



**Universitat Autònoma
de Barcelona**

**FACULTAT DE CIÈNCIES
Secció de Ciències Ambientals**

**EL SURO MODIFICAT, BESCANVIADOR
IÒNIC PER L'ADSORPCIÓ DE METALLS
PRECIOSOS (PAL·LADI I PLATÍ)**

Memòria del projecte fi de Carrera de Ciències Ambientals

Presentat per: Jordi Grau i Sadurní

I dirigit per: Dra. Cristina Palet i Dra Clàudia Fontàs

Bellaterra, a 26 de Juny de 2007



Universitat Autònoma de Barcelona

Departament de Química
Unitat de Química Analítica

Cristina Palet i Ballús, Professora Titular de Química Analítica del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, i Clàudia Fontàs i Rigau, Professora Lectora del Departament de Química de la Universitat de Girona,

CERTIFIQUEN

Que els estudis descrits a la present memòria sota el títol “EL SURO MODIFICAT, BESCANVIADOR IÒNIC PER L’ADSORCIÓ DE METALLS PRECIOSOS (PAL·LADI i PLATÍ)”, que presenta Jordi Grau i Sadurní, han estat realitzats sota la nostra direcció i constitueixen el seu projecte de final de carrera dins del programa de la Llicenciatura de Ciències Ambientals.

Perquè així consti, signem la present certificació a Bellaterra, 26 de Juny de 2007.

Cristina Palet i Ballús

Clàudia Fontàs i Rigau

Agraïments

Agrair a les tutores del projecte Clàudia Fontàs i especialment a Cristina Palet per la guia, el seguiment i la paciència durant la fase d'experimentació i la redacció del projecte. També a Eduard Bardají, creador del suro modificat i que ens ha subministrat i permès treballar amb el material.

Per altra banda agrair el membres del Grups de Tècniques de Separació (GTS), per l'ajuda, les bones estones i el companyarisme que hi ha al grup.

Finalment moltes gràcies a la família, als amics i especialment a la Mireia.

Índex

Resum	1
1 Introducció	4
1.1 Els metalls: Pal·ladi i Platí	4
1.1.1 El Pal·ladi	4
1.1.2 El Platí	9
1.2 El catalitzador	15
1.2.1 Funcions del catalitzador	15
1.2.2 Estructura i components	16
1.2.3 Problemes derivats del seu ús	18
1.3 Separació de metalls	19
1.3.1 Bescanviadors iònics	21
1.3.2 Classificació dels bescanviadors iònics	22
1.3.3 Propietats generals de les resines orgàniques sintètiques de bescanvi iònic	26
1.3.4 Cinètica del procés de bescanvi iònic	28
1.4 El suro	31
1.4.1 Les suredes	31
1.4.2 Característiques físico-químiques del suro	32
1.4.3 Producció	34
1.4.4 Potencialitat del suro	36
1.4.5 Conjuntura econòmica del suro	37
2 Justificació	39
3 Objectius	41
4 Material i mètodes	42
4.1 Reactius	42
4.2 Material	42
4.3 Procediment experimental	44
4.4 Patrons i dissolucions	45
4.5 Preparació de patrons	45
4.6 Experiments realitzats	47
4.7 Anàlisi ICP-OES	50

5	Resultats i discussió	53
5.1	Efecte del tipus de suro i del pH de la dissolució de càrrega en l'adsorció dels metalls	53
5.2	Suro A18. Cinètica i efecte del pH	55
5.3	Comparació de l'extracció de diferents suros modificats (a pH 2)	57
5.4	Comparació mida de suro	59
5.5	Efecte de la presència d'ions de clorur	62
5.6	Comparació de la extracció en medis de càrrega monoelemental o bielementals	64
5.7	Estudi de la selectivitat	66
5.8	Estudis d'elució	69
6	Conclusions	72
7	Planificació	74
8	Bibliografia	76

Resum**El suro modificat, bescanviador iònic per l'adsorció de metalls
preciosos (Pal·ladi i Platí)**Autor: *Jordi Grau i Sadurní*

Directores: Cristina Palet i Clàudia Fontàs.

El present treball, com a projecte final de carrera, té com objectiu estudiar la viabilitat del suro com a material alternatiu a compostos sintètics, com per exemple bescanviadors iònics convencionals. Està centrat al cas particular de la recuperació de Pal·ladi i Platí, metalls nobles d'alt valor econòmic i per tant amb un alt interès per la seva recuperació un cop usats.

En l'aspecte formal, el treball s'estructura en diferents apartats. Primer *la introducció*, punt 1, dividida en quatre blocs. L'apartat 1.1: *els metalls*, on s'exposen les característiques principals dels dos metalls estudiats, des de les característiques físico-químiques fins els problemes ambientals derivats del seu ús. L'apartat 1.2: *El catalitzador*, centrat en les característiques de l'aparell. La *separació de metalls*, en l'apartat 1.3, on s'esmenten les principals característiques dels processos de separació i es profunditza en els bescanviadors iònics en la separació de metalls. Finalment l'apartat 1.4: *El suro*, on s'introdueixen les característiques generals del suro, les especificacions principals de la surera, el procés d'obtenció del suro modificat i altres dades d'interès entorn del material.

El punt 2, és la *justificació* del projecte, i en el punt 3 es presenten els *objectius*, on s'exposen les raons per les quals s'ha realitzat el treball i els objectius que es pretenen assolir mitjançant l'experimentació i l'elaboració del treball, respectivament.

Material i mètodes, que correspon a l'apartat 4. Hi ha descrits els materials: reactius, dissolucions, aparells i instruments usats en l'experimentació. Per altra banda s'expliquen com s'han realitzat i seguit els experiments per tal d'analitzar la potencialitat del suro.

El punt 5, *Resultats*, s'exposen els resultats obtinguts a partir de la fase d'experimentació convenientment tractats i comentats, i en les *Conclusions*, a l'apartat 6 es discerneix sobre la capacitat d'ús del suro com bescanviador iònic.

Els apartats següents són, *Planificació* punt 7 i en l'apartat 8 la *Bibliografia*.

El contingut del treball es centra en la separació del Pal·ladi i Platí d'una solució hidroclorhídrica mitjançant el suro modificat emprat com a adsorbent natural. L'experimentació es centra en l'ús de tres tipus diferents de suro: *natural*; S, *pretractat*; P i el *modificat*; A. D'aquest últim s'usen tres variacions diferents, l'A18 modificat amb grups

NH_3^+ i els A1m i A2m, suros modificats amb grups $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ però de partides/lots de fabricació diferents, per la separació dels clorocomplexes aniònics de Pd i Pt (PdCl_4^{2-} i PtCl_6^{2-} , respectivament).

La recuperació del Platí i el Pal·ladi dels catalitzadors dels automòbils és una de les vessants de la indústria del reciclatge amb més potencialitat econòmica i consegüentment un dels camps amb un major interès per a la seva recuperació. La manca de Metalls del Grup del Platí (PGM) en l'escorça terrestre, la creixent demanda d'aquests metalls, i la possibilitat de recuperar-los principalment dels catalitzadors d'automòbils en estat pràcticament pur, han dut a desenvolupar una dinàmica indústria que pretén millorar els percentatges de recuperació, disminuir costos i crear un impacte sobre el medi inferior. Les tècniques de separació actuals basades en bescanviadors iònics, usen resines orgàniques sintètiques d'un alt cost de producció (econòmic i ambiental) i resulten un material difícilment biodegradable un cop finalitza el seu ús. El suro en canvi, serà un material més net i compatible amb el medi, des del principi fins al final de la seva vida útil.

Els experiments realitzats mostren com el suro modificat A és el que obté major extracció de la solució de càrrega o solució d'alimentació (*feed*) a un pH aproximadament 2. Pels suros AXm els percentatges oscil·len entre un 80-90% en el cas del Platí i d'entorn del 95% o superiors pel Pal·ladi, en les condicions més favorables. L'extracció dels metalls depèn tan del temps de contacte, aconseguint el màxim rendiment a temps llargs de 24 hores, així com de la mida de partícula del suro, millorant l'extracció amb el suro de mida més petita (2mm de diàmetre). Altres factors que influeixen en l'extracció dels metalls és la pròpia competència que s'estableix entre els dos metalls estudiats (Pal·ladi i Platí), competència per ocupar els enllaços amb els grups actius del suro, en relació a la diferent mobilitat dels respectius clorocomplexes aniònics. També s'avalua la presència d'altres metalls com per exemple el Ferro, el Plom i l'Alumini que formen part de mostres reals de catalitzadors de vehicles tot observant que no influeixen en l'extracció-adsorció de Platí i Pal·ladi per part del suro modificat.

Paraules clau: suro, suro modificat, grups dels metalls del Platí (PGM): Platí i Pal·ladi, catalitzadors de vehicles, bescanvi iònic, resines sintètiques.

Modified cork, ion exchange system for the adsorption for valuable metals (Palladium and Platinum)

This project has the objective to study the viability of modified cork as alternative material to be use as ionic exchange systems. So, the recuperation of Palladium and Platinum, noble metals with a high economic value and a great interest to recycle them once used, is here studied.

The recovery of Palladium and Platinum from catalytic converters is one of the most potent and dynamic industry of recycling. Platinum Group Metals (PGM) are the most insufficient metals in the earth crust so it is very important to recover these metals from old uses. Present techniques are based on conventional separation methods which mean a high environmental cost to produce these materials and they also produce a high perdurable residue. The cork will be a more environmentally friendly during all its use.

The project is focused in the separation of Palladium and Platinum in a hydrochloride acid solution by different type of cork as a natural adsorbent. The experimentation approaches in the use of three difference corks: natural, S, pretreaty, P, and modified, A. From modified cork there are three different variations used here, A18 modified with NH_3^+ groups and A1m and A2m with $(-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+)$ group, for the separation of the anion cloro-complexes of Pd and Pt (PdCl_4^{2-} and PtCl_6^{2-} , respectively)

The most important parameters checked are the pH of the aqueos initial solution and the kind of cork used. The obtained results show that the A modified cork has the most high percentage extraction of the metals from a feed solution at pH 2. For the AXm corks the percentage of extraction is near to 85% of Platinum and more than 95% of Palladium, in the best conditions. However the extraction process depends on other parameters like contact time, cork's particles size (with the best extraction in smaller particles, 2mm of diameter) and some competitiveness between Pd and Pt cloro-complexes, due to their different mobility. The presence of Cl⁻ as common anions, or the metals present on the automotive catalytic converters (as Fe, Pb and Al) do not interfere the adsorption of the anion cloro-complexes of Pa and Pt.

Key words: cork, modified cork, platinum group metals (PGM): palladium and platinum, automotive catalyst converter, ion exchange, synthetic resins.

1 Introducció-antecedents

1.1 El metalls: Pal·ladi i Pati

Els dos metalls analitzats en el projecte han estat el Platí (Pt) i el Pal·ladi (Pd). Són dos elements que s'inclouen dins dels metalls del grup del Platí (PGM; *Platinum group metals*). El grup està format, a més, per rodi (Rh), ruteni(Ru), iridi (Ir) i osmi(Os). Generalment els trobem junts en la forma mineral i són el grup de metalls més escassos a la terra. Una altra característica important és la seva baixa corrosivitat per això s'engloben amb l'Or (Au) i l'Argent (Ag) com a metalls nobles, essent força usats en joieria.

1.1.1 Pal·ladi


1.1.1.1 Característiques fisico-químiques^{I, II}

El Pal·ladi (Pd) és un metall noble com la resta de *metall del grup del Platí* (PGM), amb nombre atòmic 46 i pes molecular de 106,42 g/mol.

Es pot trobar amb tres estats d'oxidació en Pd⁰ (forma metàl·lica), Pd²⁺ (usat en el present estudi), i Pd⁴⁺. Pot formar múltiples espècies però sols un petit grup són econòmicament viables, sent el clorur de Pal·ladi (PdCl₂) el més emprat.

A més de ser un metall dúctil, té gran potencialitat catalítica, és estable en condicions normals i és resistent a la major part d'agents corrosius, a excepció de l'àcid nítric i l'aigua regia.

TAULA 1: Principals característiques del Pal·ladi.

General	
Nom, símbol, nombre	Pal·ladi, Pd, 46
Sèrie química	metall de transició
Grup, període, bloc	10, 5, d
Densitat,	12023 kg/m ³
Aparença	Blanc 
Propietats atòmiques	
Pes atòmic	106,42 uma
Radi mitjà	140 pm
Radi atòmic calculat	169 pm
Radi covalent	131 pm
Radi de Van der Waals	163 pm

Configuració electrònica	[Kr]4d ¹⁰
Estats d'oxidació (òxid)	±1 (lleument bàsic)
Estructura cristal·lina	Cúbica centrada en les cares
Propietats físiques	
Estat de la matèria	Sòlid
Punt de fusió	1828,05 K
Punt d'ebullició	3236 K
Entalpia de vaporització	357 kJ/mol
Entalpia de fusió	17,6 kJ/mol
Pressió de vapor	1,33 Pa a 1825 K
Velocitat del so	3070 m/s a 293,15 K

Font: Elaboració pròpia

1.1.1.2 Fonts primàries^{III,IV}

El Pal·ladi el trobem a l'escorça terrestre a molt baixes concentracions. De mitjana es calcula que es troba en la litosfera entre 0,4 a 1 µg/kg sòl. A concentracions tan baixes no es donen episodis de contaminació espontanis en sòls, aigües o als éssers vius.

L'obtenció de Pal·ladi està relacionat amb un complex procés industrial, que comporta l'extracció del mineral i posteriors processos d'enriquiment i refinament. S'obté Pal·ladi impur de la mescla de PGM i amb presència de Coure i Níquel.

Els principals països productors són Rússia, Sud Àfrica, Nord Amèrica i Canadà.

Degut als costos associats al processos d'obtenció del metall es prima el reciclatge i reutilització, representant el 20% del consum mundial al 1998 (MELBER, C., KELLER, D. i MANGELSDORF).

1.1.1.3 Producció^{III}

Després de l'extracció del mineral calen diverses etapes d'enriquiment. El procés que es segueix a nivell general és el següent:

- i) Polvoritzar el mineral.
- ii) Les partícules sulfúriques metàl·liques es separen de la ganga per flotació
- iii) La polpa de sulfit de PGMs es fon en un "forn elèctric" que produeix una substància que conté principalment coure, níquel, sulfit de ferro i PGMs.
- iv) Es refina la concentració mitjançant dissolucions selectives, precipitació i extraccions amb solvents formant-se aminoclorocomplexes dels PGMs.



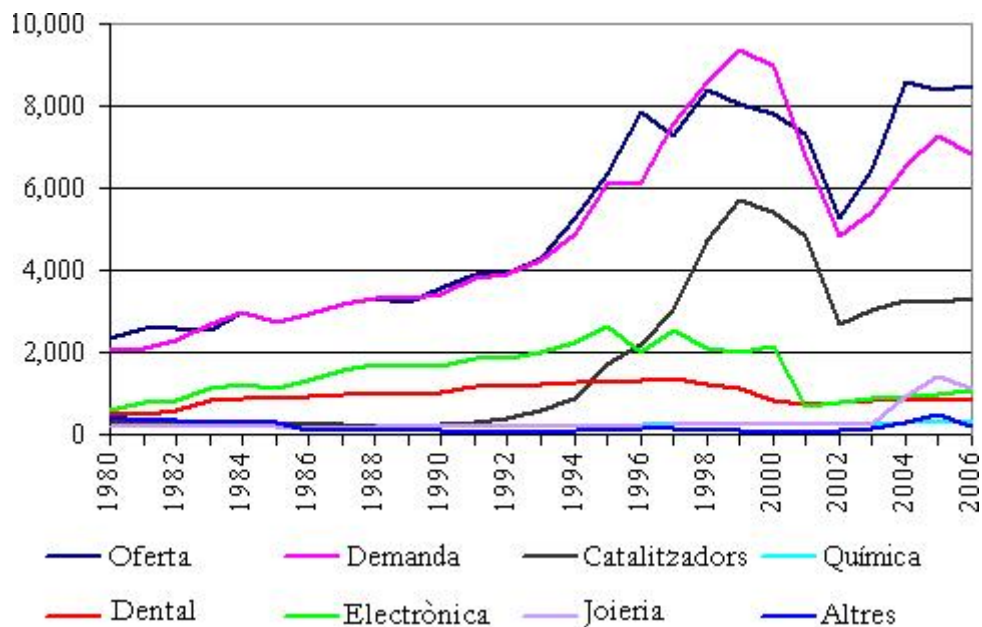
- v) Finalment es realitza un procés de descomposició tèrmica (calcinació) dels aminoclorocomplexes, obtenint així el Pal·ladi i Platí impurs.

En referència al reciclatge, es basa en els processos descrits anteriorment. Les tres fonts principals són: els catalitzadors d'automòbils, els components elèctrics i les pròtesis dentals.

1.1.1.4 Usos^{III, IV}

Els usos descrits en aquest apartat corresponen al Pal·ladi metall. Existeixen diferents compostos que contenen Pal·ladi, generalment amb usos relacionats el camp químic i mèdic. El preu del Pal·ladi a dia 21 de Juny de 2007 és de 374 \$/unça; 8,96 €/g.

FIGURA 1: Evolució del consum mundial de Pal·ladi (en milers d'unces, 1 unça≈31,1035 g).



Font: www.unctad.org/infocomm/espanol/paladio/plane.htm.

- *Electrònica i components elèctrics*: Es mescla amb argent per obtenir una pasta, la qual s'empra com a component actiu en diodes, transistors, circuits integrats, etc. Per altra banda, es forma un aliatge entre rodi, ruteni i argent que és usat per la fabricació de relers.
- *Odontologia*: S'usa el Pal·ladi i altres metalls del grup del Platí per fer pròtesis dentals. Variant la concentració dels metalls s'obtenen fins a 90 aliatges.
- *Indústria automobilística*: En els darrers 25 anys s'han usat els PGMs en el catalitzadors de cotxes per reduir les emissions de òxids de nitrogen, monòxid de carboni i hidrocarburs.

L'ús de catalitzadors en automòbils no s'ha realitzat de forma massiva i la seva introducció varia segons les legislacions de cada estat. Per altra banda els tipus de metalls presents en el catalitzador difereix segons el fabricant.

L'ús de metalls del grup del Platí en catalitzadors es calcula que es troba en una relació de 1,6-1,8 g/volum de catalitzador, i generalment s'usa Pal·ladi o Platí, (els dos metalls o cada un per separat segons les demandes) combinat amb ruteni en una relació de 5 a 1.

Estudis recents indiquen que no s'usa Pal·ladi per catalitzadors de vehicles dièsel.

- *Indústria química:* El Pal·ladi té una gran activitat catalítica per reaccions d'hidrogenació, de deshidrogenació i d'oxidació.

Generalment no s'usa exclusivament Pal·ladi sinó que es sol trobar associat amb altres PGMs, per exemple com a catalitzador en la refinació del petroli.

- *Joieria:* L'ús de Pal·ladi en joieria és relativament recent (1990), on s'usa per produir or blanc. També s'utilitza com a component en aliatges per a instruments astronòmics.

1.1.1.5 Legislació vigent

Actualment no hi ha cap legislació que reguli les emissions del Pal·ladi o limiti el seu ús.

1.1.1.6 Transport, distribució i transformació en el medi ambient^V

El Pal·ladi en la naturalesa es troba majoritàriament en forma de metall i d'òxids. En aquesta forma és molt estable i resistent a la major part de processos degradants. No és volàtil i per analogia a la resta de metalls del grup del Platí no sembla ser transformable biològicament.

En trobar-se en concentracions tant baixes no s'acumula en la biosfera. Ara bé en casos extrems de contaminació i en condicions favorables de pH i potencial redox les substàncies peptídiques i l'àcid húmic i fúlvic (presentes en el sòl orgànic) poden retenir-lo i conseqüentment acumular-lo (Freiesleben et al., 1993).

A diferència del Platí, sembla ser ambientalment més mòbil, ja que se n'ha trobat en concentracions importants en fulles i arrels de plantes terrestres. (Fuchs & Rose, 1974)

1.1.1.7 Nivells ambientals^{VI}

Les dades referents a concentracions de Pal·ladi en el medi ambient són escasses i disperses.

La concentració de Pal·ladi en l'aire en zones urbanes estan entorn a 10 pg/m^3 i al voltant de a 110 pg/m^3 , a zones pròximes amb autopistes amb tràfic intens. (Rosner et al., 1998). Sols una petita fracció pot ser inhalada per les persones.

La concentració en sòls coneguda varia entre $0,7$ a $47 \text{ }\mu\text{g/kg}$ de sòl, sempre en sòls propers a carreteres de trànsit intens a Estats units d'Amèrica i Alemanya. (Johnson et al, 1976 i Zereini et al., 1993).

En aigua dolça presenta rangs de $0,4$ a 22 ng/l (EUA: Shah & Wai, 1985 i Hall & Pelchat, 1993, Alemanya: Eller et al., 1989 i Japó: Chikuma et al., 1991) , i en canvi en aigua salada oscil·la entre 19 i 70 pg/l (Goldberg, 1988 i Lee, 1983).

