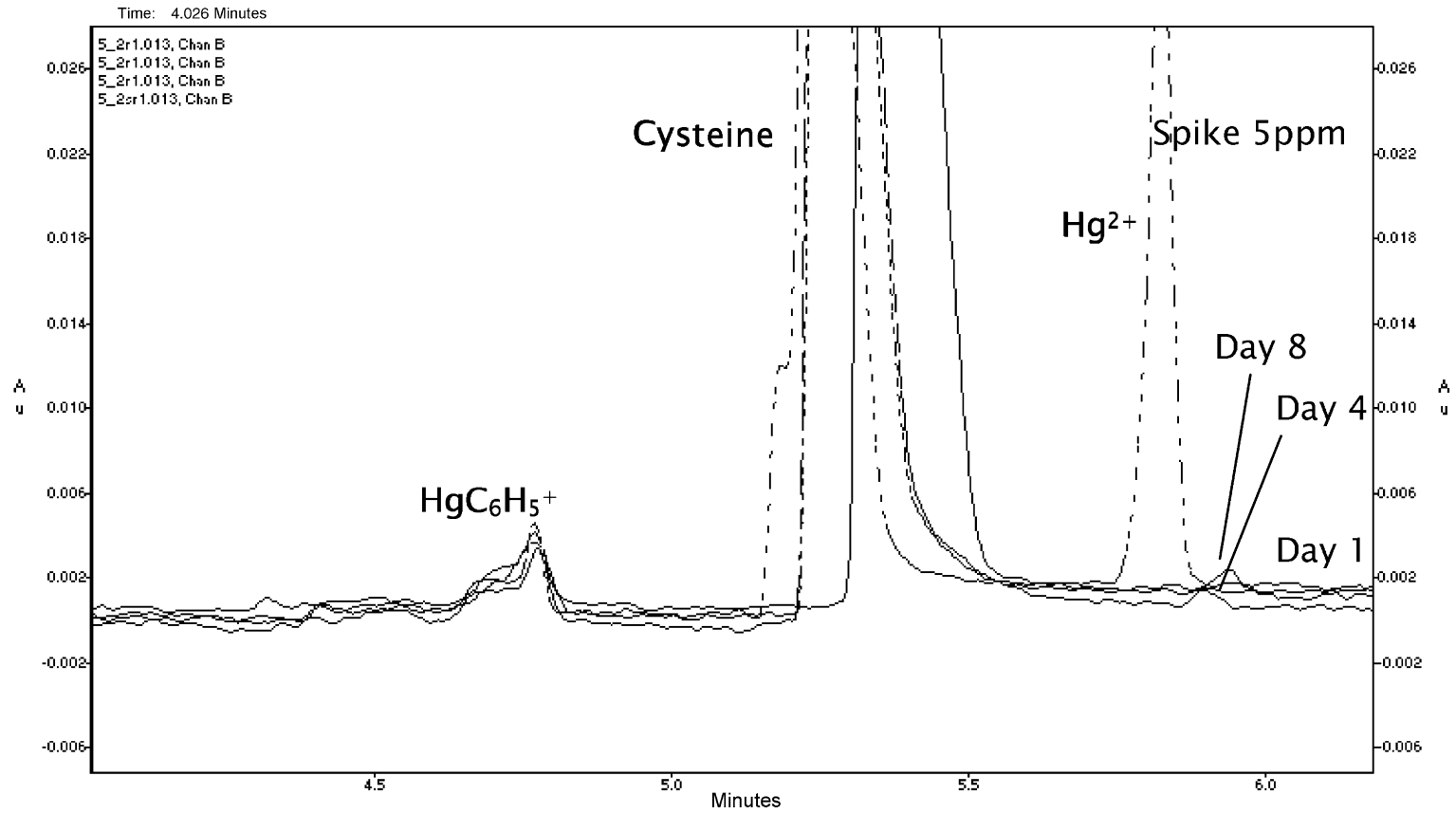


Fig. 2. Aging effect for sample 1, containing 5 mg/l of HgC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl. From day 1 to 8, plus eight spiked with 5 mg/l Hg<sup>2+</sup>.



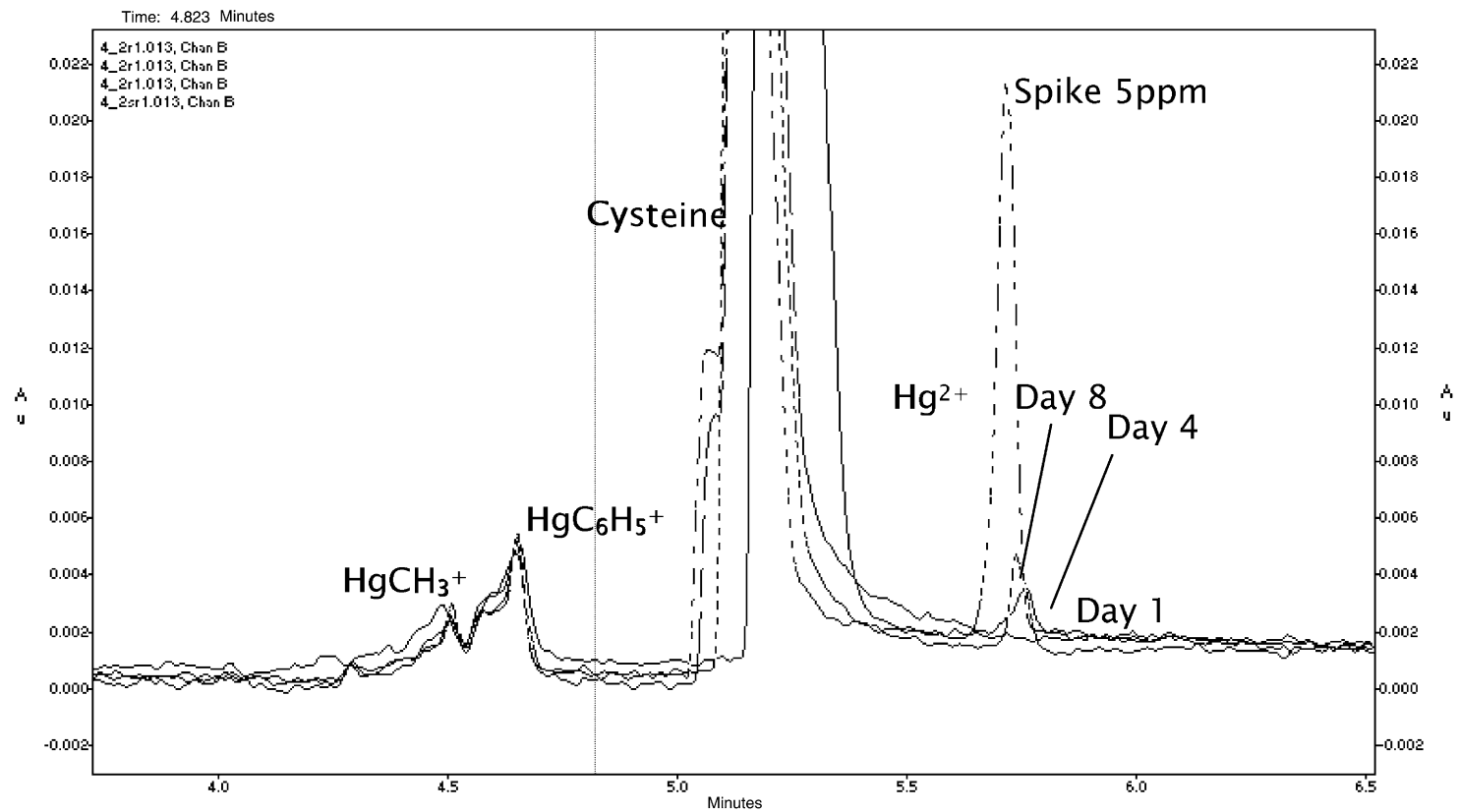


Fig. 3. Aging effect for sample 2, containing 5 mg/l of HgCH<sub>3</sub>Cl and 5 mg/l of HgC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl. From day 1 to 8, plus eight spiked with 5 mg/l Hg<sup>2+</sup>.

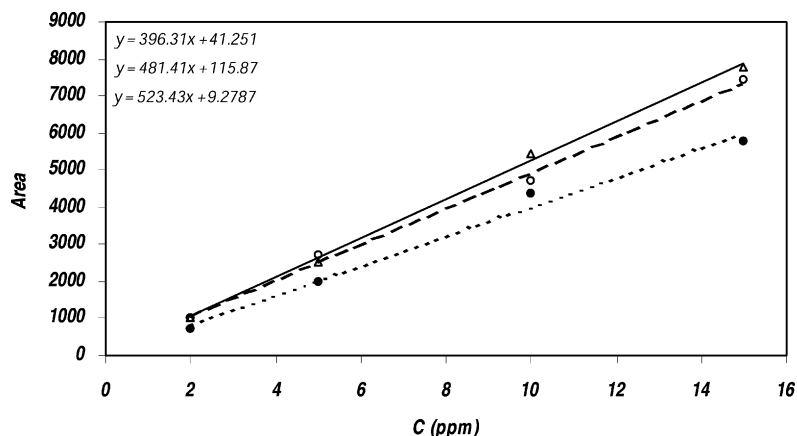


Fig. 4.  $\text{HgCl}_2$  calibration curves for an 8 days lifetime sample. A 0.1% anhydrous cysteine media, 277 K and light protection: (●, —) day 1; (○, ---) day 4; (△, ···) day 8.

show this slope increase, although samples kept in the fridge with light protection appear to have a slowest degradation kinetic.

Fig. 6 shows, in consonance with previous data, a considerable degradation of methylmercury in an aqueous sample containing 0.1% anhydrous cysteine, no light protection and room temperature.

In consequence, two factors, light and presence of cysteine, seem to affect organomercury degradation. If the calibration series in absence of cysteine and with protection against light (and at 277 K) is followed, the degradation of organomercury species and the formation of inorganic mercury is not observed. Fig. 7 shows

the calibration curve for  $\text{HgCl}_2$  in absence of light and cysteine.

Fig. 8 shows the  $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$  calibration solutions kept also in absence of both light and cysteine.

The first degradation factor considered was the exposure of the sample to the sunlight. As described by Suda et al. [57], light can convert dissolved oxygen to oxygen singlet, a clear reaction initiator.

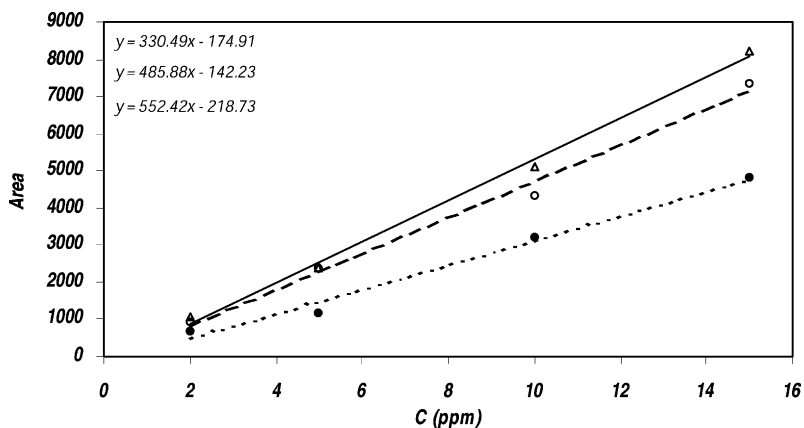
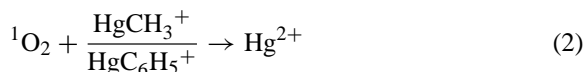


Fig. 5.  $\text{HgCl}_2$  calibration curves for an 8 days lifetime sample. A 0.1% anhydrous cysteine media, room temperature and sunlight exposure: (●, —) day 1; (○, ---) day 4; (△, ···) day 8.



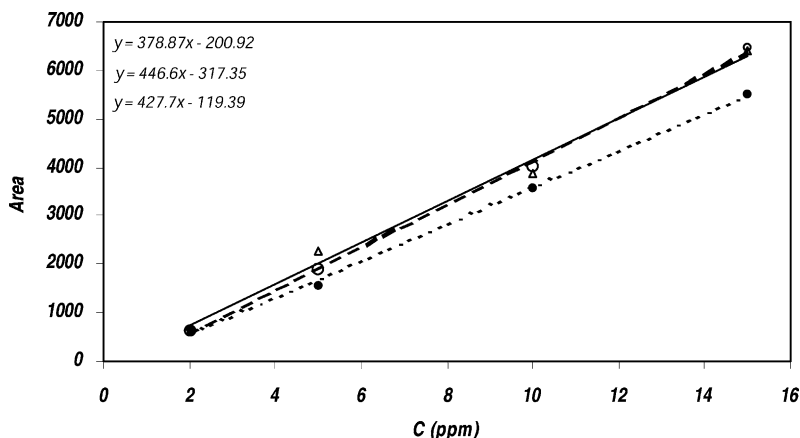


Fig. 8.  $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$  calibration curves for an 8 days lifetime sample. A 0.1% anhydrous cysteine media, 277 K and light protection: (●, ...) day 1; (○, ---) day 4; (△, —) day 8.

Cystine appears to have a very low solubility [61] (0.1 g/l) in comparison with cysteine (69 g/l). Because of that, the main part of cystine generated precipitates. However, a small fraction remains in solution and is able to complex efficiently mercury compounds. In this case, the stoichiometry of the complex is 1:1, while cysteine/mercury compound stoichiometry is 2:1.

The complex of the disulphide compound with methylmercury and phenylmercury will play the main

role. Gage [62] described the important degradation effect over phenyl, methylmercury and methoxyethylmercury of some dithiol compounds solutions as dithiothreitol. For these compounds, the dithiol group acts by oxidizing the C–Hg bond and reducing its protein disulfide group. At the same time, the  $\text{Hg}^{2+}$  released remains attached to reactive protein thiol groups. Applying the same concept to the cysteine/cystine system, the result will be the one shown in Eq. (4).

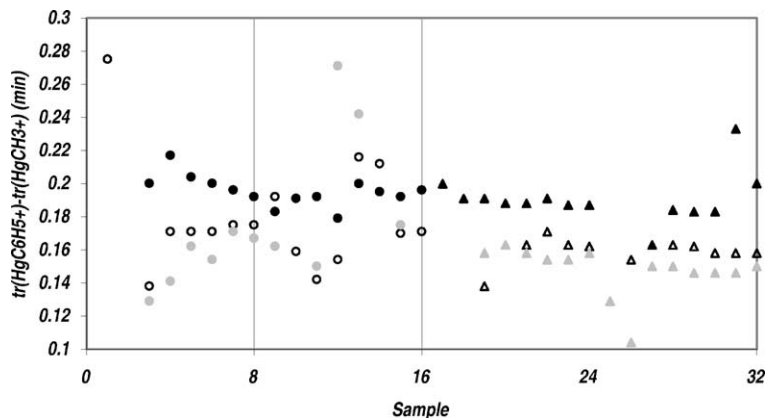
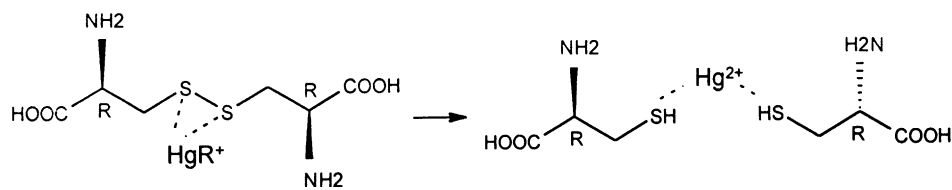


Fig. 9.  $\text{tr}(\text{HgC}_6\text{H}_5^+) - \text{tr}(\text{HgCH}_3^+)$  plot for cysteine hydrochloride solutions (circles) and anhydrous cysteine (triangles). Black: day 1; white: day 4 and grey: day 8.



(4)

The proposed equation would explain the ambiguous role of cysteine in an organomercury/cysteine system, being able to stabilize mercury compounds when a complex with them is formed, but acting as an initiator for the organomercury degradation when itself is degraded to cystine.

The cysteine degradation has also an important effect on electrophoretic resolution. Fig. 9 shows the migration time difference between methylmercury and phenylmercury peaks.

We observe a clear resolution loss with cysteine aging. Difference in electrophoretic time between methylmercury and phenylmercury is reduced from 0.2 to 0.15 in 7 days.

Regarding the effect of the cysteine type on the mercury degradation, no differences have been found when using cysteine hydrochloride or anhydrous cysteine. Equally, the electrophoretic resolution is not affected by the type of cysteine.

#### 4. Conclusions

From the results reported here, we can conclude that there is no degradation effect during a 5 days period on mercury compounds directly attached to soil, either working at normal laboratory conditions (room temperature and light exposure) or using frozen storing conditions.

Regarding the extracted aqueous phase stability, some possible degradation factors must be taken into account. Sunlight and cystine, a degradation sub-product of cysteine, play an important role on the degradation of organomercury species to inorganic mercury. An important degradation has been demonstrated for a 4 days aging of the aqueous sample (it is the minimum time to observe the presence of inorganic mercury using the CE technique), being that degradation stronger when both factors (light and cysteine) are present. No differences on stability have been found when working with different forms of cysteine (hydrochloride or anhydrous).

Degradation of cysteine appears to have also a considerable effect on the electrophoretic resolution. The lost on resolution is about 25% for an 8 days aged aqueous solution.

#### Acknowledgements

This work has been performed under the economical support of the European Commission (project EVK1-CT-19999-00002). Xavier Gaona wants also to acknowledge the economic support received from Generalitat de Catalunya.

#### References

- [1] J.M. Pacyna, J. Münch, *Water Air Soil Pollut.* 56 (1991) 51–61.
- [2] E.J. Zillioux, D.B. Porcella, J.M. Benoit, *Environ. Toxicol. Chem.* 12 (1993) 2245–2264.
- [3] F. Baldi, M. Filippelli, G.J. Olson, *Microbial Ecol.* 17 (1989) 263–274.
- [4] M.C. Marvin-DiPasquale, R.S. Oremland, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2556–2563.
- [5] J.K. King, J.E. Kostka, M.E. Frischer, F.M. Saunders, R.A. Jahnke, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 2491–2496.
- [6] R.S. Oremland, C.W. Culbertson, M.R. Winfrey, *Appl. Environ. Microb.* 57 (1991) 130–137.
- [7] P. Porvari, M. Verta, *Water Air Soil Pollut.* 80 (1995) 765–773.
- [8] P. Quevauviller, I. Drabaek, H. Muntau, M. Bianchi, A. Bortoli, B. Griepink, *Trends Anal. Chem.* 15 (1996) 390–397.
- [9] M.C.R. Rezende, R.C. Campos, A.J. Curtis, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 8 (1993) 247–251.
- [10] D. Purves, *Fundamental aspects of pollution control and environmental sciences*, in: *Trace Elements Contamination of the Environment*, vol. 7, Elsevier, New York, 1987, p. 17.
- [11] J.R.D. Guimaraes, M. Meili, L.D. Hylander, E. de Castro e Silva, M. Roulet, J.B. Narvaez, R. Alves de Lemos, *Sci. Total Environ.* 261 (2000) 99–107.
- [12] J.R.D. Guimaraes, M. Roulet, M. Lucotte, D. Mergler, *Sci. Total Environ.* 261 (2000) 91–98.
- [13] S. Heaven, M.A. Ilyushchenko, K. Kamberov, *Sci. Total Environ.* 260 (2000) 45–55.
- [14] H. Biester, M. Gosar, G. Müller, *J. Geochem. Explor.* 65 (1999) 195–204.

- [15] D. Wallschläger, M.V.M. Desai, M. Spengler, R.D. Wilken, *J. Environ. Qual.* 27 (1998) 1034–1044.
- [16] R.D. Wilken, H. Hintelmann, *Water Air Soil Pollut.* 56 (1991) 427–437.
- [17] D. Wallschläger, H. Hintelmann, R.D. Evans, R.D. Wilken, *Water Air Soil Pollut.* 80 (1995) 1325–1329.
- [18] H. Hintelmann, R.D. Wilken, *Sci. Total Environ.* 166 (1995) 1–10.
- [19] R. Ebinghaus, R.D. Wilken, *Appl. Organomet. Chem.* 7 (1993) 127–135.
- [20] N. Mikac, S. Niessen, B. Ouddane, M. Wartel, *Appl. Organomet. Chem.* 13 (1999) 715–725.
- [21] G. Westöö, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 2277–2280.
- [22] J.E. Sánchez, A. Sanz-Medel, *Talanta* 47 (1998) 509–524.
- [23] R. Cela, R.A. Lorenzo, E. Rubi, A. Botana, M. Valiño, M.C. Casais, M.S. García, M.C. Mejuto, M.H. Bollaín, *Environ. Technol.* 13 (1992) 11–22.
- [24] A. Alli, R. Jaffé, R. Jones, *J. High Resolut. Chromatogr.* 17 (1994) 745–748.
- [25] S. Hardy, P. Jones, *J. Chromatogr. A* 791 (1997) 333–338.
- [26] M. Hempel, H. Hintelmann, R.D. Wilken, *Analyst* 117 (1992) 669–672.
- [27] C.F. Harrington, *Trends Anal. Chem.* 19 (2000) 167–179.
- [28] P. Jones, S. Hardy, *J. Chromatogr. A* 765 (1997) 345–352.
- [29] M. Horvat, N.S. Bloom, L. Liang, *Anal. Chim. Acta* 281 (1993) 135–152.
- [30] R. Eiden, R. Falter, B. Agustin-Castro, H.F. Schöler, *Fresenius J. Anal. Chem.* 357 (1997) 439–441.
- [31] M. Horvat, L. Liang, N.S. Bloom, *Anal. Chim. Acta* 282 (1993) 153–168.
- [32] C.R. Hammerschmidt, W.F. Fitzgerald, *Anal. Chem.* 73 (2001) 5930–5936.
- [33] A. Diego, C.M. Tseng, T. Stoichev, D. Amorous, O.F.X. Donard, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 623–629.
- [34] H. Hintelmann, R. Falter, G. Ilgen, R.D. Evans, *Fresenius J. Anal. Chem.* 358 (1997) 363–370.
- [35] R. Falter, H. Hintelmann, P. Quevauviller, *Chemosphere* 39 (1999) 1039–1049.
- [36] M. Filippelli, *Chemosphere* 39 (1999) 1199–1210.
- [37] P. Quevauviller, *Fresenius J. Anal. Chem.* 358 (1997) 419–423.
- [38] P. Quevauviller, M. Filippelli, M. Horvat, *Trends Anal. Chem.* 19 (2000) 157–166.
- [39] P. Quevauviller, G.U. Fortunati, M. Filippelli, A. Bortoli, H. Muntau, *Appl. Organomet. Chem.* 12 (1998) 531–539.
- [40] H. Emteborg, E. Björklund, F. Ödman, L. Karlsson, L. Mathiasson, W. Frech, D.C. Baxter, *Analyst* 121 (1996) 19–29.
- [41] A.M. Carro, R.A. Lorenzo, R. Cela, *J. Chromatogr. A* 730 (1996) 345–351.
- [42] A.M. Carro, R.A. Lorenzo, R. Cela, *Mikrochim. Acta* 123 (1996) 73–86.
- [43] I. Medina, E. Rubi, M.C. Mejuto, R. Cela, *Talanta* 40 (1993) 1631–1636.
- [44] P. Quevauviller, M.B. Calle-Guntiñas, E.A. Maier, C. Cámara, *Mikrochim. Acta* 118 (1995) 131–141.
- [45] I. Devai, R. Delaune, W. Patrick, R. Gambrell, *Org. Geochem.* 32 (2001) 755–758.
- [46] P. Lansens, C. Meuleman, W. Baeyens, *Anal. Chim. Acta* 229 (1990) 281–285.
- [47] M. Johansson, H. Emteborg, B. Glad, F. Reinholdsson, D.C. Baxter, *Fresenius J. Anal. Chem.* 351 (1995) 461–466.
- [48] M. Stoeppler, W. Matthes, *Anal. Chim. Acta* 98 (1978) 389–392.
- [49] J. Quian, U. Skyllberg, T. Quiang, W. Bleam, W. Frech, *Fresenius J. Anal. Chem.* 367 (2000) 467–473.
- [50] D.E. Wells, *Mikrochim. Acta* 109 (1992) 13–21.
- [51] P. Quevauviller, G.U. Fortunati, M. Filippelli, F. Baldi, M. Bianchi, H. Muntau, *Appl. Organomet. Chem.* 10 (1996) 537–544.
- [52] P. Quevauviller, I. Drabaek, H. Muntau, B. Griepink, *Appl. Organomet. Chem.* 7 (1993) 413–420.
- [53] R. Ahmed, M. Stoeppler, *Analyst* 111 (1986) 1371–1374.
- [54] R. Ahmed, M. Stoeppler, *Anal. Chim. Acta* 192 (1987) 109–113.
- [55] M.J. Vázquez, A.M. Carro, R.A. Lorenzo, R. Cela, *Anal. Chem.* 69 (1997) 221–225.
- [56] R.A. Lorenzo, M.J. Vázquez, A.M. Carro, R. Cela, *Trends Anal. Chem.* 18 (1999) 410–416.
- [57] I. Suda, M. Suda, K. Hirayama, *Arch. Toxicol.* 67 (1993) 365–368.
- [58] M. Loreto, S. Rubio, D. Perez-Bendito, M. López-Carreto, C.W. McLeod, *Anal. Chim. Acta* 337 (1997) 341–349.
- [59] N. Takeshi, K. Toyohiko, I. Kiyoshi, O. Teisuke, *Yakuzaigaku* 35 (1975) 171–175, in Japanese.
- [60] D.R. Jenke, D.S. Brown, *Anal. Chem.* 59 (1987) 1509–1512.
- [61] J.A. Dean (Ed.), *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, eleventh ed., New York, pp. 7–143.
- [62] J. Gage, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 32 (1975) 225–238.

# **XANES data evaluation of environmental samples:**

## **Comparison of WinXAS and SpecManger programs**

**X. Gaona<sup>\*</sup>, S. Mangold<sup>#</sup>, M. Valiente<sup>\*</sup> and W. Calmano<sup>#</sup>**

*<sup>\*</sup>Grup de Tècniques de Separació en Química, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain*

*<sup>#</sup>Environmental Science and Technology, Technische Universität Hamburg-Harburg, Eissendorfer Str. 40, D-21073 Hamburg, Germany*

This paper concerns with the evaluation of XANES data by using two different computer programs (WinXAS and SpecManger) from the practical point of view of a new user. WinXAS is a commercial program, which is able to perform a large list of operations related to the XAS field. Specmanger is a new non-commercial program, which was born because of the need to improve the data fit when working with XANES spectra. The main steps in the XANES data evaluation will be discussed for both programs.

**Keywords: XANES data evaluation, environmental soil samples, WinXAS, SpecManger, XAS**

### **1. INTRODUCTION**

During the last years, the popularity of XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) has been notoriously increased. Several applications in the field of chemical speciation have been found to be adequate for such kind of analysis. Its capacity to distinguish similar chemical species with slight differences and its simple sample pre-treatment makes it specially appropriate to environmental analysis, as the direct speciation in polluted soils (Calmano et al., 2001; Welter et al., 1999; Welter et al., 1998), the recognition of the bonding character of a contaminant in a soil (Skylberg et al., 2000), the pollutant speciation on fly ash (Osán et al., 1997), the air particulates speciation (Ressler et al., 2000; Ressler et al., 1999), etc. XANES is not able to provide

information on either the distance between atoms or the number of neighbouring atoms as it occurs with EXAFS, but XANES efficiency with fingerprint information is an appreciated value.

The main drawback of XANES analysis is its high detection limits. Although important improvements are continuously introduced, detection limits of hundreds of ppm are quite normal.

As most of XAS techniques, data evaluation is the more complex part of XANES analysis. There is a large list of computer programs (Catalogue of XAFS analysis programs, 2001) for the data evaluation of experiments developed in the X-Ray Absorption field. However, for XANES analysis, the number of programs is very reduced. This paper concerns with the behaviour of two of these programs, WinXAS and SpecManger, paying special attention to:

- The ability of the program to deal with data from different sources and modes (i.e., transmittance and fluorescence), also being prepared to have a data input for an external reference
- The tools for the energy corrections and background removal
- The ability to work not only in the post-Edge region (usual in the EXAFS field) but also in the pre-Edge region (needed for the treatment of XANES data)
- The calculation capacity

## **2. PROGRAMS' BACKGROUND AND SYSTEMS REQUIREMENTS**

WinXAS is a commercial program developed by Thorsten Ressler (Ressler, 1998). The cost of the program is 200\$ for not-for-profit users and 500\$ for corporate users, although a free demo (WinXAS 2.1) can be directly downloaded from <http://www.winxas.de/>. WinXAS, as a commercial program, presents the advantage of



being a well-tested program, with a complete manual and the experience of end-users considered in the two versions appeared. On the other hand, this program has some drawbacks, as the limited performance and exhaustivity when specific data, as the XANES field, are treated.

Regarding SpecManger, it is a non-commercial program developed at the Technical University of Hamburg-Harburg by Stefan Mangold. However, SpecMANGER is not a complete program, but a MACRO of the commercial program IGOR Pro (<http://www.wavemetrics.com/>). Because of that, the IGOR Pro license must be acquired with a pricing from 395\$ to 550\$ (academic and standard use respectively).

Both programs work under Windows interface, although SpecMANGER is also able to properly work under MAC systems. The system requirements are similar in both cases (WinXAS and IGOR Pro as support of SpecMANGER): a Pentium (I) with 16-32 Mbytes RAM is enough to work with, although RAM problems can appear depending on the number and size of the treated files.

### **3. WINXAS AND SPECMANGER ANALYSIS**

The following sections will show the advantages and drawbacks of WinXAS and SpecManger, regarding the specific field of data evaluation from XANES experiments.

#### **3.1. Data input**

The most important characteristic of data input section of a program to treat XANES data is the flexibility. Data files differs quite a lot from one synchrotron facility to other, the type of information is also different, even with experiments performed in the same synchrotron facility. XANES programs must be always able to read them. The capacity to read transmittance and fluorescence spectra and the acceptance of the third ionisation

chamber signal, corresponding to the reference compound, complete the requirements made to the data input section of a program for XANES data.

### **WinXAS**

WinXAS has a correct and a functional part of data input. A list (not as complete as required), dispose directly the input conditions of some of the main synchrotron facilities around the world. Manual specifications of data input are also available although there is no possibility to save any configuration by the user.

The data input section of WinXAS is able to accept data corresponding to both transmittance and fluorescence signals, by keeping also a space for the values of the reference compound (needed for the energy corrections). At the same time, it is able to treat more than one signal from the fluorescence detection, a normal disposition in the actual fluorescence detectors. Regarding fluorescence experiments, an important drawback has been detected. It when in case the weight of the fluorescence signal from different pixels is not the same. Under these conditions, an external weighing scheme must be performed to achieve appropriate results.

### **SpecManger**

The main program panel offers to the user the possibility to associate by means of a table, a large list of parameters with the corresponding position in files from different synchrotron facilities. The main fields which can be defined from that table are: energy, intensity of the beam, position of the ring when running the experiment, intensity of the three ionisation chambers, signal of the different fluorescence pixels (only five positions available) and positions of the monochromator crystals. When introduced, it is also possible to save the table and have it whenever the user needs to.

However, a drawback in the data acquisition step has also been detected for SpecManger. It concerns the fluorescence data acquisition when detectors with more

than 5 pixels are present. In that case, SpecMANGER is not able (at the moment) to get such a fluorescence data. This problem is not present when working in absorbance mode, where the scheme of three different ionisation chambers is the usual one, with practically no variation between different synchrotron facilities.

### 3.2. Energy correction

XANES analysis is based on the comparison between different spectra. Important errors can appear when slight deviations of energy occur during the experiment. In this sense, the energy correction becomes of a paramount importance.

The basis of the energy correction is the presence of a constant reference spectrum for each sample (obtained from a stable reference compound containing the target element). This reference spectrum (or any reference value obtained from it) is then used to correct and to compare different spectra. To obtain the reference spectrum, a third ionisation chamber is needed. It is a key aspect that must be considered for XANES analysis programs.

XANES analysis techniques differ from EXAFS techniques by the use of the pre-Edge region from the XAS spectrum. The conversion to k space (an space which do not consider the pre-Edge region) is a quite usual step in EXAFS analysis programs. The k value is defined as:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0^{\text{exp}})} \quad (1)$$

Where m is the particle mass,  $\hbar$  the reduced Planck constant, E the energy value and  $E_0^{\text{exp}}$  the Edge energy value obtained experimentally.

Due to this, programs that are not able to perform the complete treatment in Energy space cannot be considered for XANES analysis.

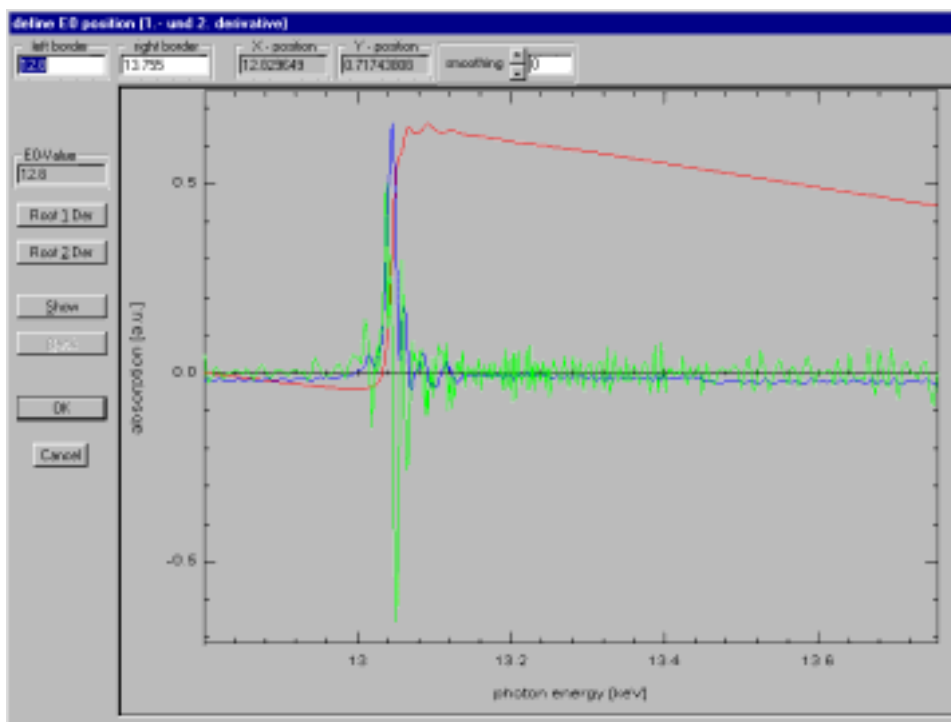
## WinXAS

The energy correction is performed in WinXAS by using the reference spectrum. A reference energy value is obtained from it, and compared with an energy value given by the user. The difference between both values is then applied to the sample spectrum corresponding to the reference spectrum analysed.

WinXAS offers three different ways to obtain the reference energy value:

- Manual calibration of the energy
- Energy calibration with the adjust of a function to the reference spectra
- Energy calibration by using first or second derivative of the reference spectra

The precision needed in this type of analysis automatically disables the first option mentioned. The second and the third option can be equally used, but the last one is recommended because of the easier operation. In this option, the energy is corrected by using the first or the second derivative of a given area of the reference spectra, which is selected by the user. Figure 1 shows the spectrum of a lead foil, obtained as a reference of a lead polluted soil sample.



**Figure 1.** Section of Energy correction in WinXAS. Red: XANES spectrum, Blue: First derivative, Green: Second derivative

Various energy values can be taken as reference. However, and due to signal stability, the value of 0 for the second derivative, located at the inflexion point in the Edge jump, is recommended.

### **SpecManger**

For SpecManger, a comparison between the reference spectrum of the sample (or the reference compound) and the series reference spectrum is performed. In this case, the series reference spectrum corresponds to a reference spectrum (from the reference metallic foil) obtained in the same beam time that the target spectrum.

This comparison is not limited to a single point but established in an energy range selected by the user and which is normally located in the XANES region (from some eV before the Edge to some eV after the Edge). The program obtains (by an optimisation of the least squares) the energy displacement between the series reference spectrum and the reference spectrum of the sample, and applies this difference to the sample

spectrum. In this way, differences between spectra are removed, not only for spectra obtained at the same beam time but also for those spectra obtained at different beam times.

### 3.3. Background removal

The background removal is, as Energy correction, a key process in XANES analysis. Pre and post Edge background must be corrected to obtain an independent signal value, to allow the comparison between different spectra.

The absorption from other atoms is a usual background interference in the pre-Edge zone, although the main correction is the subtraction of the signal corresponding to the isolate atom ( $\mu_0(E)$ ) from the sample signal ( $\mu(E)$ ), what is expressed as follows:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (2)$$

Due to the difficulty to the experimental determination of  $\mu_0(E)$ , the usual way to correct the background is to adjust polynomial functions, which are later subtracted, to obtain the final corrected signal.

Regarding fluorescence experiments, the background correction is still more complex. In this case, autoabsorption effects must be also taken into account.

#### WinXAS

The program offers three different possibilities for background removal:

- Polynomial fitting
- Vitoreen fitting
- Adjustment by two polynomial

Polynomial and Vitoreen fittings are limited to the pre-Edge area. In consequence, the option Adjustment by two polynomial must be chosen for XANES analysis. The degree of polynomial used in each region (pre and post Edge) is chosen by the user.

However, Cubic Spline adjustments are recommended for the post-Edge corrections. This later option consists on fitting a series of polynomial functions. Good corrections are achieved by this way if an adequate number of knots (in consequence polynomial functions) is used.

Cubic Spline facilities are also present in WinXAS, although only ready to work in the k space (in consequence not able for XANES data). Some conversions are suggested from WinXAS manual to carry out if Cubic Spline adjustments in E space have to be performed, as XANES requires. However, such conversions were not found to be appropriate for a normal process of data treatment.

No specific background corrections for fluorescence data are present in WinXAS program.

### **SpecManger**

There exist two different approaches depending on the mode in which the spectrum was obtained (fluorescence or absorbance). In fact, the main difference between these two approaches is a first data treatment step the in case of fluorescence mode. This step includes the introduction of the dead time, the angle between the incident radiation and the sample, and in consequence the correction of the possible auto-absorption phenomena (closely related with the mentioned angle). These two final effects are very significative in case of highly concentrated samples and their correction must be performed in a carefully way. This first fluorescence correction step includes also the normalisation, weighing and average of the different pixels from the fluorescence

detector. All these routines are automatic and non-submitted to subjective decisions of the user.

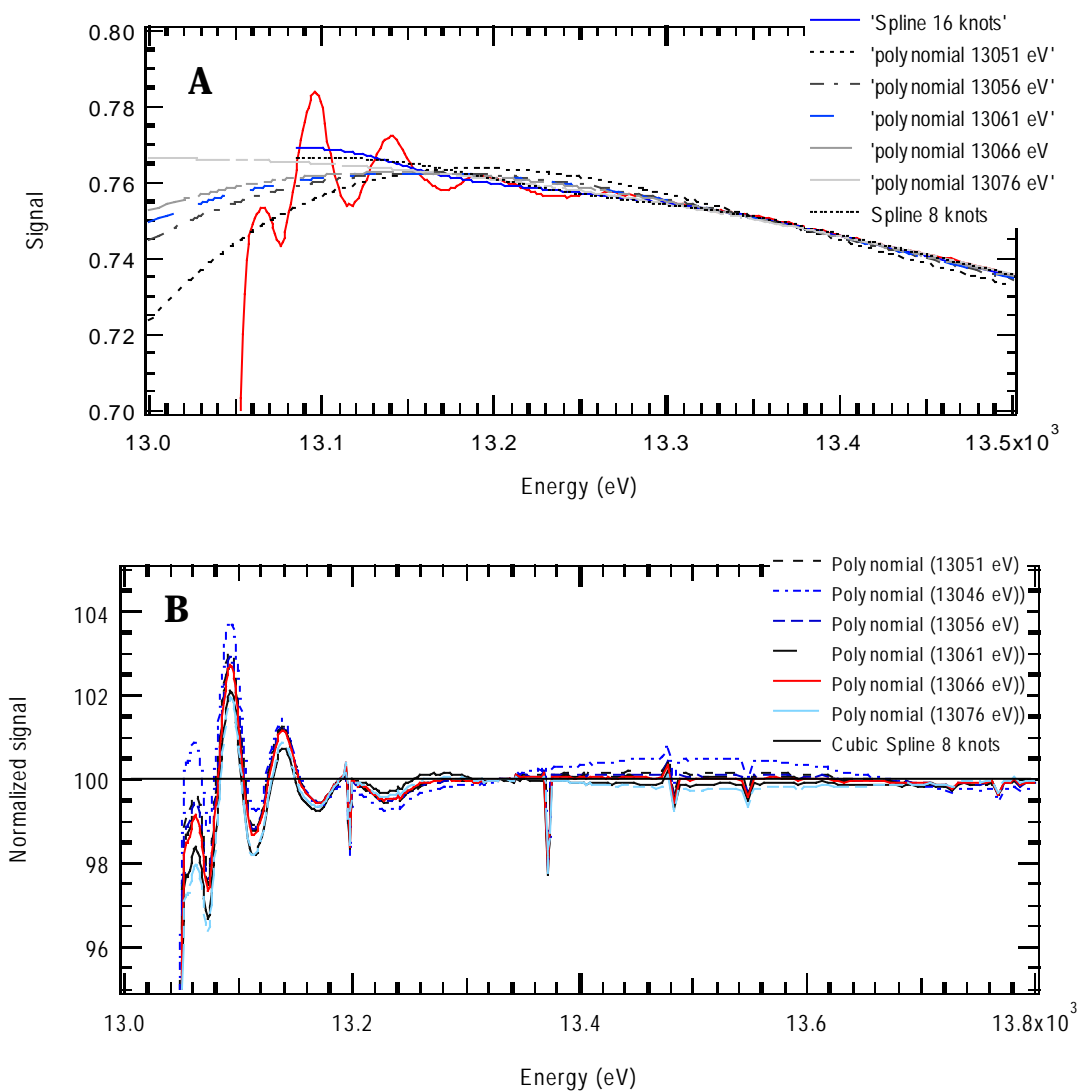
After this first step, all correction procedures are equal for both fluorescence and absorbance spectra, and they will be described in the same way.

The pre-Edge correction is based on a fitting process with a third degree polynomial. After the fitting, the function is subtracted from the initial spectrum to obtain a new corrected spectrum in the pre-Edge region.

The case of post-Edge correction is a bit more complex, existing two different options:

- Polynomial adjustment. The program fits a fourth degree polynomial in a post-Edge region selected by the user. There is also the possibility of weighing the first point, to achieve finer adjustments
- Cubic Spline adjust. This is a much more complex and complete post-Edge adjustment option. It is based on the fitting of a function conformed by several fourth degree polynomials. The user must define the starting and ending points, the number of polynomial, and the Energy value that will be used to normalise the complete spectrum. Afterwards, the program optimises the starting point by looking for the combination having the lower initial slope. The Cubic Spline correction option is then a really complete tool, very close to the total automatisisation of the process. However, some points must be controlled, as over-fittings by the use of an excess of polynomial or problems with non-common XAFS spectra (see PbCl<sub>2</sub> case, Figure 2) where EXAFS oscillations can present some irregularities.





**Figure 2.** PbCl<sub>2</sub> post-Edge adjustments with SpecManger program. **A.** Different options to the function adjustment. Note how polynomial adjustments offer more problems when complicated spectra as PbCl<sub>2</sub> are analysed (in this case, test with different energy values as a start of the polynomial adjust). Comparison between a Cubic Spline with 8 knots (9 polynomial) and 16 knots (17 polynomial) is also done. 16 knots Cubic Spline give as a result an important over-adjustment. **B.** Note the high variation of the resultant wave after the post-Edge correction depending on the chosen function

The program also allows the user to automatically compare both fluorescence and absorbance spectra. This option is especially useful to detect auto-absorption phenomena in the fluorescence mode.

A drawback appears when using the table that contains some necessary parameters for internal calculations, as the fluorescence energy, the value of incident energy where the spectrum starts, the weight of the different pixels, etc. These parameters are only

defined for a few elements (Pb, Cr and Cu) and there is no possibility for the user to create new element profiles. A possible solution to such limitation is to enter the new parameters and save the experiment. After this, every time the experiment is open, the new parameters are also loaded.

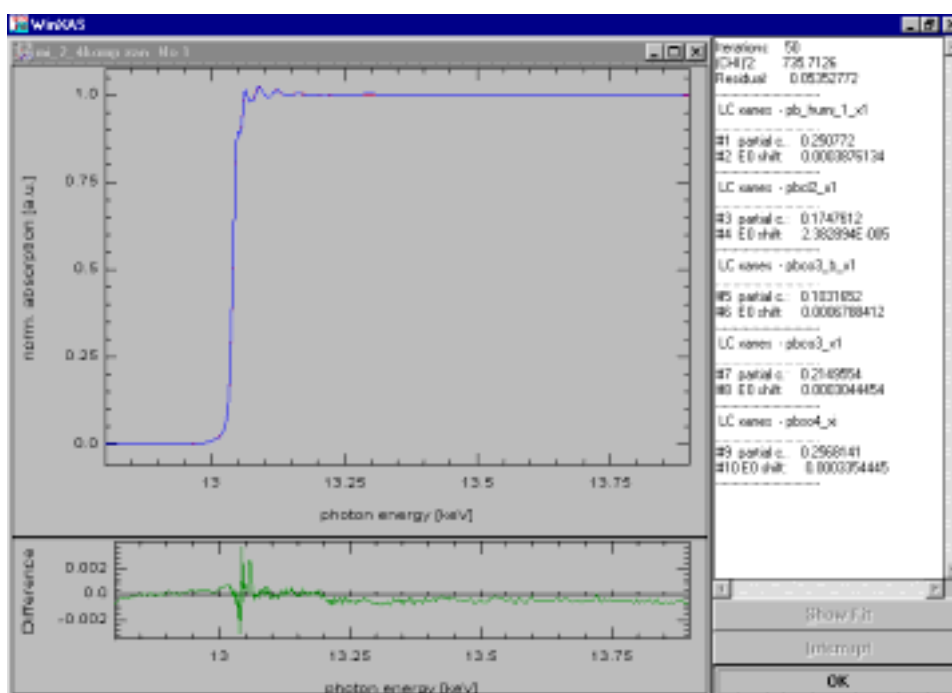
### **3.4. Fingerprint adjustments by linear combination of spectra**

The last step of the XANES data evaluation is to identify the components present in the unknown sample. After the Energy and Background corrections, the spectra of the sample and the reference compounds are ready to be analysed. The resulting wave from a linear combination of reference spectra that achieves a better approach to the sample spectrum will be then considered as the composition of the sample determined experimentally.

#### **WinXAS**

The fingerprint adjustments by using the program WinXAS are achieved by the minimisation of the least squares fitting between the sample spectra and a linear combination of the reference spectra (Figure 3). The program allows the user to control some key parameters during the adjustment, as the type and the number of reference compounds, the energy range where the adjustment must be carried out, the maximal energy displacement values allowed for each spectra, the initial amount of each compound for the iterative process start, etc. The graphical options are quite satisfactory, showing in a visual way the state of the calculation process. At the same time, the obtained quantitative values are shown: i.e., compounds concentration, the error for each concentration adjustment, the error for each energy adjustment and the total value of  $\chi^2$  (square of the minimized parameter in the fit). However, this part of the program presents two main drawbacks:

1. The number of reference compound spectra is limited to 10. For higher amounts of reference spectra, an error message is given and the program directly switches off. This is a paramount problem, because the majority of data treatments start with more than 10 reference spectra.
2. The maximal number of consecutive iterations is 50. If the adjustment is not achieved after these first 50 iterations, the process must be continued by using the concentrations obtained from the last iteration as starting values.

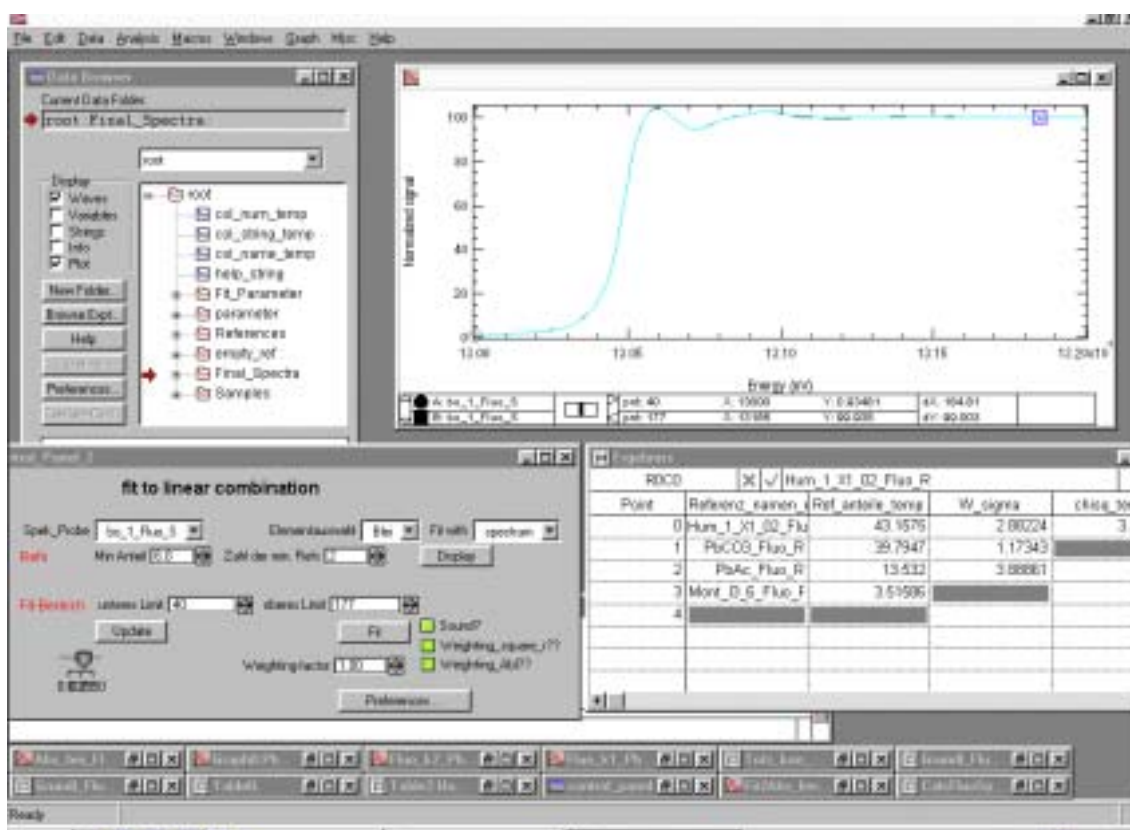


**Figure 3.** XANES Linear Combination section on WinXAS. Corrected spectrum of a lead polluted soil sample compared with the resultant wave of 5 lead reference compounds (PbCl<sub>2</sub>, Pb sorbed on humic acid, PbCO<sub>3</sub>, basic PbCO<sub>3</sub> and PbSO<sub>4</sub>)

### SpecManger

After these modifications, the fitting Panel is able to recognise and to work with the corrected spectrum obtained in the former step. Then, the sample spectrum must be loaded, the energy range (where the fitting process must be carried out) selected, and any kind of weighing procedure assigned (if needed). The preferences option allows the user to decide if small displacements in the energy are permitted to optimise the results.

It is also possible to select the minimum number of expected components and the minimum amount of a compound to be considered as a component of the sample. After that, the user can proceed to the fingerprint adjustment. The result is a list of components with the corresponding proportions and standard deviations. The total value of  $\chi^2$  is also given for the fit process. An overview of XANES linear combination for SpecManger program is shown in Figure 4.



**Figure 4.** View of the Linear combination panel of SpecManger program. The plot presents both spectra, the one from the sample and the one from the linear combination of reference compounds spectra. In that case, the composition was 43.2% PbHum (lead sorbed on humic acid, 39.8% PbCO<sub>3</sub>, 13.5% PbAcetate and 3.5% PbMont (lead sorbed on Monmorillonite, a clay mineral)

#### 4. STUDY OF A REAL CASE. LEAD SPECTRA ANALYSIS BY WINXAS AND SPECMANGER

Because of the lack of efficiency in the fluorescence mode for WinXAS program, the study of a real case was centred on the transmittance spectra of three different soil samples with high Pb content.

Thus, the lead compounds used as references were:

Pb sorbed on humic substances (three different spectra corresponding to three different concentrations of humic acids), Pb sorbed on clay minerals (four different spectra corresponding to four different concentrations of montmorillonite), Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Lead Acetate, PbCl<sub>2</sub>, PbCO<sub>3</sub>, basic PbCO<sub>3</sub>, PbO, PbO<sub>2</sub>, Lead Oxalate, PbS and PbSO<sub>4</sub>.

Regarding the samples, these were catalogued as:

Mi\_2\_4komp, Mi\_1\_4komp\_1 and Mi\_4\_4komp

The real concentrations for each sample are shown in the Table 1:

| Component               | Mi_1_4komp | Mi_2_4komp | Mi_4_4komp |
|-------------------------|------------|------------|------------|
| PbCO <sub>3</sub>       | 0.29       | 0.32       | 0.35       |
| PbCO <sub>3</sub> basic | 0.27       | 0.3        | 0.35       |
| PbCl <sub>2</sub>       | 0.19       | No         | 0.2        |
| PbHum                   | 0.24       | No         | 0.1        |
| PbSO <sub>4</sub>       | No         | 0.21       | No         |
| PbS                     | No         | 0.17       | No         |

**Table 1.** Real concentrations of samples analysed in absorbance mode

The results obtained by using WinXAS program are detailed in Table 2, while concrete conditions for each analysis are shown below.

#### A. Sample mi\_1\_4komp

| Component:              | Adjust 1 | Adjust 2 | Adjust 3* | Adjust 4* | Adjust 5* | Adjust 6** | Adjust 7*** | Adjust 8**** |
|-------------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|------------|-------------|--------------|
| Basic PbCO <sub>3</sub> | 0.45     | 0.43     | 0.24      | 0.25      | 0.24      | 0.24       | 0.21        | 0.21         |
| PbCO <sub>3</sub>       | 0.27     | 0.30     | 0.34      | 0.32      | 0.34      | 0.34       | 0.35        | 0.34         |
| PbCl <sub>2</sub>       | No       | 0.10     | 0.18      | 0.16      | 0.18      | 0.18       | 0.18        | 0.19         |
| PbHumi2                 | No       | 0.17     | 0.24      | 0.17      | 0.24      | 0.24       | 0.26        | 0.26         |
| PbMont4                 | 0.16     | No       | No        | 0.10      | No        | No         | No          | No           |
| PbOxalate               | 0.12     | No       | No        | No        | No        | No         | No          | No           |
| N. Init. Comp.          | 10       | 4        | 4         | 6         | 10        | 4          | 4           | 4            |

#### B. Sample mi\_2\_4komp

| Component:              | Adjust 1  | Adjust 2 | Adjust 3* | Adjust 4* |
|-------------------------|-----------|----------|-----------|-----------|
| Basic PbCO <sub>3</sub> | 0.35      | 0.3      | 0.33      | 0.26      |
| PbCO <sub>3</sub>       | 0.35      | 0.36     | 0.37      | 0.39      |
| PbSO <sub>4</sub>       | 0.14      | 0.18     | 0.12      | 0.18      |
| PbCl <sub>2</sub>       | 0.16      | No       | 0.18      | No        |
| PbS                     | No        | 0.16     | No        | 0.18      |
| N. Init. Comp.          | 10 inorg. | 4        | 8         | 4         |

### C. Sample mi\_4\_4komp

| Component:              | Adjust 1* | Adjust 2*   | Adjust 3* | Adjust 4**** | Adjust 5_§ |
|-------------------------|-----------|-------------|-----------|--------------|------------|
| Basic PbCO <sub>3</sub> | 0.34      | <b>0.35</b> | 0.34      | 0.34         | 0.33       |
| PbCO <sub>3</sub>       | 0.37      | <b>0.40</b> | 0.38      | 0.40         | 0.40       |
| PbCl <sub>2</sub>       | 0.14      | <b>0.15</b> | 0.15      | 0.16         | 0.16       |
| Pb_mont_3               | 0.14      | No          | 0.08      | No           | No         |
| Pb_humi_2               | No        | <b>0.11</b> | 0.05      | 0.10         | 0.10       |
| N. Init. Comp.          | 10        | <b>10</b>   | 5         | 10           | 4          |

**Table 2.** Results obtained with WinXAS program for the three different real samples. Bold columns mark results closer to the real concentrations

Regarding the conditions of the different analysis performed:

**Conditions:**

- 2<sup>nd</sup> derivative for the energy calibration (with 3<sup>rd</sup> degree smooth)
- Background correction by two polynomial fit (1<sup>st</sup> and 3<sup>rd</sup> degree for the pre/post Edge)
- Pre-Edge background correction from 12810 to 12960 eV
- Post-Edge background correction from 13300 to 13890 eV
- Linear combination with all energy spectrum range

**Conditions\*:**

The same as Conditions, except:

- 2<sup>nd</sup> derivative for the energy calibration (with 5<sup>th</sup> degree smooth)

**Conditions\*\*:**

The same as Conditions\*, except:

- Background correction by two polynomial fit (1<sup>st</sup> and 4<sup>th</sup> degree for the pre/post Edge)
- Post Edge polynomial adjust from the first EXAFS oscillation

**Conditions\*\*\*:**

The same as Conditions\*\*, except:

- Linear combination of spectra in the energy range of 12900-13300 eV

**Conditions\*\*\*\*:**

The same as Conditions\*, except:

- Linear combination of spectra in the energy range of 12900-13300 eV

**Conditions\_§:**

The same as Conditions\*, except:

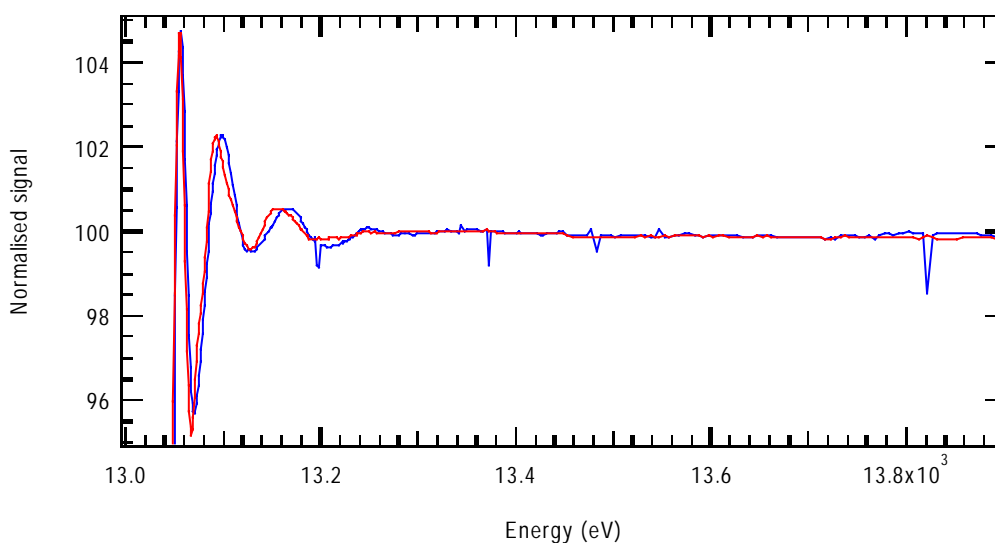
- Background correction by two polynomial fit (1<sup>st</sup> and 4<sup>th</sup> degree for the pre/post Edge)
- Post Edge polynomial adjust from the second EXAFS oscillation
- Linear combination of spectra in the energy range of 12900-13300 eV

Several tests were performed, in order to improve the results. The impossibility to perform the analysis with all the spectra at the same time was the main cause of error found, although a chemical criteria was applied when selecting the spectra.