En llocs de riu on el metall es pot acumular, hi ha concentracions de $0,7$ a $20 \text{ }\mu\text{g/kg}$ (Cubelic et al., 1997) amb un cas excepcional de $4000 \text{ }\mu\text{g/kg}$ a un tram del Rin altament contaminat (Dissanayake et al., 1984).

Els valors obtinguts són difícilment comparables en procedí de condicions ambientals molt diferents i l'ús de diverses de tècniques quantitatives (sent més sensibles els aparells més recents). El conjunt d'estudis conclouen que l'exposició degut als catalitzadors d'automòbils és menyspreable en l'efecte sobre la salut humana.

1.1.2.8 Concentracions en humans i fonts d'exposició^{VI}

Les principals fonts d'exposició de Pal·ladi per la població general prové dels aliatges dentals, la joieria, el menjar i de les emissions del metall provinent dels catalitzadors dels automòbils. Es calcula que una persona ingesta cada dia $2 \text{ }\mu\text{g}$ de Pal·ladi degut a aquestes quatre fonts esmentades (estudi del *ministeri britànic de agricultura, pesca i menjar*, on s'estudiava diferents constituents presents en el menjar. MAFF 1997,1998 i Ysart et al., 1999).

La població general està exposada bàsicament a Pal·ladi metall, i les dades disponibles indiquen concentracions en el fluids del cos són de $<0,1 \text{ }\mu\text{g/l}$ en sang i $\leq 0,3 \text{ }\mu\text{g/l}$ en orina (Johnson et al., 1976 i Begerow et al., 1999).

No es disposen de dades sobre l'exposició ocupacional. Un estudi realitzat per Purt (1991) calcula que un tècnic dental (principal sector de risc ocupacional juntament amb les refineries de PGMs) inhala uns 337 mg durant 20 anys de carrera.

1.1.1.9 Rics en la salut humana i efectes en éssers vius^{VII, VIII, IX,}

La població exposada a Pal·ladi en períodes llargs de temps poden desenvolupar sensibilitat al metall. Els símptomes consisteixen a desenvolupar dermatitis, estomatitis, mucositats i inflamació oral generalitzada, símptomes associats als aliatges dentals.

També es pot desenvolupar sensibilitat al metall per contacte en joieria, especialment en zones properes a mucoses, que deriven en dermatitis i inflamacions.

En proves mèdiques mostren com la capacitat al·lèrgica es potencia amb la presència del níquel, i que la principal sal al·lèrgica és el clorur de Pal·ladi (PdCl_2). (van Loon et al., 1986; Gailhofer & Ludavan, 1990; Koch & Bahamar, 1999; Tibbling et al., 1995; Marcusson, 1996; Richter & Geier, 1996; Schaffran et al., 1999)

Degut a les baixes concentracions en el medi no s'observen efectes nocius en els éssers vius. Tanmateix, tests en el laboratori han mostrat efectes antivirals, antibacterians i fungicides de diferents sals del Pal·ladi (PdCl_2 , Chloropalladiumamine, palladium chloride dimer,...) (Graham & Williams, 1979; Khan et al., 1991).

Per altra banda la presència de concentracions altes de Pal·ladi en solucions nutritives causen necrosi de plantes aquàtiques. En canvi en plantes terrestres, l'addició de PdCl_2 en la solució nutritives, produeix la inhibició de la transpiració i retard en el creixement de l'arrel (Sarwar et al., 1970).

1.1.2 Platí

1.1.2.1 Característiques fisico-químiques^{1, x}


El Platí (Pt) és un metall noble, que forma part del grup dels metalls del Platí, de fet li dóna el nom al grup. És un metall dúctil, maleable i té un color blanc.

Químicament es caracteritza per tenir un nombre atòmic de 78 i un pes molecular de 195,09 g/mol. Es troben diferents isòtops a la natura, el ^{194}Pt , ^{195}Pt i ^{196}Pt , sent el més comú l'isòtop 195. Té diversos estats d'oxidació, el més alt és +6, però els més estables són el +4 (emprat en aquest treball) i el +2.

Com a metall noble no es corroeix en condicions normals de pressió i temperatura ($p=1\text{atm}$ i $T=25^\circ\text{C}$), però pot ser afectat per halògens, cianurs, sulfurs, metalls pesants i hidròxids. Es dissol en aigua regia o solucions riques en Cl_2/HCl , i tendeix a reaccionar amb compostos rics amb carboni.

TAULA 2: Principals característiques del Platí.

General	
Nom, símbol, nombre	Platí, Pt, 78
Sèrie química	Metalls de transició
Grup, període, bloc	10, 6, d
Densitat	21090 kg/m ³

Aparença	Blanc grisenc 
Propietats Atòmiques	
Pes atòmic	195,078 uma
Radi mitjà	135 pm
Radi atòmic calculat	177 pm
Radi covalent	128 pm
Radi de Van der Waals	175 pm
Configuració electrònica	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
Estats d'oxidació (òxid)	2, 4 (basicitat mitjana)
Estructura cristal·lina	Cúbica centrada en les cares
Propietats físiques	
Estat de la matèria	Sòlid
Punt de fusió	2041,4 K
Punt d'ebullició	4098 K
Entalpia de vaporització	510 kJ/mol
Entalpia de fusió	19,6 kJ/mol
Pressió de vapor	0,0312 Pa al 2045 K
Velocitat del so	2680 m/s a 293,15 K

Font:Elaboració pròpia

1.1.2.2 Fonts primàries^{XI, XII}

Els metalls del grup del Platí són realment escassos a l'escorça terrestre, es calcula que de mitjana hi ha 0,001-0,005 mg Pt /kg sòl, per tant no hi ha aportacions naturals a la biosfera. L'obtenció de Platí va lligada amb processos miners, i requereix de diverses fases posteriors d'enriquiment i purificació. Les principals zones extractives es troben a Sud Àfrica i Rússia, on les concentracions es troben entre 1 i 500 mg Pt/kg sòl. A Canadà s'exploten jaciments de PGM's on el mineral que s'extreu també conté coure (Cu) i níquel (Ni).

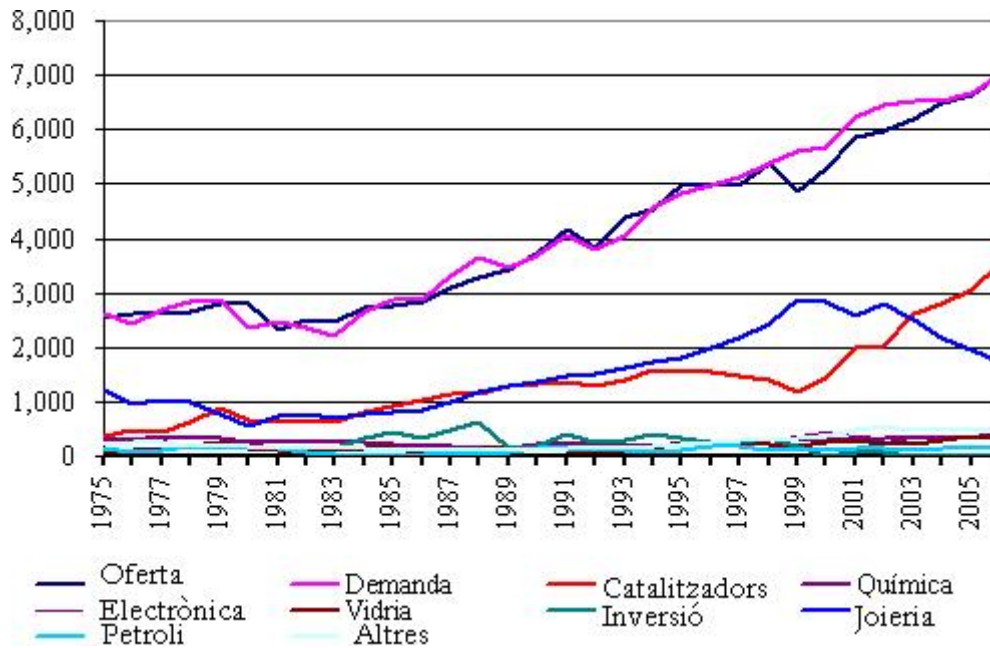
1.1.2.3 Producció^{XI}

Un cop realitzada l'extracció del mineral, es processa en múltiples etapes industrials a fi d'obtenir el metall, similars a les esmentades en l'obtenció del Pal·ladi en l'apartat 1.1.1.3.

1.1.2.4 Usos^{XI, XII}

Els usos del Platí deriven principalment de les característiques anticorrosives i de la seva potencialitat com a catalitzador. El preu del Platí a 21 de Juny de 2007 és de 1294 \$/unça; 31,05 €/g.

FIGURA 2: Evolució del consum mundial de Platí (en milers d'unces, 1 unça≈31,1035 g).



Font: www.unctad.org/infocomm/espagnol/platino/plane.htm

- *Indústria petrolífera:* S'usa en etapes intermèdies de la producció de gasolina, per incrementar l'octanatge.
- *Indústria química:* Té múltiples usos, els principals la producció de àcid nítric (HNO₃), i la reducció de grups nitrats.
- *Indústria automobilística:* Usat com catalitzador, per transformar el monòxid de carboni (CO) a diòxid de carboni (CO₂) i l'òxid de nitrogen (NO) a nitrogen (N₂) i aigua.

1.1.2.5 Legislació vigent

No hi ha cap legislació vigent que reguli els usos del Platí.

1.1.2.6 Transport, distribució i transformació en el medi ambient^{XIII}

La concentració del Platí en el medi natural és molt baixa en comparació amb la d'altres metalls, i el seu comportament en el medi és poc estudiat.

Sols es troben concentracions relativament importants del metall en zones industrialitzades, on s'ha observat que queda retingut en els sediments del riu on les condicions anòxiques, amb un pH i potencial redox adequat, estableixen el metall.

En el sòl el Platí és poc mòbil, exceptuant sòls extremadament àcids o amb altes concentracions de components clorhídrics.

1.1.2.7 Nivells ambientals^{XIV}

Les dades sobre concentració ambiental de Platí són escasses degut a la baixa concentració del metall i de problemes analítics derivat, els límits de detecció són similars als valors en el medi i és difícil establir una relacions dosi-efecte en concentracions tant baixes.

Les poques dades disponibles es centren en les emissions dels automòbils. Abans de l'ús massiu de catalitzadors, les concentracions en una zona pròxima a una autopista a EUA eren inferiors a $0,05 \text{ pg/m}^3$ (límit de detecció) (Jonhson et al., 1976). Mostrejos realitzats a Alemanya a finals dels noranta mostren un ascens de Platí malgrat continuen sent concentracions menyspreables (de l'ordre de picograms). En ciutats els valors són de $1-13 \text{ pg/m}^3$, i en zones rurals de $0,6-1,8 \text{ pg/m}^3$.

La presència de Platí en sediments fluvials del riu Rin (una zona altament contaminada) mostra valors que oscil·len entre 730 i $31220 \text{ } \mu\text{g/kg sec}$ (Dissanayake et al., 1985). En aigua potable no es detecta presència de Platí, i en aigua marina varia entre 37 i 332 pg/l .

En espècies vegetals les concentracions de Platí són molt baixes. En macroalgues marines presenta valors de $0,08-0,31 \text{ } \mu\text{g/kg sec}$, i en herbàcies terrestres properes a carreteres de 37 a $680 \text{ } \mu\text{g/kg}$.

1.1.2.8 Concentracions en humans i fonts d'exposició^{XIV}

Les concentracions de Platí en humans són baixes per la població general, però arriba a ser fins a 200 cops superiors en treballadors que manipulin Platí. Les dades obtingudes mostren un rang de $0,1-2,8 \text{ } \mu\text{g Pt /l sang}$ en la població general, i de $150-440 \text{ } \mu\text{g/l sang}$ en exposicions per ocupació (Jonhson et al., 1976). Les principals ocupacions de risc són les refineries del metall i les plantes de fabricació de catalitzadors de cotxes.

1.1.2.9 Rics en la salut humana i efectes en éssers vius^{IX, XV, XVI}

Els efectes del platí per a la salut humana no són realment greus. L'efecte principal és la hipersensibilitat al metall, generada pel contacte perllongat amb les sals de metall,

principalment amb l'àcid hexacloropatínic $H_2(PtCl_6)$. No s'ha donat cap símptoma de hipersensibilitat al Platí metall.

Els signes de l'hipersensibilitat són múltiples: des d'urticàries i dermatitis fins a desordres respiratoris (esternuts, respiració curta i, fins i tot, asma). Usualment, els símptomes remeten un cop desapareix la font d'exposició, a excepció d'exposicions crítiques.

Certs complexos senzills de Platí mostren efectes bactericides, i en canvi les sals de Platí tenen efectes nocius pel creixement de plantes aquàtiques i terrestres. Les conseqüències principals són una disminució del creixement de l'arrel i de la part aèria, arribant a inhibir el creixement en concentracions altes.

^I RAO, C.R.M. i REDDI, G.S. **Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trend in their determination.** Geochemistry Division, Geological Survey of India, Bandlaguda, Hyderabad 500 068, India

^{II} MELBER, C., KELLER, D. i MANGELSDORF, I. (2002). **Identity, physical and chemical properties and analytical methods.** *Palladium: Environmental Health Criteria; 226.* Ginebra: United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation i World Health Organization. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Pàg 14-23.

^{III} MELBER, C., KELLER, D. i MANGELSDORF, I. (2002). **Sources of human and environmental exposure.** *Palladium: Environmental Health Criteria; 226.* Ginebra: United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation i World Health Organization. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Pàg 30-41.

^{IV} UNITED NATIONS CONFERENCE ON TRADE AND DEVELOPMENT (UNCTAD): *Información de mercados sobre productos básicos* (8 de Març 2007). *Paladio.* Accés a Internet: www.unctad.org/infocomm/espagnol/paladio/plane.htm.

^V MELBER, C., KELLER, D. i MANGELSDORF, I. (2002). **Environmental transport, distribution and transformation.** *Palladium: Environmental Health Criteria; 226.* Ginebra: United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation i World Health Organization. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Pàg 42-45

^{VI} MELBER, C., KELLER, D. i MANGELSDORF, I. (2002). **Environmental levels and human exposure.** *Palladium: Environmental Health Criteria; 226.* Ginebra: United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation i World Health Organization. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Pàg 46-65.

^{VII} MELBER, C., KELLER, D. i MANGELSDORF, I. (2002). **Effects on human.** *Palladium: Environmental Health Criteria; 226.* Ginebra: United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation i World Health Organization. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Pàg 109-132.

^{VIII} MELBER, C., KELLER, D. i MANGELSDORF, I. (2002). **Effects on other organisms in the laboratory and field.** *Palladium: Environmental Health Criteria; 226.* Ginebra: United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation i World Health Organization. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Pàg 30-41

^{IX} MERGET, R. i ROSNER, G. **Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters.** *Department of Internal Medicine, Division of Pneumology, Allergology and Sleep Medicine, University Hospital. Bergmannsheil, Buerkle-de-la-Camp-Platz 1, D-44789 Bochum, Germany*

^X ROSNER, G., KÖING H. P. i COENEN-STASS D. (1991). **Identity, physical and chemical properties, analytical methods.** *Platinum: Environmental Health Criteria; 125.* Ginebra: United Nations

Enviroment Programme, the International Labour Organisation i World Health Organization. International Programme on Chemical Safety (ICPS). Pàg. 25-39

^{XI} ROSNER, G., KÖING H. P. i COENEN-STASS D. (1991). **Sources of human and enviromental exposure.** *Platinum: Enviromental Health Criteria; 125*. Ginebra: United Nations Enviroment Programme, the International Labour Organisation i World Health Organization. International Programme on Chemical Safety (ICPS). Pàg. 41-46

^{XII} UNITED NATIONS CONFERENCE ON TRADE AND DEVELOPMENT (UNCTAD): *Información de mercados sobre productos básicos* (8 de Març 2007). *Platino*. Accés a internet: www.unctad.org/infocomm/espagnol/platino/plane.htm.

^{XIII} ROSNER, G., KÖING H. P. i COENEN-STASS D. (1991). **Enviromental transport, distribution, and transformation.** *Platinum: Enviromental Health Criteria; 125*. Ginebra: United Nations Enviroment Programme, the International Labour Organisation i World Health Organization. International Programme on Chemical Safety (ICPS). Pàg. 54-56.

^{XIV} ROSNER, G., KÖING H. P. i COENEN-STASS D. (1991). **Enviromental levels and human exposure.** *Platinum: Enviromental Health Criteria; 125*. Ginebra: United Nations Enviroment Programme, the International Labour Organisation i World Health Organization. International Programme on Chemical Safety (ICPS). Pàg 58-65.

^{XV} ROSNER, G., KÖING H. P. i COENEN-STASS D. (1991). **Effects on human.** *Platinum: Enviromental Health Criteria; 125*. Ginebra: United Nations Enviroment Programme, the International Labour Organisation i World Health Organization. International Programme on Chemical Safety (ICPS). Pàg. 89-98.

^{XVI} ROSNER, G., KÖING H. P. i COENEN-STASS D. (1991). **Effects on other organisms in the laboratory abd field.** *Platinum: Enviromental Health Criteria; 125*. Ginebra: United Nations Enviroment Programme, the International Labour Organisation i World Health Organization. International Programme on Chemical Safety (ICPS). pàg. 99-101.

1.2 El catalitzador^{I,II}

La indústria automobilística en les darreres dècades ha esdevingut la principal consumidora de Pal·ladi i Platí per la fabricació dels convertidors catalítics dels vehicles. El catalitzador és un aparell situat sota el xassís del cotxe molt a prop del motor que té la finalitat de reduir les emissions de gasos contaminants i transformar-los en altres gasos menys nocius.

El catalitzador s'introduí al mercat automobilístic l'any 1975 als Estats Units i el 1981 es presentà el catalitzador de tres vies, usat actualment, tot i que sofrí varies modificacions. Actualment és àmpliament usat en vehicles a Estats Units d'Amèrica, Europa, Austràlia i Japó, tot i no ser d'ús obligatori en molts països en vies de desenvolupament. Les limitacions d'emissions de gasos contaminants han incentivat l'ús del catalitzador en la majoria d'aparells i vehicles on s'usi motors d'explosió (grups electrògens, carretons de forquilla, trens, autobusos i camions).

1.2.1 Funcions del catalitzador^{III}

Com s'ha puntualitzat anteriorment, trobem dos tipus de catalitzadors; els de dues vies i els de tres vies. Els de dues vies s'anomenen així perquè poden produir dues reaccions, l'oxidació del monòxid de carboni (CO) i dels hidrocarburs (C_xH_y) a diòxid de carboni (CO₂) i aigua (H₂O). Els de tres vies fan les dues oxidacions anteriors i la reducció dels òxids de nitrogen (NO_x), precursor del *smog*, a nitrogen gas (N₂)_(g).

FIGURA 3: Reaccions catalítiques.

Catalitzadors de dues vies:	Catalitzadors de tres vies:
$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ $2\text{C}_x\text{H}_y + (x+y)\text{O}_2 \rightarrow 2x\text{CO}_2 + y\text{H}_2\text{O}$	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ $2\text{C}_x\text{H}_y + (x+y)\text{O}_2 \rightarrow 2x\text{CO}_2 + y\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO}_x \rightarrow x\text{O}_2 + \text{N}_2$

Font: Elaboració pròpia

Els vehicles actuals usen catalitzadors de tres vies ja que són capaços d'eliminar tres gasos tòxics molt nocius pel medi. Els valors d'eliminació teòrics en els catalitzadors de tres vies és del 100 %, tot i que en condicions reals presenten problemes de rendiment. La disminució de la seva capacitat d'eliminació de gasos tòxics rau en les condicions específiques de treball de l'aparell, doncs és difícil de poder mantenir constant la relació estequiomètrica de volum d'aire:volum fuel a 14,7:1. Així, en condicions d'excés d'aire les

reaccions d'oxidació són afavorides en detriment de la reacció de reducció, i en canvi quan manca oxigen els patrons s'inverteixen.

Per pal·liar aquest problema, els nous catalitzadors de tres vies fan les reaccions d'oxidació i de reducció en llocs separats del catalitzador. En la part davantera del catalitzador, propera al motor i amb condicions anòxiques es dona la reacció de reducció dels òxids de nitrogen, i en la part posterior gràcies a un sistema d'injecció d'aire, s'aconsegueixen unes condicions oxidants pels processos de degradació del monòxid de carboni i dels hidrocarburs. Així és factible mantenir rendiments elevats durant llargs períodes de vida dels catalitzadors.