The similarity between spectra PbMont and PbHum (Figure 5) was also found to be an important source of problems. WinXAS was not able to discern at all between these two compounds. The strategy was then to choose the one with lower residual.

Despite the agreement of some final results, this strategy was considered of an important source of error in the analysis process.

Some problems with PbCl<sub>2</sub> adjustment were also found, since the first oscillation after the Edge is very low and its interpretation by the program difficult.



**Figure 5.** EXAFS section of PbHum (blue) and PbMont (red) spectra

The data analysis with SpecManger was much more simple, with results detailed in Table 3 and conditions described below.

A. Sample mi\_1\_4komp

| Compound                | Adjust 1 | Adjust 2 * |
|-------------------------|----------|------------|
| PbCO <sub>3</sub>       | 0.3      | 0.35       |
| PbCO <sub>3</sub> basic | 0.21     | 0.23       |
| PbCl <sub>2</sub>       | 0.11     | 0.15       |
| PbHum                   | 0.15     | 0.27       |
| PbSO <sub>4</sub>       | No       | No         |
| PbS                     | No       | No         |
| PbMont                  | 0.2      | No         |
| N. Init. Comp.          | All (17) | All (17)   |

### B. Sample mi\_2\_4komp

| Compound                | Adjust 1 | Adjust 2*       |
|-------------------------|----------|-----------------|
| PbCO <sub>3</sub>       | 0.38     | <b>0.36</b>     |
| PbCO <sub>3</sub> basic | 0.3      | <b>0.28</b>     |
| PbCl <sub>2</sub>       | No       | No              |
| PbHum                   | No       | No              |
| PbSO <sub>4</sub>       | 0.1      | <b>0.19</b>     |
| PbS                     | 0.11     | <b>0.17</b>     |
| PbMont                  | 0.11     | No              |
| N. Init. Comp.          | All (17) | <b>All (17)</b> |

### C. Sample mi\_4\_4komp

| Compound                | Adjust 1 | Adjust 2*       |
|-------------------------|----------|-----------------|
| PbCO <sub>3</sub>       | 0.14     | <b>0.39</b>     |
| PbCO <sub>3</sub> basic | No       | <b>0.35</b>     |
| PbCl <sub>2</sub>       | No       | <b>0.14</b>     |
| PbHum                   | 0.23     | <b>0.12</b>     |
| PbSO <sub>4</sub>       | 0.45     | No              |
| PbS                     | 0.17     | No              |
| PbMont                  | No       | No              |
| N. Init. Comp.          | All (17) | <b>All (17)</b> |

**Table 2.** Results obtained with SpecManger program for the three different real samples. Bold columns mark results closer to the real concentrations

Regarding the conditions of the different analysis performed with SpecManger program, these are:

#### Conditions:

- Pre-Edge adjustment between 12800 – 12925 eV
- Post Edge adjustment with Cubic Spline of 8 knots for all spectra (both reference compounds and samples)
- Start of the Cubic Spline adjustments in the post-Edge region at the point 74 (13050 eV) for all the compounds/samples (equivalent to the first EXAFS oscillation), except for the PbCl<sub>2</sub> reference. In this case, the Cubic Spline was started in the second EXAFS oscillation (point 100, energy 13076 eV) because of the low amplitude of the first oscillation
- End of the Cubic Spline adjustment for the post-Edge region in the point 380 (13900 eV)
- Reference point at 245 (13327,2 eV) for the normalisation process
- Energy region used in the comparison of the reference spectra for the energy correction process: 40 – 140 (13000 – 13125,7 eV)
- Energy region used in the fingerprint adjustment: 40 – 177 (13000 – 13184,9 eV)

#### Conditions\*:

The same as Conditions, except:

- Post-Edge polynomial adjust (instead of Cubic Spline) for PbCl<sub>2</sub> case (starting energy 13072 eV)

The second option for analysis conditions used, appear to be an excellent solution considering both results and complexity of the analysis. As happened with WinXAS,



problems with  $\text{PbCl}_2$  have been found. In this case, a polynomial approach seems to be a better solution than Cubic Spline adjustments.

## **5. CONCLUSIONS**

Taking into account the observed characteristics, it can be concluded that SpecManger results in more accurate calculations for XANES data evaluation than WinXAS.

WinXAS appears to be a good program for general XAS data evaluation, or, as it is already mentioned in the WinXAS manual, it is meant to complement rather than substitute more advanced XAS data analysis programs, as occurs in that case with XANES.

WinXAS is mainly deficient when working in fluorescence mode, especially regarding data acquisition and correction tools. Despite this, results obtained by WinXAS with transmission data are very close to the ones obtained by SpecManger.

SpecManger appears to be a very precise program for XANES data evaluation. All main sections of a program for XANES data evaluation (data input, energy correction, background removal and fingerprint adjustments) are very complete and accurate. Patient use of SpecManger program in data evaluation will offer to the end-user good and correct results for XANES experiments.

However, SpecManger is an unfinished program, far of being a commercial program (maybe because it was not its first objective). The drawbacks of handling a non-commercial program must be also taken into account.

## **5. ACKNOWLEDGEMENTS**

This work has been performed under the economical support of the European Commission and the Marie Curie Fellowship Association.

## 6. REFERENCES

- Calmano, W., Mangold, S. & Welter, E. (2001). *Fresenius' J. Anal. Chem.* 371(6), 823-830
- Catalogue of XAFS analysis programs. (2001). [http://cars9.uchicago.edu/IXS/cgi/XAFS\\_Programs](http://cars9.uchicago.edu/IXS/cgi/XAFS_Programs)
- Osán, J., Török, B., Török, S. & Jones, K.W. (1997). *X-Ray Spectrom.* 26, 37-44
- Ressler, T., Wong, J., Roos, J. & Smith, I.L. (2000). *Environ. Sci. Technol.* 34, 950-958
- Ressler, T., Wong, J. & Roos, J. (1999). *J. Synchrotron Rad.* 6, 656-658
- Ressler, T. (1998). *J. Synchrotron Rad.* 5, 118-122
- Skyllberg, U., Xia, K., Bloom, P.R., Nater, E.A. & Bleam W.F. (2000). *J. Environ. Qual.* 29, 855-65
- Welter, E., Calmano, W., Mangold, S. & Troger, L. (1999). *Fresenius' J. Anal. Chem.* 364(3), 238-244
- Welter, E., Calmano, W. & Mangold, S. (1998). *Contam. Soil '98, Proc. Int. FZK/TNO Conf.*, 6<sup>th</sup>. 2, 847-848

# Direct speciation of mercury in polluted soils by XAFS techniques

Xavier Gaona<sup>†</sup>, Stefan Mangold<sup>ϕ</sup>, Wolfgang Calmano<sup>‡</sup>, Manuel Valiente<sup>\*†</sup>

<sup>†</sup>*Group of Separation Techniques in Chemistry, Department of Chemistry,  
Autonomous University of Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain*

<sup>ϕ</sup>*Research Center Karlsruhe, Institute for Synchrotron Radiation,  
P.O. Box 3640, 76021 Karlsruhe, Germany*

<sup>‡</sup>*Environmental Science and Technology, Technical University of Hamburg-Harburg,  
Eissendorfer Str. 40, 21073 Hamburg, Germany*

**Abstract.** This manuscript describes the analysis of polluted soil samples containing different species of mercury by using XAFS (X-ray Absorption Spectroscopy) techniques. Such techniques allow the direct analysis of the sample, while having a very powerful capacity for species recognition. Different aspects of this process are presented and discussed, such as sample preparation, experimental conditions and development at the synchrotron facility (HASYLAB in Hamburg, Germany) including the treatment of complex data by using the computer program SpecMANGER. The homogeneity of target samples measured by XAFS was characterized by SEM-EDX analysis.

Although XAFS cannot be considered yet an analytical tool, the results achieved in this study were compared with those obtained with the same samples by using an operational speciation methodology based on a wet extraction of the mercury compounds from the polluted soil samples (Westöö method [1])

Due to the high detection limits of XAFS technique, the comparison was done with real soil samples spiked with different concentrations of HgCl<sub>2</sub>, HgCH<sub>3</sub>Cl and HgC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl. In general, the results reveal a good agreement between both techniques, although the possible formation of HgO is suggested by XAFS.

---

\* Corresponding author phone: +34 935812903; fax: +34 5811985; e-mail: Manuel.Valiente@uab.es

**Keywords.** Mercury speciation, Methylmercury, Contaminated Soil, XAFS, XANES

## **Introduction**

Mercury is a very toxic element present in the environment in various chemical forms. Despite the high toxicity of almost all mercury compounds a classification must be considered regarding its mobility, bio-availability and capacity for bio-accumulation. Organomercury compounds are the most toxic mercury species. In the environment they appear in low proportions (0-5% with regard to inorganic and metallic species), and result not only from anthropogenic sources ( $\text{HgCH}_3\text{X}$  as a fungicide and  $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{X}$  as fungicide and bactericide) but mainly from natural microbial mechanisms [3].

Therefore, it is necessary to develop reliable methodologies for the mercury speciation in several matrices, such as soils and sediments. Despite the existence of some antecedents [4,5], Westöö developed during the late 60's the most famous method for the determination of methylmercury in environmental samples [1]. It was based on an acidic leaching from the soil/sludge samples followed by an extraction into an organic phase (benzene). The method included a purification step, consisting of a stripping of the organomercury compounds from the benzene extract into an aqueous phase containing cysteine, a very selective reagent toward mercury. Then, the organomercury compounds were again re-extracted to benzene after acidification of the aqueous phase and injected into an GC system. This procedure was the starting point for several methodologies [6,7]. Nowadays, benzene has been substituted by toluene in almost all procedures and also other stripping reagents containing sulphur are used instead of cysteine, such as thiosulfate [8] and dithizone [9]. Several chromatographic alternatives are applied for the separation, some of them by using the aqueous extract for the separation and quantification of mercury species, i.e. HPLC [10,11] or HPCE [12].

Distillation [13-15] and supercritical fluid extraction [16] also appear to be good separation techniques.

However, such techniques present some important drawbacks, like the possible transformation of Hg compounds during the extraction process. Therefore, both artificial methylmercury generation during extraction and distillation process [17-20] and mercury degradation [21-24] have been observed and discussed. Conventional procedures are also very limited regarding the number and type of species that can be determined.

In this concern, XAFS techniques are able to play a very important role, due to its high speciation capacity with almost no sample pre-treatment. Thus, better information about toxicity and mobility can be obtained, since both parameters appear to be closely related to the species present. However, XAFS techniques cannot compete yet, from an analytical point of view, with such conventional procedures, although they must be considered a very powerful tool for future applications.

### **X-ray Absorption Spectroscopy (XAFS) [25-27]**

XAFS techniques are based on the interaction of highly brilliant X-radiation from a special X-ray source (synchrotron) with a sample containing the target element. The spectra are taken over a given energy range close to the region of an electronic level of the target element. At the same time, the absorbance (or the fluorescence) of the X-radiation by the sample is observed. When the X-rays reach the energy of the target electronic level, an absorption edge is observed. In the proximity of this absorption edge some interferences appear due to the interaction of the X-rays with the neighbouring atoms of the target element. Such interferences provide important information about the chemical environment of the latter. This high speciation capacity and the possibility of measuring with almost no sample pre-treatment (and in consequence with a minimum

of sample modification), make XAFS techniques a very useful tool for environmental studies.

The core of the technique is the construction of a complete database of spectra from pure species of the target element (Hg). Then, the spectrum of the sample is compared with such compounds and a model based on the linear combination of these spectra which presents the best fitting to the sample spectrum is searched.

However, after the acquisition of data, a complex treatment of these data must be performed in order to obtain valuable results. Such data treatment becomes specially complex when working in fluorescence mode, where only a few XAFS programs [28] are available. Both the complex data treatment and the high detection limits are the main drawbacks of the technique.

Several applications for the XAFS techniques have been reported during the last decade regarding environmental problems. Lead compounds in soils have been the object of several studies by different research groups [29-33], while some publications deal with adsorption phenomena of lead on different surfaces [34-36]. Because of the high variation in the toxicity of the different chemical species, chromium [37-45] and arsenic [46-52] have also been studied by XAFS techniques (which is easily able to distinguish between oxidation states). Regarding mercury speciation, the number of publications is lower, and the main part deals with sulphur-Hg bonding [53-55], by following S as the target atom. However, Kim et al. [56,57] studied mercury compounds in a mine tailing in California (USA) by following the Hg L<sub>III</sub> absorption line, being able to differentiate several mercury minerals.

Taking into account such considerations, the present work aims to characterize the chemical speciation of mercury in spiked soil samples by using XAFS techniques. The same samples will be analysed by extraction techniques in order to check the reliability

of XAFS data, while looking also at the possible advantages that XAFS techniques can offer.

## **Experimental**

Three samples were prepared by spiking a clean soil (without mercury) with mercury compounds at different concentrations of  $\text{HgCH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$  and  $\text{HgCl}_2$ . The clean soil was taken from an intensive sampling performed at a former fertilizers industry. Additionally, three samples of model soil components ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  adsorbed on montmorillonite, kaolin and humic acid) were prepared and included in the reference compounds database.

### **Sample preparation**

Samples were classified in two different groups:

- a) Soil samples were spiked with various mercury compounds (as described by Vázquez et al. [58]) in order to test the possibilities of the XAFS technique for mercury speciation. Shortly, these samples were milled and sieved to get particle sizes under 100  $\mu\text{m}$ . Three grams of each sample were mixed with 20 mL methanol solution containing the selected organomercury compounds. After three hours of equilibration, samples were air dried in a fume hood (with light protection) until constant weight. The obtained material was distributed in aliquots to perform different analytical tests: 1.5 g for capillary electrophoresis (HPCE) analysis, 0.5 g for total mercury analysis by ICP-OES after analytical microwave digestion and 1 g for pellet preparation for XAFS analysis. The prepared samples and their concentrations are shown in Table 1:

**Table 1** Concentration of  $\text{HgCH}_3^+$ , inorganic mercury and  $\text{HgC}_6\text{H}_5^+$  in samples H1-H3. Quantification by extraction and HPCE separation-detection. Each concentration means of three replicates

| Sample | Amount | HgCH <sub>3</sub> <sup>+</sup> |                 | Inorg. Hg                      |                 | HgC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> |                 |
|--------|--------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|--|-----------------|
|        |        | Conc.<br>(μg•g <sup>-1</sup> ) | Percent.<br>(%) | Conc.<br>(μg•g <sup>-1</sup> ) | Percent.<br>(%) | Conc.<br>(μg•g <sup>-1</sup> )               | Percent.<br>(%) |
| H1     | 3 g    | 1380 ± 100                     | 43.9 ± 2.8      | 1760 ± 120                     | 56.1 ± 3.4      | –  | –               |
| H2     | 3 g    | 1440 ± 150                     | 35.8 ± 3.2      | 2580 ± 160                     | 64.2 ± 3.3      | –  | –               |
| H3     | 3 g    | 710 ± 120                      | 27.6 ± 3.7      | 1260 ± 150                     | 48.8 ± 5.0      | 610 ± 100                                    | 23.7 ± 3.1      |

**Percent (%)**. Percentage of the specie over the total Hg content in the sample

H1 and H2 were used to test the ability of XAFS to distinguish between slight concentration changes in a binary system. H3 was prepared to test the possibility to differentiate between two organomercury compounds

- b) Soil materials (clay minerals, humic acids, etc) play a very important roll in the mercury speciation and behaviour in natural environments. Because of that, Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> was absorbed on three different soil materials (montmorillonite, kaolin and humic acid, purchased from Merck, Germany) which were included as reference compounds in our database. Three grams of each soil component were mixed with 20 mL of an aqueous solution of 375 mg•L<sup>-1</sup> Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, resulting in a theoretical soil concentration of 2500 μg•g<sup>-1</sup>. All the samples were protected against light during the complete process. The pH was adjusted to 5 (except for the humic acid). The achievement of the equilibrium was considered when pH remained constant. After equilibration, samples were filtered through 0.45 μm membranes to remove the excess of water and non adsorbed mercury, and air dried in a fume hood (always with light protection). The final concentration of each soil sample was determined by ICP-OES analysis after microwave digestion (see table 2).

**Table 2.** Total Hg concentration in three spiked soil materials (montmorillonite, kaolin and humic acid). Each concentration means of three replicates



| Sample              | Weight | Conc. Total Hg ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | pH   |
|---------------------|--------|--|------|
| H8. Montmorillonite | 3 g    | 1640 $\pm$ 110                                     | 5.07 |
| H10. Kaolin         | 3 g    | 1920 $\pm$ 90                                      | 5.29 |
| H12. Humic acid     | 3 g    | 2200 $\pm$ 100                                     | 9.65 |

### **Operational speciation procedure. Extraction and HPCE analysis**

Samples H1 to H3 of spiked soil were first studied by a procedure based on a modification of the Westöö extraction method and using HPCE-UV analysis.

The extraction was performed according to Lorenzo et al. [59]. 0.25 g of soil were mixed with 10 mL of Milli-Q water, 5 g of sodium chloride, 2 mL of HgCl<sub>2</sub> 5%, 5 mL of HCl 35% and 20 mL of toluene. The mixture was agitated for 15 minutes and centrifuged for 5 minutes at 2500 r.p.m. for phase separation. Then 15 mL of the toluene phase were separated and shaken with 6 mL of an aqueous cysteine stripping solution in a stoppered glass tube. Because of the high mercury concentration on the original soil samples, 1% cysteine instead of 0.1% was used. Both phases were agitated for 3 minutes and left to settle until total phase separation. Aliquots of the aqueous cysteine solution were then analysed by the HPCE-UV technique. This methodology reported by Carro et al. [60,61] follows the absorbance of the cysteine-Hg complex at 200 nm. Details for the HPCE-UV determination are given in Table 3.

The applied extraction procedure was not able to determine inorganic mercury efficiently. In order to obtain this information, the correspondent aliquots were digested with an analytical microwave system by using the EPA method 3051. 0.25 g of polluted soil were treated with 10 ml of ultra pure nitric acid 69%, and digested at 453K and 758.4 KPa for 5 minutes with a previous ramp of 5 minutes to reach such temperature and pressure values.

After digestion mercury was determined with ICP-OES according to its emission line at 194.227 nm. The inorganic mercury concentration was then obtained by subtracting the

concentration of the organomercury compounds from the total value determined with the digestion procedure.

**Table 3.** HPCE-UV conditions for the determination of organomercury compounds

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| <b>Capillary characteristics</b> | 60 cm length (50 to the detection window) fused silica capillary.<br>Polyimine coating and 75 $\mu\text{m}$ i.d.  |
| <b>Buffer</b>                    | 100 mM borate buffer. pH 8.30. 10% methanol content   |
| <b>Voltage</b>                   | 22 kV. Normal polarity  |
| <b>Analysis time</b>             | 7 minutes. aprox. electrophoretic times: $\text{HgCH}_3^+$ : 4.1 min.;<br>$\text{HgC}_6\text{H}_5^+$ : 4.3 min.; cysteine: 4.9 min. and $\text{Hg}^{2+}$ : 5.4 min. |
| <b>Injection volume</b>          | 77.4 nL. 0.8% total capillary replacing   |
| <b>Detection</b>                 | UV detection, at 200 nm   |
| <b>Capillary temperature</b>     | 303K  |
| <b>Flushing solutions</b>        | NaOH 0.5 M, Milli-Q water and conditioning with borate buffer   |

### XAFS measurements

Experiments were performed at the HASYLAB synchrotron facility in Hamburg (Germany) at the A1 beamline [62]. The beamtime for the experiments lasted 6 days. Beam details are shown in Table 4.

**Table 4.** Beam characteristics at HASYLAB A1 beamline

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| <b>Source (4.5 GeV)</b>        | Bending magnet, $E_c=16.6$ KeV<br>Beam size: 1.2 x 10 mm |
| <b>Monochromator</b>           | Si (1,1,1)   |
| <b>Flux at sample</b>          | About $10^8$ photon/second                               |
| <b>Transmittance detection</b> | Three ionisation chambers                                |
| <b>Fluorescence detection</b>  | 4 elements Ge-detector                                   |

In addition to soil samples also pellets of the reference compounds  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , red  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{Acetate})_2$ , red  $\text{HgS}$  and black  $\text{HgS}$  were produced. All pure Hg compounds were purchased from Sigma-Aldrich (Germany), and used as received. Pellets were obtained by pressing at 5 tons  $\text{cm}^{-2}$  for 5 minutes a mixture of soil

sample (or pure Hg salt) with a diluting agent (polyethylene). The total amount of sample in each pellet varied from 50 to 100 mg (30 to 60 mg in case of reference compounds) and polyethylene from 100 to 150 mg (See Table 5).

**Table 5.** Details of the prepared pellets for XAFS analysis

| Reference Compound /<br>Sample     | Weight R.C. / Sample<br>mg | Weight Polyethylene<br>Mg | Pellet Thickness<br>mm |
|------------------------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------|
| HgCl <sub>2</sub>                  | 39                         | 74                        | 0.70                   |
| HgCH <sub>3</sub> Cl               | 40                         | 102                       | 0.88                   |
| HgC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl | 57                         | 107                       | 1.01                   |
| HgO                                | 59                         | 100                       | 0.87                   |
| HgSO <sub>4</sub>                  | 53                         | 106                       | 0.82                   |
| Hg(Acetate) <sub>2</sub>           | 56                         | 116                       | 1.14                   |
| Red HgS                            | 58                         | 103                       | 0.83                   |
| Black HgS                          | 46                         | 106                       | 0.87                   |
| H8. Hg ads. Montm                  | 131                        | 138                       | 1.73                   |
| H10. Hg ads. kaolin                | 86                         | 125                       | 1.49                   |
| H12. Hg ads. hum. ac.              | 111                        | 162                       | 1.79                   |
| H1                                 | 51                         | 100                       | 1.03                   |
| H2                                 | 73                         | 122                       | 1.21                   |
| H3                                 | 72                         | 121                       | 1.19                   |
| TP1                                | 140                        | 167                       | 2.79                   |

Soil samples were analysed using the fluorescence mode, by setting the distance between the sample holder and the fluorescence detector window to 0.5 cm, while reference compounds were analysed in transmittance mode (concentration in pellet is much higher and then it is easier the data treatment). The angle between the beam and the sample was set at 45°.

The photon absorption of the target element (Hg) was recorded at the edge energy for its L<sub>III</sub> line at 12284 eV. Considering L<sub>III</sub> absorption line, the main fluorescence lines are: L<sub>αI</sub>=9988.8eV and L<sub>αII</sub>=9897.6eV.

To compare and correct any energy displacement, a thin HgCl<sub>2</sub> pellet was equally measured as a reference for all samples.

On the other hand, since each spectrum region does not contain the same information, an energy program for measurements was prepared (see Table 6). Within this program, the measurement took more time for the edge jump and neighbouring area.

**Table 6.** Energy program used for XAFS measurements

| Energy range (eV) | $\Delta E$ (eV) | Analysis time (s)                |
|-------------------|-----------------|----------------------------------|
| 12000–12270       | 5               | Fluorescence: 4; Transmittance 1 |
| 12270–12350       | 1               | Fluorescence: 4; Transmittance 1 |
| 12350–12500       | 2               | Fluorescence: 4; Transmittance 1 |
| 12500–12900       | 5               | Fluorescence: 4; Transmittance 1 |

Data were acquired and treated by XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy). Such technique studies the region around the edge which appears to be very efficient for speciation studies.

The computer program SpecManger developed by S.Mangold, was selected for data treatment [63]. It includes the following steps:

- Correction of the fluorescence spectra, i.e. correction of the deadtime, self-absorption effect, weighing and average of the different fluorescence spectra corresponding to the different pixels from the detector. SpecManger allows introducing the deadtime (already known at the beamline), the angle sample-beam (which must be taken into account for the self-absorption correction) and the number of pixels of the fluorescence detector (which usually vary from facility to facility). The self-absorption effect is calculated by extrapolating the expected absorbance of the sample at the L<sub>III</sub> fluorescence lines (L <sub>$\alpha$ I</sub>=9988.8eV and L <sub>$\alpha$ II</sub>=9897.6eV). Such extrapolation is done from the XAFS absorption spectrum.

- Pre/post-edge correction allows standardisation of the different spectra and their direct comparison. For that purpose, a pre-edge (usually a polynomial function adjustment) and a post-edge correction (either polynomial function or cubic spline adjustment can be used) are performed. The edge jump must also be normalised because of its direct dependency on the concentration of the target element in the sample.
- Energy correction. Each analysis provides two different spectra: the sample spectrum and the reference compound spectrum ( $\text{HgCl}_2$  pellet). The reference compound spectrum remains always constant allowing the comparison of sample spectra and the correction of some possible energy deviations. Usually, commercial XANES programs perform this correction by comparing one point of the reference spectra, while SpecManger works with a multipoint spectra comparison.
- Fingerprint adjustments. The program determines a linear combination of the reference compound spectra that best fits with the sample spectrum. For the fitting, a Levenberg-Marquardt algorithm (a form of non-linear, least squares fitting) is used. The program calculates also the error in form of standard deviation for each fitting coefficient. In the study case three samples were considered (H1 to H3), while eleven reference compounds were taken into account:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , red  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{Acetate})_2$ , red  $\text{HgS}$ , black  $\text{HgS}$ , Hg adsorbed on montmorillonite, Hg adsorbed on kaolin and Hg adsorbed on humic acid.

### **SEM-EDX analysis**

Pellets prepared for XAFS experiments were also analysed by SEM-EDX, looking for sample heterogeneities.

In order to achieve adequate conductivity in the soil/polyethylene samples, pellets were submitted to a carbon coating treatment.

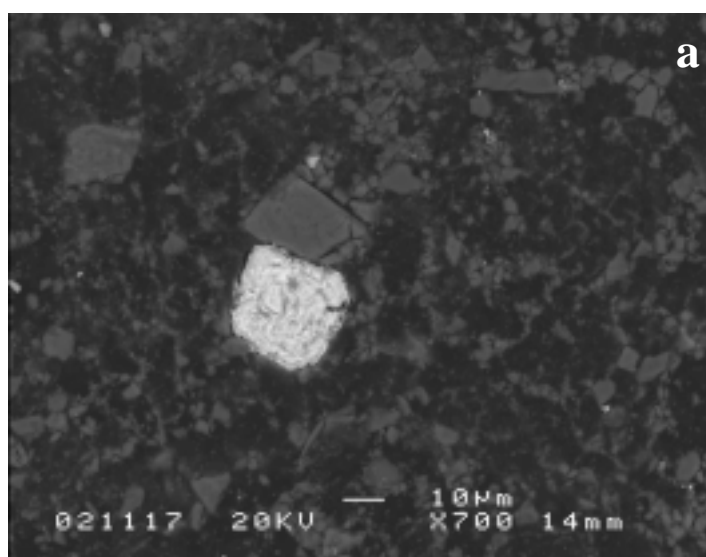
## Results and Discussion

### Operational speciation procedure. Extraction and HPCE analysis

Samples H1 to H3 were analysed by the described operational speciation procedure. Experimental values are detailed in Table 1 (in both concentration and percentage units).

### SEM-EDX analysis

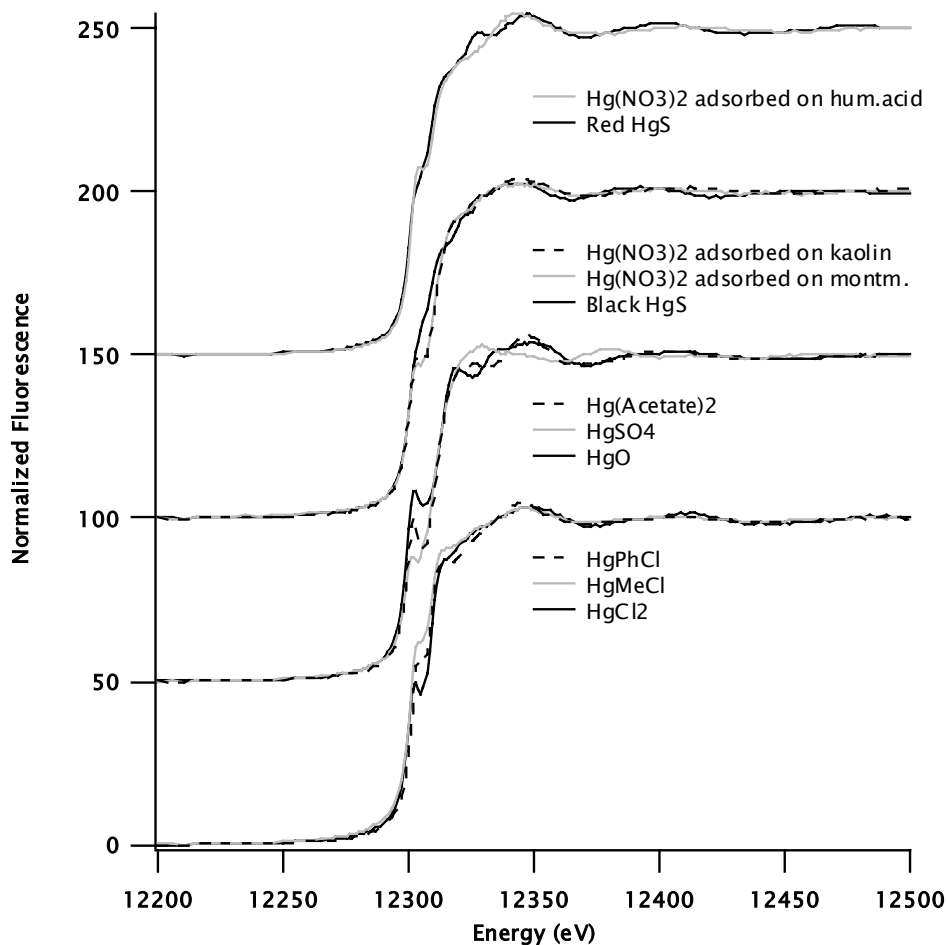
XAFS is very sensitive to inhomogeneities in the sample. That can lead to less reproducible spectra and in consequence to wrong conclusions. In order to ‘quantify’ the homogeneity of the pellets all samples were analysed by the SEM-EDX technique. Despite the existence of very small crystals (Figure 2), confirmed by mapping on two Hg fluorescence lines ( $L_{\alpha I}$  and  $M_{\alpha}$ ), the samples were found to be homogeneous enough for XAFS measurements. This can be explained by the large size of the beam spot on the sample (1.2 x 10 mm) compared to the crystal size (about 30 x 30  $\mu\text{m}$ ).



**Figure 2.** SEM picture (a); X-ray fluorescence spectra of Hg(L<sub>α1</sub>) (b) and Hg(M<sub>α</sub>) (c) for a mercury-rich crystal from sample H1

### **XAFS measurements**

Figure 3 shows corrected fluorescence spectra for all measured reference compounds while Tables 7 and 8 show the composition of the samples H1 and H2 respectively, compared with data from operational speciation (extraction + HPCE analysis).



**Figure 3.** Corrected fluorescence spectra of:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgSO}_4$ , red  $\text{HgS}$ , black  $\text{HgS}$  and  $\text{Hg}(\text{Acetate})_2$ ,  $\text{Hg}$  adsorbed on kaolin,  $\text{Hg}$  adsorbed on montmorillonite and  $\text{Hg}$  adsorbed on humic acid. Each spectrum mean of 4 spectra. Shifts of 50, 100 and 150 units applied to some spectra in the Normalized Fluorescence axis.

**Table 5.** H1 composition obtained from SpecManger compared with an operational speciation procedure (extraction + HPCE analysis). % Percentage of the specie over the total  $\text{Hg}$  content in the sample. Error for XAFS results expressed as the standard deviation from a non-linear fitting. Error for extraction expressed as the confidence interval from a three replicates measurement

| Compound                 | XAFS results (%) | Extraction procedure (%) |
|--------------------------|------------------|--------------------------|
| $\text{HgCl}_2$          | $50 \pm 6$       | $56.1 \pm 3.4$           |
| $\text{HgO}$             | $8 \pm 3$        |                          |
| $\text{HgCH}_3\text{Cl}$ | $42 \pm 6$       | $43.9 \pm 2.8$           |



**Table 6.** H2 composition obtained from SpecManger compared with an operational speciation procedure (extraction + HPCE analysis). % Percentage of the specie over the total Hg content in the sample. Error for XAFS results expressed as the standard deviation from a non-linear fitting. Error for extraction expressed as the confidence interval from a three replicates measurement

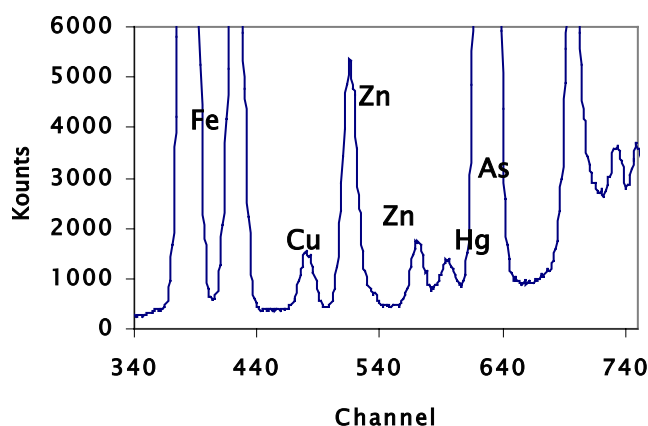
| Compound             | XAFS results (%) | Extraction procedure (%) |
|----------------------|------------------|--------------------------|
| HgCl <sub>2</sub>    | 60 ± 7           | 64.2 ± 3.3               |
| HgO                  | 4 ± 2            |                          |
| HgCH <sub>3</sub> Cl | 38 ± 7           | 36 ± 3.2                 |

All reference spectra showed remarkable differences in the XANES region, enabling the determination of single and mixed compounds in soil samples (see Figure 3). However, it must be considered that the less polluted sample quantified had a total Hg content of 1600 µg·g<sup>-1</sup>. Samples with much lower Hg content are the object of future work. In these cases, it is always necessary to deal with three factors:

- The higher the time of signal accumulation, the higher is the sensitivity of fluorescence detectors. However, this leads to longer analysis times.
- The intensity of the beam and the matrix of the sample. The higher the intensity of the beam, the higher the fluorescence signal is.
- The presence of interferent elements. Interferences can affect the data quality in two different manners:
  - Overlapping with Hg signal at the fluorescence detector. Elements with similar fluorescence energy to mercury can overlap the target peak resulting on a reduction of XAFS signal quality. Zn and As with fluorescence energies  $K_{\alpha 1}=8639\text{eV}$  and  $K_{\alpha 1}=10551\text{eV}$  respectively could be considered as common interferents in polluted soils. Concentration of such interferents will affect the Hg signal.
  - Excess of photons count rate at the fluorescence detector. The presence of any element susceptible of being excited and releasing photons will be

problematic if present at high concentration. The excess of photons can lead to a worsening of the signal by increasing the background and even to the saturation of the fluorescence detector if the photon flux is too high.

Figure 4 is shown as an example representing both interference possibilities. In this case, no valuable data was obtained from XAFS measurements. The plot corresponds to the complete window of the fluorescence detector for an incoming X-ray energy of 12300eV. The sample analysed (TP1) was taken from a former fertilizers industry area. Concentration on Hg, As, Zn, Cu, Pb and Fe are shown in Table 7.



**Figure 4.** Complete fluorescence window for sample TP1. Energy of the incident X-radiation: 12300eV

**Table 7.** Elemental composition of the sample TP1. Each concentration value averages three replicates

| Element | Concentration (g/Kg) |
|---------|----------------------|
| Hg      | 0.56 ± 0.09          |
| As      | 4.6 ± 0.9            |
| Zn      | 4.3 ± 0.1            |
| Pb      | 22.5 ± 0.4           |
| Cu      | 2.1 ± 0.1            |
| Fe      | 43.1 ± 0.7           |

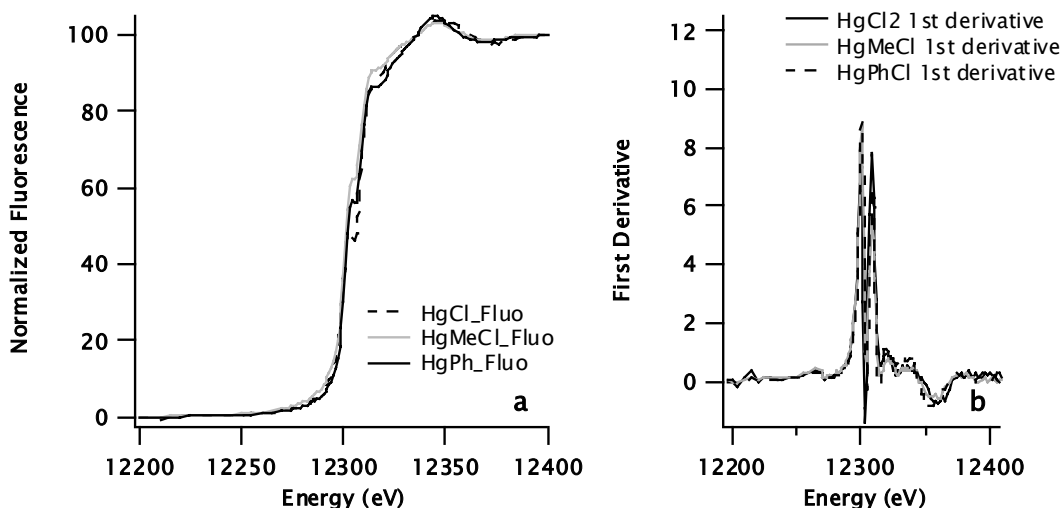
As it is noticed in Tables 5 and 6, fingerprint adjustments can reach very good quantitative data depending on the spectra quality and the accuracy of the data

treatment. Furthermore, as all reference compounds are considered for fingerprint adjustment, any deviation will be detected. In the case of the samples H1 and H2, both  $\text{HgCl}_2$  and  $\text{HgO}$  are detected by XAFS, showing in consequence slight deviations that cannot be detected by operational speciation procedures (where both species are detected as inorganic mercury). However, the significance of the  $\text{HgO}$  contribution might be a point of controversial, as while some authors argue that proportions lower than 10% should be considered with precaution [56], much other ones report results with species proportions lower than 1% [37]. It must be also noticed that the error for such small amounts tends to be very high.

Thus, our objective is to demonstrate the possibilities of the technique even if it is needed to work at considerable high mercury concentrations. Certainly, synchrotron measurements cannot be considered a routine technique, but they might be very useful in order to complement the knowledge obtained on specific fields and environments.

Considering qualitative data, XAFS is able to obtain information on the bonding type of the target analyte. As described elsewhere [64,65] the distance between the two absorption maxima in the XAFS spectra (see Figure 5a) is related to the covalent or ionic character of the Hg-Ligand bonding (Ligands: Cl, O,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , Acetate, etc). In general, the higher the distance, the lower is the covalent character, as it has been demonstrated elsewhere for a Cl-Br-I series [52].

The determination of the energy difference between both edge steps was performed from the first derivative of the original spectra (see Figure 5b), where the inflexion points in the original spectra appear as maxima and energy differences are measured much more easily. Table 8 shows the energy differences found for  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCH}_3\text{Cl}$  and  $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$  reference compounds and the spiked samples H1, H2 and H3.



**Figure 5.** a. Corrected fluorescence spectra of:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCH}_3\text{Cl}$  and  $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ; b. First derivative of the original spectra

**Table 8.** Energy differences between two absorption maxima in Hg absorption edge (from first derivative spectra of both reference compounds and spiked samples)

| Reference Compound / Sample  | $\Delta E$ (eV) |
|--|-----------------|
| $\text{HgCl}_2$  | 8.8             |
| $\text{HgCH}_3\text{Cl}$   | 8.5             |
| $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$  | 8               |
| H1: 56% $\text{HgCl}_2$ , 44% $\text{HgCH}_3\text{Cl}$   | 8.5             |
| H2: 64% $\text{HgCl}_2$ , 36% $\text{HgCH}_3\text{Cl}$   | 8.6             |
| H3: 48.8% $\text{HgCl}_2$ , 27.6% $\text{HgCH}_3\text{Cl}$ , 23.7% $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$ | 8.2             |

The energy differences obtained from reference compounds follow the expected behaviour with respect to the ionic character of the Hg-Ligand bonding:  $\text{HgCl}_2 > \text{HgCH}_3\text{Cl} > \text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$ . The much lower value found for phenylmercury chloride can be explained in terms of electron de-localisation in between the mercury atom and the aromatic ring (in consequence higher covalent bonding character).

The spiked samples (H1, H2 and H3) show similar tendencies as the reference compounds.

## Conclusions

Our studies represent a first step for deeper experiments in the field of mercury speciation by XAFS techniques.

The spectra of the key species  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCH}_3\text{Cl}$  and  $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$  differ enough to allow the correct identification if valuable data have been obtained. In fact, a good correlation with conventional extraction results has been achieved. This study has also demonstrated the possibility to distinguish between other mercury compounds such as  $\text{HgO}$ , red  $\text{HgS}$ , black  $\text{HgS}$ ,  $\text{Hg}(\text{acetate})_2$ ,  $\text{HgSO}_4$  or mercury adsorbed in different soil materials such as humic acids or clay minerals (montmorillonite and kaolin), since all of them have also shown enough differences (see Figure 3), in agreement with other publications [57]. Considering qualitative data, the compounds  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCH}_3\text{Cl}$  and  $\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cl}$  have been successfully classified by taking into account ionic character bonding.

For the samples analysed, there has been no problem regarding the detection limits of the technique. The lowest concentration determined was about  $1600 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  of mercury in a soil sample, and four replicates were enough to offer a good result working in fluorescence mode. The response was worst when working in the less sensitive transmittance mode.

Despite some irregularities found in the pressed pellets by SEM-EDX techniques, the homogenisation of the samples was found to be enough in order to obtain reproducible XAFS results.

## **Future work**

Once demonstrated the possibility to apply XAFS techniques to mercury speciation, the main goal will concern the application of these techniques to real environmental samples. That will mainly refer to the improvement of the detection limits. Two different strategies will be followed to achieve such objective:

- The use of more brilliant sources and more sensible detectors. However, under such conditions it will be also necessary to deal with fluorescence coming from other elements present in the sample.
- Bringing XANES to the micro scale level, the so called  $\mu$ -XANES [66]. This technique combines the SEM-EDX imaging capacity with the XANES speciation power, and it is performed on special beamlines with beam-focusing tools. Thus, much narrower beams are obtained and more specific areas on the sample can be analysed. The trick consists of identifying first by SEM-EDX the presence of Hg-rich particles in the sample to allow focusing the beam to such areas. The main drawback of this strategy is the need to deal with sample heterogeneities. However, important advantages are also obtained: the Hg concentration in the particles is much higher compared to the whole sample, and the presence of parallel elements is partially removed, as the beam is focused in Hg-rich particles.

## **Acknowledgements**

We gratefully acknowledge the scientific and technical support of Edmund Welter during synchrotron experiments at HASYLAB.

This work has been performed under the economical support of the European Commission project EVK1-CT-1999-0002. Synchrotron experiments were supported by the IHP-Contract HPRI-CT-1999-00040 of the European Commission.

XG wants to acknowledge the Marie Curie Fellowship Training program for being the starting point for this interdisciplinary experience in-between classical and new speciation technologies.

Catherine Krebs is gratefully acknowledged for her kind support to the manuscript preparation.

## References

---

1. Westöö G (1968) *Acta Chem Scand* 22:2277-2280
2. Westöö G (1968) *Acta Chem Scand* 22:2277-2280
3. Baldi F, Filippelli M, Olson GJ (1989) *Microbial Ecol* 17:263-274
4. Kitamura S, Tsukamura T, Hayakawa K, Sumino K, Shibata T (1966) *Med Biol* 72:274-280 in Japanese
5. Sumino K (1968) *Kobe J Med Sci* 14:115-130
6. Sánchez JE, Sanz-Medel A (1998) *Talanta* 47:509-524
7. Cela R, Lorenzo RA, Rubi E, Botana A, Valiño M, Casais MC, García MS, Mejuto MC, Bollaín MH (1992) *Environ Technol* 13:11-22
8. Alli A, Jaffé R, Jones RJ (1994) *High Resol Chromatogr* 17:745-748
9. Hardy S, Jones P (1997) *J Chromatogr A* 791:333-338
10. Hempel M, Hintelmann H, Wilken RD (1992) *Analyst* 117:669-672
11. Harrington CF (2000) *TRAC-Trend Anal Chem* 19:167-179
12. Jones P, Hardy S (1997) *J Chromatogr A* 765:345-352
13. Horvat M, Bloom NS, Liang L (1993) *Anal Chim Acta* 281:135-152
14. Eiden R, Falter R, Agustin-Castro B, Schöler HF (1997) *Fresen J Anal Chem* 357:439-441
15. Horvat M, Liang L, Bloom NS (1993) *Anal Chim Acta* 282:153-168

- 
16. Emteborg H, Björklund E, Ödman F, Karlsson L, Mathiasson L, Frech W, Baxter DC (1996) *Analyst* 121:19-29
  17. Hintelmann H, Falter R, Ilgen G, Evans RD (1997) *Fresenius J Anal Chem* 358: 363-370
  18. Bloom NS, Colman JA, Barber L (1997) *Fresenius J Anal Chem* 358: 371-377
  19. Hammerschmidt CR, Fitzgerald WF (2001) *Anal Chem* 73:5930-5936
  20. Diego A, Tseng CM, Stoichev T, Amoroux D, Donard OFX (1998) *J Anal Atom Spectrom* 13:623-629
  21. Quevauviller P, Calle-Gutiñas MB, Maier EA, Cámara C (1995) *Mikrochim Acta* 118:131-141
  22. Gaona X, Valiente M (2003) *Analytica Chimica Acta*, 480:219-230
  23. Devai I, Delaune R, Patrick W, Gambrell R (2001) *Org Geochem* 32:755-758
  24. Quian J, Skyllberg U, Quiang T, Bleam W, Frech W (2000) *Fresen J Anal Chem* 367:467-473
  25. *Synchrotron Radiation: Earth, Environmental and Material Sciences Applications*, Henderson G. And Baker D.R. (ed.), Mineralogical Association of Canada, Ottawa, (2002)
  26. *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Koningsberger D.C. and Prins R. (ed.), John Wiley & Sons, New York, (1988)
  27. European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) [on-line], <http://www.esrf.fr>, [12/01/2004]
  28. Catalogue of XAFS analysis programs [on line]; <[http://cars9.uchicago.edu/IXS-cgi/XAFS\\_Programs](http://cars9.uchicago.edu/IXS-cgi/XAFS_Programs)>, [12/01/2004]
  29. Calmano W, Mangold S, Welter E (2001) *Fresen J Anal Chem* 371:823-830



- 
30. Ostergren JD, Brown Jr GE, Parks GA, Tingle TN (1999) *Environ Sci Technol* 33:1627-1636
  31. Welter E, Calmano W, Mangold S, Troger L (1999) *Fresen J Anal Chem* 364:238-244
  32. O'Day PA, Carroll SA, Waychunas GA (1998) *Environ Sci Technol* 32:943-955
  33. Manceau A, Boisset MC, Sarret G, Hazemann JL, Mench M, Cambier P, Prost R (1996) *Environ Sci Technol* 30:1540-1552
  34. Morin G, Ostergren JD, Juillot F, Ildefonse P, Calas G, Brown Jr GE (1999) *Am Mineral* 84:420-434
  35. Xia K, Bleam W, Helmke PA (1997) *Geochim Cosmochim Acta* 61:2211-2221
  36. Brown Jr GE, Foster AL, Ostergren JD (1999) *Proc Natl Acad Sci* 96:3388-3395
  37. Osán J, Török B, Török S, Jones KW (1997) *X-Ray Spectrom* 26:37-44
  38. Thornton EC, Amonette JE (1999) *Environ Sci Technol* 33:4096-4101
  39. Shaffer RE, Cross JO, Rose-Pehrsson SL, Elam WT (2001) *Anal Chim Acta* 442:295-304
  40. Tokunaga TK, Wan J, Firestone MK, Hazen TC, Schwartz E, Sutton SR, Newville M (2001) *Environ Sci Technol* 35:3169-3174
  41. Taylor RW, Shen S, Bleam WF, Tu Shu-I (2000) *Clay Clay Miner* 48:648-654
  42. Szulczewski MD, Helmke PA, Bleam WF (2001) *Environ Sci Technol* 35:1134-1141
  43. Peterson ML, Brown Jr GE, Parks GA, Stein CL (1997) *Geochim Cosmochim Acta* 61:3399-3412
  44. Szulczewski MD, Helmke PA, Bleam WF (1997) *Environ Sci Technol* 31:2954-2959

- 
45. Hunter DB, Bertsch PM, Kemner KM, Clark SB (1997) *J Phys IV 7:(C2, X-Ray Absorption Fine Structure, Vol. 2)* 767-771
  46. Schwenzer SP, Tommaseo CE, Kersten M, Kirnbauer T (2001) *Fresen J Anal Chem* 371:927-933
  47. Tahahashi Y et al. (2004) *Environ Sci Technol* 38:1038-1044
  48. La Force MJ, Hansel CM, Fendorf S (2000) *Environ Sci Technol* 34:3937-3943
  49. Reynolds JG, Naylor DV, Fendorf SE (1999) *Soil Sci Soc Am J* 63:1149-1156
  50. Foster AL, Brown Jr GE, Tingle T, Parks GA (1998) *Am Mineral* 83:553-568
  51. Foster AL, Brown Jr GE, Parks GA, Tingle TN, Voigt DE, Brantley SL (1997) *J Phys IV 7:(C2, X-Ray Absorption Fine Structure, Vol. 2)* 815-816
  52. Hunter DB, Bertsch PM, Kemner KM, Clark SB (1997) *J Phys IV 7:(C2, X-Ray Absorption Fine Structure, Vol. 2)* 767-771
  53. Hesterberg D, Chou JW, Hutchison KJ, Sayers DE (2001) *Environ Sci Technol* 35:2741-2745
  54. Qian J, Skyllberg U, Tu Q, Bleam WF, Frech W (2000) *Fresen J Anal Chem* 367:467-473
  55. Skyllberg U, Xia K, Bloom PR, Nater EA, Bleam WF (2000) *J Environ Qual* 29:855-865
  56. Kim CS, Rytuba JJ, Brown Jr GE (1999) *J Synchrotron Rad* 6:648-650
  57. Kim CS, Brown Jr GE, Rytuba JJ (2000) *Sci Total Environ* 261:157-168
  58. Vázquez MJ, Carro AM, Lorenzo RA, Cela R (1997) *Anal Chem* 69:221-225
  59. Lorenzo RA, Vázquez MJ, Carro AM, Cela R (1999) *TRAC-Trend Anal Chem* 18:410-416
  60. Carro AM, Lorenzo RA, Cela R (1996) *J Chromatogr A* 730:345-351
  61. Carro AM, Lorenzo RA, Cela R (1996) *Mikrochim Acta* 123:73-86

- 
62. HASYLAB at DESY [on-line], <<http://www-hasyllab.desy.de>>, [12/01/2004]
63. Calmano W, Mangold S, Welter E (2001) *Fresenius J Anal Chem* 371:823-830
64. Riddle SG, Tran HH, Dewitt JG, Andrews JC (2002) *Environ Sci Technol* 36:1965-1970
65. Åkesson R, Persson I, Sandström M, Wahlgren U (1994) *Inorg Chem* 33:3715-3723
66. Osan J, Török S, Alföldy B and Falkenberg G (2003) Proceedings of the HASYLAB Users' Meeting

# **Clean Ion-Exchange Technologies. 4. Modelisation and optimisation of the conditions for a resin-based synthetic process of alkaline hydroxides**

**Xavier Gaona and Manuel Valiente\***

*Centre Grup de Tècniques de Separació en Química, Dept. Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, SPAIN*

This paper presents the modelisation and optimisation procedure for a synthetic process of three different alkaline hydroxides: LiOH, NaOH and KOH. An ion exchange weak acidic resin in M-form (M: Li, Na or K depending on the expected final product) was used to obtain the correspondent hydroxide from lime milk. The regeneration of the resin was achieved with an  $MCl/M_2SO_4$  mixture.

Within these studies, it has been studied and optimised the influence of several parameters on the final product concentration and purity, as the m/V ratio (m: mass of resin, V: total solution volume), the lime milk concentration, the effect of the  $Ca(OH)_2$  particle size on the  $K_{ps}$  and in consequence, on the final product purity. At the same time, it has been modelled and successfully predicted the dependence of the final MOH concentration on the separation factor ( $\alpha$ ), taking into account the influence of other parameters as the temperature, the m/V ratio or the  $K_{ps}(Ca(OH)_2)$ . By using this modelisation scheme, it has been also possible to estimate  $\alpha$  values for low Ca concentrations in solution ( $X_{Ca}$ ), hardly obtained by experimental procedures because of the large time needed for resin equilibration.

**Keywords: alkaline hydroxides, ion exchange, resin, modelisation, optimisation**

---

\* E-mail: [Manuel.Valiente@uab.es](mailto:Manuel.Valiente@uab.es)  
Fax: ++34 935811985  
Phone: ++34 935812903

## Introduction

The alkaline hydroxides, and mainly sodium hydroxide, are very common reactive in the actual chemical industry<sup>1</sup>. Sodium hydroxide is used for basification in a large list of processes, due to its strong base character that allows its reaction with several metals, i.e. aluminium or zinc. In addition, several of the sodium products obtained from the hydroxide are water-soluble. Sodium hydroxide is used for example in paper and textile industries, in several pharmaceuticals processes, even though in the petroleum field<sup>2,3</sup>. Despite being less important than sodium hydroxide, potassium hydroxide is also used in huge amounts in the chemical industry, mainly as a precursor of other potassium products. In less proportion, it is used in the tinctures production, for special soaps manufacturing, and as a component in some glass types<sup>4</sup>.

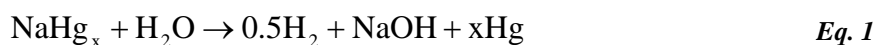
The consumption of lithium hydroxide by chemical industries is much smaller than its alkaline neighbours. It is an important component in the production of fats. In fact, in the USA, 60% of the fats come from lithium soaps.

The way to produce such reagents depends on the hydroxide type. Both sodium and potassium hydroxides are obtained by electrolytic means while lithium hydroxide is produced from the reaction between the correspondent carbonate and the calcium hydroxide.

Considering the electrolytic processes for these hydroxides, there exist three different types which differs basically on the cathode used, and with different engineering requirements, talking about reagents purities, energy consumption or environmental relationship:

- **Mercury cathode process.** It uses a cathode of mercury. Due to the high over potential for the reduction of  $H^+$  to  $H_2$ , the reduction reaction is  $Na^+$  to Na, thanks

also to the high stable amalgam  $\text{NaHg}_x$  formed. Then, the amalgam reacts with water and the desired product is obtained as:



On the other hand,  $\text{Cl}^-$  is oxidized to  $\text{Cl}_2$  in the anode.

High purity sodium hydroxide is achieved by this process, being also of a high concentration (50%) without applying evaporation. However, the voltage needed is higher<sup>5</sup> than the correspondent in other electrolytic processes and the requirements regarding the purity of the initial reagents are very strict.

Nevertheless, the main drawback of the process deals with the utilization of huge amounts of mercury. Despite the strict controls and the improvements in the engineers, there are still present mercury losses during the process, which represents an important problem considering the environment<sup>6-11</sup>.