1.2.2 Estructura i components^{III,IV,V}

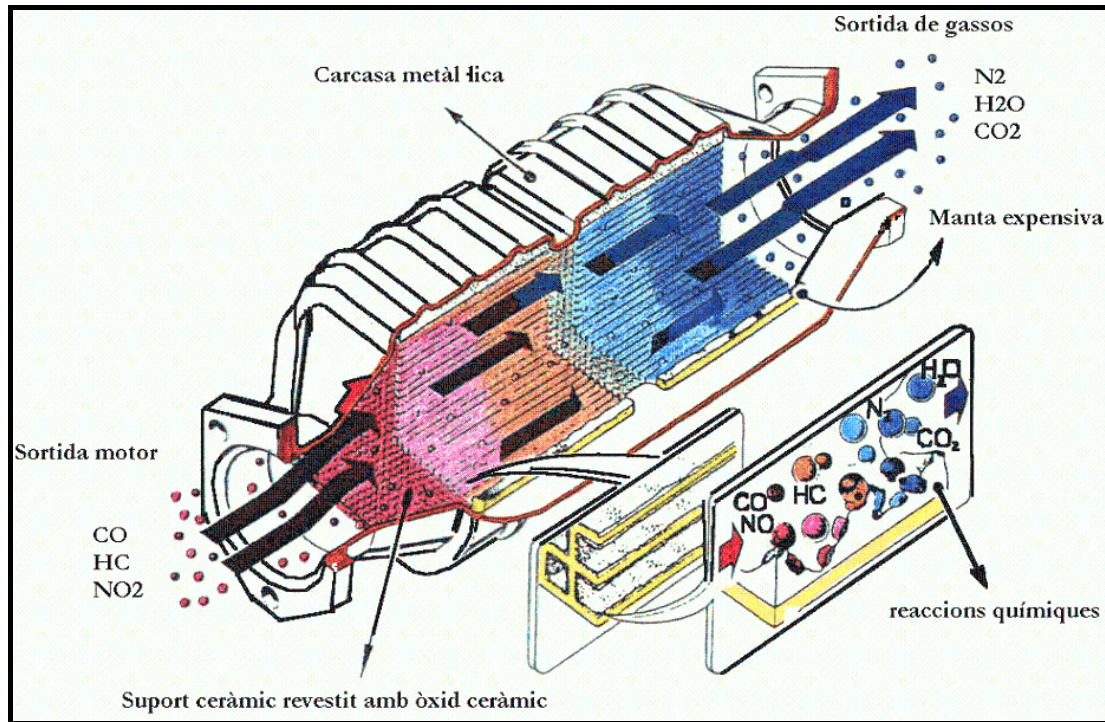
El catalitzador consisteix en una estructura metàl·lica de geometria rectangular on la part davantera presenta un orifici d'entrada dels gasos provinents del motor, i en la part del darrera n'hi ha un altre de sortida que expulsa els gasos purificats cap al tub d'escapament. En el seu interior s'hi troba un monòlit de ceràmica perforat per múltiples canals per on passen els gasos provinents del motor, i està recobert per una capa de cautxú que la protegeix del xocs. En la superfície del monòlit ceràmic si troben els metalls immobilitzats, majoritàriament Platí i Pal·ladi, que produeixen les reaccions de purificació dels gasos.

Els principals components són:

- *El nucli o substrat*, és la estructura principal sobre la que es sustenten els catalitzadors. Generalment són suports ceràmics, però també s'usen estructures d'acer inoxidable. El substrat és una peça perforada per múltiples canals minúsculs, que recorden a un rusc d'abelles i ajuden a incrementar la superfície de contacte entre els gasos i els catalitzadors. L'ús de material ceràmic es deu a la capacitat del material de suportar temperatures molt altes (doncs els hi calen temperatures superiors als 250°C per funcionar correctament).
- *El "washcoat"*, consisteix en una fina capa que recobreix la ceràmica i que sol ser una mescla de silicó i alumini. La seva funció principal és incrementar la superfície de contacte i augmentar els llocs d'adherència pels metalls preciosos.
- *Els catalitzadors*, són bàsicament metalls preciosos. El Platí és el componen més actiu i més usat, tanmateix té diferents handicaps: i) un cost excessivament alt i ii) la generació de múltiples reaccions no desitjades. És per aquest motiu que també s'usa el Pal·ladi i el Rodi. La combinació Platí i Rodi catalitza les reaccions de reducció, i el Pal·ladi i el Platí les reaccions oxidatives. Aquest són els tres principals metalls usats, però també si pot trobar Ceri (Ce), Ferro (Fe) i Níquel (Ni), aquest últim d'ús regulat a la Unió Europea i

no permès en els catalitzadors, en ser un metall cancerigen pels humans i animals en ser inhalat en l'aire en forma de $\text{Ni}(\text{CO})_4$. No es coneixen massa ni quantitats ni relacions entre els metalls emprats com als catalitzadors en trobar-se sota patent, i en general difereixen força segons els fabricants.

FIGURA 4: Secció d'un catalitzador convencional de tres vies



Font: Adaptat de www.oni.esuelas.edu.ar

La teoria exposada sobre catalitzadors de vehicles es basa en la tecnologia del motors de gasolina. En el cas d'estar equipats amb motors d'ignició amb guspira (és a dir els motors diesel), els seus catalitzadors només produeixen reaccions de catàlisi oxidatives. Es redueixen també les emissions de partícules visibles (les sutges) i els gasos amb olor, ja que és un carburant més brut i per tant amb més partícules grosses. Són incapaços però de reduir les emissions d'òxids de nitrogen (NO_x) per això incorporen altres sistemes de disminució de les emissions d'aquests gasos com absorbents d'òxids de nitrogen, els " NO_x absorbents" o "*selective catalytic reduction*" (SCR).

En el futur als catalitzadors se'ls hi augura un paper molt important. Cada vegada es vol assolir una reducció més important dels gasos contaminants segons una legislació més estricta, i d'altra banda el parc automobilístic creix any rere any. Per aquests motius es preveu que els catalitzadors evolucionaran en un futur proper cap a augmentar el seu rendiment actual, així com a ser capaços de reduir altres partícules i gasos contaminants.

Actualment s'estudia la introducció de Vanadi (V) a la cambra catalítica a fi i efecte de reduir les emissions de diòxid de sofre (SO_2) i triòxid de sofre (SO_3), principals precursors del l'àcid sulfúric que és el component essencial de la pluja àcida. Aquest és un problema força estès arreu de l'Àfrica i l'Àsia on el refinament del gasoil i gasolina és molt baix i els carburants presenten concentracions de sulfurs importants en el fuel.

Mentre que la legislació vigent regula les emissions de gasos (tot i que varia segons cada comunitat o país) no es regulen els sistemes de reciclatge dels catalitzadors ni els seus components.

1.2.3 Problemes derivats del seu ús^{III, V}

Existeixen diferents aspectes negatius de l'ús del catalitzador: i) el vehicle ha de treballar a unes relacions màximes d'oxigen-fuel de 20:1 (idealment de 17,4:1), i això origina que el consum de combustible i les emissions de CO_2 siguin superiors respecte un possible rendiment del motor en treballar amb relacions d'oxigen més elevades; ii) es considera que el 50% de les emissions d'òxid de dinitrogen (N_2O) a l'atmosfera provenen de les emissions dels vehicles, que tot i que no resulta ser un gas perillós per la salut humana és un molècula amb una alta potencialitat d'efecte hivernacle (s'estima que representa el 7% del total d'aquest efecte); i per últim, iii) s'usen uns metalls molt escassos, Pal·ladi, Platí i Rodi, de manera que una sobreexplotació actual d'aquests privarien del seu ús en futures aplicacions.

^I ROSNER, G., KÖING H. P. i COENEN-STASS D. (1991). **Sources of human and environmental exposure.** *Platinum: Environmental Health Criteria; 125*. Ginebra: United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation i World Health Organization. International Programme on Chemical Safety (ICPS). Pàg.44-46.

^{II}MELBER, C., KELLER, D. i MANGELSDORF, I. (2002). **Sources of human and environmental exposure.** *Palladium: Environmental Health Criteria; 226*. Ginebra: United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation i World Health Organization. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Pàg 35.

^{III} en.wikipedia.org/wiki/Catalytic_converter.

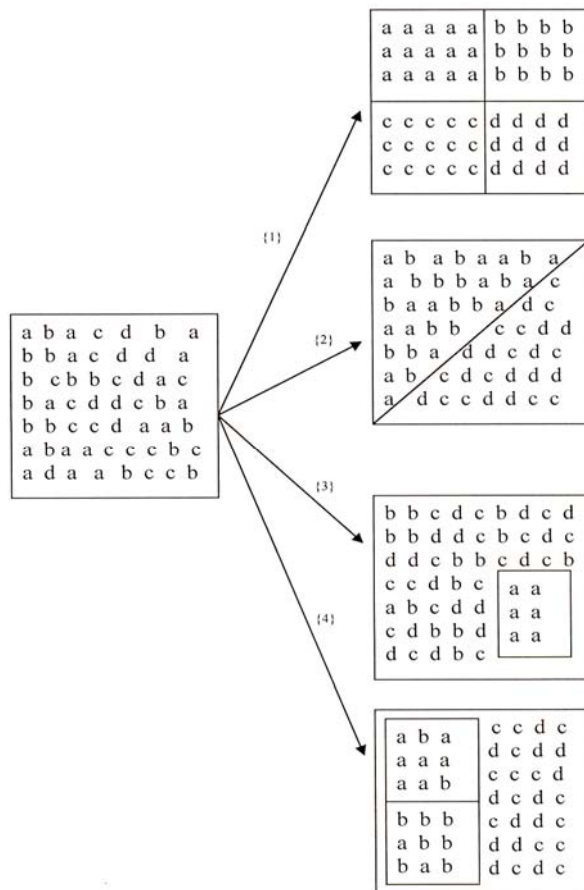
^{IV} CRUZ FLIX, X. (2004). *Problemàtica mediambiental de Pd i Pt dels catalitzadors d'automòbils: recuperació mitjançant sistemes de membranes líquida*. C. Palet (dir). Treball de recerca. Universitat Autònoma de Barcelona, facultat de ciències

^V MILLAS NICUESA, A. (1998). **Catalizadores de coches.** *Separación y preconcentración de Pd(II) y Pt(II) mediante un sistema de membranas líquidas soportadas tubulares, para su posible aplicación a la reutilización de catalizadores de coches así como al control de emisiones*. Palet, C i Valiente, M. (dir). Treball de recerca. Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), facultat de ciències. Pàg. 12-23

1.3 Separació de metalls^{I, II, III, IV}

Les tècniques de separació són el fonament de la separació dels metalls. S'entén com a separació, a l'extracció o aïllament d'un element respecte la mescla inicial on es troba, ja sigui un compost orgànic, un metall o un altre tipus de material inorgànic. La separació no sempre té la mateixa finalitat, a vegades es pretén aïllar un determinat element d'interès, altres vegades es vol concentrar la mescla inicial, però també separar compostos segons característiques comunes o fins i tot extreure elements de la mostra que no tinguin un interès pels processos posteriors, com és el cas de la depuració d'aigües residuals urbanes.

FIGURA 5: Diferents mètodes de separació d'una mateixa mescla inicial segons les diferents necessitats o aplicacions posteriors. 1) Aïllament de cada component, 2) Separació entre espècies amb característiques similars, 3) Extracció d'un sol component 4) Extracció d'espècies amb característiques comunes amb èxit parcial



Font: Tècniques de separació en química analítica.

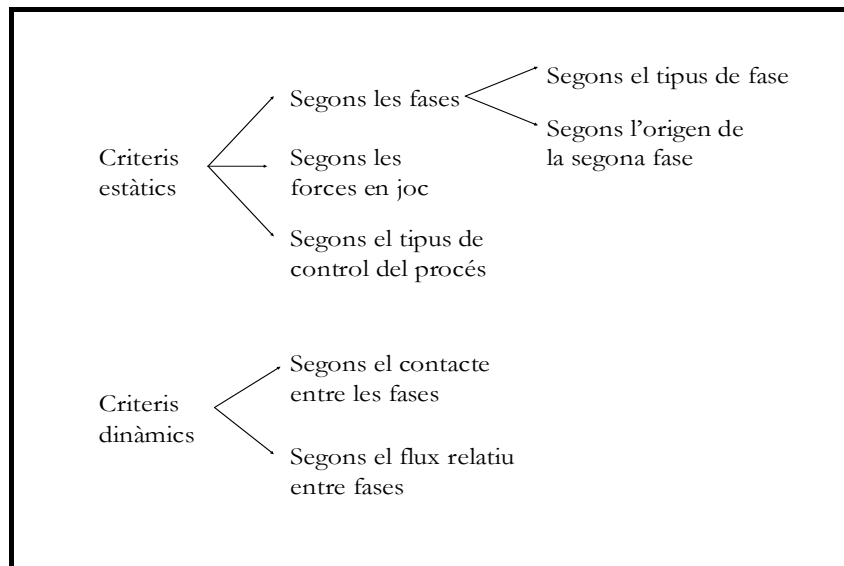
Les tècniques de separació de metalls tenen fonamentalment dos camps d'ús: i) en l'àmbit industrial, i ii) en l'àmbit de la química analítica. La majoria de fonts parlen sobre tècniques

de separació en química analítica, ja que els sistemes industrials són de coneixement limitats en les aplicacions de l'empresa.

En l'àmbit més analític es pretén determinar les concentracions d'elements o compostos en diferents medis, que poden variar des de mostres de sòls i aigua (mostres inorgàniques) fins a teixits d'essers vius i plasmes (mostres orgàniques). En aquest sentit prima la capacitat d'extracció dels elements per sobre del cost econòmic del procés ja que es tracta generalment de concentracions inicialment molt baixes, que varien entre ppm o ppb. En canvi en l'ús industrial el cost econòmic és molt important, i generalment s'usen tècniques d'extracció líquid-líquid o sòlid-líquid, on es prioritza el cost, la velocitat i la mecanització del propi procés d'extracció. El rendiment d'extracció és baix comparat amb els mètodes usats en química analítica però varia segons l'ús que se'n vol fer del metall i del seu cost.

Endinsant-se en les tècniques de separació analítiques, aquestes es poden classificar segons diversos criteris. Una forma molt comuna és classificar-les segons les fases involucrades, però també es poden classificar segons el tipus de procés involucrat, segons l'estat del sistema, etc. No existeix una classificació estandarditzada, i per aquest motiu es sol trobar diferents referències o nomenclatures per un mateix mètode d'extracció.

FIGURA 6: Classificació mètodes de separació.



Font: Elaboració pròpia.

En l'extracció de metalls bàsicament s'usen dos mètodes d'extracció: l'extracció líquid-líquid i l'extracció sòlid-líquid, sent ambdues generalment basades en sistemes d'extracció de bescanvi iònic. Els sistemes de bescanvi iònic consisteixen en una matriu, generalment sòlida, tot i que també se'n pot trobar en estat líquid, la qual és capaç d'intercanviar ions

amb el medi que l'envolta. En el treball s'ha usat un bescanviador iònic natural en fase sòlida, com és el suro (amb grups iònics bé originals bé afegits a la matriu) per tal d'extreure els ions dels metalls de Platí i Pal·ladi.

1.3.1 Bescanviador iònic^{V, VI}

El bescanviador iònic generalment es tracta d'un grup iònic capaç de formar parells iònics i, així bescanviar ions amb el medi, d'aquí el seu nom. Generalment aquest grup s'anomena grup funcional, i es troba enllaçat amb diferents tipus d'enllaços químics a una estructura polimèrica sòlida, que s'anomena esquelet del bescanviador, generalment es tracta d'una resina orgànica (tot i que en aquest treball és el suro). Els grups funcionals són ions i s'anomenen també grups iònics. Estan formats per dues parts ben diferenciades, l'ió fixe i l'ió mòbil (anomenat contraió). Els ions fixes es troben fortament units a la matriu intercanviadora a través d'enllaços covalents. Els contraions que presenten càrrega oposada als ions fixes, estan units a ells mitjançant forces electrostàtiques amb una quantitat suficient per assegurar la neutralitat elèctrica del conjunt de la resina.

Així, el conjunt és capaç d'intercanviar els ions mòbils per ions de la dissolució (anomenats ions de bescanvi) en una quantitat equivalent al nombre de funcions del suport, fins assolir l'equilibri.

FIGURA 7: Esquema del procés de bescanvi iònic

$R^-A^+ + B^+ \leftrightarrow R^-B^+ + A^+$	On: R: esquelet del bescanviador A i B: ions mòbils
$R^+A^- + B^- \leftrightarrow R^+B^- + A^-$	

Font: Técnicas analíticas de separación

Trobem diferents tipus de bescanviadors iònics, els més comuns són els anomenats intercanviadors catiónics i els aniònics. La classificació rau en la càrrega del ió mòbil o d'intercanvi. Quan aquest té càrrega positiva s'anomena intercanviador catiónic i quan és negativa intercanviador aniònic, veure *figura 7*.

FIGURA 8: Exemple bescanviador catiònic i aniònic

<i>Bescanviador catiònic</i>	<i>Bescanviador aniònic</i>
$R-SO_3H + Na^+Cl^- \leftrightarrow R-SO_3Na + H^+Cl^-$ <p>intercanviador en dissolució</p>	$R-NH_3Cl + H^+NO_3^- \leftrightarrow R-NH_3NO_3 + H^+Cl^-$ <p>intercanviador en dissolució</p>
R: matriu del bescanviador -SO ₃ ⁻ : ió fixa H ⁺ : contraió / ió mòbil Na ⁺ : ió de bescanvi Cl ⁻ : coió	R: matriu del bescanviador -NH ₃ ⁺ : ió fixa Cl ⁻ : contraió / ió mòbil NO ₃ ⁻ : ió de bescanvi H ⁺ : coió

Font: Adaptat Tècniques de Separación en química analítica

El procés de bescanvi iònic és un mètode de separació de metalls relativament senzill respecte altres sistemes de separació els seus principals avantatges són (VALCÁRCEL CASES, M.):

- i) Procés simple i consegüentment valuós.
- ii) Ús d'aparells i maquinària senzilla.
- iii) Separació fàcil entre fases.
- iv) Procés reversible.
- v) Permet canviar la composició iònica sense l'entrada d'una substància indesitjada.

El canvi iònic es base en les diferències de reactivitat (afinitat o selectivitat) entre les espècies dissoltes i el bescanviador, sent la càrrega i el radi iònic de gran influència. Altres factors influents que cal tenir en compte són:

- i) Naturalesa de la superfície adsorbent
- ii) Existència de “llocs actius” amb diferent activitat.
- iii) Distància entre els “llocs actius” respecte la grandària de la molècula.
- iv) Orientació de les molècules en la superfície.
- v) Competència entre el solut i la fase líquida o gasosa per ocupar els “llocs actius”.

1.3.2 Classificació dels bescanviadors iònics^{III, VII}

Els bescanviadors catiònics i aniònics, mencionats anteriorment, foren els primers que es desenvoluparen dins la tècnica de separació de bescanvi iònic. Se'n troben d'altres tipus, com per exemple els bescanviadors amfòters, els redox i els quelatans. En aquest cas, el

sistema de classificació es base en la naturalesa del grup funcional o ionogènic, independentment de quin sigui l'esquelet del sistema. Trobem també altres classificacions de bescanviadors iònics en funció de la seva constitució química. Així, podem distingir:

- Segons naturalesa del grup ionogènic:

- i) Canviadors catiónics i aniònics: Són els canviadors majoritàriament usats en les aplicacions analítiques, habitualment són monofuncionals. L'acció separativa del procés d'intercanvi iònic es basa en l'atracció electrostàtica dels ions ionogènics fixes i els contraions.

Els anomenats intercanviadors catiónics són aquells que com a contraió tenen un catió (intercanvien cations) i els aniònics, a la inversa, el seu contraió es un anió (intercanvien anions).

Els grups funcionals iònics o ionogènics generalment es troben en la seva forma ionitzada en funció del pH del medi, ja que es tracten de grups àcids o bàsics. Així, la seva capacitat bescanviadora sols serà possible en un determinat rang de pH. Segons quin sigui aquest rang de pH en que el grup ionogènic es troba en estat d'ió, podem distingir intercanviadors catiónics d'àcid fort, intercanviadors catiónics d'àcid dèbil, intercanviadors aniònics de base forta i intercanviadors aniònics de base dèbil.

- Intercanviadors catiónics d'àcid fort: Els grups ionogènics estan ionitzats en un rang ampli de pH. El grup representatiu és l'àcid sulfònic ($-\text{SO}_3\text{H}$), ionitzat a $\text{pH} \geq 2$ en dissolucions àcides, neutres o alcalines.
- Intercanviadors catiónics d'àcid dèbil: Sols actuen com intercanviadors en un medi poc àcid, per exemple el grup carboxílic ($-\text{COOH}$), només s'ionitza en medi alcalí a $\text{pH} > 7$
- Intercanviadors aniònics de base forta: Els seus grups estan ionitzats en un interval de pH ampli, com per exemple succeeix amb els grups de sals d'amoni quaternari ($-\text{CH}_2\text{NR}^+\text{OH}$), ionitzats fins a un $\text{pH} = 10$.
- Intercanviadors aniònics de base dèbil: Tenen grups amoni (ternaris, secundaris o primaris) que es troben protonats i amb càrrega positiva a valors força baixos de pH. La seva capacitat d'intercanvi disminueix, doncs, en incrementar el pH. Per exemple $-\text{R-NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow -\text{R-NH}_3^+ + \text{OH}^-$.