- **Diaphragm process.** It uses a steel cathode. Differing with the mercury cathode process, the reaction that takes place is the reduction of water to  $\text{H}_2$ . In this process, the cathode cell and the anode cell are separated by an asbestos barrier that allows the free circulation of dissolved ions but not the gas bubbles formed in each cell. With the diaphragm process the requirements considering both energy consumption and purity of the initial reactive are less strict than the correspondent in the mercury cathode process. On the other hand, the final product is less concentrated and pure. As in the mercury cathode process, the main drawback is related to the environment, because of the use of asbestos<sup>12</sup> as a component of the diaphragm. However, the use of this process is decreasing rapidly.
- **Membrane process<sup>13,14</sup>.** Operationally similar to the diaphragm process, although in this case the barrier (membrane) is impermeable to the water but selectively permeable to the ions. The consumption of energy is much smaller, the final product

is of a high purity, and it is much cleaner than others considering environmental parameters. Its main drawback is the high cost of the membranes, and the relatively short lifetime.

During several years, chloro-alkali industries were considered a measure of the industrialisation level of a given region. The chlorine produced was a very valuable final product, because of its multiple uses in the chemical industry. In consequence, it was the demand of chlorine the fact that was responsible of the production rhythm and price of sodium hydroxide<sup>15</sup>. However, because of its environmental implications, chlorine has been substituted for other reagents in a large number of applications, and the demand has importantly decreased, affecting in consequence to the production of sodium hydroxide. Actually, the chlorine is still the valuable product, although the tendency to the future is to further reduce the interest for this reagent.

In this point, the look for new technologies able to synthesise not only sodium but also potassium and lithium hydroxides can become of a paramount importance taking into account environmental and economical parameters. In this series of papers (Clean Ion Exchange I<sup>16</sup>, II<sup>17</sup> and III<sup>18</sup>) it has been introduced as a possible synthetic process the usage of weak acidic cation exchange resins for the clean synthesis of some products as alkaline hydroxides. The considered process allows the synthesis of a relatively high pure alkaline hydroxide product using as a reagents lime milk and the correspondent metal chloride. Several parameters have been analysed in previous studies<sup>19</sup>, i.e. temperature, ionic strength, resin type, etc. In this paper, it will be introduced the modelisation of the process, while applying this knowledge to optimise some steps of the process, as the ratio  $m/V$  (mass of resin/volume of the solution) or the initial concentration of calcium hydroxide which is closely related to its particle size. As the

solubility product is strongly dependent on the particle size, this parameter has been taken into account for the modelisation approach too.

It will be also introduced the ability to estimate  $\alpha$  (coefficient of selectivity) values for Ca/Na and Ca/K systems, when working at low Ca concentrations. The knowledge of this parameter can become of a paramount importance in this kind of processes, since the affinity of the resin towards the different ions will determine both purity and concentration of the final product.

## **Experimental Section**

### **Materials, Apparatus and Analytical Methods**

The study was performed with a weak carboxylic resin CNP 80, kindly supplied by Bayer Hispania Industrial S.A. The ion exchange capacity of the resin was measured as described elsewhere<sup>18</sup>, giving a result strongly dependent on the target ion:  $9.1 \pm 0.2$  meq  $\text{Li}^+$ /g dry resin,  $7.9 \pm 0.2$  meq  $\text{Na}^+$ /g dry resin and  $7.0 \pm 0.1$  meq  $\text{K}^+$ /g dry resin. This tendency was consistent with the capacity of the resin in the  $\text{H}^+$  form,  $9.6 \pm 0.2$ .

All reagents were of p.a. grade. Sodium, potassium and lithium chloride, sodium sulphate and hydrochloric acid were purchased from Panreac (Spain), while calcium hydroxide was purchased from Probus (Spain).

Ion concentration in aqueous leachates was measured with an ICP-OES instrument, ARL model 3410 spectrometer Fisons (USA), equipped with minitorch. Spectroscopic specifications are shown in Table 1.



|                       | Li     | Na        | K      | Ca     |
|-----------------------|--------|-----------|--------|--------|
| Emission line         | 670.78 | 589.59    | 766.49 | 422.67 |
| Detection limit (ppm) | 0.0018 | 0.069     | 0.060  | 0.010  |
| Interferences         | V, Ti  | Te, Ti, V | Ti     | Fe     |

**Table 1.** Spectroscopic specifications for Li, Na, K and Ca measurement by ICP-OES

On-column experiments were performed in thermostatic glass columns (with an internal diameter of 1.4 cm) (Rusia), connected to a thermostat Grant KA (Spain). That allowed having an exhaustive temperature control on both resin and loading solution. Regarding batch experiments, they were done in a jacked cell from Trallero & Schlee (Spain) connected to a thermostat Grant KA. A detailed description on how synthesis, equilibrium and regeneration experiments were done can be found elsewhere<sup>18</sup>.

For the study of the solubility product ( $K_{ps}$ ) dependence with the m/V ratio, the jacked cell for a batch system was used. Because of the experimental problems found at higher temperatures, the study was performed only at 293K, while values at higher temperatures were obtained from extrapolation thanks to tabulated data<sup>20</sup>.

Firstly, the synthetic process was done by mixing the necessary amount of  $\text{Ca(OH)}_2$  to achieve a total content of 5, 10 or 15% (in weight) with the resin loaded with the target ion (Li, Na or K depending on the study). The amount of resin varies also, depending on the expected m/V (from 0.05 to 0.25). After reaching the equilibrium, a portion of the solution was filtered and measured with the ICP-OES equipment, looking for  $\text{M}^+$  (M: Li, Na or K) and  $\text{Ca}^{2+}$ . The pH of the solution was also measured with a pHmeter Crison 507 (Spain). By having both  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{OH}^-$  concentrations,  $K_{ps}$  was calculated as:

$$K_{ps} = C_{Ca} \times C_{OH}^2 \quad \text{Eq. 2}$$

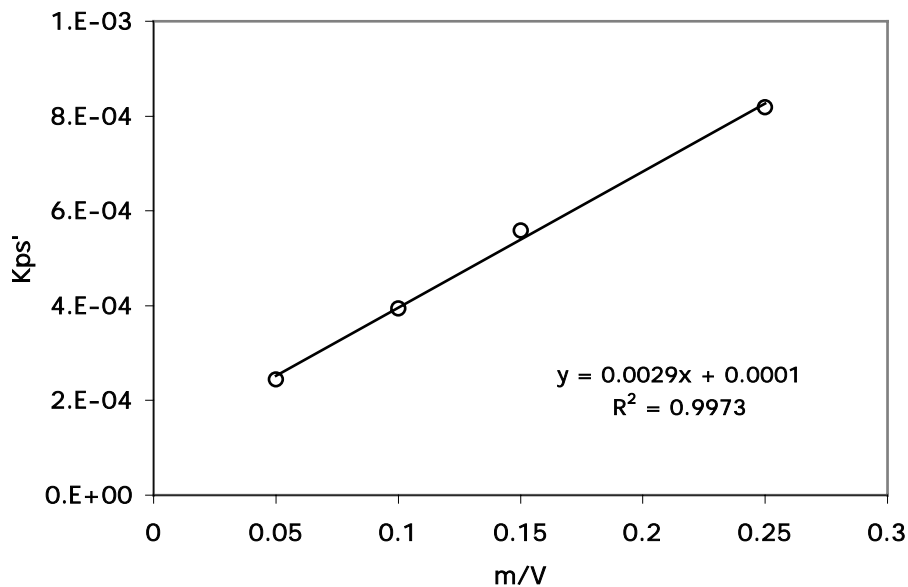
Where  $C_{Ca}$  and  $C_{OH}$  are the concentrations in molarity of calcium and hydroxyl ion respectively.

At the same time, an aliquot of the solid  $Ca(OH)_2$  excess was taken, in order to visually determine the particle size by SEM with an electronic microscope equipment JEOL JSM-6300 (Japan) equipped with an energy disperse spectrometer (EDX) LINK ISIS-2000 from Oxford Instruments (Bucks, England).

## Results and Discussion

### Solubility product dependence with m/V. Effect of the particle size

The results corresponding to the experiments done with different m/V ratio at 293K are shown in Figure 1. Solubility product is written in this case as  $K'_{ps}$  because it differs substantially from tabulated  $K_{ps}$  values.



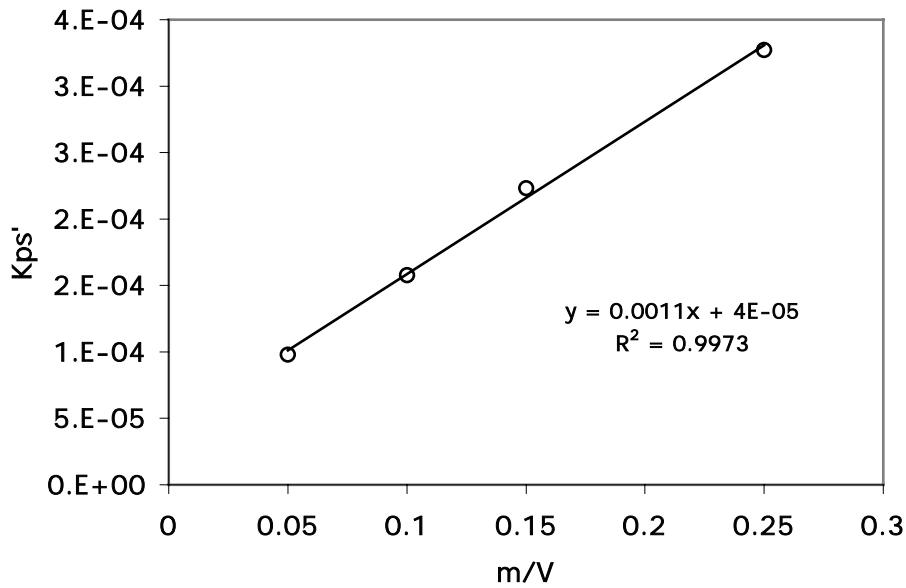
**Figure 1.** Experimental  $K'_{ps}$  dependence with m/V ratio. Temperature of the experiment: **293K**

$K_{ps}$  dependence with the temperature was assumed to be the same at all m/V ratios, and was considered, as described elsewhere<sup>19</sup>, as:

$$K_{ps} = -2 \times 10^{-6}T + 0.0001 \quad \text{Eq. 3}$$

So the higher the temperature is, the lower the solubility product is.

By taking into account this equation, the  $K'_{ps}$  dependence with the m/V at 333K is shown in Figure 2:

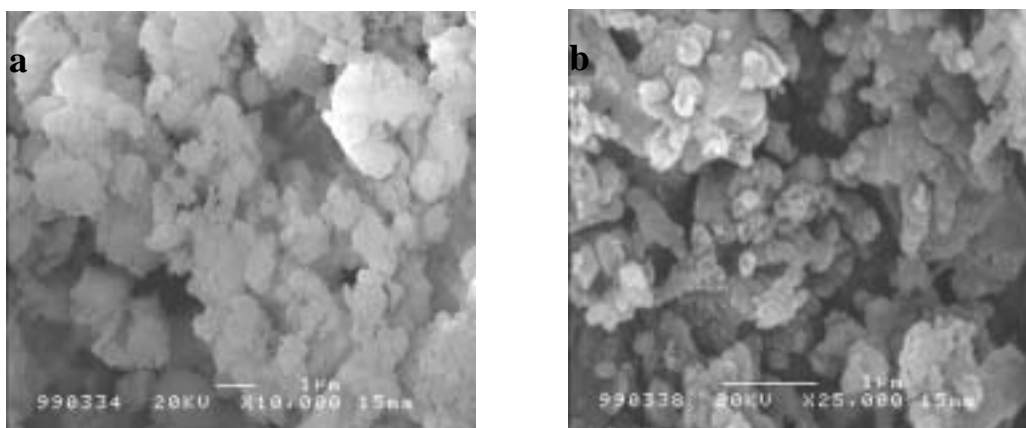


**Figure 2.** Extrapolated  $K'_{ps}$  dependence with m/V ratio at **333K**

From Figures 1 and 2, it must be noticed an important detail, which is the intersection of equation with the y-axis. This intersection represents the  $K_{ps}$  value in absence of resin, so it can give us an idea about the goodness of the model. At 293K, the  $K_{ps}$  value found from experimental extrapolation was  $1 \times 10^{-4}$ , while the tabulated value is  $9 \times 10^{-5}$ . At 333K, these values were  $4 \times 10^{-5}$  and  $3.7 \times 10^{-5}$  respectively.

The explanation for this behaviour was found in the literature and confirmed experimentally, and it is related to the particle size of the  $\text{Ca(OH)}_2$  suspension present in

the mixture. As described elsewhere<sup>21</sup>, the value of the solubility product can change dramatically depending on the particle size of the target solid. It exists an exponential dependence between both parameters, so from determinate values of particle size, small variations can give an important raise in the solubility product. By looking at the  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  particles present in the mixture suspension, an important particle size reduction can be noticed from the starting to the ending point (see Figures 3a and 3b).



**Figure 3.** SEM-EDX picture of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  suspension particles. **a.** starting point; **b.** ending point

The size of the  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  particles present at the starting point is reduced due to the ion exchange process that is taking place in the resin.  $\text{Ca}^{2+}$  ions from the solution are taken by the resin, displacing the solubility product equilibrium. Thus, more  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{OH}^-$  are released from  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  particles surface, resulting in the mentioned particle size reduction.

### **Modelisation of a real system for the synthesis of alkaline hydroxides**

#### **Modelisation of the final MOH concentration**

All known parameters affecting to the synthetic process were considered when working with modelisation calculations. In the following lines, all considered equations and

approximations are presented and discussed. First of all, it must be taken into account the separation factor ( $\alpha$ ) for the Ca/M system, where M is the target alkaline metal (Li, Na, K). This coefficient shows the affinity of the resin toward the different elements present in the solution, so it must be considered in order to predict the uptake of these elements from the solution by the resin.

$$\alpha_M^{Ca} = \frac{Y_{Ca} X_M}{Y_M X_{Ca}} = \frac{q_{Ca} C_M}{q_M C_{Ca}} \quad \text{Eq. 4}$$

At the same time, it is also necessary to consider the solubility product of  $\text{Ca(OH)}_2$ , because this solid is the source of Ca in the system.

$$K'_{ps} = C_{Ca} C_{OH}^2 \quad \text{Eq. 5}$$

Taking into account that the resin is initially in M-form, all the  $M^+$  ions found in the solution come from the ion exchange reaction with  $\text{Ca}^{2+}$ . Then, it can be considered the following mass balance:

$$q_{Ca} \times m = C_M \times V \quad \text{Eq. 6}$$

The final goal was to have an expression where  $C_M$  would depend only on one parameter. The separation factor ( $\alpha$ ) was chosen by first, and in consequence, the following arrangements were done:

$$q_{Ca} = C_M \times \frac{m}{V} \quad \text{Eq. 7}$$

$$C_{Ca} = \frac{K'_{ps}}{C_{OH}^2} \quad \text{Eq. 8}$$

$$q_M = q_o - q_{Ca} \quad \text{Eq. 9}$$

Because of the low solubility of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , it can be approximated that the hydroxyl ion concentration at the starting point is almost 0. In consequence, such concentration is directly linked to the  $\text{Ca}^{2+}/\text{M}^+$  ion exchange reaction, and its concentration will be approximately the same as  $C_M$ .

$$C_{\text{OH}} \approx C_M \quad \text{Eq. 10}$$

With the combination of all formula and approximations, the following expression is obtained:

$$\alpha_M^{\text{Ca}} = \frac{\left( C_M \times \frac{V}{m} \right) \times C_M}{\left( \frac{K'_{\text{ps}}}{C_M^2} \right) \times \left( q_0 - \left( C_M \times \frac{V}{m} \right) \right)} \quad \text{Eq. 11}$$

The reorganization of the terms of this expression allows to achieve a fourth degree equation:

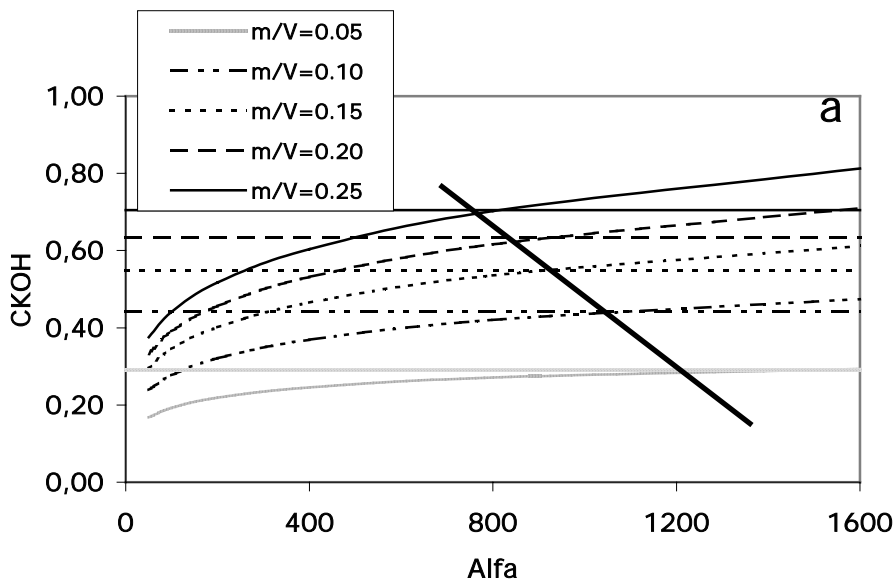
$$C_M^4 + \left( K'_{\text{ps}} \times \alpha_M^{\text{Ca}} \right) \times C_M - \left( K'_{\text{ps}} \times q_0 \times \frac{m}{V} \times \alpha_M^{\text{Ca}} \right) = 0 \quad \text{Eq. 12}$$

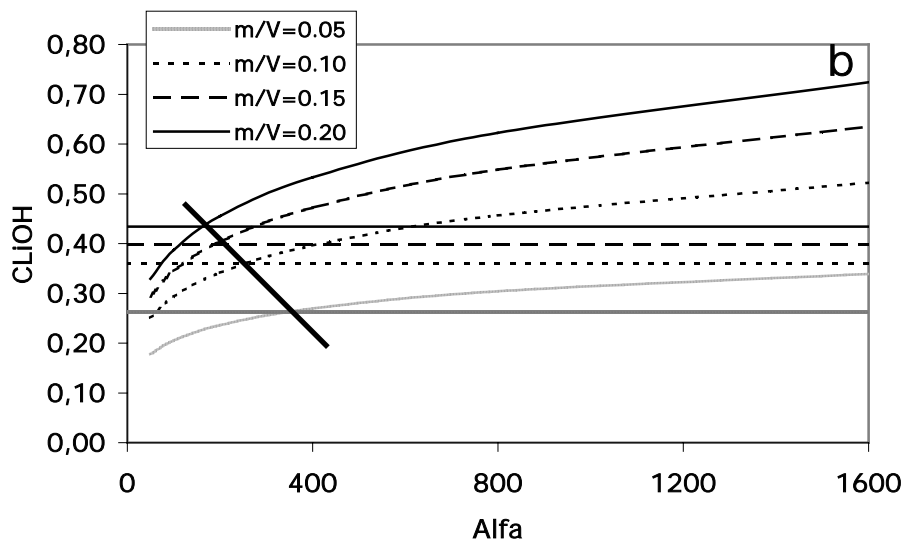
Where  $q_0$  is a constant, and  $m/V$  is kept constant for each modelisation. By keeping also constant the temperature (separation factor and solubility product depend on it), and considering the  $K'_{\text{ps}}$  value accordingly to the  $m/V$  chosen, the concentration of the ion  $\text{M}^+$  and its dependence on  $\alpha$  can be modelled. However, it is necessary to apply the Newton's iterative method in order to solve the fourth degree equation:

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x)}{f'(x)} \quad \text{Eq. 13}$$

Where  $f(x)$  is the equation found,  $f'(x)$  its first derivative,  $x_{i+1}$  the result for the correspondent iteration and  $x_i$  the result from the previous iteration.

By applying the Newton's iterative method, a value of concentration is found for each  $\alpha$  introduced. Figure 4 shows a plot corresponding to  $C_M$  values from sequential  $\alpha$  (a. potassium; b. lithium). The plot is given respectively for five and four different  $m/V$  ratios. At the same time, horizontal lines mark experimental concentrations found for each  $m/V$  ratio, while the diagonal line shows the intersection of each  $C_M$  vs.  $\alpha$  plot with the correspondent final  $C_M$  regarding the  $m/V$  value. Both figures were calculated for a temperature of 333K.





**Figure 4.** Modelisation of concentration vs. separation factor, considering different  $m/V$  ratios at a temperature of 333K: **a.** KOH synthesis; **b.** LiOH synthesis

From Figure 4 there can be extracted some conclusions regarding the synthesis system:

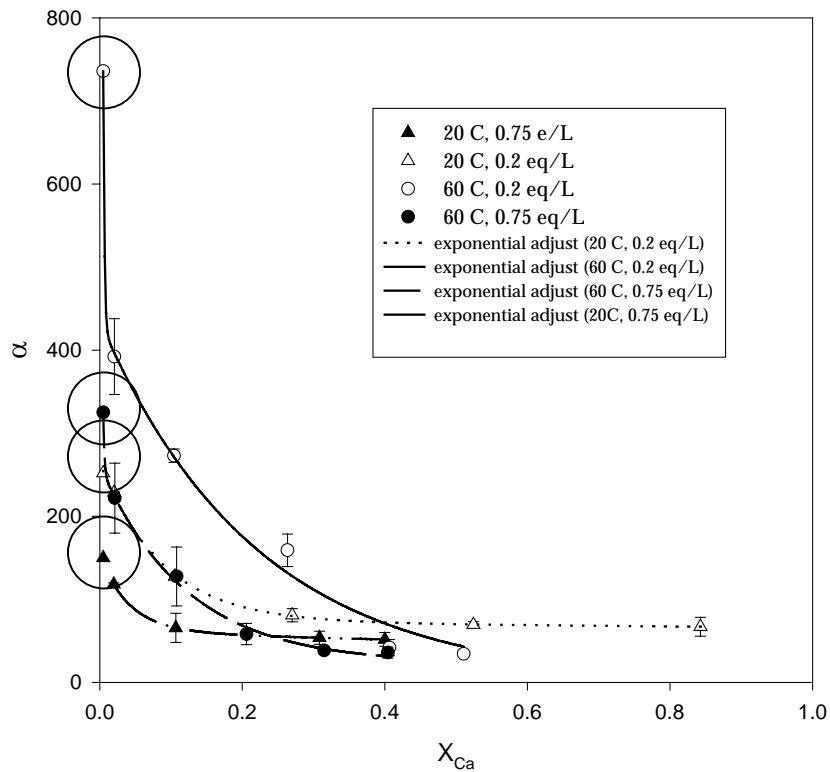
- the higher the  $m/V$  ratio is, the higher the final product (MOH) concentration
- the higher the  $m/V$  ratio is, the lower the separation factor. That means also lower efficiency (the resin retains a higher amount of  $M^+$ , because it is less selective toward  $Ca^{2+}$ ) and lower purity of the final product
- for the experimental batch procedure,  $\alpha$  appears to have a linear dependence with the final MOH concentration
- the selectivity of the resin found by modelisation fits very well with previous studies, as:  $Li^+ > Na^+ > K^+$ ; in consequence,  $\alpha(Ca/M)$  has the inverse behaviour

Previous studies have demonstrated the different  $\alpha$  dependence with  $X_{Ca}$  for different temperatures and  $M^+$  molarity in the aqueous phase. For this kind of studies, it is currently recognised the difficulty on finding  $\alpha$  values working at low  $X_{Ca}$  values,



because of the slowness of the process. From the presented modelisation, there can be obtained  $\alpha$  values in the described conditions: low Ca content, due to the low solubility, different temperatures and different  $M^+$  final molarity (it has been shown how it depends on the m/V ratio). In consequence, a good test for the modelisation goodness is the correlation with experimentally determined  $\alpha$  curves at the equilibrium (see Figure 5). As it can be noticed, such correlation is very good. The values obtained from modelisation (surrounded by circles) fit very well with the experimental ones in a curve defined as:

$$y = ae^{-bx} + ce^{-dx} + ge^{-hx} \quad \text{Eq. 14}$$



**Figure 5.**  $\alpha$  vs.  $X_{Ca}$  plot for different temperatures and  $Na^+$  content, from experimental and modelled values

Therefore, the proposed model can become a useful tool for the determination of  $\alpha$  at extreme conditions, always taking into account some system considerations as temperature and ionic strength of the process.

### **Modelisation of the degree of conversion of the resin**

The degree of conversion of the resin represents the portion of resin initially charged in  $M^+$  form that has been converted to  $Ca^{2+}$  form at the end of the synthetic process. It is calculated as:

$$F = \frac{q_{Ca}}{q_o} \quad \text{Eq. 15}$$

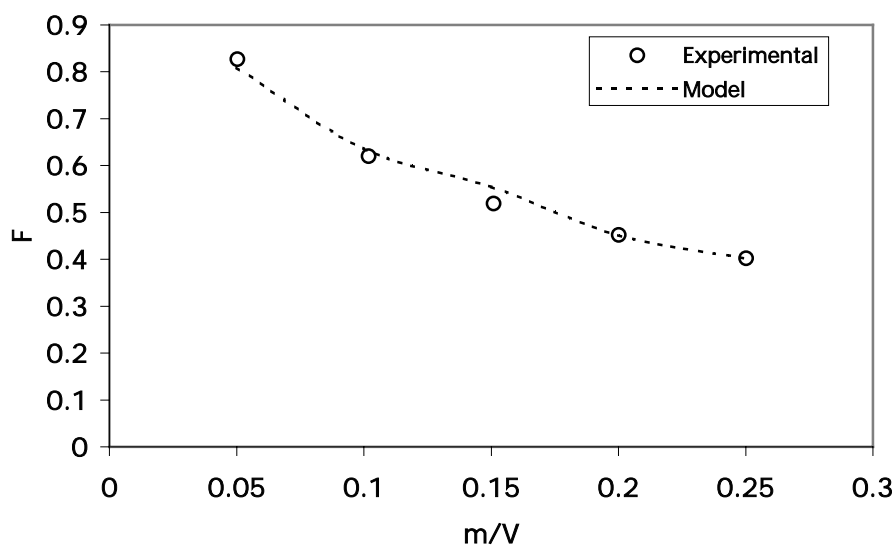
F can be also modelled by considering as a variable  $q_{Ca}$  instead of  $C_M$  in Eq. 11. In this case, the achieved expression is:

$$\alpha = \frac{q_{Ca} \times \left( q_{Ca} \times \frac{m}{V} \right)}{\left( \frac{K'_{ps} \times V^2}{q_{Ca}^2 \times m^2} \right) \times (q_o - q_{Ca})} \quad \text{Eq. 16}$$

By reordering the equation terms, the following expression is obtained:

$$x^4 + \left( \alpha \times K'_{ps} \times \left( \frac{V}{m} \right)^3 \right) x - \left( \alpha \times q_o \times K'_{ps} \times \left( \frac{V}{m} \right)^3 \right) = 0 \quad \text{Eq. 17}$$

Where x is the incognita  $q_{Ca}$ . The degree of conversion is obtained when dividing  $q_{Ca}$  by  $q_o$ . In this case, to check the goodness of the model, it is represented F vs  $m/V$  (see Figure 6). Thus,  $K'_{ps}$  was taken in each case from experimental values depending  $m/V$ , while  $\alpha$  was determined in each case by extrapolation from Figure 5.



**Figure 6.** Comparison of experimental F values with the values obtained from modelisation, in respect with m/V. Synthetic process for KOH at 293K

Again, the goodness of the model is demonstrated in Figure 6, where data from modelisation correlates very well with experimental values.

### **Modelisation of the effect of the temperature on the final MOH concentration**

Experimentally, it was observed almost no variation of the final MOH concentration with the increase of the temperature. In order to ensure this experimental response, it was modelled this situation by having as incognita in Eq. 11  $C_M$  vs.  $T$ . In this case, the system chosen was the synthesis of KOH with an m/V ratio value of 0.1, taking into account the correct  $K'_{ps}$  and  $\alpha$  at different m/V and temperature values.  $K'_{ps}$  values at 293, 313 and 333K were obtained by the equation of  $K_{ps}$  dependence with the temperature (see Eq. 3). Regarding  $\alpha$  values at this temperature, they were obtained from equilibrium experiments. A comparison of both experimental and modelled values is shown in Table 2:

| Temperature (K) | C <sub>K</sub> (M) experimental | C <sub>K</sub> (M) from modelisation | Error (%) |
|-----------------|---------------------------------|--------------------------------------|-----------|
| 293             | 0.479                           | 0.415                                | 13        |
| 313             | 0.458                           | 0.426                                | 7         |
| 333             | 0.478                           | 0.412                                | 14        |

**Table 2.** Experimental and modelled values of KOH final concentration. Variation experimented with temperature raise

Experimental and modelled values appear to have slight differences (error between 7 and 14%). However, it is important to notice the similar tendency with the temperature in both experimental and modelled values. For the final MOH concentration, the tendency seems to show almost no variation with the increase of the temperature. Such tendency can be explained in terms of the different behaviour of some parameters involved in the synthetic process. Thus, the solubility product ( $K'_{ps}$ ), which is responsible for the amount of  $Ca^{2+}$  in solution, decreases with the temperature. Therefore, the higher the temperature is, the lower the concentration of  $Ca^{2+}$  in solution and in consequence, the lesser the possibility to be changed with  $M^+$  from the resin phase. On the other hand, the temperature dependence of  $\alpha$  is contrary to the one shown by  $K'_{ps}$ . In this case, the higher the temperature is, the higher the separation factor, and in consequence the higher the affinity of the resin toward  $Ca^{2+}$  ion and to release  $M^+$  ions to the solution.