Aquest tipus de bescanviadors aniònics han estat els emprats en el present treball, de manera que s'ha modificat la superfície del suro amb grups ionogènics $-\text{R-N}(\text{CH}_3)^+$.

- ii) Bescanviadors amfòters: Posseeixen un grup àcid i un de bàsic, per tant es poden separar alhora cations i anions. El suport d'aquest tipus de canviador és una resina orgànica i són usats per separar les espècies electrolítiques de les no electrolítiques.
 - iii) Bescanviadors iònics redox: Són resines d'intercanvi típiques que se'ls hi afegixen grups funcionals (parells redox reversibles, com $\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$) per adsorció o per formació de complexes. Aquest tipus d'intercanviadors són usats per l'oxidació o reducció de substrats en la dissolució. No es tracten d'uns intercanviadors iònics reals, tot i que s'inclouen en aquest tipus perquè en el procés global es produeix un intercanvi iònic.
 - iv) Bescanviadors quelatans o selectius: Els grups ionogènics d'aquest tipus d'intercanviador són grups orgànics capaços de forma enllaços quelatans amb els ions de la dissolució. Tenen molta selectivitat amb un grup reduït de ions, i per això se'ls coneix com a *canviadors específics d'ions*.
- Segons la constitució química de l'esquelet:
 - i) Inorgànics: Foren els primers intercanviadors iònics coneguts. Es tractaven de zeolites naturals que posteriorment es sintetitzaren artificialment, aconseguint-se composicions idèntiques a les naturals.

A partir del 1935, amb el desenvolupament de les resines orgàniques, el seu ús es limità a escasses aplicacions. Més endavant, es tornà a potenciar la seva utilització per l'extracció d'ions radioactius de les aigües de refrigeració de les centrals nuclears, ja que són molt més estables front la temperatura i la radioactivitat.
 - ii) Orgànics: Són majoritàriament polímers sintètics, tot i que també s'han desenvolupat diferents bescanviadors basats en cadenes entrecruades de polisacàrids naturals.

Actualment les resines orgàniques sintètiques són els compostos més emparats en els sistemes de bescanvi iònic. Les resines sintètiques són polímers orgànics sintètics que incorporen els grups ionogènics mitjançant diferents processos químics.

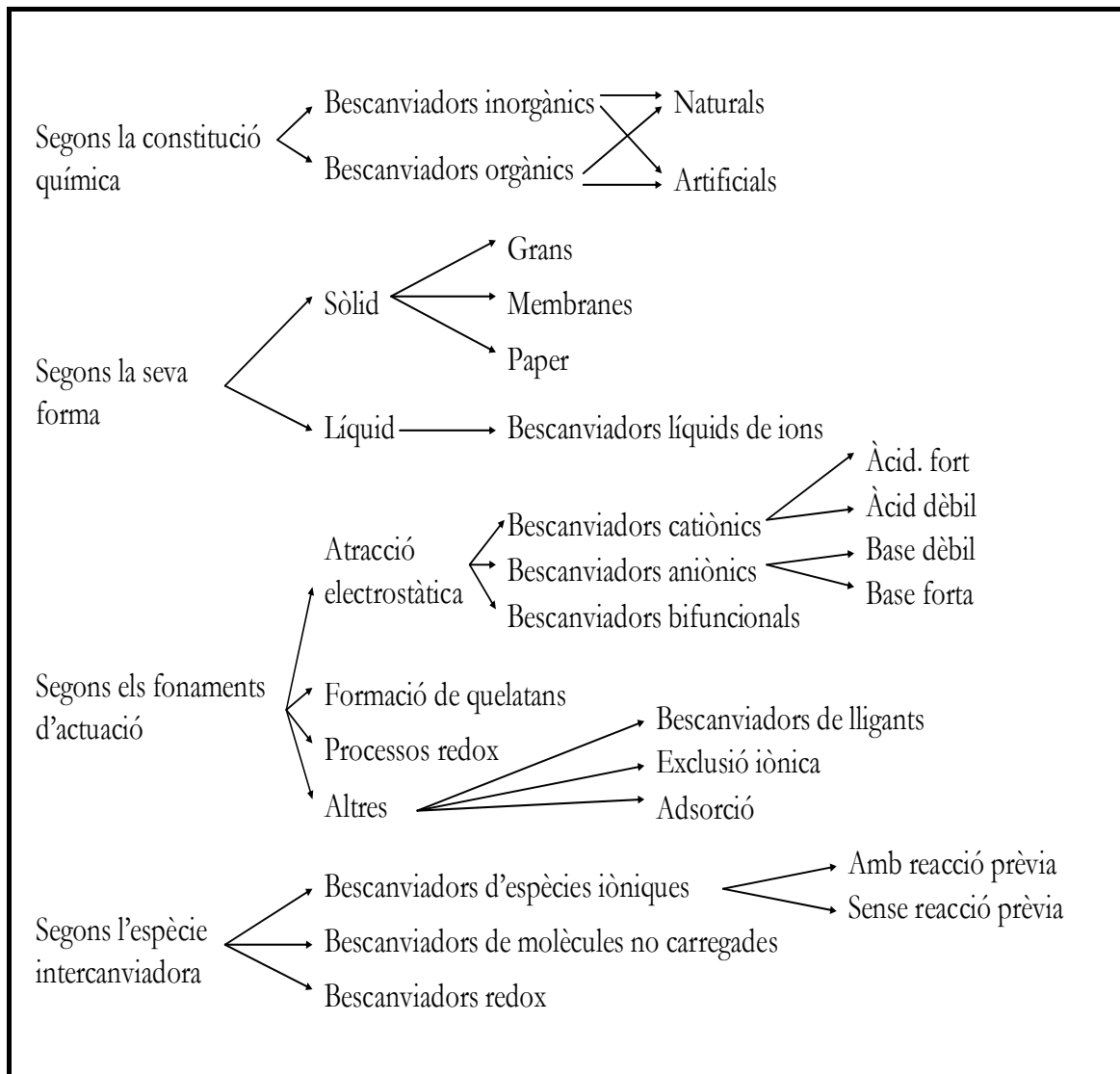
Les resines més usades, tant en processos cromatogràfics com no cromatogràfics, són les de poliestirè-divinilbenzè (PS-DVB). Es preparen per copolimerització de l'estirè i el divinilbenzè formant un polímer entrecruat. L'estirè forma cadenes polimèriques lineals (poliestirè; PS) i el divinilbenzè (DVB) forma els ponts (*cross-linking*) entre les cadenes d'estirè. L'entrecruament és essencial per mantenir l'estructura quan la resina entra en contacte amb una dissolució d'electròlits.

Un cop s'obté la resina PS-DVB, es modifiquen mitjançant diversos tipus de rutes i reaccions químiques per tal d'incorporar els grups funcionals iònics o grups ionogènics, generalment a través dels anells benzènics del polímer.

Els seu ús és molt estès ja que tenen propietats molt favorables per ser usades en els processos de separació.

Els bescanviadors també es poden classificar segons altres propietats, tal i com queda palès en la *figura 9*.

FIGURA 9: Classificació bescanviadors iònics



Font: Elaboració pròpia

1.3.3 Propietats generals de les resines orgàniques sintètiques de bescanvi iònic^{III,VIII}

Les resines orgàniques sintètiques són la matriu més usada en els processos de bescanvi iònic i, per tant, de les que se'n disposa de major informació. L'ús de suro com esquelet per la preparació de bescanviadors iònics es troba en una fase embrionària i no hi ha informació disponible sobre les reaccions i el comportament que pot desenvolupar el suro quan entra en contacte amb la fase líquida de càrrega, en el nostre cas una dissolució àcida de metalls nobles.

El suro és un material orgànic, així com les resines sintètiques orgàniques i es capaç de retenir grups iònics tal com ho fa una resina, per aquest motiu es podria mirar d'extrapol·lar alguna de les característiques i comportaments de les resines al suro.

Les propietats que han de tenir les resines orgàniques d'intercanvi iònic es poden resumir en sis punts importants: i) mida controlable i uniforme, ii) resistència química i física, iii) estructura de gel hidrofílic (inflable), iv) alta capacitat de bescanvi, v) rapidesa per assolir l'equilibri, i vi) conserva aquesta capacitat i rapidesa amb el temps.

Els paràmetres físico-químics que caracteritzen a les resines com a materials polimèrics de bescanvi són els següents:

- i) *Capacitat d'intercanvi o de bescanvi*: És una mesura quantitativa del nombre de contraions intercanviables. Generalment es relaciona amb el nombre de grups iònics que conté la resina, que alhora està relacionat directament amb la composició de la matriu, i és el que s'anomena *grau d'entrecruament*. Actualment no hi ha unes unitats definides per aquesta magnitud, i es sol expressar en miliequivalents/massa o volum (sec o humit). De forma general es considera que les resines de bescanvi tenen uns valors que oscil·len entre 2 i 10 miliequivalents/massa o volum.

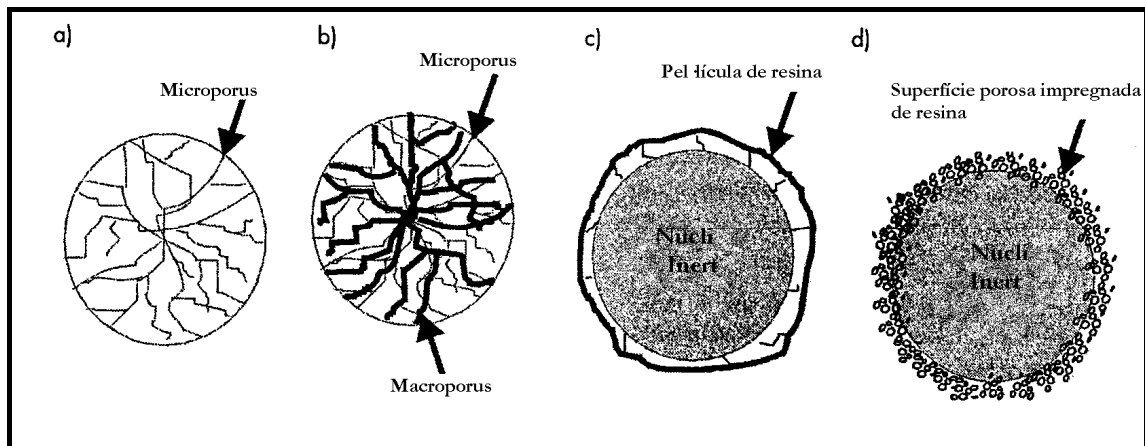
Tanmateix la capacitat d'intercanvi dependrà molt de la selectivitat del grup funcional pel contraió i de les característiques químiques de la dissolució (el pH, la concentració del contraió o ió de bescanvi, la força iònica, la temperatura del medi,...).

- ii) *Tipus de partícules, porositat*: Generalment les resines tenen una forma esfèrica i regular, ja que són molt usades en processos cromatogràfics continus (en columna) on és important mantenir una mida constant per no causar una compactació del llit. La mida de la partícula és important ja que com més petita millor capacitat d'intercanvi amb majors relacions superfície/volum. La mida dels

porus pot ser microporosa o macroporosa, i varia segons el procés de fabricació emprat i en funció de les substàncies presents.

La porositat de la resina és un paràmetre que afecta directament a la selectivitat del bescanviador pels contraions o ions de bescanvi de les solucions aquoses. Així, per exemple, els materials amb porus petits no permeten l'entrada dins la resina d'ions amb un certa mida. D'altra banda, si aconseguim resines amb porus de mida uniforme, aquestes podran ser emprades per a la separació d'ions en funció de la seva mida (grandària). Per tant, resines amb un grau d'entrecruament elevat, al tenir menys capacitat d'inflament i porus més petits, són més sensibles a les mides iòniques i conseqüentment més selectives.

FIGURA 10: Tipus de partícules de resina: a) Partícula de resina microporosa, b) Partícula de resina macroporosa c) Partícula pel·lícula i d) Bescanviador de superfície porosa.



Font: Adaptat Tècniques de separación en química analítica.

- iii) *Estabilitat*: La temperatura pot afectar la resina perquè es poden perdre els grups ionogènics en sotmetre'ls a temperatures altes. Generalment, l'estabilitat tèrmica augmenta amb el grau d'entrecruament. Poden resistir l'atac d'àcids i bases fortes, però són atacades per agents oxidants forts. A més, tenen una bona resistència mecànica per suportar pressions exercides sobre el sistema.
- iv) *Inflament*: Quan la resina entra en contacte amb l'aigua o un altre dissolvent apropiat, es produeix la solvatació dels grups ionogènics funcionals i la seva dissolució. Presenten una estructura tridimensional elàstica que permet la penetració de líquids en el seu interior tot inflant-se en aquest procés. La pressió osmòtica afavoreix l'entrada del dissolvent i la sortida dels ions a l'exterior (degut a la diferència de concentració de les espècies iòniques, sent més alta dins la resina).

L'inflament causa un canvi en l'estructura física de la resina, s'incrementa el seu volum i alhora s'engrandeix el diàmetre del porus, fent que es perdi part de la seva selectivitat.

1.3.4 Cinètica del procés de bescanvi iònic^{III, IX}

El procés de bescanvi iònic és un procés o reacció química de bescanvi d'ions entre dues fases que té lloc fins que s'assoleix l'equilibri entre aquestes fases (el bescanviador i la dissolució). En general és un procés reversible i estequiomètric, però la posició de l'equilibri i la velocitat de la reacció depenen de molts factors, especialment si es tracta d'un sistema sòlid-líquid, com és en general i també en el cas concret del suro.

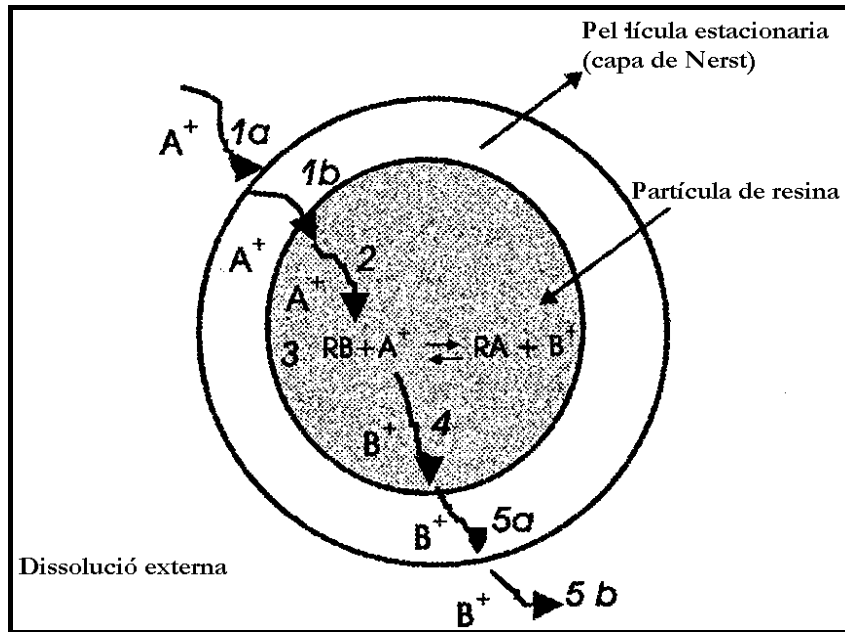
Seguidament es consideren els mecanismes generals del procés d'intercanvi d'ions, i els factors que poden influir en el bescanvi iònic i en la seva cinètica:

Suposant que partim d'una dissolució amb sal (NaCl) i s'afegeix una resina sulfònica en forma de liti, s'iniciarà un procés de bescanvi entre el liti de la resina i el sodi de la dissolució (Li-Na), fins a assolir l'equilibri: $R-Li + Na^+ \leftrightarrow R-Na + Li^+$.

Aquest procés, que es pot representar com una sola reacció química de bescanvi d'ions, en realitat es dona en cinc etapes ben diferenciades (indicades a la *figura 11*):

- i) *Difusió del sodi fins la resina.* Tot hi haver-hi agitació en la dissolució, es crea una fina capa de líquid (pel lícula) al voltant de la resina (*interfície*), amb un espessor que oscil·la de 10^{-2} a 10^{-3} cm. Així, aquesta difusió es divideix en dues subetapes: a) transport del sodi a través de la dissolució fins a la capa de líquid que envolta la superfície de la resina., i b) transport del sodi a través de la pel lícula de líquid que envolta la resina.
- ii) *Difusió del sodi al interior de la resina,* fins a topat amb el grup ionogènic.
- iii) *Bescanvi iònic entre el Na^+ i el R-Li.*
- iv) *Difusió del liti*, des de l'interior de la resina cap a la seva superfície.
- v) *Difusió del liti*, a) transport del liti a través de la pel lícula de líquid que envolta la resina, i b) transport del liti cap a la dissolució per dispersar-se en ella.

FIGURA 11: Exemple bescanvi iònic en una partícula de resina.

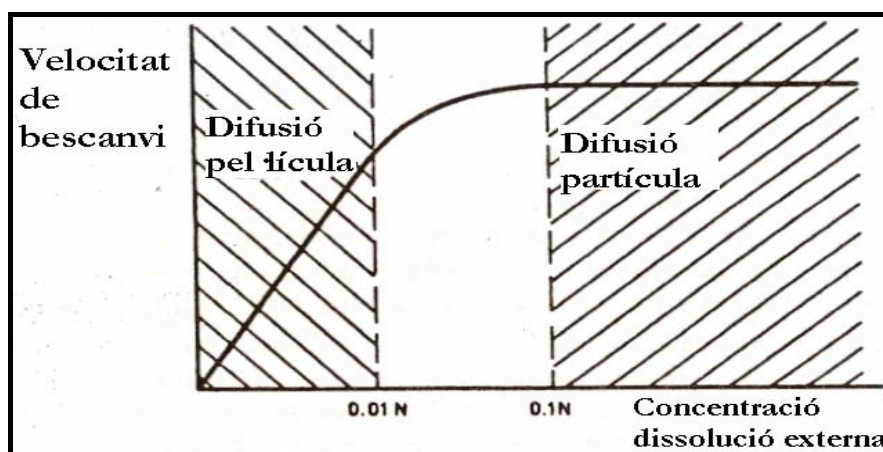


Font: Adaptat Tècniques de separació en química analítica.

El principi d'electronegativitat governa les etapes (i) i (v) i per tant han de donar-se simultàniament i a igual velocitat. Per cada ió de Na^+ que entri en la pel·lícula estacionària ha d'alliberar-se un ió Li^+ a la dissolució. De forma anàloga succeeix a l'interior de la resina. D'aquesta manera, l'etapa més lenta és la que decidirà la velocitat del procés de bescanvi iònic. Així, es pot dir que el pas limitant és la difusió dels ions mòbils a través dels diferents medis. Conseqüentment, es diu que el procés de bescanvi iònic es un fenomen de difusió. Es donen processos de difusió en el bescanviador (resina) i en la dissolució. D'aquesta manera, es convenient una agitació eficaç, tot tenint en compte que homogeneïtza la concentració d'ions en la dissolució i pot disminuir lleugerament la capa estacionària, però en canvi no afecta a l'interior de la matriu (resina).

L'etapa més lenta també depèn de la concentració d'ions a l'exterior de la resina. De tal manera que, per valors de concentració iguals o inferiors a 0,01N, la difusió dins la pel·lícula és l'etapa limitant, i per concentracions iguals o superiors a 0,1 N, la difusió a l'interior de la resina és l'etapa limitant, com mostra la figura 12. Malgrat tot hi ha altres factors que limiten la velocitat del procés, a més de l'agitació i la concentració inicial de la dissolució.

FIGURA 12: Velocitat del bescanvi iònic segons l'etapa limitant.



Font: Adaptat Tècniques analítiques de separació

^I CELA, R., LORENZO R. A., CASAIS M^a C. (2002). **Introducció a las técnicas analíticas de separación.** *Técnicas de separación en química analítica.* Madrid: Editorial Síntesis, S.A. Pàg 29-35.

^{II} VALCÁRCEL CASES, M. (2003). **Capítulo 1: Procesos de separación y química analítica** *Técnicas analíticas de separación.* Sevilla: Editorial Reverté S.A. Pàg 2-6.

^{III} VALCÁRCEL CASES, M. (2003). **Capítulo 1: Clasificación de las técnicas analíticas de separación.** *Técnicas analíticas de separación.* Sevilla: Editorial Reverté S.A. Pàg 6-15

^{IV} FONTÀS, C., SALVADÓ, V. i HIDALGO, M. (2002) *Separation and Concentration of Pd, Pt, and Rh from Automotive Catalytic Converters by Combining Two Hollow-Fiber Liquid Membrane Systems.* Departament de Química, Universitat de Girona

^V CELA, R., LORENZO R. A., CASAIS M^a C. (2002). **Intercambio iónico.** *Técnicas de separación en química analítica.* Madrid: Editorial Síntesis, S.A. Pàg 263-294.