### **Modelisation of the $Ca(OH)_2$ particle size when working with different m/V ratios**

In order to model this process, the evolution of the  $Ca(OH)_2$  amount during the synthetic process was followed. That point allowed us to relate the amount of  $Ca(OH)_2$  with the size of its particles.

Firstly, the total amount of solid  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  was considered as a set of spherical particles of a definite radius and density. Thus, next expression is obtained:

$$\frac{\text{meq}_i - \text{meq}_f}{\text{meq}_i} = \frac{\left( \frac{2 \times \sum 4/3 \Pi r_i^3 \rho}{\text{MW}} \right) - \left( \frac{2 \times \sum 4/3 \Pi r_f^3 \rho}{\text{MW}} \right)}{\left( \frac{2 \times \sum 4/3 \Pi r_i^3 \rho}{\text{MW}} \right)} = \frac{r_i^3 - r_f^3}{r_i^3} = R_{\text{Rel}} \quad \text{Eq. 18}$$

Where meq are the milli equivalents of  $\text{Ca}^{2+}$  present in the solid phase (i: initial and f: final),  $r_i$  the radius of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  at the initial solution,  $r_f$  the radius at the end,  $\delta$  the density of these particles and MW the molecular weight of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . However, equation 18 can be simplified by considering that the number of particles during the process does not vary, but the  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{OH}^-$  released to the media come from a homogeneous dissolution from the surface of all  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  particles. Thus:

$$R_{\text{Rel}} = \frac{r_i^3 - r_f^3}{r_i^3} \quad \text{Eq. 19}$$

The initial amount of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , expressed as meq can be calculated as:

$$\text{meq}_i = \frac{C_s \text{ grCa}(\text{OH})_2}{100 \text{ mlH}_2\text{O}} \times V \text{ mlH}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol}}{\text{MW}} \times \frac{2000 \text{ meq}}{1 \text{ mol}} = \frac{2V \times C_s \times 10}{\text{MW}} \quad \text{Eq. 20}$$

Where  $C_s$  corresponds to the concentration of the  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  suspension, expressed in % weight, and V the total volume expressed in mL. The amount of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  at the end of the process is (expressed in meq):

$$\text{meq}_f = Y_{\text{Ca}} q_o m \quad \text{Eq. 21}$$

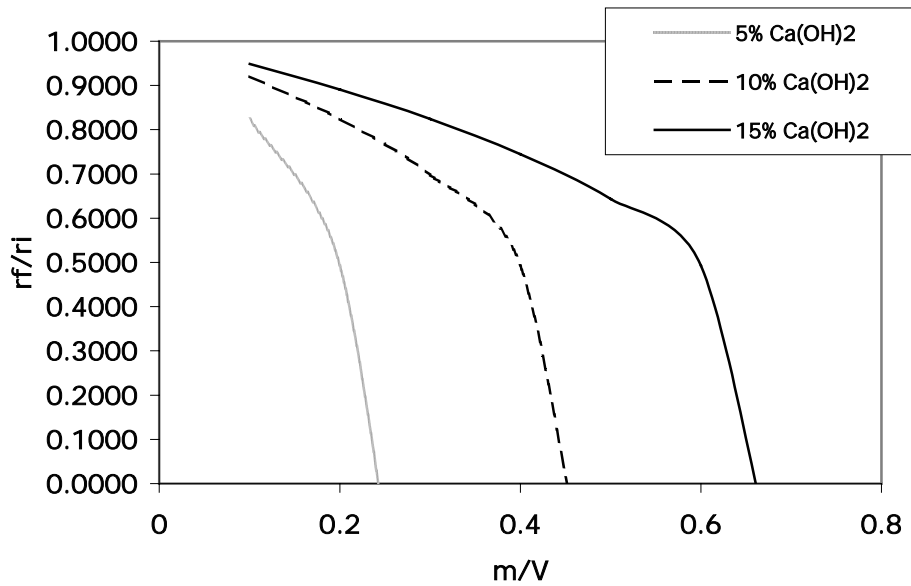
Where  $Y_{\text{Ca}}$  is the fraction of active sites in the resin occupied by  $\text{Ca}^{2+}$  ions. Now, it is possible to achieve an expression that relates  $R_{\text{Rel}}$  with the ratio  $m/V$ .

$$R_{\text{Rel}} = \frac{\text{meq}_i - \text{meq}_f}{\text{meq}_i} = \frac{\left(\frac{2V \times C_s \times 10}{\text{MW}}\right) - \left(\frac{2V \times C_s \times 10}{\text{MW}} - Y_{\text{Ca}} q_o m\right)}{\left(\frac{2V \times C_s \times 10}{\text{MW}}\right)} = \frac{Y_{\text{Ca}} q_o m \times \text{MW}}{20V \times C_s} \quad \text{Eq. 22}$$

However, as  $R_{\text{Rel}}$  does not have a clear physical meaning, it might be substituted by  $r_f/r_i$  as follows:

$$\frac{r_f}{r_i} = \sqrt[3]{1 - R_{\text{Rel}}} \quad \text{Eq. 21}$$

Then it can be plotted  $r_f/r_i$  vs.  $m/V$ , taking into account that the model must be restricted by limiting the  $R_{\text{Rel}}$  value, as:  $0 < R_{\text{Rel}} < 1$ . Figure 7 shows the modelled response.



**Figure 7.** Modelisation of the  $r_f/r_i$  ratio vs  $m/V$

In the Figure 7, the intersection of the different curves with the x-axis shows the appropriate m/V ratios for the initial Ca(OH)<sub>2</sub> concentration used. Then, for an m/V ratio of 0.23, the most appropriate Ca(OH)<sub>2</sub> concentration would be 5%. This estimation is based on the dependence of the  $K'_{ps}$  with the particle size, and the implications that this fact has. Thus, an  $r_f$  close to 0 means:

- higher  $K'_{ps}$ , and in consequence higher Ca<sup>2+</sup> released to the media
- higher M<sup>+</sup> changed for Ca<sup>2+</sup> from the aqueous media. Higher MOH concentration
- lower Ca(OH)<sub>2</sub> solid present in the synthetic mixture. Less difficulties for phase separation, and higher purity of the final product.

In consequence, the presented modelisation for  $r_f/r_i$  dependence allows the optimisation of the Ca(OH)<sub>2</sub> concentration, in terms of final product (MOH) concentration and purity.

## **Conclusions**

This work has demonstrated the strong dependence of the m/V ratio on the solubility product of Ca(OH)<sub>2</sub>, for the synthetic process of alkaline hydroxides proposed. This dependence has been explained by the reduction on the Ca(OH)<sub>2</sub> particle size during the process and depending on the m/V ratio.

The demonstrated dependence of the  $K'_{ps}$  has been also used in the performed modelisation studies. These studies have included the modelisation of the final MOH concentration depending on the separation factor and temperature. It has been also modelled the variation of the degree of conversion of the resin (F) considering the variation of the m/V ratio. In all cases, the modelled results have been successfully

compared with experimental results, having in consequence an idea of the goodness of the model.

Regarding the study of the MOH final concentration variation with the separation factor, it has been also used to obtain  $\alpha$  values in extreme conditions ( $X_{Ca}$  almost 0). The  $\alpha$  values got from the model were successfully correlated with experimental studies at the equilibrium.

Related to the evolution of the  $Ca(OH)_2$  particle size during the synthesis process, it has been modelled the  $r_f/r_i$  ratio as a function of  $m/V$ . This study has been found to be very useful in order to determine the appropriate  $Ca(OH)_2$  concentration considering the initial  $m/V$  ratio.

### **Acknowledgements**

This work has been performed under the economical support of the Ministerio de Educación y Ciencia Español (project QUI96-1025-C03-01).

### **Nomenclature**

$C_M$ : concentration of the M ion in the solution phase, mol/dm<sup>3</sup>

$f(x)$ : original equation in the Newton's iterative method

$f'(x)$ : first derivative of the original equation in the Newton's iterative method

$F$ : degree of conversion of the resin

$K_{ps}(M)$ : Solubility product for the M compound. Tabulated value

$K'_{ps}(M)$ : Solubility product for the M compound under given conditions of  $m/V$

$m$ : mass of the resin used for each experiment

$meq$ : milli equivalent of a given analyte. i. at the start of the process. f. at the end of the process



**MW**: molecular weight for a given analyte

**q<sub>M</sub>**: amount of the M ion present in the resin phase (in meq)

**q<sub>0</sub>**: capacity of the resin (in meq)

**r**: radius of the Ca(OH)<sub>2</sub> particles: i. at the start of the process. f. at the end of the process

**R<sub>Rel</sub>**: coefficient of radius:  $(r_i - r_f)/r_i$

**V**: Total solution volume

**x<sub>i</sub>**: result to the Newton's iterative method for the previous iteration

**x<sub>i+1</sub>**: result to the Newton's iterative method for the actual iteration

**X<sub>M</sub>**: equivalent fraction of the M ion in the solution phase

**Y<sub>M</sub>**: equivalent fraction of the M ion in the resin phase

**α**: separation factor

**δ**: density of the Ca(OH)<sub>2</sub> particles

---

### Literature cited

(1) Büchner, W. *Industrial Inorganic Chemistry*, Weinheim: VCH, 1989

(2) PPG company, [on line], <[http://www.ppg.com/chm\\_chloralk/chlor\\_home.htm](http://www.ppg.com/chm_chloralk/chlor_home.htm)>, [26/12/2002]

(3) Dow chemicals company, [on line], <<http://www.dow.com/causticsoda/product/prdinfo.htm>>, [26/12/2002]

(4) Vian Ortuño, A. *Introducción a la Química Industrial*, Reverte, 1992 (in spanish)

(5) Solvay company, [on line], <<http://www.solvay.com>>, [26/12/2002]

- 
- (6) Arribére, M.A. et al. Heavy metals in the vicinity of a chlor-alkali factory in the upper Negro River ecosystem, Northern Patagonia, Argentina. *The Science of the Total Environment* **2003**, *301*, 187
- (7) Masuda, F.Y. Development of environmental pollution protective technology for mercury-process chlor-alkali cells. *Chemical Age of India* **1980**, *31*, 489
- (8) Boening, D.W. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere* **2000**, *40*, 1335
- (9) *Inorganic Mercury*. Environmental Health Criteria 118, World Health Organization (Geneva), 1991
- (10) *Mercury – Environmental Aspects*. Environmental Health Criteria 86, World Health Organization (Geneva), 1989
- (11) *Mercure*. Critères d'hygiène de l'environnement 1, Organisation mondiale de la Santé (Genève), 1977 (in french)
- (12) Chrysotile Asbestos. Environmental Health Criteria 203, World Health Organization (Geneva), 1998
- (13) Masuda, F.Y. Recent developments of the chlorine industry in Japan. *J. Appl. Electrochem.* **1986**, *16*, 317
- (14) Bolton, H.R. Use of bipolar membranes for ion exchange resin regenerant production. *J. Chem. Tech. Biotech.* **1992**, *54*, 341
- (15) Gilbert, K. *Industrial Inorganic Chemicals: Production and Uses*, The Royal Society of Chemistry, 1995
- (16) Muraviev, D.; Khamizov, R.; Tikhonov, N.A.; Krachak, A.N.; Zhiguleva, T.I.; Fokina, O.V. Clean Ion-Exchange Technologies. I. Synthesis of Chlorine-Free Potassium Fertilizers by an Ion-Exchange Isothermal Supersaturation Technique. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 1950

- 
- (17) Khamizov, R.; Muraviev, D.; Tikhonov, N.A.; Krachak, A.N.; Zhiguleva, T.I.; Fokina, O.V. Clean Ion-Exchange Technologies. 2. Recovery of High-Purity Magnesium Compounds from Seawater by an Ion-Exchange Isothermal Supersaturation Technique. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 2496
- (18) Muraviev, D.; Noguerol, J.; Gaona, J.; Valiente, M. Clean Ion-Exchange Technologies. 3. Temperature-Enhanced Conversion of Potassium Chloride and Lime Milk into Potassium Hydroxide on a Carboxylic Ion Exchanger. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 4409
- (19) Muraviev, D.; Gaona, J.; Valiente, M. Alternative Ion-Exchange Technologies: Síntesis of Sodium Hydroxide from Sodium Chloride and Calcium Hydroxide on Carboxylic Cation Exchanger. *Ion Exchange Developments and applications*, Greig, J. (ed), SCI Cambridge, 2000
- (20) *Chemical Engineers' Handbook*, Perry, J.H. (ed.), 4th edition, McGraw-Hill, 1964
- (21) Pankow, J.F. *Aquatic Chemistry Concepts*, Lewis Publishers, 1991

# **Alternative Ion Exchange technologies: synthesis of Sodium Hydroxide from Sodium Chloride and Calcium Hydroxide on carboxylic cation exchanger. Resin regeneration studies**

**Javier Gaona, Jaime Pacheco, Manuel Valiente\***

*Grup de Tècniques de Separació en Química, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra E-08193, Spain*

**Abstract:** This paper deals with the resin regeneration step in an ion exchange technology for the ecologically synthesis of sodium hydroxide from sodium chloride and calcium hydroxide by using a weak carboxylic cation exchanger. Two different approaches for the resin regeneration have been attempted, in order to complement previous synthesis experiments. On the one hand, a NaCl-rich waste product from a desalination plant in Mazarrón (in the southern part of Spain) has been tested without success, despite showing in first term promising results. On the other hand, a more expensive but effective regeneration process, based on a NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixture as a regeneration solution, has been attempted achieving a good regeneration rates.

Taking into account these results, an scheme of the complete process is presented, including both synthesis and regeneration steps.

**Keywords:** NaOH, synthesis, resin, regeneration, IXISS, supersaturation

---

\* Correspondence to: M Valiente, Dept. Química, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona. Bellaterra E-08193, Spain  
E-mail: Manuel.Valiente@uab.es

## INTRODUCTION

Typical methodologies for sodium hydroxide production appear to be of a high efficiency, although they present some environmental troubles. Despite continuous improvements in the field, chloro-alkali electrolytic plants continue releasing mercury to the environment<sup>1-4</sup>, while some other plants still use asbestos for the diaphragm-based electrolytic process<sup>5,6</sup>.

In consequence, new technologies as Ion Exchange (IE) technologies must be taken into account. IE presents several advantages, as the relatively easy design for resin application, the high purity of the final products (if an adequate system is planned) and the environment friendly conditions. However, it exists also an important drawback, which is the resin regeneration. For this final step, aggressive regeneration solutions must be used, achieving in other case poor regeneration rates. In order to improve the regeneration step, some modifications of the classical regeneration procedure have been proposed, i.e. the use of a dual temperature system<sup>7-12</sup>, which deals with the variation of the selective coefficients with the temperature, or the Ion-Exchange-Isothermal-Supersaturation (IXISS) discovered by Muraviev<sup>13-14</sup>, which couples thermodynamically favoured equilibrium to the regeneration of the resin.

The complete process development is shown in Figure 1, while details about the synthesis process can be seen in the IEX2000 proceedings<sup>15</sup>. There, an optimisation procedure considering both equilibrium and kinetics aspects was attempted, taking into account several parameters that could affect to the process, i.e. temperature, ion strength, pH, m/V ratio (m: resin amount, V: solution volume), etc.

Regarding the regeneration step, IXISS technology dealing with different mixtures of NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> has been tested in this study to convert the Ca-form of the resin to the desired Na-form. The formation of CaSO<sub>4</sub> acts as the displacement equilibrium for the

resin regeneration, while the presence of chloride anions seems to be also necessary for the miscellar stabilisation of the solid  $\text{CaSO}_4$  particles. Different  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  ratios and NaCl sources were tested and will be discussed in the following sections.

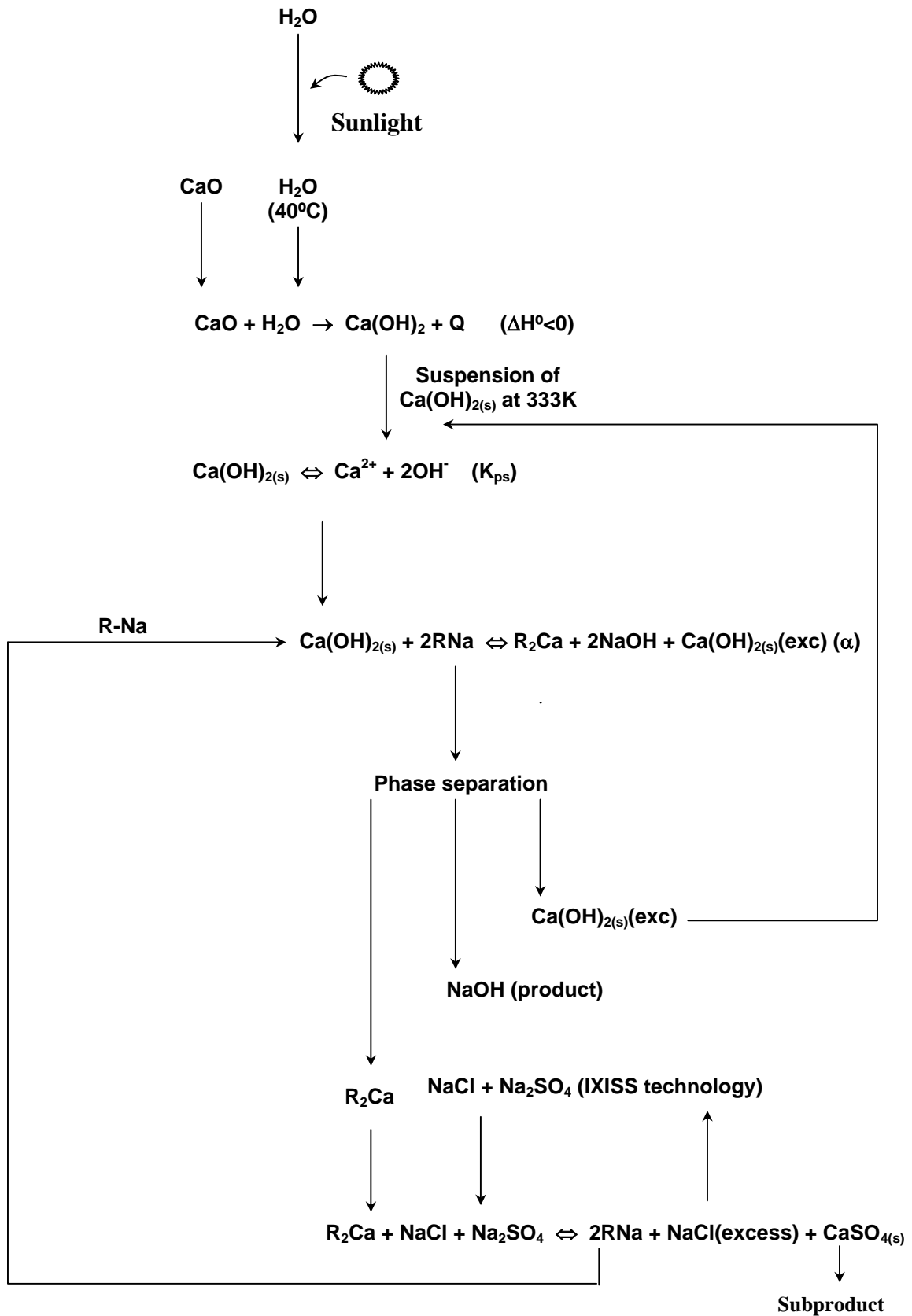
## EXPERIMENTAL

All reactive of p.a. grade were purchased from Panreac (Spain) and used as received. The carboxylic resin Lewatit CNP-80 was kindly supplied by Bayer Hispania Industrial S.A., with a total capacity of 7.5meq/g (milli equivalents per gram).

Regeneration experiments were performed on BioRad (US) Econo-Columns, 1.5cm i.d. Columns were loaded with 1g of resin in Ca-form, and 50mlitre of regenerant solution was passed through them at a constant flow of 1mlitre/min.

Two types of regenerant mixtures were used. Both combined different proportions of NaCl and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , although the origin of NaCl was different:

- **Mixture 1:** 1eq/litre solution of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (p.a. quality) and NaCl solution from a desalination plant concentrate (in Mazarrón, Murcia). The metallic content of the concentrate was:
  - $C_{\text{Na}} = 0.74\text{eq/litre}$
  - $C_{\text{Ca}} = 0.05\text{eq/litre}$
  - $C_{\text{Mg}} = 0.18\text{eq/litre}$
- **Mixture 2:** 1eq/litre solution of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (p.a. quality) and 1eq/litre solution of NaCl (p.a. quality)



**Figure 1.** Scheme of the proposed system for IE based sodium hydroxide synthesis

After the regeneration treatment, the resin was flushed with 15mlitre of Milli-Q water and converted to the H-form with HCl 1.5M in order to recuperate the retained cations. Then, the acidic solutions were analysed by ICP-OES (ARL model 3410, United States, which was equipped with minitorch) under the specifications detailed in Table 1.

**Table 1.** Spectroscopic specifications<sup>16</sup> for ICP-OES analysis of target elements

|                       | <i>Na</i> | <i>Ca</i> | <i>Mg</i>     |
|-----------------------|-----------|-----------|---------------|
| Emission line (nm)    | 589.59    | 422.67    | 279.806       |
| Detection limit (ppm) | 0.069     | 0.010     | 0.015         |
| Interferences         | Te, Ti, V | Fe        | Cr, Fe, Mn, V |

The regeneration of the resin was calculated as:

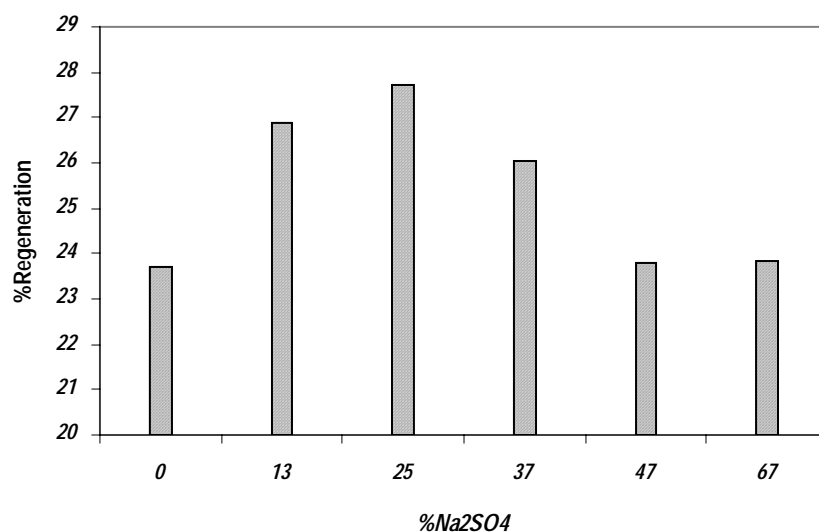
$$\%R = \frac{q - mEq_{\text{strip}}^{\text{Ca}}}{q} \times 100 \quad \text{Eq.1}$$

Where %R is the regeneration average, q the total capacity of the resin expressed as milli equivalents of Ca, and  $mEq_{\text{strip}}^{\text{Ca}}$  milli equivalents of Ca after the regeneration process (determined by the stripping process of the resin).

## RESULTS AND DISCUSSION

The mixture of Mazarrón water/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Mixture 1) was firstly tested as the regenerant solution. The regeneration obtained, calculated as described in Equation 1, is shown in Figure 2.

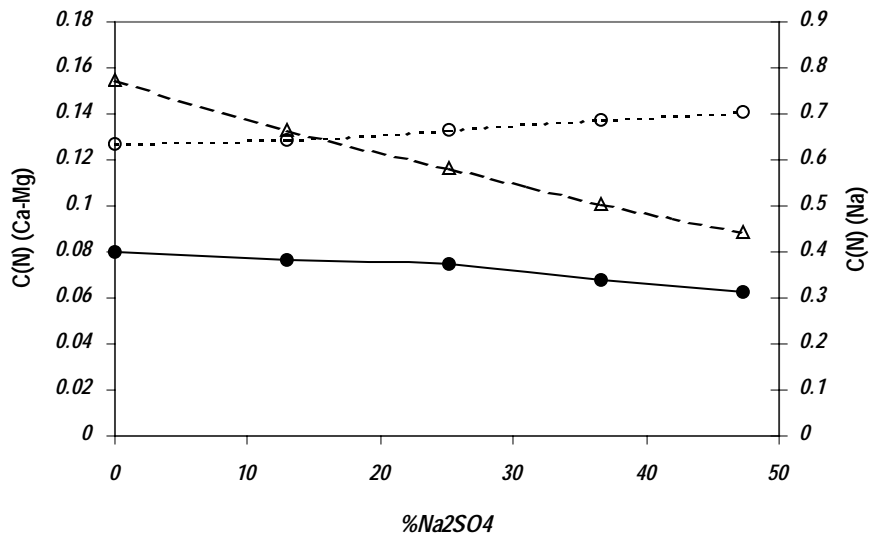




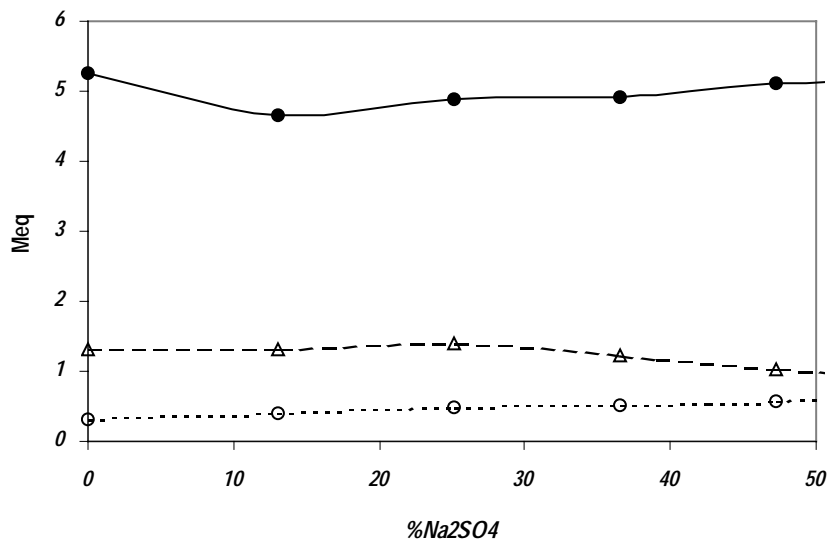
**Figure 2.** Regeneration rates for different Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> content in the regenerant solution. Mazarrón water used as source of Na<sup>+</sup>

These results seem to correlate very well with the expected optimum proportion for the regenerant solution. As described elsewhere<sup>17</sup> for the K/Ca system, 25% content of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> seemed to have the appropriate conditions for the regeneration by the IXISS technology. Although the maximum found at 25% content of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> appears to have a low total regeneration value, it can be improved by flushing the resin with larger amounts of regenerant solution.

These were the results presented at IEX2000, regarding the last step of the NaOH synthetic process. However, deeper studies were performed later, related to the regeneration with Mazarrón water. The evolution of the regenerant solution (Figure 3) and the metallic content inside the resin after the regeneration treatment (Figure 4) were analysed in more detail, considering the cations Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> also present in Mazarrón concentrate.



**Figure 3.** Post-column metallic content for the regenerant mixture (Mazarrón water/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). : ●, continuous line, left axis: Ca content; Δ, dashed line, left axis: Mg content; ○, dotted line, right axis: Na content



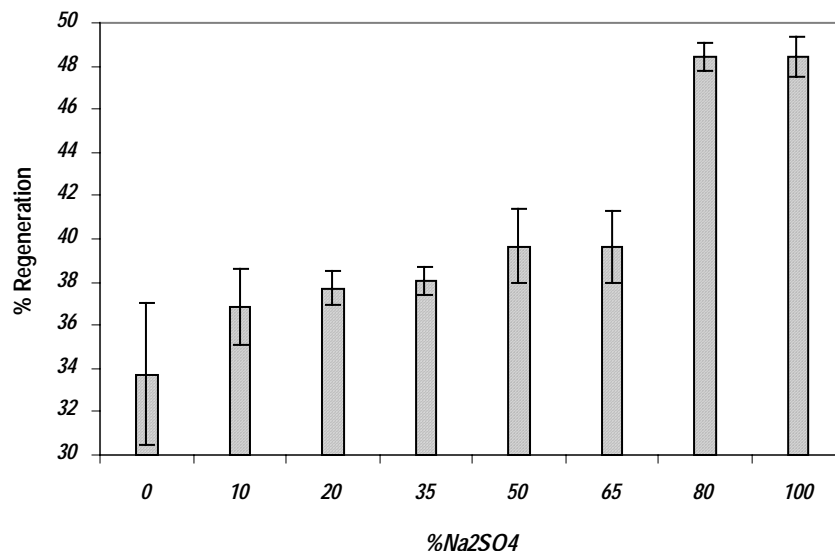
**Figure 4.** Metallic content in the resin after regeneration treatment with Mazarrón water/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mixture: ●, continuous line: Ca content; Δ, dashed line: Mg content; ○, dotted line: Na content

Figure 3 shows only a small drop on the  $\text{Na}^+$  content in the regenerant solution (in comparison with the initial 0.74N sodium content), while an important decrease on the  $\text{Mg}^{2+}$  content occurs. The expected result would be the decreasing of  $\text{Na}^+$  concentration,

because the interchange with the calcium present in the resin and, in consequence, an increase on the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration present in the eluate. Correlating with that, an uptake of  $\text{Mg}^{2+}$  by the resin is observed when performing the stripping of the treated resin (Figure 4), while just a slight increase on the  $\text{Na}^+$  presence in the resin is observed.