^{VI} VALCÁRCEL CASES, M. (2003). **Capítulo 9: Introducción** *Técnicas analíticas de separación.* Sevilla: Editorial Reverté S.A. Pàg 247-248

^{VII} VALCÁRCEL CASES, M. (2003). **Capítulo 9: Clasificación de las sustancias cambiadoras.** *Técnicas analíticas de separación.* Sevilla: Editorial Reverté S.A. Pàg 248-2526

^{VIII} VALCÁRCEL CASES, M. (2003). **Capítulo 9: Propiedades generales.** *Técnicas analíticas de separación.* Sevilla: Editorial Reverté S.A. Pàg 258-266

^{IX} VALCÁRCEL CASES, M. (2003). **Capítulo 9: Cinética del cambio.** *Técnicas analíticas de separación.* Sevilla: Editorial Reverté S.A. Pàg 277-281.

1.4 El Suro^{I, II}

El suro és un material natural que té un compost químic anomenat suberina que el diferencia de la resta de teixits vegetals. Forma part de l'escorça exterior d'alguns arbres, és un teixit molt lleuger, porós i impermeable que protegeix el teixit llenyós de l'arbre.

Existeixen diferents espècies capaces de produir suro però econòmicament només s'explota el de l'alzina surera (*Quercus suber subsp: suber*), espècie àmpliament distribuïda arreu de la mediterrània occidental, de tal manera que ocupa més de dos milions d'hectàrees repartides entre Espanya, Portugal, França, Itàlia, Marroc, Algèria i Tunísia. A Catalunya aquesta espècie es localitza en dues grans zones,; per una banda als Albers i de l'altra a les Gavarres, el Montseny i el Montnegre.

L'alzina surera és un arbre perennifoli de capçada espessa, escorça clivellada i fulles verdes tot l'any, fosques, petites i de marge dentat. Viu en comunitats anomenades suredes, amb un recobriment arbori baix (inferior al 50%) i principalment en zones de pendents forts per afavorir el bescanvi de gasos. Es troba entre els 500 i 800 metres d'altitud, en zones de pluja moderada i sobre sòl silícic i poc compacte per facilitar l'oxigenació de la rizosfera.

El suro és l'escorça més externa de l'arbre, i aquest és capaç de regenerar-la un cop se'n fa la lleva (l'extracció del suro). Requereix un període llarg de temps per regenerar-la, especialment per extreure la primera lleva, uns 12 anys. Les posteriors lleves, on s'obté el suro de reproducció que és l'usat industrialment, es fan cada 10 anys.

No se sap de forma certa quan es començà a usar el suro, però es conegut que durant el segle XVI era utilitzat per la fabricació d'arts de pesca, rusc d'abelles i tapins. Al 1681, amb la sistematització de la producció del xampany francès, cresqué la demanda del suro per la producció de taps d'aquesta beguda. Posteriorment s'industrialitzà el procés i s'expandí el seu ús en el camp del cava, el vi i altres aplicacions, com la construcció i l'agricultura intensiva.

1.4.1 Les suredes^{III, IV}

Les suredes són les comunitats d'exemplars d'alzina surera. Generalment cohabita amb exemplars d'altres espècies (bàsicament del gènere *Quercus*) ja sigui per la degradació de la comunitat o per trobar-se en zones de competència entre espècies.

Les comunitats de suredes apareixen de forma espontània, malgrat haver intentat cultivar l'arbre en països i llocs fora de la seva àrea de distribució natural. Les suredes existents actualment es troben sota règim d'explotació agro-forestal, on es tracten els exemplars per

potenciar la producció de suro. S'hi realitzen treballs de podes, tractaments amb plaguicides i la selecció dels arbres vells o malalts a fi d'incentivar la producció.

FOTOGRAFIA 1: Sureda en règim d'explotació.



Font: [http://ca.wikipedia.org/wiki/Sureda_\(bosc\)](http://ca.wikipedia.org/wiki/Sureda_(bosc))

La sureda té un valor econòmic i ambiental molt alt, ja que és un tipus d'explotació agroforestal molt sostenible. Permet extreure un material d'alt valor comercial d'una zona amb difícil producció agrícola, sense crear una gran pertorbació a les comunitats biològiques preexistents.

A nivell biològic té un paper molt important, ja que presenta dues estratègies front les condicions ambientals del seu entorn que fan de les suredes un espai natural únic. D'una banda, habita en zones de forts vents on els incendis hi són propensos (com és el cas dels Albers), i gràcies a la capa de suro és una de les espècies arbòries que millor supera els focs. D'altra banda, s'estableix en regions molt seques (com és el cas d'Extremadura), on poques espècies arbòries hi poden viure. Però el fet diferencial de la sureda és que permet l'establiment d'estrats herbacis i arbustius importants a diferència de la majoria d'arbres els quals entren en competència amb la resta de vegetals. Així, actua com espècie "paraigües", aixoplugant el conjunt d'espècies que viuen el seu entorn. Aquesta capacitat esdevé de la baixa densitat dels seus boscos i de la capacitat de crear un microclima sota les seves copes: reté humitat, disminueix la temperatura i filtra la radiació solar.

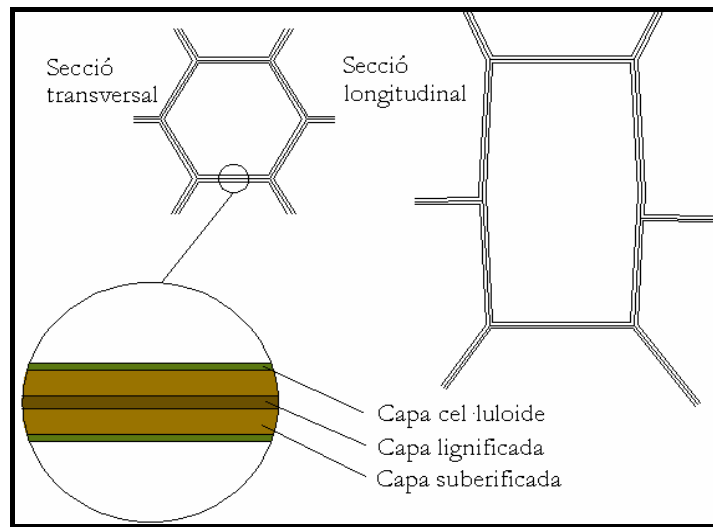
1.4.2 Característiques físico-químiques del suro^{I, V, VI, VII, VIII, IX}

El suro està format per cèl·lules mortes que durant el procés de suberificació perden el seu contingut cel·lular. Es crea un entramat de cèl·lules amb geometria prismàtica i encaixades entre si, on aproximadament el 89% és aire, de manera que s'obté una densitat de 0,1-0,2

kg/l. La porositat i l'estructuració geomètrica determinen les principals característiques del suro: l'elasticitat i la resistència.

Les cèl·lules estan connectades pels plasmodesmes, estructures similars a tubs de drenatge, que comuniquen les cèl·lules donant continuïtat. Això permet distribuir les variacions de pressió, humitat i temperatura al conjunt de la massa suberosa aportant més resistència a les cèl·lules.

FIGURA 13: Geometria de les cèl·lules del suro.

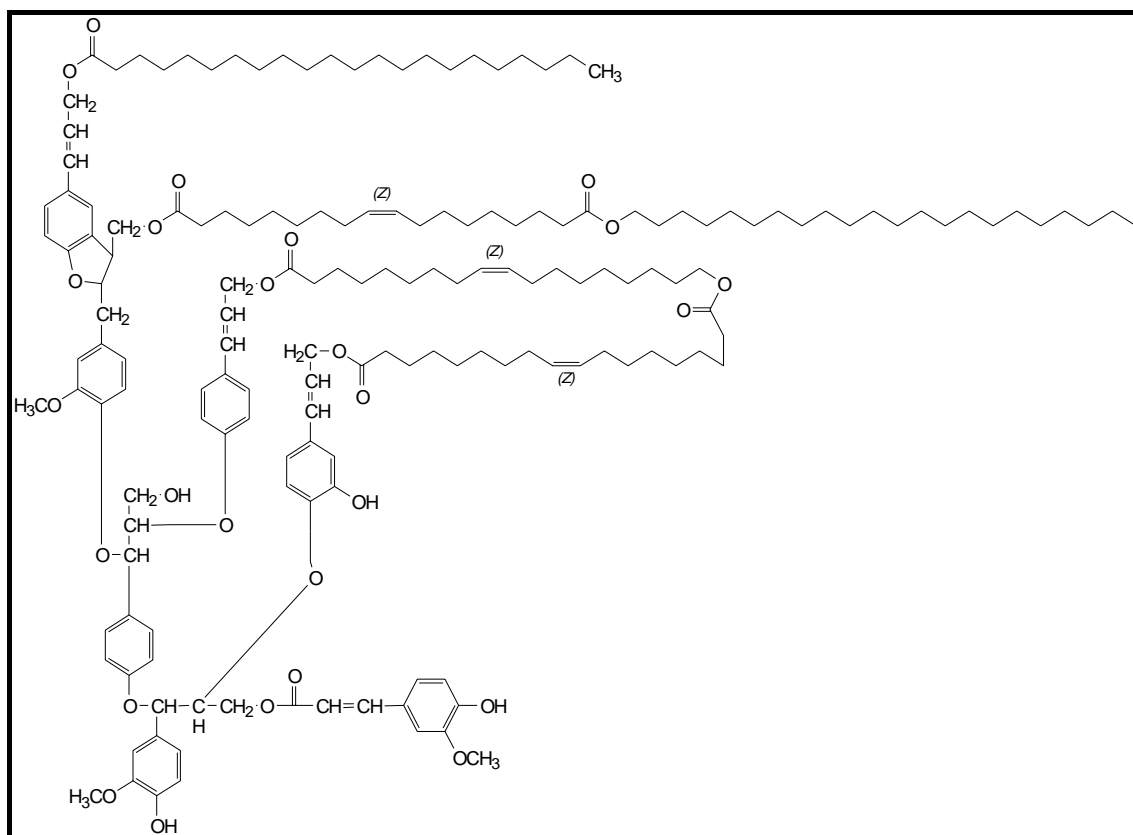


Font: Adaptat del *El suro: què és i per què serveix?*

En el suro s'hi diferencien cinc capes distintes en la paret cel·lular: dues exteriors cel·lulòsiques, dues intermèdies suberificades i una central lignificada (tal i com es mostra en la *figura 13*). La diferenciació entre capes rau en la varietat de la seva composició química i dels seus gruixos.

La capa cel·luloide és present en totes les cèl·lules vegetals, és formada principalment per cel·lulosa i està en contacte amb l'interior de la cèl·lula. La capa lignificada i la suberificada es desenvolupen en el període de suberificació que deriva en la mort de la cèl·lula i la producció d'aquestes dues capes. La lignificada té com a compost característic la lignina, principal component de la fusta. La capa suberificada és la de major gruix i està formada per múltiples substàncies. La més representativa és la suberina, composta per múltiples àcids grassos entre ells l'àcid subèric. La suberina és la substància que diferencia el suro de la resta de teixits vegetals, és difícilment inflamable i insoluble en aigua, èter, cloroform, àcids sulfúrics, àcids clorhídric i amoníac.

FIGURA 14: Model químic de l'estructura de la suberina



Font: Suro LIPSSO (Laboratori d'Innovació en Processos i Productes de Síntesi Orgànica), Departament de química UdG (Universitat de Girona).

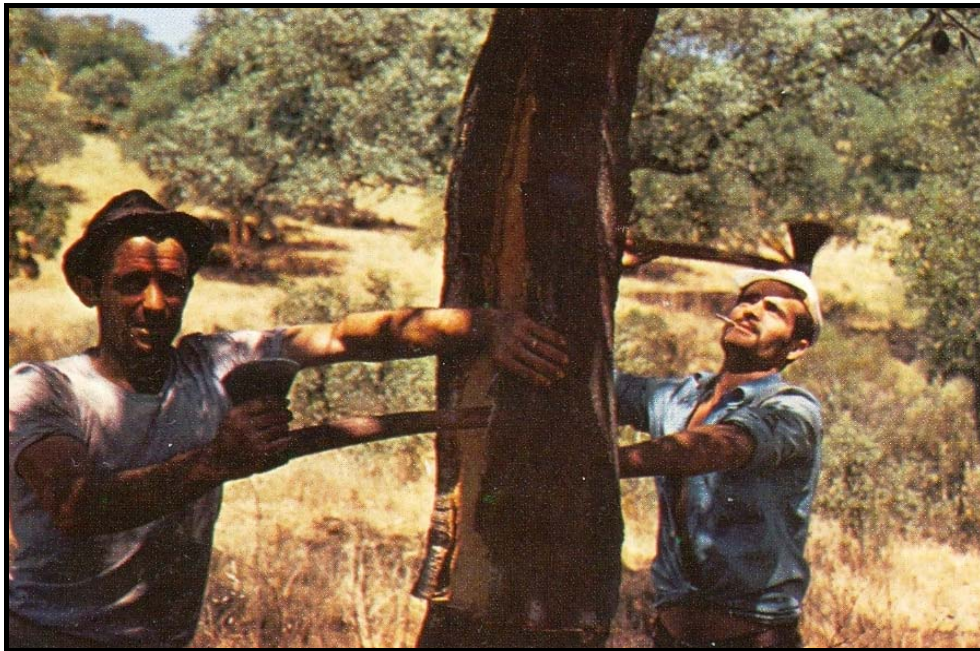
1.4.3 Producció^{II, X, XI, XIXIII}

El suro que s'explota econòmicament, com s'ha mencionat en l'apartat anterior, és el de l'alzina surera. L'alzina surera té un suro més compacte i capaç de regenerar-lo més fàcilment un cop s'extreu respecte a d'altres espècies.

Es distingeixen tres tipus de suros en funció del moment en que se'n fa la lleva o l'extracció de les peles. D'una banda es troba el suro *pelegrí*, aquell que s'extreu de l'arbre per primera vegada quan l'individu té entre 25 i 35 anys; tenim el *segonder* que s'extreu al cap de 12 anys, i el suro de *reproducció* que s'extreu cada 10 anys, i correspon al suro que assoleix gruixos de 25 mil límetres. Se'n podran fer fins a 6 lleves adequadament, i posteriorment la qualitat del suro disminuirà substancialment. Aleshores, s'acostuma a tal·lar l'arbre per extreure'n fusta o carbó i afavorir així el creixement de nous individus.

La lleva del suro és un període crític per l'arbre, cal que la realitzi una persona amb experiència per no malmetre el tronc de l'arbre i evitar crear-li ferides que podrien esdevenir focus d'infecció.

FOTOGRAFIA 2: Procés de la lleva de la pela del suro en pannes



Font: Los alcornocales; (*Quercus suber* L.).

La indústria surera, a diferència d'altres indústries manufactureres, ha basat la seva ubicació en la proximitat a la matèria prima, és a dir, al suro. Així doncs, moltes poblacions amb suredes han esdevingut un important nucli de dinamització econòmic i social basat en una matèria primera propera i integrada a l'entorn.

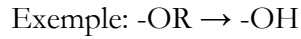
A nivell productiu, abans de l'ús industrial del suro, es requereix seguir un procediment d'acondicionament adequat, que implica les següents etapes:

- i) S'extreu el suro en pannes.
- ii) S'apilen en columna i es sotmeten a pressió, per tal de desgreixar-les i aplanar-les.
- iii) Es deixa assecar fins aconseguir que es perdi al voltant del 20% de l'aigua.
- iv) Se sotmet a aigua bullent o vapor per donar-li elasticitat.
- v) Es poleixen les vores i s'extreu la capa superficial, molt rugosa.

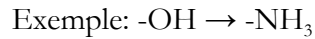
En aquest moment el suro ja està a punt per ser emparat en els usos que se'n vol donar: bàsicament, l'obtenció de taps per begudes vitivinícoles, de productes de pesca i trossets per la fabricació d'aglomerats per la construcció.

En el cas del nostre suro, un cop és trossejat en grans de diferents mides, se li fa un tractament químic per incorporar els diferents grups funcionals d'interès que seran claus per l'extracció dels metalls. Aquest procediment es troba sota patent^{Suro LIPSSO}, a nivell general consisteix en:

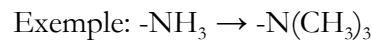
- i) Les partícules de suro natural es modifiquen mitjançant un pretractament alcalí, obtenint-se un suro que s'anomena intermedi. Aquest tractament consisteix en la hidròlisi dels grups que es troben de forma natural a les parets de les cèl·lules mortes per grups del tipus hidroxil.



- ii) Aquest suro pretractat, es derivatitza emprant reactius electròfils i introduint l'etilidamina, de tal manera que s'obté suro amb grups funcionals amino.



- iii) Aquests grups amino es modifiquen mitjançant l'introducció de (CH_3) .



1.4.4 Potencialitat del suro^{1, XIV}

Com ja hem vist, el suro s'ha usat per l'obtenció d'una sèrie de productes relativament senzills, els quals no han variat massa des dels inicis de la seva producció. Les aplicacions en nous camps productius han estat minses malgrat les potencialitats d'aquest material.

En aquest treball s'estudia el possible ús del suro com a adsorbent natural front l'ús actual de resines sintètiques orgàniques. Perquè un material sigui útil com a adsorbent en separació química, com és el cas del suro, ha de complir una sèrie de requisits els quals pot complir el suro (VALCÁRCEL CASES, M. i MONTOYA OLIVER, J.M.). Les característiques es detallen a continuació:

- i) Cal un material difícilment degradable, resistent a múltiples substàncies agressives i que resisteixi condicions de pH extremes. Ha de ser insoluble en aigua, èter, cloroform, àcids sulfúric, clorhídric i en amoníac
- ii) Resistència mecànica, per suportar les pressions osmòtiques en introduir-se en un medi aquós.
- iii) S'ha de poder modificar químicament però tampoc alterar, amb certa estabilitat dels grups funcionals inserits, per tal de poder dissenyar el millor adsorbent en cada separació química desitjada. En el cas del suro natural, aquest ja presenta diferents radicals o grups funcionals associats a les parets cel·lulars, els quals es mantenen intactes després del procés de suberificació. Això permet substituir i modificar aquests grups.
- iv) Cal que presenti continuïtat perquè es doni bescanvi a l'interior de la matriu. Els plasmodesmes que connecten les cèl·lules mortes i configuren una xarxa micro i macroporosa similar a la de les resines orgàniques sintètiques. Ara bé, el suro

és un material hidrofòbic i per tant difícilment hi entrarà el dissolvent en el seu interior (que acostuma a estar basat en un medi aquos).

1.4.5 Conjuntura econòmica del suro^{XV, XVI, XVII}

La indústria surera es troba immersa en un període de retrocés productiu degut a múltiples raons socio-econòmiques que envolten el sector, principalment la forta competència que en els darrers anys que estan exercint els nous taps sintètics per begudes alcohòliques, principalment pel vi.

Espanya és el segon productor mundial del suro com a matèria primera, amb les principals àrees de producció localitzades a Andalusia, Extremadura i Catalunya, per ordre decreixent segons les magnituds de producció. Catalunya, tot i no ser un important productor de matèria primera és el principal fabricant de productes manufacturats, l'any 2004 el 71% d'empreses dedicades al suro i els seus derivats eren catalanes, i produïen el 70% de la producció mundial de taps pel cava. A nivell espanyol el sector dóna feina a 3.000 persones i s'hi dediquen unes 600 empreses, on el 85 % de la producció de matèria elaborada són taps per a begudes.

El 2004, resultà un any fatídic pel món del suro. El difícil equilibri entre *demanda-oferta* i *preu de la matèria prima-preu del producte final* derivà en una caiguda de preu del voltant del 40% de la matèria primera. Les dificultats per assolir l'equilibri s'han reproduït any rere any amb major o menor incidència sobre el mercat, però la realitat és que els taps sintètics han realitzat estralls sobre un producte natural i d'alt valor ecològic afegit. L'any 2005, 4.500 milions de taps sintètics taparen bona part dels 22.000 milions d'ampolles de vi produïdes aquell any (un 20% de la producció).

Analitzant la situació, la conclusió és clara. Els països que incentiven l'ús dels taps sintètics són països emergents en la vitivinicultura i sense suredes per produir la matèria primera. Es tracta d'una estratègia econòmica acceptable però que té un preu ambiental alt. S'abandonen boscos de suredes susceptibles a transformar-los en altres usos i es consumeix més petroli per substituir un material que ha funcionat perfectament durant segles.

Grups ecologistes, com WWF/Adena, han començat a fer campanyes de sensibilització amb la finalitat de mantenir la producció sostenible de les suredes. Incidint en els usos actuals i afavorint nous productes que potenciïn les propietats intrínseques del suro, com l'ús que es desenvolupa en aquest treball. És calcula que seguint l'evolució actual del mercat, es deixarien d'explotar l'any 2020 més de 1 milió d'hectàrees de sureda a l'estat espanyol. Amb aquest objectiu es pretén continuar l'explotació de les suredes i evitar la

pèrdua de boscos que afavoririen la desertització, la pèrdua de biodiversitat i possiblement la implantació, en “l'era del totxo”, de noves àrees residencials.