In consequence, no adequate regeneration has been achieved. The presence of  $\text{Mg}^{2+}$  in the regeneration media, despite being in a low content, interferes the equilibrium between  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  and occupies several functional positions in the weak acidic resin. Because of that, Mazarrón water cannot be used as  $\text{NaCl}$  source and the conclusions on the regeneration part presented at the IEX2000 conference must be discarded.

After the experience with Mazarrón water, pure  $\text{NaCl}$  solutions combined with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  were used in the regeneration step. Regeneration results can be seen in Figure 5.



**Figure 5.** Regeneration rates for different  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  content in the regenerant solution. Pure  $\text{NaCl}$  solutions used as source of  $\text{Na}^+$

The results obtained for the system pure NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> differ substantially than the correspondents for Mazarrón water/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and presented at the IEX2000. For the Na/Ca pair, the behaviour of IXISS process appears to have a different tendency than the observed for the K/Ca system, having a maximum in the regeneration efficiency for an 80-100% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> content.

## **CONCLUSIONS**

It can be concluded that pure NaCl solutions must be used to prepare the regenerant mixture with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. If waste solutions from desalination plants are used as NaCl sources, inefficient regeneration is achieved. In that case, the presence of Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup>, despite being in small proportions, interferes dramatically to the regeneration process because of their higher affinity towards resin functional groups.

When using pure mixtures of NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, different behaviour is obtained. Differing from previous studies with the K/Ca system, the IXISS effect seems to be weaker, and the maximum regeneration rates are achieved at high Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contents. In addition, regeneration appears to be much higher than in previous studies<sup>17</sup>, leading to a system with lesser consume on regeneration solution. On the other hand, this fact is consistent with the resin selectivity, since the resin utilised (Lewatit CNP80) appears to have a higher selectivity toward K<sup>+</sup> than Na<sup>+</sup>.

## **ACKNOWLEDGEMENTS**

This work has been performed under the economical support of the Ministerio de Educación y Ciencia Español (project QUI96-1025-C03-01).

## REFERENCES

---

1. Mishra BB, Kar M, Patro BB, Behera L and Sahoo P, Toxicity degradation of chloro-alkali waste soil by Azolla. *Indian Journal of Plant Physiology* **4**:340-342 (1999)
2. Ferreira LM and De Carvalho JMR, Mercury removal from chloro-alkali plant waste waters by ion exchange. *Environ Technol* **18**:433-440 (1997)
3. Bertani R, Cosimi C, De Liso A, Ferrara R, Maserti BE, Trifoglio M and Zuccarelli D, Mercury in a primary consumer (*Eobania vermiculata*) collected near a chlor-alkali complex. *Environ Technol* **15**:1095-1100 (1994)
4. Yang GCC, Durability study of a solidified mercury-containing sludge. *J Hazard Mater* **34**:217-223 (1993)
5. Buczek-Karczewska T, Dukowicz A, Nawrat G, Malachowski A and Korczynski A, Structural changes in diaphragms in the process of industrial sodium chloride electrolysis. *Polish Journal of Applied Chemistry* **40**:129-133 (1996)
- 6 Dylewska J, Gardela A and Korczynski A, Preparation of modified asbestos diaphragms. *Polish Journal of Applied Chemistry* **40**:311-315 (1997)
7. Muraviev D, Gonzalo A and Valiente M, Ion Exchange on Resins with Temperature-Responsive Selectivity. 1. Ion-Exchange Equilibrium of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  on Iminodiacetic and Aminomethylphosphonic Resins. *Anal Chem* **67**:3028-3035 (1995)
8. Muraviev D, Noguero J and Valiente, Separation and concentration of calcium and magnesium from seawater by carboxylic resins with temperature-induced selectivity. *React Funct Polym* **28**:111-126 (1996)
9. Muraviev D, Gaonzalo A, Tikhonov NA and Valiente M, Ion exchange on resins with temperature-responsive selectivity. II. Thermo-induced concentration waves in ion-exchange column. *J Chromatogr A* **802**:251-261 (1998)

- 
10. Muraviev D, Noguerol J and Valiente M, Dual-temperature ion exchange fractionation. *Solvent Extr Ion Exc* **17**:767-850 (1999)
  11. Muraviev D, Noguerol J and Valiente M, Application of the reagentless dual-temperature ion-exchange technique to a selective separation and concentration of copper versus aluminium from acidic mine waters. *Hydrometallurgy* **44**:331-346 (1997)
  12. Muraviev D, Noguerol J and Valiente M, Seawater as Auxiliary Reagent in Dual-Temperature Ion-Exchange Processing of Acidic Mine Waters. *Environ Sci Technol* **31**:379-383 (1997)
  13. Muraviev D, Khamizov R, Tikhonov NA and Kirshin VV, Dynamics of Ion Exchange in Supersaturated Solutions. *Langmuir* **13**:7186-7191 (1997)
  14. Muraviev D, Khamizov R and Tikhonov NA, Ion-exchange isothermal supersaturation. *Solvent Extr Ion Exch*, **16**:151-222 (1998)
  15. Muraviev D, Gaona J and Valiente M, Alternative Ion Exchange technologies: synthesis of Sodium Hydroxide from Sodium Chloride and Calcium Hydroxide on carboxylic cation exchanger, in *Ion Exchange at the Millennium (Proceedings of IEX2000)*, ed by Greig JA. Society of Chemical Industry, London, pp 330-337 (2000)
  16. Winge RK, Fassel VA, Peterson VJ and Floyd MA in *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy. An Atlas of Spectral Information*, Elsevier, Amsterdam (1985)
  17. Muraviev D, Noguerol J, Gaona J and Valiente M, Clean Ion-Exchange technologies. 3. Temperature-Enhanced conversion of Potassium Chloride and lime milk into Potassium Hydroxide on a carboxylic ion exchange. *Ind Eng Chem Res* **38**:4409-4416 (1999)

# Clean Ion-Exchange Technologies. 3. Temperature-Enhanced Conversion of Potassium Chloride and Lime Milk into Potassium Hydroxide on a Carboxylic Ion Exchanger

Dmitri Muraviev,<sup>\*,†</sup> Joan Noguerol,<sup>‡</sup> Javier Gaona, and Manuel Valiente

*Departament de Química Analítica, Universitat Autònoma de Barcelona,  
E-08193 Bellaterra (Barcelona), Spain*

This paper reports the results obtained by studying the ion-exchange synthesis of potassium hydroxide from lime milk and carboxylic resin Lewatit CNP 80 in the K-form. Carboxylic resin has been shown to have several advantages in comparison with, for example, sulfonate ion exchanger, due to its higher selectivity toward  $\text{Ca}^{2+}$ , which substantially enhances at elevated temperature. The increase of temperature from 293 to 333 K enhances the sorption of  $\text{Ca}^{2+}$  versus  $\text{K}^+$  that allows achieving far higher KOH concentration in the solution phase. The values of equilibrium separation factor,  $\alpha$ , for  $\text{Ca}^{2+}$ – $\text{K}^+$  exchange have been determined at 293 and 333 K by varying the equivalent fraction of  $\text{Ca}^{2+}$  in the solution phase from 0.04 to 0.7. A remarkable increase of  $\alpha$  values has been observed at higher temperatures and at low calcium content in the solution phase. The regeneration of the resin (conversion from Ca- to K-form) has been carried by using the mixtures of potassium chloride and potassium sulfate. The regeneration process under these conditions is accompanied by the ion-exchange isothermal supersaturation of calcium sulfate, which forms a stable supersaturated solution in the resin bed. After leaving the column,  $\text{CaSO}_4$  crystallizes spontaneously, which allows reuse of the regenerating solution following the complete elimination of the  $\text{Ca}^{2+}$  admixture with a small amount of  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . The precipitates of calcium sulfate and calcium carbonate are the only wastes produced in the process. The complete regeneration of the resin has been shown to require a nearly 70-fold excess of the regenerant; nevertheless, the decrease in the degree of resin regeneration from 100 to 80% allows reduction of the amount of the regenerant by more than 2 times. The use of incompletely regenerated resin for the synthesis of KOH does not decrease remarkably the efficiency of the process. The flow sheet of the proposed process is presented and discussed.

## Introduction

Water softening and demineralization processes (Calmon, 1986; Dickenson, 1992; Arden, 1991; Streat, 1991) still remain the only large-scale industrial applications of ion exchange (IE). The separation and purification of high-cost pharmaceuticals (Streat, 1991; Pirotta, 1991), recovery of precious metals such as gold and platinum from the leaching solutions (Fravel, 1991; Warshawsky, 1987), and removal of heavy metals from acidic mine waters are examples of other (usually of far less scale) applications of IE. An important application of the IE technique, which still requires further development and wider application, is the IE synthesis of chemicals.

IE synthesis offers several advantages in comparison with conventional synthetic procedures such as, ease of apparatus design, sufficiently high and easily regulated reaction rates, high purity of the products, and low consumption of reagents and energy (Vulikh, 1973; Seniavin, 1980; Dorfner, 1991). At the same time, the main drawback of the majority of known IE technologies is the large volume of aggressive liquid wastes (e.g.,

acidic and/or alkaline) produced during the ion-exchanger regeneration stage. Hence, the enhancement of this particular stage must lead to significant improvement of the whole process. A possible solution to this problem is the tailored application of the ion-exchange isothermal supersaturation (IXISS) effect, discovered by Muraviev (Muraviev, 1979; Muraviev and Saurin, 1980; Muraviev and Fesenko, 1982; Muraviev and Gorshkov, 1982), for the conversion of ion exchanger into the desired ionic form, i.e., for regeneration. Use of the IXISS phenomenon to shift the equilibrium in IE systems to the desired direction has been shown to allow for designing highly efficient and ecologically clean IE technologies (Khamizov et al., 1995, 1996; Gorshkov et al., 1998; Muraviev et al., 1998a–c).

Another route to increase the efficiency of IE processes is the modulation of temperature in the system, which in certain instances strongly influences both the selectivity of the resin and the kinetics of the IE reaction (Ivanov et al., 1990, 1992; Timofeevskaja et al., 1988; Muraviev et al., 1995, 1996). The use of the dual-temperature (DT) mode of operation also allows us to design practically reagentless (and wasteless, as the result) IE separation processes (Muraviev et al., 1996, 1997a,b; 1999).

During the past decades, the flow sheets of the majority of IE treatment processes were based on the fixed-bed mode of operation. In certain cases, this

<sup>†</sup> On sabbatical leave from: Department of Physical Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119899 Moscow, Russia.

<sup>‡</sup> Present address: Dpto. de Medio Ambiente, Laboratorio de Analisis Dr. Echevarne, Provenza 312, Barcelona, Spain.

significantly limits their practical and scaled-up applications. At present, modern IE technology offers a much wider spectrum of operation modes including fixed beds, moving packed or fluidized beds, stirred tanks, and some others (Streat, 1991). The choice of the optimal process design is mainly determined by the system parameters such as the concentration and the amount of suspended solids in the feed solution. For example, fixed-bed columns are rapidly blocked if the solution under treatment contains even trace amounts of suspended solids, while the fluidized bed can be successfully applied for processing of solutions with fine solids content up to several hundred grams per cubic meter. Stirred tanks can be used for the treatment of slurries containing up to 20 wt % solids (Streat, 1991).

The first two papers of this series reported the results obtained by studying the IE synthesis of chlorine-free potassium fertilizers (Muraviev et al., 1998a) and the high-purity magnesium compounds by using seawater as the initial magnesium source (Khamizov et al., 1998). The present (third) paper is dedicated to the IE synthesis of potassium hydroxide. Potassium hydroxide was originally produced by the reaction between lime and potassium chloride similar to the soda-lime process used to manufacture sodium hydroxide. Potassium hydroxide is now produced exclusively by electrolysis of potassium chloride brine, in a process analogous to the production of chlorine and caustic soda. Both diaphragm and mercury cell processes are used for this purpose (Snell and Ettre, 1973; Stocchi, 1990; Grayson, 1978). In the former process, the final product liquor contains 10–15% KOH and ~10% KCl. Most of the KCl crystallizes out during the concentration (evaporation) and cooling stages, but the residual KCl content in the product (KOH) is usually not less than ~1 mass %. In the later process, the potassium amalgam is separated from the initial electrolyte (KCl) prior to reacting with water to produce KOH. As the result, the product obtained is much purer (contains less than 0.01% KCl) and sufficiently concentrated to be directly marketable (contains ~45% KOH). Nevertheless, this advantage of the mercury cell process cannot compensate for its main disadvantages dealing with contamination of waste discharges by mercury.

An attempt to synthesize potassium hydroxide using a strong acid cation-exchange resin in the K-form and lime milk or ammonia liquor has been reported in the literature (Baxi and Krishnaswamy, 1971). Nevertheless, this work has not found any further development due to the disadvantages of the "standard" IE processes mentioned above.

The aim of the present work was to demonstrate the possibility of design of an economically reasonable and ecologically clean technology for the synthesis of potassium hydroxide from potassium chloride and lime milk by applying DT-IXISS-based IE process. This study was addressed for the following reasons: (1) to select an appropriate IE resin to carry out the synthesis of potassium hydroxide; (2) to study the equilibrium of  $\text{Ca}^{2+}$ – $\text{K}^{+}$  exchange in systems involving selected ion exchanger and solution of  $\text{Ca}^{2+}$ – $\text{K}^{+}$  mixtures of different compositions; (3) to study the kinetics of  $\text{Ca}^{2+}$ – $\text{K}^{+}$  exchange on selected resin from systems involving suspensions of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  of different concentrations in a wide temperature range; and (4) to study the regeneration conditions of the resin in the Ca-form by using IXISS active stripping agents.

## Experimental Section

### Materials, Apparatus, and Analytical Methods.

The ion exchangers, a sulfonic resin Lewatit SP 112 and a polyacrylic resin Lewatit CNP 80 bearing a carboxylic group (both of macroporous type), were kindly supplied by Bayer Hispania Industrial, S.A. The IE capacities of the resins equaled 7.5 (Lewatit CNP 80) and 4.5 (Lewatit SP 112) mequiv/g. Potassium chloride, potassium sulfate, and potassium hydroxide of p.a. grade were purchased from Panreac S.A. Calcium chloride, sodium hydroxide, and hydrochloric acid of A.G. quality (Probus S.A.) were used as received. The concentration of metal ions was determined by atomic emission spectroscopy (ICP-AES technique) using an ARL model 3410 spectrometer (Fisons) provided with a minitorch. The uncertainty of the metal ion determination was less than 1.5%. Determination of  $\text{H}^{+}$  and  $\text{OH}^{-}$  ions was carried out by potentiometric titration using a Crison pH-meter 507 provided with a combined glass electrode.

Thermostatic glass columns (of 1.4-cm i.d.) connected with a thermostat (Haake D1) were used to study the IE equilibrium at different temperatures. The construction of these columns provided simultaneously the heating (or cooling) of both the resin and the entering solution phases. The IE synthesis of potassium hydroxide at different temperatures was carried out in a jacketed cell connected with a thermostat (Grant W6). Regeneration of the resin was performed under dynamic conditions in glass columns of 1.5 × 20 cm (Bio-Rad).

**Methods. Ion-Exchange Synthesis.** Experiments on the IE synthesis of potassium hydroxide were carried out under batch conditions by using the following procedure: a portion of the resin in the K-form (1 or 5 g of either sulfonic or acrylic resin) was introduced into the thermostatic cell preequilibrated at a selected temperature followed by addition of 20 mL of either 1 or 5%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  suspension under vigorous stirring. The moment of lime addition was counted as zero time. After a certain period of time the stirring was stopped and a 0.1-mL sample of suspension-free supernatant was withdrawn from the reactor and diluted with 0.1 M HCl followed by determination of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{K}^{+}$  concentration in the samples. Experiments on the IE synthesis of KOH using incompletely regenerated resin were performed with the mixtures of acrylic resin samples in the Ca- and K-forms of the desired composition. The total amount of the resin in this series of experiments in all cases was constant and corresponded to 5 g.

**Ion-Exchange Equilibrium.** The IE equilibrium was studied under dynamic conditions in the thermostatic column. The columns were loaded with a 1-g portion of Lewatit CNP 80 resin, which remained constant during all series of experiments. The resin in the initial Na-form was equilibrated at a selected temperature with the mixtures of calcium and potassium chlorides of a given composition. The main parameters of the systems studied within this series of experiments are presented in Table 1.

The attainment of IE equilibrium in the systems under study (see Table 1) was followed by a comparison of the metal ion concentrations in the solution leaving the column with that of the feed. Once the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{K}^{+}$  in the eluate was close to that in the feed solution the flow was stopped and then resumed after a certain period. The equality of the feed concentration with that of the solution sample collected after the break was considered as a criterion of achieving the



**Table 1. System Parameters and Results Obtained by Studying K<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup> Exchange Equilibrium on Lewatit CNP 80 Resin at 293 and 333 K**

| T, K | [Ca], equiv/L | [K], equiv/L | X <sub>Ca</sub> | C <sub>tot</sub> , equiv/L | Y <sub>Ca</sub> | α    |
|------|---------------|--------------|-----------------|----------------------------|-----------------|------|
| 293  | 0.045         | 0.639        | 0.065           | 0.7                        | 0.81            | 60.3 |
| 293  | 0.135         | 0.657        | 0.171           | 0.8                        | 0.88            | 36.4 |
| 293  | 0.237         | 0.529        | 0.310           | 0.8                        | 0.92            | 27.2 |
| 293  | 0.320         | 0.401        | 0.444           | 0.7                        | 0.95            | 22.2 |
| 333  | 0.031         | 0.639        | 0.047           | 0.7                        | 0.87            | 135  |
| 333  | 0.127         | 0.633        | 0.167           | 0.8                        | 0.96            | 114  |
| 333  | 0.236         | 0.530        | 0.308           | 0.8                        | 0.97            | 61.2 |
| 333  | 0.321         | 0.401        | 0.444           | 0.7                        | 0.98            | 50.9 |
| 293  | 0.006         | 0.077        | 0.077           | 0.1                        | 0.91            | 129  |
| 293  | 0.015         | 0.073        | 0.169           | 0.1                        | 0.94            | 75.5 |
| 293  | 0.026         | 0.059        | 0.302           | 0.1                        | 0.96            | 51.1 |
| 293  | 0.045         | 0.045        | 0.476           | 0.1                        | 0.97            | 26.3 |
| 333  | 0.006         | 0.077        | 0.077           | 0.1                        | 0.97            | 328  |
| 333  | 0.015         | 0.073        | 0.169           | 0.1                        | 0.97            | 183  |
| 333  | 0.026         | 0.059        | 0.302           | 0.1                        | 0.98            | 126  |
| 333  | 0.037         | 0.046        | 0.444           | 0.1                        | 0.99            | 101  |

equilibrium. After equilibration, the remaining solution phase was removed from the resin with a water pump and the resin was rinsed with a small portion of water at equilibrium temperature. Then the stripping of Ca<sup>2+</sup> and K<sup>+</sup> from the resin with 1.5 M HCl was carried out followed by conversion of the resin back into the Na-form and preparation of the column for the next run. The results of the stripping solution analysis were used to calculate the separation factors, α, for Ca<sup>2+</sup>-K<sup>+</sup> exchange in the systems under study by using the following expression:

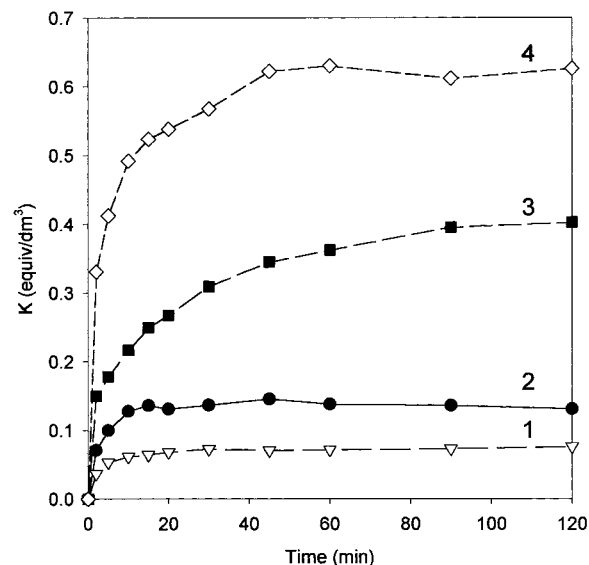
$$\alpha_{K}^{Ca} = \frac{Y_{Ca}X_K}{Y_KX_{Ca}} = \frac{Y_{Ca}(1-X_{Ca})}{(1-Y_{Ca})X_{Ca}} \quad (1)$$

where *Y* and *X* are the equivalent fractions of ions under consideration in the resin and solution phases, respectively. The relative uncertainty of the α determination never exceeded 7%.

**Regeneration of Ion Exchanger.** The experiments on regeneration of the resin in the Ca-form were carried out as follows: 5 g of acrylic resin in the Ca-form was introduced into a glass column and then treated in a fluidized mode (from the bottom to the top) with the mixtures of KCl-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, where the equivalent fraction of potassium sulfate varied from 0 to 1.0. The total concentration of K<sup>+</sup> in the mixture was kept constant at the 1.35 equiv/dm<sup>3</sup> level in all experiments. The eluate was collected in portions and immediately diluted with 0.1 M HCl solution (to prevent precipitation of CaSO<sub>4</sub>) followed by the analysis of Ca<sup>2+</sup> and K<sup>+</sup> content in all samples collected. The values of Ca<sup>2+</sup> and K<sup>+</sup> concentrations in the stripping solution samples were used to plot the respective breakthrough curves and to calculate the degree of resin regeneration.

## Results and Discussion

**Ion-Exchange Synthesis.** Figure 1 shows the typical concentration-time histories of potassium accumulation in the solution phase (kinetic curves) obtained in the synthesis of potassium hydroxide using sulfonic (curve 1) and acrylic (curve 2) resins in the K-form and either 1 (curves 1 and 2) or 5% (curves 3 and 4) Ca(OH)<sub>2</sub> suspension at 293 (curves 1-3) and 333 K (curve 4). As seen from Figure 1, the synthesis of KOH by using acrylic resin appears to be far more efficient as in this case the concentration of the product (and, hence, the yield) is far higher than when a sulfonic resin was used.



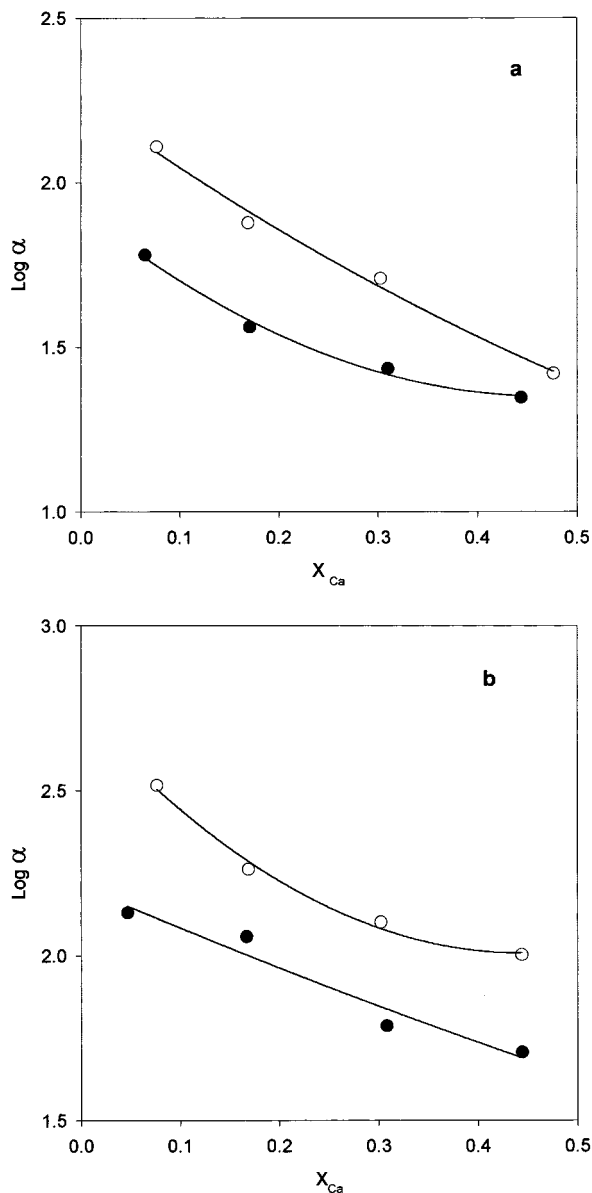
**Figure 1.** Concentration-time histories of ion-exchange synthesis of KOH using Lewatit SP 112 (curve 1) and Lewatit CNP 80 (curves 2-4) resins in K-form and either a 1 (curves 1 and 2) or 5% (curves 3 and 4) suspension of Ca(OH)<sub>2</sub> at 293 (curves 1-3) and 333 K (curve 4).

The difference in the efficiency of the two resins under study is due to the higher selectivity of acrylic resin toward alkaline-earth versus alkaline metal ions (Ivanov et al., 1990, 1992; Timofeevskaja et al., 1988; Muraviev et al., 1996) that leads to the higher sorption of Ca<sup>2+</sup> and, hence, to the higher K<sup>+</sup> release from the resin phase.

The data shown in Figure 1 also demonstrate that the concentration of potassium hydroxide solution obtained by using acrylic resin at 293 K increases remarkably with the increase of concentration of Ca(OH)<sub>2</sub> suspension from 1 to 5% (cf. curves 1 and 3).

The influence of temperature on K<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup> exchange in the system involving Lewatit CNP 80 in the K-form and a 5% Ca(OH)<sub>2</sub> suspension is also illustrated by the data presented in Figure 1. As seen, the variation of temperature from 293 to 333 K leads to a remarkable increase of both the yield of KOH and the rate of the K<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup>-exchange reaction (cf. curves 3 and 4). The influence of temperature in the system under consideration can be attributed to the enhancement of both the kinetic and the equilibrium parameters of the process. The improvement of kinetics at elevated temperature is associated with the increase of diffusion coefficients of exchanging ions in the resin phase (Muraviev et al., 1998b). On the other hand, the increase of temperature in this particular system results in the increase of calcium sorption due to the increase of acrylic resin selectivity toward Ca<sup>2+</sup> with temperature (see Table 1 and Ivanov et al. (1990, 1992) and Muraviev et al. (1996)). The maximum concentration and the purity of KOH obtained within this series of experiments appeared to be 0.64 mol/dm<sup>3</sup> and 99.9%, respectively.

**Ion-Exchange Equilibrium.** The values of α<sub>K</sub><sup>Ca</sup> determined on Lewatit CNP 80 resin from the model K<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup> mixtures (see Table 1) at 293 and 333 K are plotted in Figure 2 versus the equivalent fraction of Ca<sup>2+</sup> in the equilibrium solution. The data shown in Figure 2b can be considered to model the conditions of KOH synthesis at different temperatures, while those presented in Figure 2a permit one to select more favorable conditions for regeneration of the resin after finishing the ion-



**Figure 2.** Values of  $\log \alpha_K^{Ca}$  for Lewatit CNP 80 resin plotted versus equivalent fraction of calcium in solution phase,  $X_{Ca}$ , at 293 (a) and 333 K (b) and different concentrations of equilibrium solutions: (O)  $\sim 0.07$  and (●)  $\sim 0.75$  equiv/dm<sup>3</sup> (see Table 1).

exchange synthesis stage. Regeneration of the resin requires converting it back from the Ca- to the initial K-form.

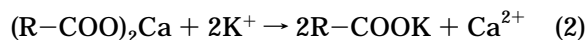
For example, the increase of potassium concentration in the solution phase from 0.07 to  $\sim 0.7$  equiv/dm<sup>3</sup> models the accumulation of KOH in the course of ion-exchange synthesis (see above). This process is accompanied by a substantial decrease of the  $X_{Ca}$  value due to the low absolute concentration of  $Ca^{2+}$  in the solution phase, which is determined by the solubility of  $Ca(OH)_2$  at a given temperature. As seen in Figure 2b, the drop of  $\alpha$  values in the system associated with an increase of the total solution concentration is essentially completely "compensated" by their increase due to the shift of solution composition to lower  $X_{Ca}$  values.