^I MONTOYA OLIVER, J.M. (1980). **El corcho**. *Los alcornocales; (Quercus suber L.)* Madrid:Publicaciones de extensión agraria. Pàg 21-38

^{II} AAVV (1992). *Enciclopèdia Catalana; vol: 22*. Barcelona: Enciclopèdia Catalana S.A.

^{III} MONTOYA OLIVER, J.M. (1980). **El Alcornocal**. *Los alcornocales; (Quercus suber L.)* Madrid:Publicaciones de extensión agraria. Pàg 39-48

^{IV} MONTOYA OLIVER, J.M. (1980). **La vegetación del alcornocal**. *Los alcornocales; (Quercus suber L.)* Madrid:Publicaciones de extensión agraria. Pàg 49-64

^V PÉREZ MARQUEZ, F. i PÉREZ GONZÁLEZ, M. C. (1982). **Capítulo II**. *El Acornoque y el corcho*. Badajoz: Universidad de Extremadura, Instituto de ciencias de la educación. Pàg 21-33.

^{VI} PLA CASADEVALL, P. (1976). *El suro: què és i per què serveix?.* **El suro. La seva estructura és totalment cel lular** Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya, Diputació provincial de Girona: Cambra de comerç i indústria. Pàg 12-19.

^{VII} PLA CASADEVALL, P. (1976). *El suro: què és i per què serveix?.* **Composició química del suro**. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya, Diputació provincial de Girona: Cambra de comerç i indústria. Pàg 20-44.

^{VIII} PLA CASADEVALL, P. (1976). *El suro: què és i per què serveix?.* **Propietats físiques del suro**. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya, Diputació provincial de Girona: Cambra de comerç i indústria. Pàg 45-51.

^X PLA CASADEVALL, P. (1976). *El suro: què és i per què serveix?.* **Descorxament o lleva del suro**. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya, Diputació provincial de Girona: Cambra de comerç i indústria. Pàg 52-63.

^{XI} MONTOYA OLIVER, J.M. (1980). **El descorche**. *Los alcornocales; (Quercus suber L.)* Madrid:Publicaciones de extensión agraria. Pàg 77-90.

^{XII} Centre d'estudis Sant Justens.

^{XIII} BARDAJÍ, E. (2006). *Suro químicament modificat: Aplicacions en química i biotecnologia*. LIPPSO, Departament de química, Universitat de Girona.

^{XIV} VALCÁRCEL CASES, M. (2003). *Técnicas analíticas de separación*. Sevilla: Editorial Reverté S.A. ISBN: 84-291-7984-4.

^{XV} EL PAÍS, Borja Guerrero, 11/07/04. *El tapón de la industria del corcho, El plástico, el retroceso del consumo y la depreciación del dólar ponen contra las cuerdas al sector*.

^{XVI} AVUI, Lara Bonilla. 2004. *La indústria surera catalana lidera el mercat i produeix el 70% dels taps de cava i xampany del món*.

^{XVII} EL PAÍS, Malen Aznarez, 05/11/2006. *El ocaso del alcornocal*.

2 Justificació

El desenvolupament del treball s'ha dut a terme per la inquietud que suposa la aportació en el camp experimental d'un material natural, el suro, en que se li dóna una nova funció i crea competència amb altres materials usats fins ara d'un alt cost econòmic, energètic i ambiental. Actualment la separació de metalls es realitza mitjançant diferents tècniques d'extracció, en el cas concret del bescanvi iònic en fase sòlid-líquid, el material més usat són les resines orgàniques sintètiques ja esmentades en la fase d'introducció.

Els bescanviadors iònics amb una estructura de resines orgàniques presenten millors característiques per l'extracció de metalls i per tant valors de separació superiors respecte un bescanviador basat en el suro. De fet no es pot comparar un material amb l'altre, les resines orgàniques sintètiques són usades a nivell comercial des de 1935, amb posteriors modificacions i millores que permeten realitzar processos d'extracció de metalls pràcticament perfectes. Per altra banda l'ús del suro per aplicacions no convencionals és molt recent, en el cas estudiat en aquest treball, la extracció de Platí i Pal·ladi en un sistema "batch" mitjançant suro modificat es pot afirmar que és el primer estudi realitzat per aquests elements.

El suro presenta uns avantatges innegable enfront les resines: i) la seva producció i ii) el compost natural del producte. La motxilla ecològica del suro és realment petita enfront de la producció de les resines sintètiques. Els principals costos energètics decauen en el transport i la incorporació dels grups iònics. A més requereix l'ús de una maquinària relativament senzilla i la els residus produïts són restes de material natural gens nocius pel medi ambient.

La producció de resines sintètiques requereixen múltiples passos i costos energètics molt més elevats. Primerament cal produir els compostos que formarà la resina, generalment estirè i divinilbenzè, després cal un alt cost energètic per la producció de la resina on es mescla els dos compostos anteriors i encara queda la darrera etapa de addició dels grups ionogènics, sense tenir en compte els costos de transport de la material prima fins a la zona de producció i els possibles residus elaborats. El resultat és un compost reutilitzable però que té un temps de vida limitat, és un producte molt resistent a ser degradat (una de les característiques claus per les resines de bescanvi iònic) i per tant un material perdurable en el medi ambient.

El suro és un material poc degradable, resisteix a un gran nombre d'agents químics, però és un residu biològic (un cop depurat de possibles metalls) es pot trobar de forma natural

Justificació

en els boscos i pot ser reutilitzat per la producció aglomerat, soles de sabates, aïllant en la construcció i altres aplicacions no alimentaris.

3 Objectius

L'objectiu del present treball és determinar la potencialitat del suro com a bescanviador iònic per l'extracció de metalls preciosos del grup del Platí, concretament Platí i Pal·ladi, en un sistema discontinu, *batch*.

De l'objectiu general en deriven diferents objectius secundaris que conformen l'objectiu principal:

- i) Determinar quin tipus de suro és el més adequat per l'extracció de Platí i Pal·ladi: suro natural, pretractat o modificat.
- ii) En cas d'haver-hi extracció en algun tipus de suro, seleccionar el rang de pH que l'afavoreix.
- iii) Estudiar l'extracció per diferents suros modificats: suro A18, A1m i A2m.
- iv) Analitzar l'efecte del fraccionament del suro en el procés d'extracció (segons dues mides diferents).
- v) Estudiar la selectivitat del suro pel Platí i el Pal·ladi enfront altres metalls (Pb, Fe, Ni, Cu i Al).
- vi) Establir una possible competència entre Platí i Pal·ladi pels llocs d'enclavatge en el suro.
- vii) Esbrinar la recuperació del metall un cop fixats en els suros.
- viii) Analitzar la possible reutilització del suro un cop usat.

En funció dels resultats secundaris s'estableix el resultat de l'objectiu global. Si és favorable, es podrà donar per superada la fase "embrionària" de l'estudi del material. A partir d'aquest punt caldrà desenvolupar millores en el material a fi d'estudiar la viabilitat econòmica del producte en el mercat, per tal d'obtenir un compost competitiu en processos industrials o en la química analítica enfront dels materials convencionals.

4 Materials i mètodes

4.1 Reactius

- Acetat sòdic hidratat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)_(s), 96 %. Panreac (Espanya).
- Àcid cítric ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), 99%. Merck (Alemanya).
- Àcid clorhídric (HCl) 37% en volum, Panreac (Espanya).
- Àcid nítric (HNO_3), 65% en volum, Panreac (Espanya).
- Clorur de Platí (IV) (PtCl_4)_(s), puresa 98%. Aldrich (Alemanya).
- Clorur de Pal·ladi (II) (PdCl_2)_(s), 99,9%. Aldrich (Alemanya).
- Clorur de sodi (NaCl), 99,5%. Panreac (Espanya).
- Dihidrogen fosfat de sodi (NaH_2PO_4)_(s), 96%. Panreac (Espanya).
- Hidrogen fosfat de disodi (Na_2HPO_4), 99%. Panreac (Espanya).
- Hidròxid de sodi (NaOH), 99%. Panreac (Espanya).
- Nitrat d'alumini hidratat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 99%. Panreac (Espanya)
- Nitrat de Ferro (III) 9 hidratat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 99%. Panreac Espanya.
- Nitrat de Plom (IV) ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_4$), 99,5%. Merck (Alemanya).
- Nitrat de Níquel (II) 6 hidratat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 99%. Merck (Alemanya).
- Nitrat de Coure (II) 3 hidratat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 99,5%. Merck (Alemanya).
- Tiocianat sòdic (NaSCN)_(s), 98%. Panreac (Espanya).
- Tiourea (CH_4NS)_(s), 98%. Fluka (Alemanya).

4.2 Materials

- Micropipetes, emprades per a la preparació dels patrons i de les solucions aquoses de càrrega inicials: de 0,5 a 5 mL, i de 10 a 100 μL , Transferpette ® Brand.
- Bany d'ultrasons, BRANSON, model 1210 MT.
- Agitador rotatori d'un braç, SBS, ABT 4, per als experiments d'extracció.
- Agitador magnètic, SBS, model A-05.
- Centrifuga, Digiclen, model CE 007.
- pHmetre, Crison, model MicroPH 2002.
- ICP-OES, Thermo Electron, model Iris intrepid II XSP, núm. sèrie 12136.
- Filtres Millipore Millex ® -GS (0,22 μm , 25 mm), per a la preparació (filtració) de les mostres abans del seu anàlisi per ICP-OES.
- Xeringues, BD Discradit II, 5 ml.

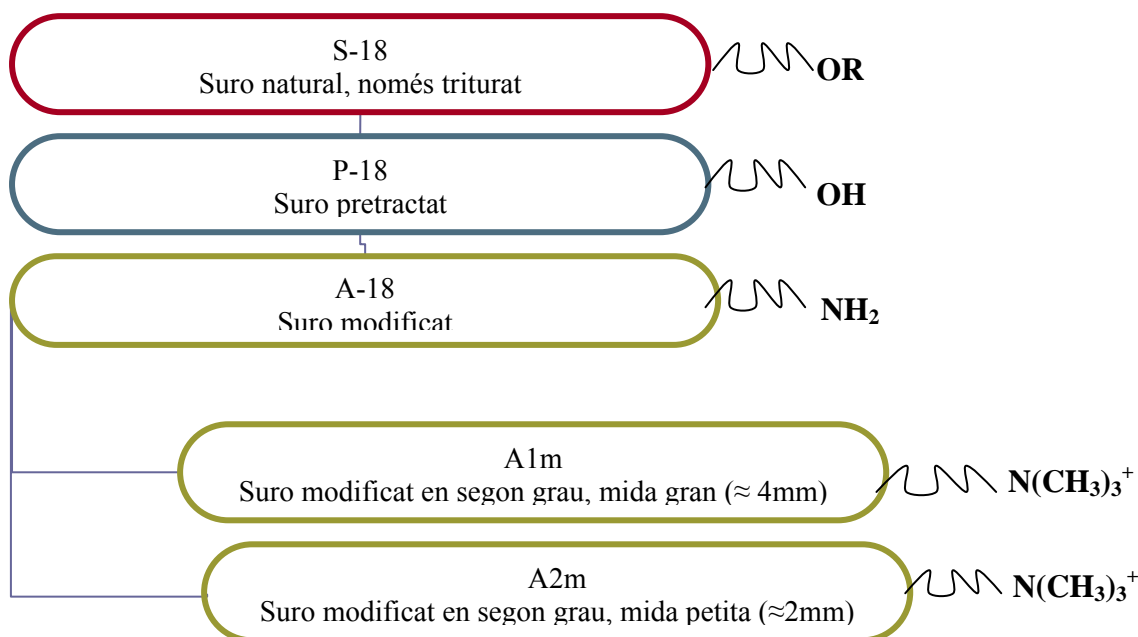
- Material de laboratori de vidre classe A
- Suro modificat.

El suro és el suport sòlid que s'utilitza com a fase adsorbent. Durant l'estudi s'han usat diferents tipus de suro, que varien bàsicament segons el tractament químic aplicat al suro natural, i la grandària dels fragments o partícules del suro (de l'ordre d'uns pocs mil·límetres). Així distingim els suros següents:

- S-18: Es tracta del suro natural sense tractament químic previ. Només s'ha trossejat mecànicament per obtenir un gra més o menys uniforme.
- P-18: És un material intermedi obtingut mitjançant un pretractament alcalí, per això també s'anomena pretractat.
- A-18: Mitjançant la derivatització del suro P18 amb reactius electròfils i posterior introducció d'etilendiamina s'originen materials amb grups amino incorporats.
- A1m: A partir dels materials de tipus A-18 es fa una modificació de segon grau a fi d'obtenir la modificació que s'indica a la *figura 15* (els quals seran afins als metalls d'estudi, Pal·ladi i Platí).
- A2m: Material amb un tractament idèntic a d'anterior (A1m) però d'una partida o lot de fabricació diferent.

Els tres primers materials (S-18, P-18 i A-18) presenten una mida de partícula de 4 mm. El suro amb modificació secundària (A1m i A2m) es subministren en dues mides de trinxat diferent: de 4 mm i un trinxat més fi de 2 mm. Aquesta diferenciació s'indica en el codi del material de la següent manera: A1m1/A1m2 o A2m1/A2m2, on el primer número indica la partida i el segon la grandària, essent A1m1, suro de la primera partida amb grandària 4 mm i A2m2, suro de la segona partida amb grandària de 2mm.

FIGURA 15: Esquematzació procés de formació del suro.



Font: Adaptat suro LIPSSO (Laboratori d'Innovació en Processos i Productes de Síntesi Orgànica), Departament de química UdG (Universitat de Girona).

4.3 Procediment experimental

Els experiments *batch* de distribució sòlid-líquid emprant els diferents suros s'han realitzat mitjançant diferents medis aquosos inicials, que anomenem dissolucions de càrrega. S'ha treballat amb dissolucions bielementals de Pal·ladi i Platí a la mateixa concentració, bé en termes de mil·ligrams per litre (treballant amb uns 20 ppm), bé en termes de concentració molar (treballant a $1,88 \times 10^{-4}$ M de Pd(II) i Pt(IV)). Es preparen tubs d'extracció amb 0,1g suro (ja sigui S18, P18, A18, A1m o A2m però mai barrejats) i 10 ml de dissolució aquosa de càrrega, i es deixen en agitació a 45 rpm (mitjançant un agitador rotatori, per tal d'afavorir la interacció de les fases). El temps de contacte entre mostra i suro sol ser de 4 o 24 hores, tot i que també s'avalua la cinètica del procés assajant l'adsorció dels metalls per part del suro a diferents temps (a 1, 2 i 3 hores). Recordar que en aquests sistemes d'extracció sòlid-líquid amb suro, aquest actua com a bescanviador iònic per a l'adsorció de Platí i Pal·ladi, trobant-se aquests en forma dels seus clorocomplexes aniònics.

Quan s'estudia la reextracció dels metalls adsorbits al suro, s'utilitzen també 10 ml de dissolucions receptores (anomenades dissolucions de *stripping*), bé de tiocianat de sodi bé de tiourea.

4.4 Patrons i dissolucions

El Platí(IV) i el Pal·ladi(II) en forma de clorurs (PtCl_4 i PdCl_2) han estat dissolts en una solució aquosa de medi àcid a 0,1 M d'àcid clorhídric a fi d'assegurar la presència de clorurs i formar els corresponents clorocomplexes aniònics: tetraclorur de Pal·ladi(IV) (PdCl_4^{2-}) i hexaclorur de Platí(VI) (PtCl_6^{2-}) que seran els que interaccionaran amb els grups amino presents al suro.

Aquestes dissolucions són el que s'anomenen solucions patrons monoelementals, usades a posteriori per elaborar les dissolucions de càrrega i els patrons de calibratge, necessaris pel calibratge de l'aparell de mesura.

Les dissolucions de càrrega generalment són barreges d'ambdós metalls. La dissolució més usada és la que conté igual concentració de Pt(IV) i Pd(II) (primerament igualat en ppm i després igualat molaritat; calia igualar-ho en mols per tal de poder determinar la capacitat d'adsorció global del suro independentment del pes del catió en qüestió).

També s'han preparat altres dissolucions de càrrega monoelementals, així com barreges de quatre metalls o més en els estudis de selectivitat del suro. En tots els casos, la concentració de les dissolucions i el seu pH són extremadament importants. Cal treballar en concentracions dels metalls adequades per assegurar que el bescanviador és capaç de retenir tots els ions metàl·lics. En cas contrari hauríem de treballar amb grans quantitats de suro i a més podria causar problemes d'interferència en l'anàlisi de l'ICP-OES.

4.5 Preparació dels patrons

- Patrons monoelementals:

Per la preparació dels patrons dels metalls, principalment Platí (Pt) i Pal·ladi (Pd) s'ha usat Clorur de Platí i de Pal·ladi (PtCl_4 i PdCl_2 , respectivament) en forma sòlida i s'han dissolt els metalls corresponents en medi àcid de 0,1 M d'HCl, inicialment a concentracions de 500 ppm i a posteriori a $4,70 \times 10^{-3}$ M.

Per la preparació de la resta de patrons s'han usat nitrats de sals de Cu, Fe, Ni, Al i Pb, per obtenir concentracions de $4,70 \times 10^{-3}$ M en medi àcid de 0,1 M d'HCl.

Dissolucions:

- Dissolució patró monoelemental de 500 ppm de Pd ($4,70 \times 10^{-3}$ M) en HCl 0,1 M.
- Dissolució patró monoelemental de 500 ppm de Pt ($2,56 \times 10^{-3}$ M) en HCl 0,1 M.
- Dissolució patró monoelemental de $4,70 \times 10^{-3}$ M (500 ppm) de Pd en HCl 0,1 M.
- Dissolució patró monoelemental de $4,70 \times 10^{-3}$ M (917 ppm) de Pt en HCl 0,1 M.
- Dissolució patró monoelemental de $4,70 \times 10^{-3}$ M (263 ppm) de Fe en HCl 0,1 M.

- Dissolució patró monoelemental de $4,70 \times 10^{-3}$ M (974 ppm) de Pb en HCl 0,1 M.
- Dissolució patró monoelemental de $4,70 \times 10^{-3}$ M (308 ppm) de Cu en HCl 0,1 M.
- Dissolució patró monoelemental de $4,70 \times 10^{-3}$ M (276 ppm) de Ni en HCl 0,1 M.
- Dissolució patró monoelemental de $4,70 \times 10^{-3}$ M (127 ppm) de Al en HCl 0,1 M.

- Patrons de calibrat:

Els patrons de calibrat s'han preparat mitjançant l'ús dels patrons monoelementals. S'han preparat dissolucions del metall a 1, 5, 10, 15, 20, 30 i 40 ppm amb Platí i Pal·ladi. Per elaborar aquestes solucions s'afegia un volum determinat segons els càlculs de patró monoelemental per un volum final de 50 ml.

Dissolucions:

- Dissolucions patró de Pt i Pd a concentracions de 1, 5, 10, 20, 30 i 40 ppm en HCl 0,1 M.
- Dissolucions patró de Pt, Pd, Cu, Ni, Pb, Al i Fe a concentracions de 1, 10, 20 i 40 ppm en HCl 0,1 M.

- Dissolució de càrrega o “feed”:

Les dissolucions de càrrega “feed”, han seguit el mateix guió de preparació del patrons. En aquest cas, però, és necessari ajustar el pH de les dissolucions mitjançant les dissolucions reguladores del pH adequades (“tampons”). El procediment fou afegir el volum necessari de patró monoelemental per obtenir una concentració bé de 20 ppm o bé de $1,879 \times 10^{-4}$ M de Platí i Pal·ladi en un volum de 250 mil·lilitres, ajustant el pH afegint un tampó adequat i s'enasava amb aigua mili-Q. L'addició de tampó és necessària per tal d'evitar possibles variacions del pH durant els experiments sòlid-líquid, de manera que es pot evitar l'efecte àcid-base degut a agents presents en el suro natural.

Aquest procediment fou repetit per preparar les dissolucions de càrrega dels experiments de selectivitat, emprant dissolucions amb la següent llista de metalls afegits: Pt, Pd, Cu, Ni, Al, Fe, Pb.

Dissolucions:

- Dissolució de càrrega “feed” de Pt i Pd de 20 ppm ($1,03 \times 10^{-4}$ i $1,88 \times 10^{-4}$ M respectivament) a pH variables (0,2,4,6 i 8) i amb dissolucions reguladores del pH (“tampons”) diferents segons pH.
- Dissolució de càrrega “feed” de Pt i Pd de $1,88 \times 10^{-4}$ M (37 i 20 ppm respectivament) a pH 2 i “tampó” ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$).