As follows from the comparison of parts a and b of Figures 2, a stronger positive influence of the temperature on the resin selectivity is observed at 333 K. (This particular temperature has been selected as the optimal one for carrying out the ion-exchange synthesis of KOH.

A more detailed analysis of optimisation of the process will be given in the next paper of this series.) This influence is more remarkable at low  $X_{Ca}$  values when the concentration of potassium hydroxide in the reaction mixture starts to achieve sufficiently high values (at the final stage of the process), while it remains much weaker at the beginning of the synthesis, i.e., at a higher calcium content in the mixture. Hence, the curves presented in Figure 2, can serve as a sort of "operation line" since they help to understand the main reason for enhancing the conditions of ion-exchange synthesis of potassium hydroxide at elevated temperatures (see Figure 1, curve 4). At the same time, the data presented in Figure 2 also indicate that decrease of the temperature in the system (e.g., to 293 K) and use of a sufficiently concentrated solution of potassium salt must enhance displacement of  $Ca^{2+}$  with  $K^+$  from the resin phase due to the lower selectivity of the ion exchanger toward this ionic species (versus  $K^+$ ) under these conditions.

**Regeneration of Ion Exchanger.** After finishing the ion-exchange reaction and separation of the resin phase from the product (KOH) and from the excess of  $Ca(OH)_2$  suspension, the resin must be converted back into the K-form for reuse. As follows from the  $\alpha_K^{Ca}$  vs  $X_{Ca}$  dependencies shown in Figure 2, the regeneration of the resin must be carried out at 293 K by using a sufficiently concentrated potassium salt solution to provide more favorable conditions for displacement of  $Ca^{2+}$  by  $K^+$  from the resin phase (lower  $\alpha_K^{Ca}$  values). Although both the decrease of temperature and the increase of concentration of regenerating solution positively affect the regeneration conditions, the selectivity of the resin toward  $Ca^{2+}$  over  $K^+$  still remains too high (see Table 1 and Figure 2) to provide sufficiently effective regeneration by using a conventional mode of operation. For example, after passing through the column with acrylic resin in the Ca-form a 20-fold excess (in equivalents per 1 equiv of the resin functional groups) of 1.35 M KCl at 293 K, the degree of resin regeneration did not exceed 5%. The situation can be significantly improved by using the IXISS-active regenerating (stripping) agents such as  $K_2SO_4$  or KCl- $K_2SO_4$  mixtures.

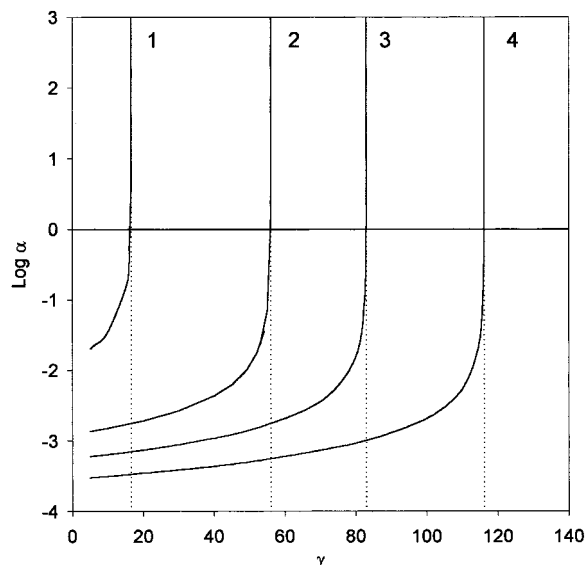
The main advantage of coupling the IXISS effect with the regeneration process is the possibility of selectively shifting the IE equilibrium in the system under consideration to the desired direction. Indeed, the  $Ca^{2+}$ - $K^+$ -exchange reaction, used for conversion of Lewatit CNP 80 resin into the desired K-form, can be written as follows:



The equilibrium in this reaction can be expressed by the equilibrium separation factor (see eq 1) written now for the  $Ca^{2+}$ - $K^+$  exchange as follows:

$$\alpha_{Ca}^K = \frac{Q_K C_{Ca}}{Q_{Ca} C_K} = \frac{(1 - Y_{Ca}) C_{Ca}}{Y_{Ca} C_K} \quad (3)$$

where  $Q$  and  $C$  are the concentrations of metal ions in the solution and resin phases, respectively. For chloride media,  $\alpha_{Ca}^K = 1/\alpha_K^{Ca}$  (see eq 1) is  $\ll 1$  (see Figure 2). If reaction 2 proceeds in a sulfate media, e.g., when the resin in Ca-form is treated with  $K_2SO_4$  solution ( $C_0$  mol/dm<sup>3</sup>), it is coupled with the formation of  $CaSO_4$ , which



**Figure 3.** Log  $\alpha$  versus supersaturation degree of  $\text{CaSO}_4$  solution at different concentrations of  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $C_0$ : (1) 0.1, (2) 0.33, (3) 0.5, and (4) 0.7 equiv/L (see eq 6 and comments).

can be described by the  $\text{CaSO}_4$  solubility product,  $L_{\text{CaSO}_4}$ , as follows:

$$L_{\text{CaSO}_4} = C_{\text{Ca}} C_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (4)$$

If  $\text{CaSO}_4$  forms a stable supersaturated solution, where calcium sulfate exits in an associated (molecular) form at a concentration  $C_M$  mol/dm<sup>3</sup> exceeding  $\gamma$  times the solubility of  $\text{CaSO}_4$ ,  $C_S$ , at a given temperature, eq 4 can be rewritten in the following form:

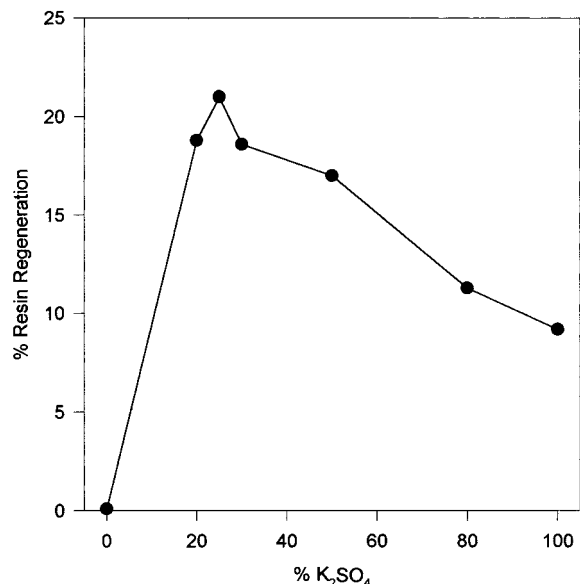
$$L_{\text{CaSO}_4} = C_{\text{Ca}}(C_0 - C_M) \quad (5)$$

Considering that  $C_M = \gamma C_S$  and substituting  $C_{\text{Ca}}$  from eq 5 in eq 3, one obtains

$$\alpha_{\text{Ca}}^{\text{K}} = \frac{(1 - Y_{\text{Ca}})}{Y_{\text{Ca}}} \frac{L_{\text{CaSO}_4}}{C_0(C_0 - \gamma C_S)} \quad (6)$$

As follows from eq 6, at constant values of  $C_0$ ,  $C_S$ , and  $L_{\text{CaSO}_4}$ ,  $\alpha_{\text{Ca}}^{\text{K}}$  increases with  $\gamma$  and may reach sufficiently high values ( $\gg 1$ ) if  $\gamma$  values tend to  $C_0/C_S$ . This is clearly seen in Figure 3 where  $\alpha_{\text{Ca}}^{\text{K}}$  versus  $\gamma$  dependencies for different  $C_0$  values are shown. In other words, regeneration of the resin by using IXISS-active stripping agents bearing an appropriate counterion allows us to combine conversion of the resin into the desired ionic form with effective desorption of ion under removal from the resin phase due to the selectivity reversal in the system.

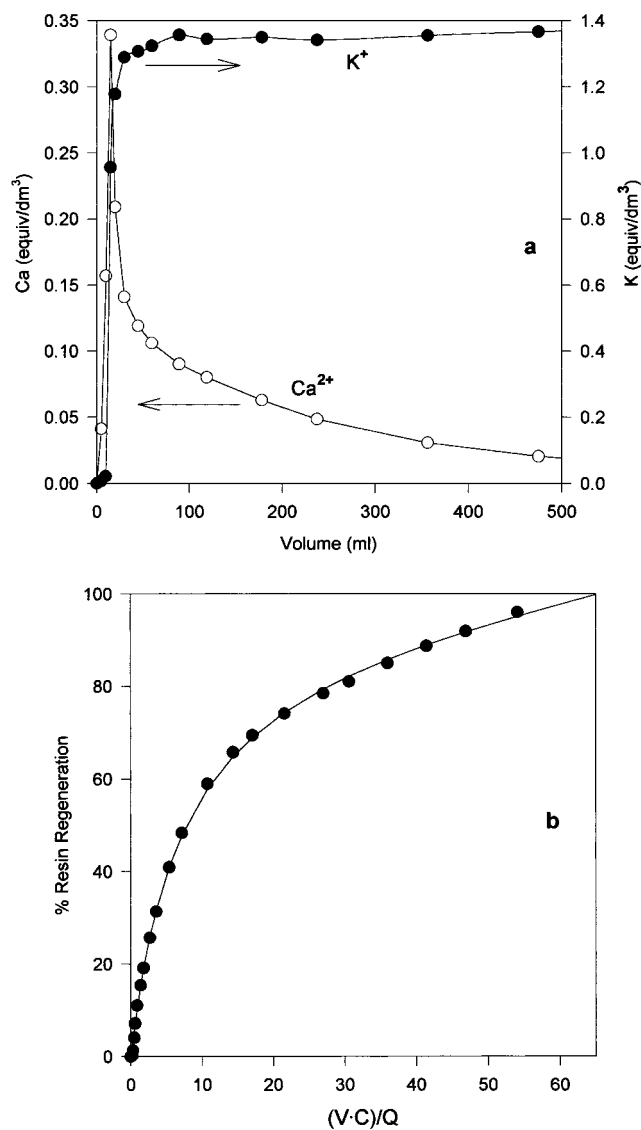
Figure 4 illustrates the regeneration efficiency of KCl and  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mixtures of different composition in conversion of Lewatit CNP 80 resin from the Ca- into the K-form. The total capacity of the resin bed used in this series of experiments was 47.8 mmol. The concentration and the volume of regenerating solution in all cases were identical and equaled to 1.35 equiv/dm<sup>3</sup> and 60 cm<sup>3</sup>, respectively. As follows from the results shown in Figure 4, the regenerating efficiency of pure (monocomponent) KCl or  $\text{K}_2\text{SO}_4$  solutions appears to be much lower (in the first case it is nearly zero) in comparison with that of the mixtures of KCl and  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . The maximum stripping efficiency is observed for solution



**Figure 4.** Regeneration of Lewatit CNP 80 resin in Ca-form with mixtures of KCl and  $\text{K}_2\text{SO}_4$  of different compositions (see text).

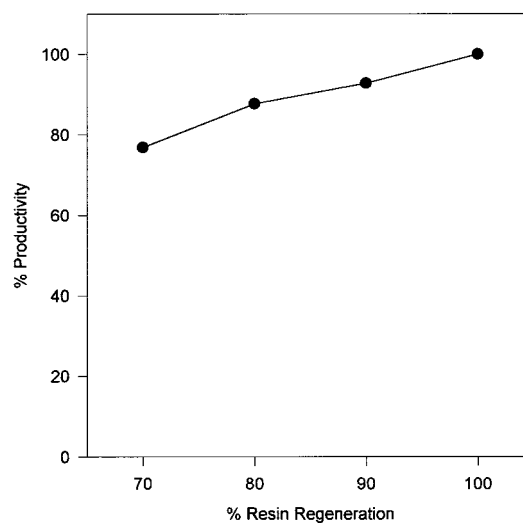
containing 75% KCl and 25%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  that can be attributed to the maximum stability of supersaturated solution of calcium sulfate formed in the interstitial space of the column when the IXISS-active stripping agent of this particular composition is applied (Muraviev et al., 1997c, 1998c). The stabilization mechanism in this case is associated with the sorption of  $\text{Cl}^-$  ions on the surface of precrystalline  $\text{CaSO}_4$  aggregates (micelles). The resulting negative charges arising on the micelle surfaces prevent their further aggregation and make impossible their sorption on the functional groups of the ion exchanger (also bearing negative charges). The resin phase in this case serves as an additional stabilization factor toward supersaturated solution. Hence, the stabilization of  $\text{CaSO}_4$  supersaturated solution in the interstitial space of the column appears to be due to a double-function mechanism (Muraviev et al., 1997c). The substantiation of this hypothesis is provided by the results obtained by using stripping solutions with higher (>25%)  $\text{K}_2\text{SO}_4$  content. For example, elution of the resin with pure  $\text{K}_2\text{SO}_4$  solution resulted in the fast formation of  $\text{CaSO}_4$  precipitate in both the column and the eluate. The decrease of  $\text{K}_2\text{SO}_4$  content in the regenerating solution (due to addition of KCl) led to a gradual decrease of the amount of precipitate up to its complete disappearance at 25%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in the KCl– $\text{K}_2\text{SO}_4$  mixture. This indicated the formation of a stable supersaturated solution of  $\text{CaSO}_4$  in the interstitial space of the column. Moreover, the eluate collected in this experiment started to crystallize after  $\sim 1$  h following its removal from the column.

The typical concentration–volume history obtained by regeneration of Lewatit CNP 80 in the Ca-form with 75% KCl–25%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  solution at 293 K is shown in Figure 5a. As seen, the breakthrough curve of  $\text{Ca}^{2+}$  displacement is characterized by a very long tail associated with a slow kinetics of  $\text{Ca}^{2+}$ – $\text{K}^+$  exchange in the system. This results in the need to pass nearly a 70-fold excess (in equivalents per 1 equiv of the resin functional groups) of the regenerant through the column to achieve the complete removal of  $\text{Ca}^{2+}$  from the resin (100% regeneration). On the other hand, as follows from the results presented in Figure 5b, incomplete regeneration of the resin (for example up to 80% instead of

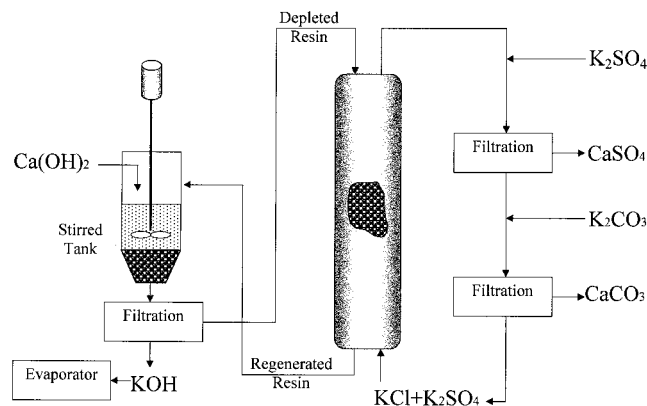


**Figure 5.** Concentration–volume histories (a) and dependence of resin regeneration degree versus excess of regenerant (b) obtained by stripping of  $\text{Ca}^{2+}$  from Lewatit CNP 80 in Ca-form with 1.35 equiv/dm<sup>3</sup> solution of 75% KCl–25%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mixture at 293 K.

100%) allows for reduction of the required excess of regenerant from 65- to 30-fold. At the same time, incompletely regenerated resin can be used for the synthesis of KOH without dramatic decrease in the process efficiency. This is clearly seen in Figure 6, where the comparison of maximum concentration of potassium hydroxide obtained by using incompletely regenerated resin with that obtained by using the resin in the pure K-form (completely regenerated) is shown. As follows from Figure 6, the decrease of the resin regeneration degree (RRD) by 20% (from 100 to 80%) leads to the reduction of the process efficiency (in terms of the maximum KOH concentration) by ~12% only. On the other hand, as seen in Figure 5b, the main gain of the use of incompletely regenerated resin in the synthesis of KOH is achieved due to substantial saving of the regenerating agent. Indeed, as clearly follows from this figure, the optimal range of RRD, which, on one hand, provides a sufficiently high productivity of the process and, on the other hand, allows for minimizing the expenditure of the regenerating agent, lies within 70 and 80%.



**Figure 6.** Relative productivity of ion-exchange synthesis of KOH versus degree of resin regeneration.



**Figure 7.** Flow sheet of unit for ion-exchange synthesis of potassium hydroxide.

Although the reduction of RRD allows one to improve the process efficiency due to the decrease of amount of regenerating solution required, the problem of its further utilization also needs to be solved. This solution contains  $\text{CaSO}_4$  (as a supersaturated solution), which crystallizes spontaneously within several hours following the removal from the column. After fortification of solution of KCl– $\text{K}_2\text{SO}_4$  with the desired amount of potassium salts and removal of  $\text{CaSO}_4$  by filtration, ~400 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  still remains in the supernatant. The residual calcium can be completely eliminated by addition of the stoichiometric amount of  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . The amount of potassium carbonate required for removal of calcium from the stripping solution is very low (~1.4 kg/m<sup>3</sup>) and practically does not affect the economics of the process as a whole. After removal of  $\text{CaCO}_3$  precipitate by filtration, the stripping solution appears to be calcium-free and can be returned back into the process.

Finally, we consider the results obtained in the present study from a practical viewpoint to propose a flow sheet of the IE synthesis of potassium hydroxide. The block scheme of the process is shown in Figure 7. The unit comprises a thermostated stirred reactor where the synthesis of potassium hydroxide from lime milk and acrylic resin in the K-form is carried out at 333 K. The required temperature in the reactor can be easily maintained using the hot lime milk obtained due to exothermic reaction of CaO with water. After achieving the maximum concentration of potassium hydroxide in



the reactor, the depleted resin is separated from the liquid phase and is directed to the countercurrent regeneration column, which is fed with the mixture of 75% KCl–25% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The regeneration column must provide the conditions for the treatment of the resin bed at a high flow rate; i.e., the column must be highly productive (Gorshkov et al., 1974, 1975, 1978, 1998 Gorshkov, 1995). The regenerating solution collected from this column is returned back into the process for reuse following the fortification with K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and removal of CaSO<sub>4</sub> and CaCO<sub>3</sub> precipitates. The regenerated resin is rinsed with water and returned to the reactor, where the IE synthesis cycle is repeated. The rinsing water is used for dissolution of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The KOH solution obtained is concentrated by using conventional evaporators and then is directed to crystallization. The hot water obtained from the evaporator is used for preparation of hot lime milk. Hence, the only wastes, which appear in the course of the DT-IXISS-based IE synthesis of KOH, are the precipitates of CaSO<sub>4</sub> and CaCO<sub>3</sub>.

In conclusion, the results of this study are the first successful demonstration of the practical possibility of designing an ecologically clean IE technology for the synthesis of potassium hydroxide based upon the use of DT-IE combined with IXISS-based regeneration processes.

### Acknowledgment

J.O. is a recipient of a fellowship from CIRIT (Comisió de Recerca i Tecnologia de Catalunya). D.M. thanks the Catalanian Government for the financial support of his visiting professorship at the Universitat Autònoma de Barcelona.

### Nomenclature

- $C_0$ : concentration of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in stripping solution used for regeneration of resin in Ca-form, equiv/dm<sup>3</sup>  
 $C_M$ : concentration of CaSO<sub>4</sub> in stable supersaturated solution, equiv/dm<sup>3</sup>  
 $C_S$ : solubility of CaSO<sub>4</sub>, equiv/dm<sup>3</sup>  
 $C_{tot}$ : total concentration of equilibrium solution, equiv/dm<sup>3</sup>  
 $L_{CaSO_4}$ : solubility product of CaSO<sub>4</sub>  
 $Q_M$ : partial specific capacity of resin toward ion M, mequiv/g  
 $X_M$ : equivalent fraction of M ion in solution phase  
 $Y_M$ : equivalent fraction of M ion in resin phase  
 $\alpha$ : separation factor  
 $\gamma$ : supersaturation degree of stable supersaturated solution of CaSO<sub>4</sub>

### Literature Cited

- Arden, T. V. Raw Water Treatment by Ion Exchange. In *Ion Exchangers*; Dorfner, K., Ed.; Walter de Gruyter: Berlin, 1991; pp 717–789.
- Baxi, D. R.; Krishnaswamy, N. Causticization of Alkali Metal Ion Fixed on a Cation Exchange Resin Using Lime and Aqueous Ammonia. *Indian J. Technol.* **1971**, *9* (8), 300.
- Calmon, C. Recent Developments in Water Treatment by Ion Exchange. *React. Polym.* **1986**, *4*, 131.
- Dickenson, Ch. *Filters and Filtration Handbook*, 3rd ed.; Elsevier Advanced Technology: Oxford, 1992; p 358.
- Dorfner, K. Ion Exchangers as Preparative Agents. In *Ion Exchangers*; Dorfner, K., Ed.; Walter de Gruyter: Berlin, 1991; pp 1119–1160.
- Fravel, H. G. Electroplating Industry and Metal Recovery. In *Ion Exchangers*; Dorfner, K., Ed.; Walter de Gruyter: Berlin, 1991; pp 903–919.
- Gorshkov, V. I. Ion Exchange in Countercurrent Columns. In *Ion Exchange and Solvent Extraction*; Marinsky, J. A., Marcus, Y., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1995; Vol. 12, Chapter 2.
- Gorshkov, V. I.; Medvedev, G. A.; Muraviev, D. Countercurrent Ion Exchange Column of High Specific Productivity. *Tsvet. Met.* **1974**, *1*, 53 (in Russian).
- Gorshkov, V. I.; Muraviev, D.; Medvedev, G. A.; Ferapontov, N. B. Dynamics of Ion-Exchange in Counter-current Column with Intermittent Motion of Solution and Resin Compact Bed. *Zh. Fiz. Khim.* **1977**, *55*, 980 (in Russian).
- Gorshkov, V. I.; Medvedev, G. A.; Muraviev, D.; Ferapontov, N. B. *Theory and Practice of Sorption Processes*; Izd. VGU: Voronezh, 1978; Vol. 12, p 83 (in Russian).
- Gorshkov, V. I.; Muraviev, D.; Warshawsky, A. Ion-Exchange Methods for Ultra Purification of Inorganic, Organic and Biological Substances. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1998**, *16* (1), 1–74.
- Grayson, M., Ed. *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons: New York, 1978; pp 1, 825.
- Ivanov, V. A.; Timofeevskaya, V. D.; Gorshkov, V. I.; Eliseeva, T. V. Purifying Concentrated Solutions of Alkali-Metal Salts from Traces of Second-Group Impurities Via the Temperature Dependence of the Selectivity in Carboxyl Cation Exchangers. *High Purity Substances* **1990**, *4* (2), 309–315.
- Ivanov, V. A.; Timofeevskaya, V. D.; Gorshkov, V. I., Ion-Exchange Separation of Alkali and Alkaline Earth Ions in Concentrated Solutions Based on Temperature Changes. *React. Polym.* **1992**, *17*, 101–107.
- Khamizov, R. Kh.; Muraviev, D.; Warshawsky, A. Recovery of Valuable Mineral Components from Seawater by Ion-Exchange and Sorption Methods. In *Ion Exchange and Solvent Extraction*; Marinsky, J. A., Marcus, Y., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1995; Vol. 12, Chapter 3, pp 93–148.
- Khamizov, R. Kh.; Mironova, L. I.; Tikhonov, N. A.; Bychkov, A. V.; Poedz, A. D. Recovery of Pure Magnesium Compounds from Seawater by the Use of the Effect of Isothermal Supersaturation in the Ion-Exchange Process. *Sep. Sci. Technol.* **1996**, *31* (1), 1.
- Khanizov, R. Kh.; Muraviev, D.; Tikhonov, N. A.; Krachak, A. N.; Zhiguleva, T. I.; Fokina, O. V. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 2496–2501.
- Muraviev, D. Ion Exchange Isothermal Supersaturation of Amino acid Solutions. *Zh. Fiz. Khim.* **1979**, *53* (2), 438 (in Russian).
- Muraviev, D.; Saurin, A. D. Sorption Isotherm of Aspartic Acid on Cation Exchanger KU-2×8 from Unsaturated and Supersaturated Solutions. *Zh. Fiz. Khim.* **1980**, *54*, 1271 (in Russian).
- Muraviev, D.; Gorshkov, V. I. Purification of L-Glutamic Acid from Racemate Admixture by Ion Exchange Isothermal Supersaturation Method. *Zh. Fiz. Khim.* **1982a**, *56*, 1560 (in Russian).
- Muraviev, D.; Fesenko, S. A. Ion Exchange in Supersaturated Solutions. II. Calculation of Crystallization Energy for Supersaturated Solutions of Some Amino Acids. *Zh. Fiz. Khim.* **1982b**, *56*, 1960 (in Russian).
- Muraviev, D.; Gonzalo, A.; Valiente, M. Ion Exchange on Resins with Temperature-Responsive Selectivity. 1. Ion-Exchange Equilibrium of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> on Iminodiacetic and Aminomethylphosphonic Resins. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 3028–3035.
- Muraviev, D.; Noguerol, J.; Valiente, M. Separation and Concentration of Calcium and Magnesium from Sea Water by Carboxylic Resins with Temperature-Induced Selectivity. *React. Polym.* **1996**, *28*, 111–126.
- Muraviev, D.; Noguerol, J.; Valiente, M. Application of the Reagentless Dual-Temperature Ion-Exchange Technique to a Selective Separation and Concentration of Copper Versus Aluminum from Acidic Mine Waters. *Hydrometallurgy* **1997a**, *44*, 331–346.
- Muraviev, D.; Noguerol, J.; Valiente, M. Seawater as Auxiliary Reagent in Dual-Temperature Ion-Exchange Processing of Acidic Mine Waters. *Environ. Sci. Technol.* **1997b**, *31*, 379–383.
- Muraviev, D.; Khamizov, R.; Tikhonov, N. A.; Kirshin, V. V. Dynamics of Ion Exchange in Supersaturated Solutions. *Langmuir* **1997c**, *13*, 7186–7191.
- Muraviev, D.; Khamizov, R. Kh.; Tikhonov, N. A.; Krachak, A. N.; Zhiguleva, T. I.; Fokina, O. V. Clean Ion-Exchange Technologies. I. Synthesis of Chlorine-Free Potassium Fertilizers by Ion-Exchange Isothermal Supersaturation Technique. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998a**, *37*, 1950–1955.

- (28) Muraviev, D.; Gonzalo, A.; Tikhonov, N. A.; Valiente, M. Ion Exchange on Resins with Temperature Responsive Selectivity. 2. Thermo-Induced Concentration Waves in Ion-Exchange Column, *J. Chromatogr.*, A **1998b**, 802, 251–261.
- (29) Muraviev, D.; Khamizov, R.; Tikhonov, N. A. Ion Exchange Isothermal Supersaturation. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1998c**, 16(1), 151–222.
- (30) Muraviev, D.; Noguero, J.; Valiente, M. Dual-Temperature Ion Exchange Fractionation. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, 17(4), 767–850.
- (31) Perry, J. H., Ed. *Chemical Engineers' Handbook*; McGraw-Hill: New York, 1963; pp 3–92.
- (32) Pirotta, M. Ion-Exchangers in Pharmacy, Medicine and Biochemistry. In *Ion Exchangers*; Dorfner, K., Ed.; Walter de Gruyter: Berlin, 1991; pp 1073–1117.
- (33) Seniavin, M. M. *Ion Exchange in Technology and Analysis of Inorganic Substances*; Khimia: Moscow, 1980; p 146 (in Russian).
- (34) Snell, F. D., Ettore, L., Eds. *Encyclopaedia of Industrial Chemical Analysis*; John Wiley & Sons: New York; 1973; pp 17, 394.
- (35) Stocchi, Ed. *Industrial Chemistry*; Ellis Horwood: New York, 1990; pp 12, 433.
- (36) Streat, M. Ion Exchange Processes in Hydrometallurgy. In *Ion Exchangers*; Dorfner, K., Ed.; Walter de Gruyter: Berlin, 1991; pp 1061–1072.
- (37) Timofeevskaya, V. D.; Ivanov, V. A.; Gorshkov, V. I. Effect of Temperature on the  $\text{Na}^+$ - $\text{M}^{2+}$  Exchange Equilibrium ( $\text{M}=\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Mg}$ ) on the KB-4 Carboxylic Acid Cation Exchanger. *Russ. J. Phys. Chem.* **1988**, 62 (9), 1314–1317.
- (38) Vulikh, A. I. *Ion Exchange Synthesis*; Khimia: Moscow, 1973 (in Russian).
- (39) Warshawsky, A. Extraction of Platinum Group Metal Ions by Ion Exchange Resins. In *Ion Exchange and Sorption Process in Hydrometallurgy*; Streat, M., Naden, D., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1987; pp 127–165.

Received for review May 12, 1999

Revised manuscript received August 9, 1999

Accepted August 9, 1999

IE990332G