- Dissolució de càrrega “*feed*” de Pt, Pd, Cu, Ni, Fe, Al i Pb de $1,88 \times 10^{-4}$ M (37, 20, 12, 11, 10, 5 i 39 ppm respectivament) a pH 2 i “tampó” ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$).
- Dissolució de càrrega “*feed*” de Pt, Pd de $1,879 \times 10^{-4}$ M (37 i 20 ppm respectivament) i NaCl a 1 M a pH 2 i “tampó” ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$).
- Dissolucions de reextracció (*stripping*):

Per la preparació de les dissolucions de reextracció (*stripping*), s’ha procedit a dissoldre la quantitat d’eluent desitjat en forma sòlida (bé tiocianat de sodi o bé tiourea) fins assolir una concentració de 0,5 M d’agent reextractant, en un medi a pH 2 (mitjançant l’ús de dissolució HCl 10^{-2} M).

Dissolucions:

- Dissolucions de reextracció “*stripping*” de tiocianat sòdic (NaSCN) a 0,5 M i pH 2.
- Dissolucions de reextracció “*stripping*” de tiourea (CH_4NS) a 0,5 M i pH 2.

4.6 Experiments realitzats

Barreges de Pal·ladi i Platí: optimització dels diferents paràmetres.

L’anàlisi del comportament del suro en funció de diversos paràmetres s’ha realitzat emprant les dissolucions de càrrega bielementals esmentades anteriorment, i en condicions ambientals que es poden considerar molt properes a les condicions normals (25°C i 1atm), doncs s’ha treballat a una temperatura mitjana del laboratori d’uns 23 °C i la pressió sempre ha estat d’1 atm.

La descripció dels experiments realitzats es troba a continuació:

- *Efecte del tipus de suro i del pH en l’adsorció dels metalls.*

Les primeres proves que cal realitzar són la determinació del tipus de suro més eficaç per a l’adsorció dels metalls en forma dels seus clorocomplexes, com ja s’ha mencionat, així com avaluar el pH de treball més adequat.

Inicialment es parteix de tres tipus de suro, que varien bàsicament de les característiques químiques i dels tractaments industrials rebuts abans de ser usats com a bescanviador iònic. Tal i com s’ha presentat a l’apartat de materials, es distingeix el suro S18 (natural) que només s’ha fraccionat i uniformitzat la mida del gra (partícula). El suro P18 (pretractat) que s’obté després de realitzar un pretractament alcalí al suro natural (S18). I finalment, s’obté el suro modificat (A18) on s’han incorporat grups amino, mitjançant la derivatització amb reactius electròfils i posterior introducció d’etilendiamina.

Es preparen experiments de distribució sòlid-líquid amb els tres tipus de suro, emprant dissolucions de càrrega de Pal ladi i Platí a concentracions de 20 ppm.

Treballant sobre la dissolució de càrrega de 20 ppm dels metalls, s'ha observat la influència del pH en el procés d'adsorció d'aquests per part del suro, tot variant el pH del medi mitjançant els tampons adequats (quan això ha estat possible). El pH és determinant pels bescanviadors iònics, doncs es necessita un pH determinat a fi d'assegurar la ionització dels grups iònics del suro, tan els d'origen natural (S18 i P18), com d'origen sintètic (A18). S'han preparat dissolucions a pH 0, 2, 4, 6 i 8.

Per ajustar el pH de la dissolució aquosa a zero s'usà HCl 1 M. En el cas de treballar a pH=2, es pot emprar un tampó amb $pK_a \approx 2$, concretament s'empra l'àcid fosfòric (H_3PO_4) i el dihidrogen fosfat de sodi (NaH_2PO_4). Per treballar a pH=4, el tampó usat va ser l'àcid acètic (CH_3COOH) i l'àcid acetat (CH_3COO^-). Per aconseguir ajustar el pH a 6 unitats, s'empra el dihidrogen fosfat de sodi (NaH_2PO_4) i l'hidrogen fosfat de sodi (Na_2HPO_4). Finalment, per aconseguir ajustar el pH a 8, empren el trishidroximetilaminometà.

Amb les solucions estabilitzades als pH desitjats es realitzaren tres sèries d'experiments, una per cada suro: S18 (suro natural), P18 (suro pre-tractat) i l'A18 (suro modificat). Cada sèrie té 5 mostres, que corresponen a temps de 1, 2, 3, 4 i 24 hores de contacte entre la dissolució i el suro per tal d'observar l'evolució de l'extracció amb el temps, i assolir alhora un estudi cinètic dels diferents sistemes.

- *Suro A18. Cinètica i efecte pH.*

S'avalua la cinètica dels suros A-18 en considerar-se el suro amb millors característiques per l'extracció de Pal ladi i Platí, segons els resultats obtinguts en l'apartat anterior (veure resultats).

- *Comparació de l'extracció de diferents suros modificats a pH 2.*

En aquest punt s'analitza la cinètica dels suros AXm partint com a pH seleccionat el pH 2. Es disposen 4 sèries de 5 tubs cada una amb 0,1g de suro, cada sèrie correspon l'anàlisi pel suro: A1m1, A1m2, A2m1 i A2m2, i els cinc tubs són pels temps 1, 2, 3 4 i 24 hores. S'omple cada tub amb 10 ml de dissolució càrrega bielemental de Pal ladi i Platí a $1,88 \times 10^{-4}$ M i es disposa en l'agitador rotatori segons el temps de con tacte establert.

- *Comparació de la mida del suro.*

Les noves mostres de suro modificat AXm, presenten dues mides de gra diferent, un de 4 mm (AXm1) i de igual mida que els suros inicials (S18, P18 i A18) i una nova mida de 2 mm (AXm2), per tant cal avaluar com afecta aquesta diferència de mida del gra en el procés d'extracció.

- *Efecte de la presència dels ions de clorur.*

L'extracció de Platí i Pal·ladi de les mostres es fan sota unes condicions controlades ideals on en la dissolució càrrega sols i trobem els metalls a concentracions de $1,88 \times 10^{-4}$ M i sense possibles elements que produeixin interferències en els processos d'adsorció.

En aquest cas s'introdueix un compost salí el qual pot influir en els mecanismes de separació. La sal escollida és la sal comuna (NaCl) a concentració de 1M.

La metodologia usada va ser afegir a la dissolució de càrrega, on hi havia Pt i Pd, el NaCl a concentració 1M i fer l'experiment de distribució sòlid-líquid amb el suro, durant un període de temps de 4 i 24 hores. Posteriorment es comparen els resultats obtinguts amb les extraccions estàndards.

- *Comparació resultats d'extracció en dissolucions de metalls monoelementals o bielementals.*

Com s'ha esmentat inicialment, el conjunt d'experiments s'han realitzat en un medi bielemental on trobem Pal·ladi i Platí en el mateix medi de càrrega. En aquest apartat es vol analitzar l'efecte entre sí que pot tenir la presència dels metalls junts. Per aquest motiu, es procedeix a realitzar el mateix tipus d'experiment però amb dissolucions de càrrega monoelementals, a concentració de $1,88 \times 10^{-4}$ M de cada metall per separat. S'ha determinat també la seva cinètica d'extracció fins a 24 hores, tot emprant els dos tipus de suro modificats i de mides diferents, A2m1 (4 mm) i A2m2 (2 mm).

- *Estudi de la selectivitat: efecte de la presència d'altres ions metàl·lics.*

En aquest experiment es procedeix a analitzar la selectivitat del suro per Platí i Pal·ladi respecte altres metalls. S'usen dues dissolucions de càrrega diferents, una conté Pt, Pd, Cu i Ni i l'altre Pt, Pd, Al, Fe i Pb.

El procediment usat ha estat preparar dissolucions de càrrega contenint els diferents metalls a la mateixa concentració de $1,88 \times 10^{-4}$ M (tal i com ja s'ha presentat en apartats anteriors). Per a cada dissolució càrrega preparem quatre experiments diferents, que

corresponen a l'ús dels dos suros modificats de mides de partícula diferents A2m1 (4 mm) i A2m2 (2 mm), i a dos temps diferents d'experiment, 4 i 24 hores.

El fet de tenir dues dissolucions de càrrega diferents no es tracta d'un fet casual. Es pretén obtenir dos sistemes que s'assemblin als que es poden trobar en mostres reals. La que conté Cu i Ni, a més de Platí i Pal·ladi, seria aproximadament els elements que es troben en el mineral d'on s'obtenen els PGM (ja citat en la introducció). D'altra banda, l'Al, Fe i Pb, conjuntament amb el Platí i Pal·ladi, són espècies que es troben abundantment en les mostres provinents del tractament dels catalitzadors dels vehicles.

- *Estudis d'elució.*

L'estudi d'elució té dues finalitats distintes: Primerament es vol analitzar el percentatge de recuperació mitjançant una solució *stripping*, i d'altra banda es vol determinar la possible reutilització del suro per una segona adsorció de Pal·ladi i Platí consecutiva, sense necessitat d'un tractament de neteja del suro massa complicat.

És important que el suro pugui ser capaç d'adsorbir metall un cop ha estat rentat amb el propi eluent, ja que redueix considerablement el volum de material necessari i allarga el temps de vida d'ús del material. Conseqüentment es redueix el cost econòmic i la generació de rebuig.

Per determinar-ho, es preparen quatre tubs amb 0,1 g de suro i 10 ml de dissolució de càrrega de Platí i Pal·ladi, dos amb el suro A2m1 i els altres dos amb el suro A2m2, i es deixen en agitació durant un temps de 24 hores. Passat el temps, es separa la dissolució de càrrega final, i s'afegeix la dissolució de *stripping* (es proven dues dissolucions diferents, una de tiourea (MILLAS, A., 1998) i una de tiocianat (FONTÀS, C., 2002) al suro que conté els metalls ja adsorbits. S'agita el sistema durant 24 hores, i passat aquest temps es repeteix l'operació tot separant la dissolució de *stripping* final del suro. Es carrega de nou el suro amb dissolució de càrrega nova, i després es torna a reextreure els metalls del suro amb les mateixes dissolucions de *stripping*. D'aquesta manera podem avaluar la possible reutilització del suro.

4.7 Anàlisi: ICP-OES^I

A fi d'analitzar les mostres de les dissolucions aquoses tan inicials com finals, tan de càrrega com de reextracció, que s'han obtingut en els diferents experiments dissenyats, s'empra la tècnica d'espectroscòpia d'emissió atòmica de plasma acoplat inductivament (ICP-OES).

Aquest mètode actualment ja és extensament usat per l'anàlisi de una setantena d'elements, entre ells els metalls pesants.

Es començà a usar a mitjans dels anys cinquanta i actualment s'usa per la seva alta sensibilitat amb amplis rangs d'anàlisi de parts per milió (ppm) o bilió (ppb), altament selectiu, ràpid i relativament econòmic.

Des dels seus inicis, el sistemes d'anàlisi i els aparells emprats han evolucionat substancialment. A la dècada dels 70 va aparèixer el mètode d'atomització de plasma d'argó acoplat inductivament (ICP), aquest sistema, emprat en l'anàlisi del treball, permet treballar amb bona sensibilitat i amb poques fonts d'error gràcies, en bona part, a l'assoliment de temperatures entre 6000 a 8000 °K.

El mètode d'anàlisi es basa en l'excitació dels electrons de les capes més externes dels àtoms. Els electrons en aportar-los energia passen dels seus estat fonamental a assolir orbitals excitats. En aquestes capes hi romanen períodes de microsegons i retornen al seu estat fonamental. El salt de l'estat excitat a l'estat fonamental implica la pèrdua d'energia i per tan l'emissió de fotons que mesurem a la zona de l'espectre de radiació del visible i l'ultraviolat. La radiació que emeten els electrons d'un àtom d'un cert element és diferent de la que emet un altre element, i fins i tot del seu propi ió. Aquesta característica és usada no sols per determinar la presència d'un element sinó també per a la seva quantificació segons la intensitat d'emissió que es pot relacionar amb la concentració d'analit mitjançant la corresponent recta de calibratge.

El funcionament de l'aparell de ICP-OES és similar a la resta d'espectroscopis atòmics. Consta d'un automostrejador que selecciona i porta les mostres a analitzar. Aquesta passa pel nebulitzador que converteix la mostra líquida en fines gotes (o aerosols) dins la cambra de mescla que separa les gotes de mida més gran de les més petites per gravetat. L'aerosol de gotes més petites entra a la zona del plasma on es produeix l'atomització i l'excitació dels electrons que emetran radiació, la qual serà analitzada per un fotodetector. Fins ara s'ha mencionat el funcionament de l'atomitzador i el nebulitzador. En aquesta part entra en joc l'òptica, de fet OES significa espectroscopi òptic, és a dir que determina la concentració de l'element mitjançant una senyal òptica. L'aparell té diferents longituds d'ona associades a un determinat element i es demana que analitzi unes determinades longituds d'ona segons uns patrons amb concentracions fixes per poder fer el calibratge de l'equip.

L'ICP-OES reconeix la concentració de les mostres mitjançant l'anàlisi dels patrons segons una recta de calibratge del tipus $y = ax + b$, on y és la senyal i x la concentració.

La recta de calibratge s'obté mitjançant l'ús de 7 patrons i un blanc (veure patrons de calibrat). Per equilibrar l'equip, s'ajusten les dades d'emissió atòmica dels patrons obtingudes amb una recta de regressió de mínims quadrats en funció de la concentració de metall de cada patró, posteriorment els senyals de les mostres s'interpolen en la recta.

Per tal d'analitzar els valors obtinguts en l'anàlisi de les mostres, s'ha procedit a transformar els valors absoluts en percentatges d'extracció/adsorbència a fi de fer més manejables i fàcils tractar les dades.

Alhora de valorar el percentatge d'adsorció de les mostres s'ha realitzat a partir de:

$$\%adsorció \equiv \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \cdot 100$$

I per avaluar el percentatge de recuperació s'ha fet mitjançant:

$$\%recup = \frac{C_f}{C_i} \cdot 100$$

on: C_i : Concentració mostra inicial.

C_f : Concentració mostra un cop tractada amb suro.

¹ SKOOG DOUGLAS A. (2005). **Capítulo24: Espectroscopia Atómica** *Fundamentos de química analítica*. 8^{ena} ed. Madrid: Thompson, cop. Pàg. 453-480.

5 Resultats i discussió

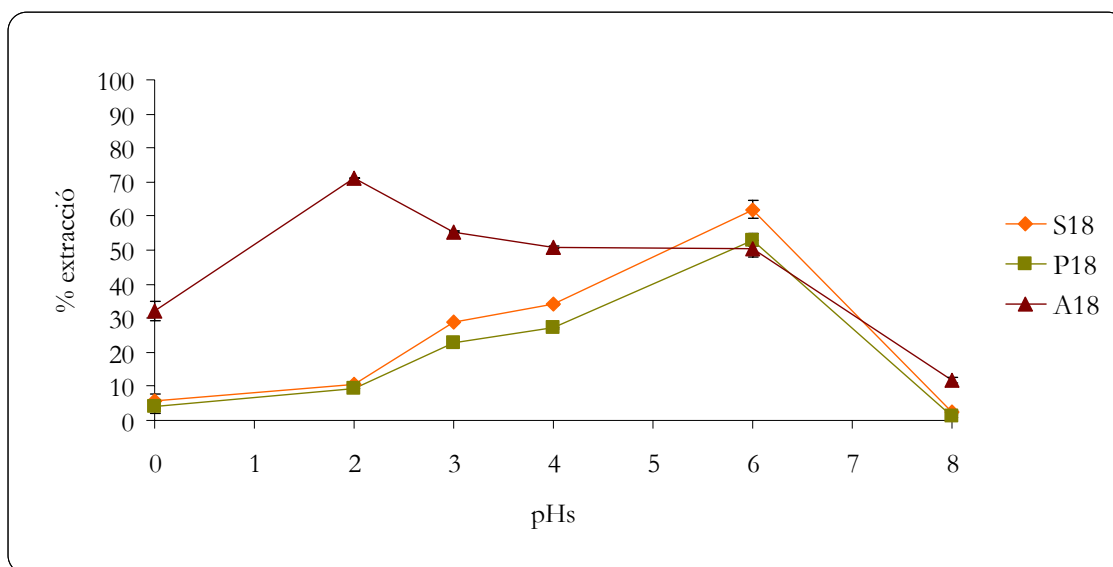
Barreges de Pal·ladi i Platí: optimització dels diferents paràmetres

Com s'ha mencionat a l'apartat 4.3 els experiments s'han fet amb solucions aquoses contenint ambdós metalls, Pd(II) i Pt(IV). Els paràmetres estudiats són el tipus de suro emprat i la mida de les partícules de suro, el pH del medi de càrrega inicial, s'ha avaluat la cinètica de l'adsorció dels metalls al suro, i s'ha avaluat la selectivitat del procés front altres tipus de metalls (segons tipus de mostra i de la seva possible procedència).

5.1 Efecte del tipus de suro i del pH de la dissolució de càrrega en l'adsorció dels metalls.

S'avalua la influència del pH i del suro emprat (natural (S), pretractat (P) o modificat químicament (A)) pels dos metalls. En aquest cas es treballa amb 20 ppm de Pd(II) i 20 ppm de Pt(IV). En aquest cas es va treballar amb suro de mida gran de 4 mm, que s'identifica amb el número 18.

FIGURA 16: Evolució de l'adsorció de Pal·ladi després de 24 hores, en funció del pH i del tipus de suro emprat.



Font: Elaboració pròpia

En línies generals s'observa en la *figura 16* un màxim d'adsorció a pH 2 pel suro modificat químicament (A18), i un màxim d'adsorció a pH 6 pel suro natural (S) i el suro pretractat (P). En ambdós casos els valors d'adsorció són similars per l'A18 (70% a pH 2 i 60% a pH 6) però amb connotacions diferents.

A pH 2 el suro modificat és el que mostra major extracció ($71,2 \pm 0,2\%$) mentre que els altres dos tipus de suro tenen valors entorn del 10%, de manera que s'evidencia una gran

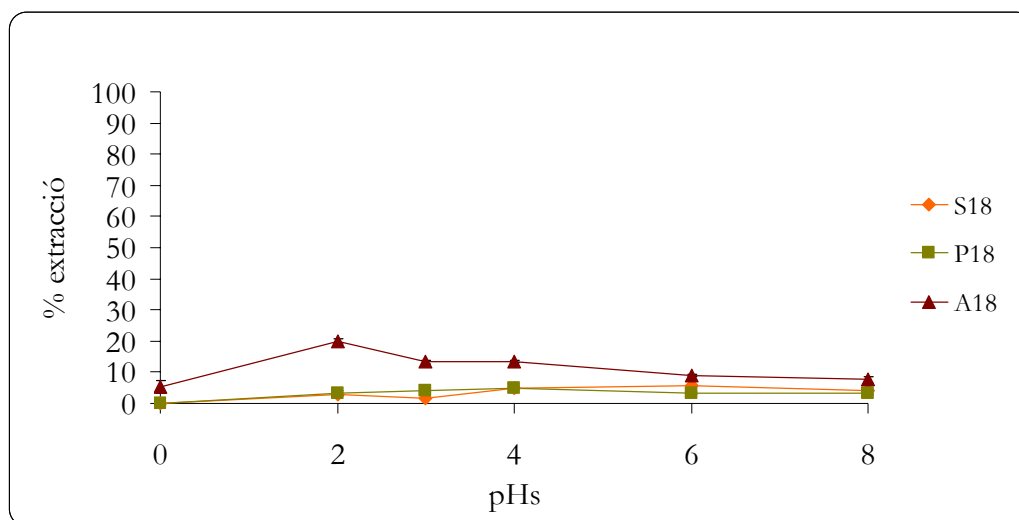
millora en l'adsorció del Pal·ladi deguda a la incorporació dels grups amino, en el procés de modificació química mencionat. A pH 6, en canvi, tots tres tipus de suro presenten valors d'adsorció força alts i propers (superiors al 50%), sent el suro natural el que lleugerament té major adsorció ($63\pm 3\%$) seguit del pretractat ($53\pm 2\%$) i finalment el modificat ($51\pm 3\%$). Encara que de forma molt lleu, sembla que qualsevol modificació del suro bloquegi els llocs actius naturals del mateix enlloc d'ampliar els punts d'interacció amb el metall, com era d'esperar. En aquest sentit, s'hauran de millorar els processos químics desenvolupats per tal de superar aquest factor.

El comportament del suro A18, segons varia el pH, és força diferent respecte els altres dos suros (S18 i P18). Com s'aprecia en la *figura 16*, els suros S18 i P18 tenen un comportament similar, a mesura que incrementem el pH l'extracció augmenta fins a pH 6 llavors hi ha una caiguda brusca de l'extracció. Aquest fet pot significar que el pretractament gairebé no altera els llocs actius del suro natural. En aquest cas, els grups fenòlics, alcohol·lics o àcids del suro natural, així com l'augment d'aquests en el procés de pretractament, afavoreixen l'adsorció del metall lliure (PdCl_4^{2-}).

En canvi, la modificació química A18 sí que provoca canvis químics importants, en relació a l'adsorció dels metalls en estudi. Així, en aquest cas, els grups amino protonats ($-\text{NH}_3^+$) afavoreixen la interacció amb el cloro-complexe aniònic de Pal·ladi (PdCl_4^{2-}). A mida que augmentem el pH, l'equilibri àcid-base del grup amino es desplaça a la formació de l'espècie neutra ($-\text{NH}_2$), per tant l'adsorció dels metalls baixa.

Un cop analitzat el comportament del suro cal establir quin suro i pH de treball serà l'usat en els posteriors experiments pel Pal·ladi. L'elecció ha estat el suro A18 a pH de treball 2, degut a: i) és el suro que obté majors valors d'adsorció, i ii) és un suro modificat del qual se'n coneix el seu grup actiu, i que alhora pot continuar modificant-se per obtenir millors valors de separació.

FIGURA 17: Evolució de l'adsorció de Platí després de 24 hores, en funció del pH i del tipus de suro emprat.



Font: Elaboració pròpia

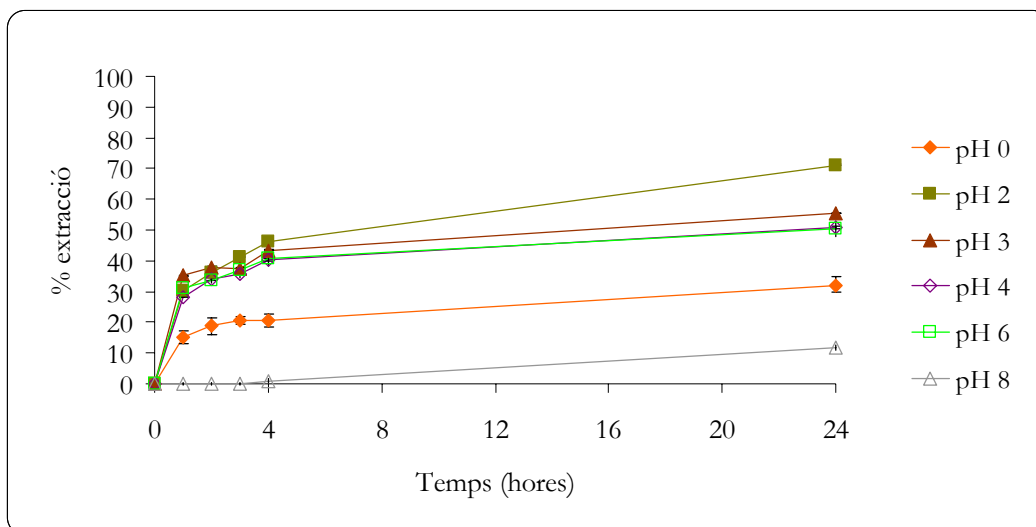
En línies generals, l'adsorció de Platí és molt minsa en comparació al Pal·ladi, i el suro A18 mostra una capacitat d'extracció pel Platí superior als altres dos suros (S18 i P18) en qualsevol valor de pH. De forma anàloga al Pal·ladi, s'obté un màxim d'adsorció a pH 2 pel suro A18 ($20 \pm 1\%$). En aquest cas, el cloro-complex de Platí corresponent és el PtCl_6^{2-} que interacciona amb el grup ($-\text{NH}_3^+$) del suro A18.

El Platí i el Pal·ladi formen part dels *metalls del grup del platí* (PGM), tenen característiques molt properes i per tant cal esperar un comportament similar. De fet, el perfil d'adsorció és pràcticament idèntic entre un i altre metall, tot i que amb percentatges de separació molt més baixos pel Platí. Les causes poden ser múltiples però entre les més importants es podria destacar les següents: i) una major afinitat dels grups ($-\text{NH}_3^+$) pels cloro-complexes de Pal·ladi(II), i ii) el anions de Platí són molt més grans en volum i pes i, conseqüentment, menys mòbils (l'àtom del Platí pesa quasi el doble del Pal·ladi, i degut a la seva configuració electrònica el cloro-complexe de Platí(IV) té 6 àtoms de clor (PtCl_6^{2-} , P.M.= 407,7 uma), enlloc dels 4 del Pal·ladi(II) (PdCl_4^{2-} P.M.=247,8 uma)).

5.2 Suro A18. Cinètica i efecte del pH

Un cop seleccionat el suro, A18, es proposa analitzar la cinètica d'adsorció d'aquest tan pel Pal·ladi com pel Platí. Es determinarà la cinètica a tot el rang de pH de la dissolució aquosa de càrrega estudiat.

FIGURA 18: Evolució de la cinètica d'extracció del Pal·ladi amb el suro A18 a diferents valors de pH de la solució de càrrega inicial.

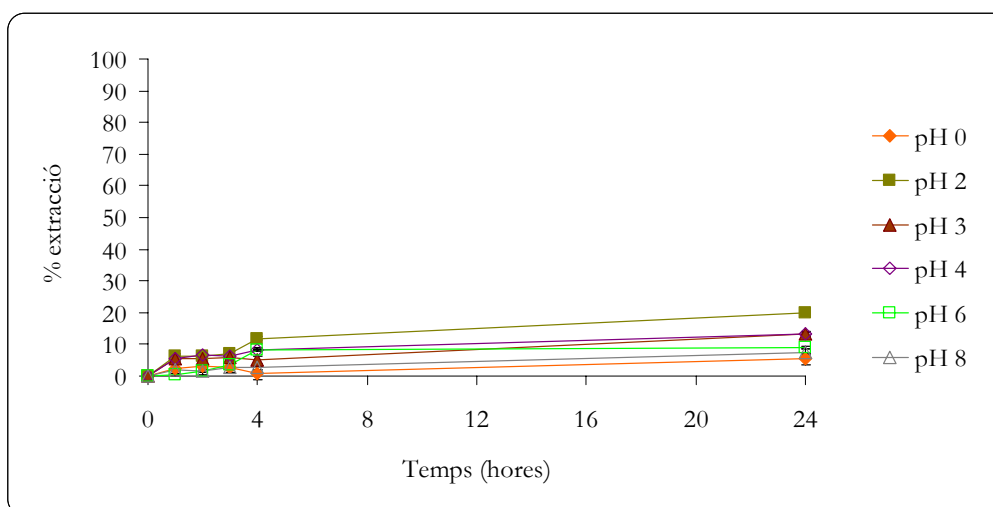


Font: Elaboració pròpia

La figura 18 mostra la cinètica d'extracció del Pal·ladi mitjançant el suro A18 per diferents pH. A excepció del pH 8, a les primeres hores del procés d'extracció sòlid-líquid hi ha una ràpida cinètica d'extracció, que a mesura que passa el temps té tendència a estabilitzar-se.

La forma logarítmica de la gràfica de cinètica d'extracció-adsorció, probablement es deu a dos factors principals: i) la concentració inicial del medi de càrrega disminueix a mesura que passa el temps de contacte amb el suro i, conseqüentment, a temps més llargs hi ha menys anions de Pal·ladi per ser adsorbits, i ii) els grups actius del suro a majors temps de contacte es troben més saturats, i aleshores el suro no pot adsorbir més anions.

FIGURA 19: Evolució de la cinètica d'extracció de Platí amb el suro A18 a diferents pH.



Font: Elaboració pròpia

Pel Platí els valors d'adsorció són molt baixos. Tot i que menys perceptible, s'observa també que a les primeres hores hi ha una velocitat d'extracció major que disminueix progressivament quan s'assoleix l'equilibri, observable en el pendent de la corba.

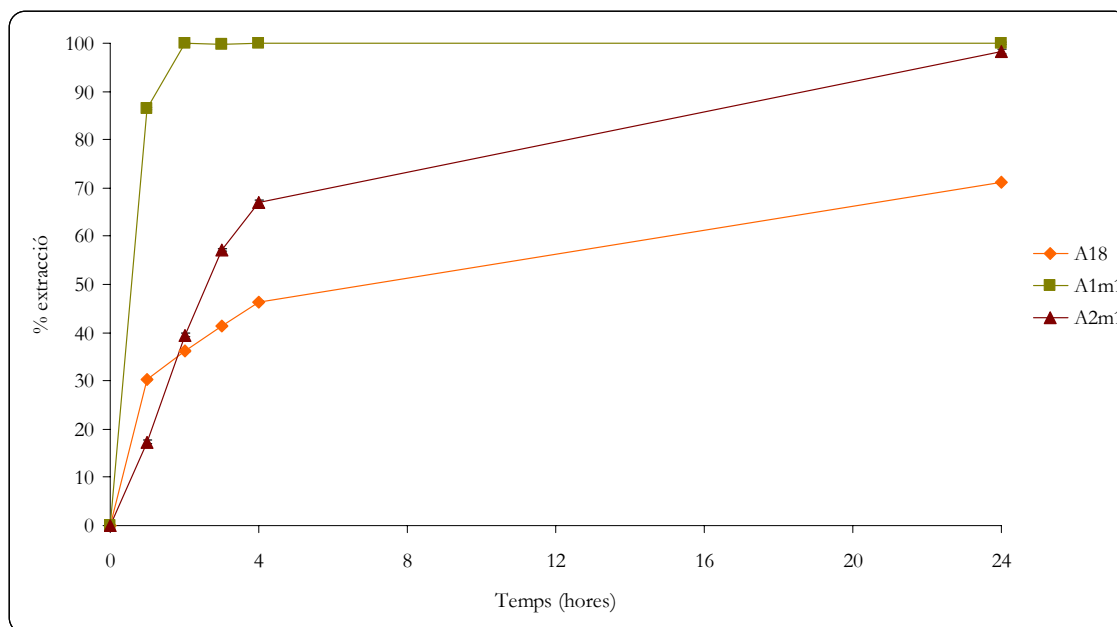
Els resultats obtinguts són tant baixos possiblement per les conclusions ja exposades anteriorment a la *figura 17*.

El pH de treball seleccionat, com s'ha comentat en l'*apartat 5.1*, per l'extracció de Pal·ladi i Platí ha estat el pH 2 mitjançant el suro A18 (suro modificat). Es continuarà fent l'extracció-adsorció dels PGMs a 24 hores, per aprofitar la màxima capacitat del suro.

5.3 Comparació de l'extracció de diferents suros modificats (a pH 2)

Mentre es desenvolupava el procés experimental esmentat, també es van desenvolupar millores en el suro modificat a fi d'assegurar una millor interacció amb el medi, en el laboratori LIPPSO de la UdG sota direcció del professor Eduard Bardají. Així es va obtenir un suro nou, anomenat AXm, on s'havien afegit grups metil al grup amino del suro a l'A18, $(-N(CH_3)^+)$. Simultàniament es va determinar la influència de la mida de partícula del suro.

FIGURA 20: Cinètica extracció del Pal·ladi per suros modificats en gra de 4 mil·límetres.



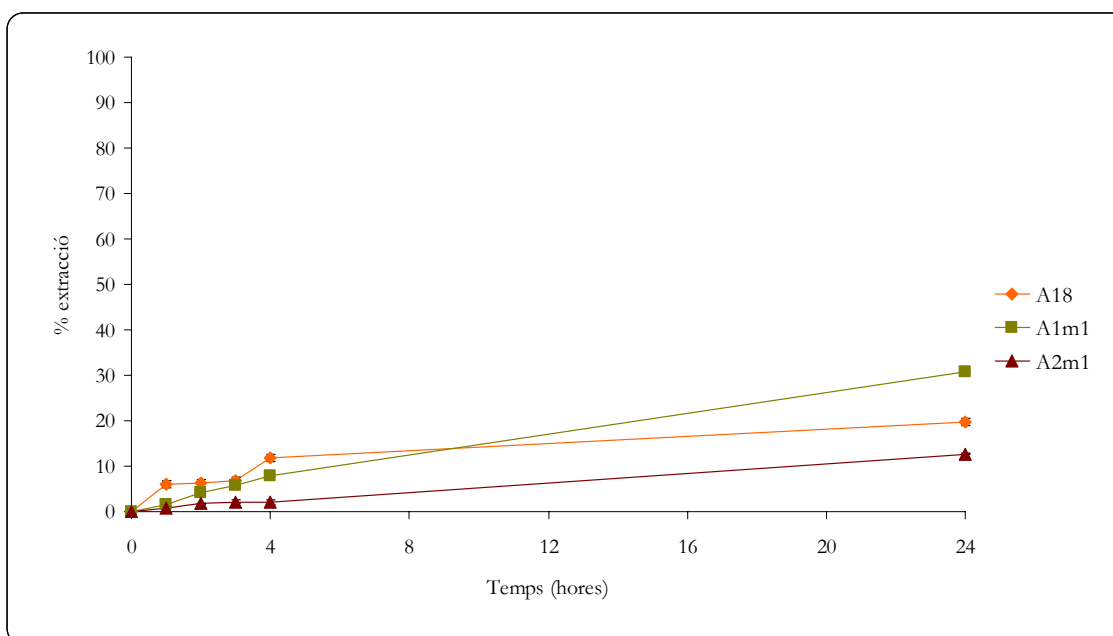
Font: Elaboració pròpia

Com es pot observar en la *figura 20*, els nous suros modificats (A1m1 i A2m1) donen valors d'adsorció molt superiors al suro modificat inicial (A18). En aquest cas es tracta de dos lots diferents de mateixa mida de partícula (4mm)

Observa que, l'adsorció amb els suros A1m1 és superior a la del suro A2m1, quan hauria de presentar valors iguals o molt similars. El suro A1m1 ràpidament assoleix el màxim d'extracció (100%) en tan sols 2 hores. En canvi el suro A2m1 presenta una cinètica més lenta, i no assoleix l'equilibri fins arribar a un temps de contacte entre el suro i la dissolució de Pal·ladi de 24 hores (98%).

Els millors percentatges d'adsorció en els nous suros no és casual, doncs tenen grups iònics més específics per l'adsorció dels PGMs, com són grups amino metilats: $N(CH_3)_3^+$. D'altra banda la variació d'adsorció entre els suros A1m1 i A2m1 pot ser deguda a una variació en la reacció de modificació del suro, que s'està investigant actualment al laboratori LIPPSO de la UdG (a càrrec del mateix professor Eduard Bardají).

FIGURA 21: Cinètica extracció del Platí per suros modificats en gra de 4 mil·límetres.



Font: Elaboració pròpia

En la figura 21 es pot veure com el suro A1m1 també presenta millors valors d'adsorció de Platí en comparació el suro A18. En aquest cas, segueix havent-hi diferències entre els suros A1m1 i A2m1 degut als mateixos motius anteriorment exposats pel Pal·ladi. Ara bé, en aquest cas l'adsorció és menor a la de l'A18. Probablement això és degut a que al treballar amb l'A18 es va treballar amb els mateixos ppm dels metalls (20 ppm de Pd i 20 ppm de Pt), tot i que significava aproximadament la meitat de mols pel Platí que pel Pal·ladi. En canvi, pels suros AXm la dissolució càrrega es troba a valors de $1,88 \times 10^{-4}$ M, on s'igualà la concentració molar dels metalls en el medi de càrrega, obtenint una

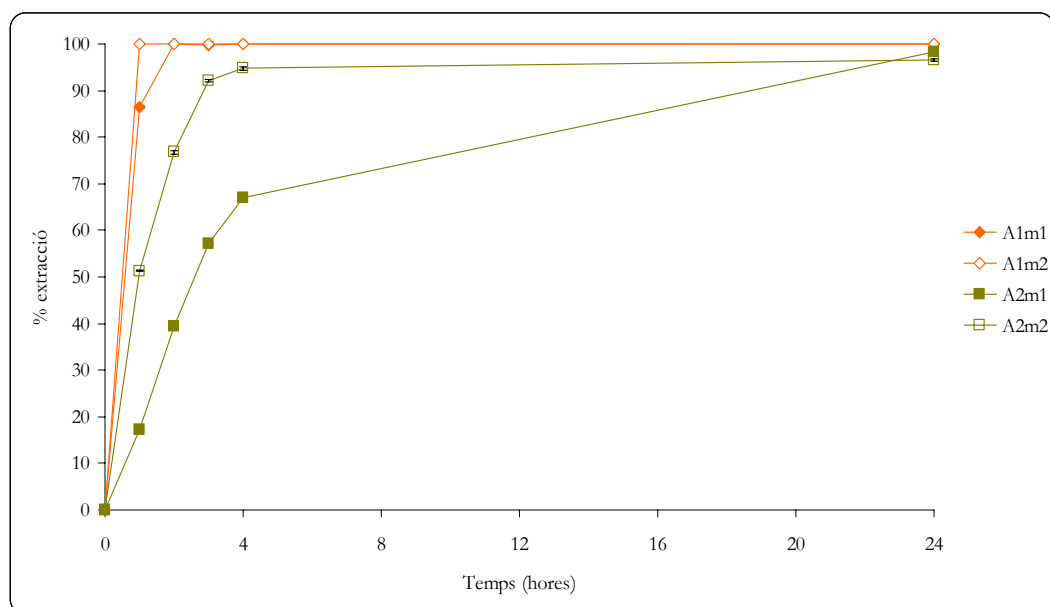
concentració en ppm (mg/L) de 20 pel Pal·ladi i de 37 pel Platí. Per això, ara que tenim més mols de Platí no s'assoleix el màxim rendiment d'adsorció en aquest cas, que correspondria a un 30%, sinó que es queda en un 15%. Aquesta relació de concentracions entre els metalls és important donat que la reacció d'interacció entre els grups actius del suro i els complexos aniònics dels metalls és 2:1 en mols (es necessiten dos grups iònics del suro ($-N(CH_3)_3^+$) per cada mol de $PdCl_4^{2-}$ i $PtCl_6^{2-}$).

Conseqüentment, es pot considerar que l'extracció de Platí per els suros AXm és superior a l'A18 i es veu com el suro A1m1 adsorbeix millor el Platí que l'A2m1, tal com succeeix amb el Pal·ladi.

5.4 Comparació mida de suro

Els suros modificats AXm, shan pretractat a dues mides diferents de partícula, de 4 i de 2 mm. Els de 2 mm s'han anomenat A1m2 i A2m2, sent també de dos partides o lots diferents (recordar que fins ara es treballava amb mides de partícula de suro de 4 mm, anomenats A1m1 i A2m1).

FIGURA 22: Cinètica d'extracció del Pal·ladi en suros modificats de diferents mides: 4 mm (A1m1 i A2m1) i 2 mm (A1m2 i A2m2).



Font:

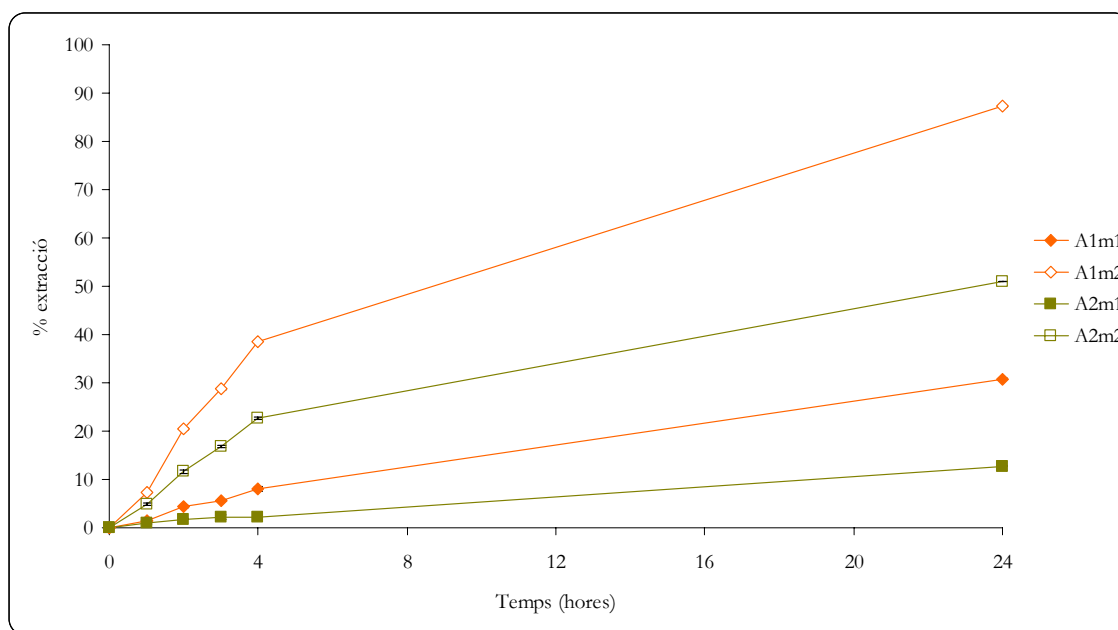
Elaboració pròpia

Com mostra la *figura 22*, la cinètica d'adsorció pels suros de gra més fi és molt més ràpida que els de gra més gran. Com ja s'ha dit abans, els suros A1m continuen tenint una cinètica més ràpida i major capacitat d'adsorció en comparació amb els suros A2m.

En els suros A1m, el suro A1m2 (mida de partícula de 2 mm) assoleix pràcticament el 100 % d'adsorció sols en 1 hora, en canvi el A1m1 li costa una mica més arribar al màxim d'adsorció, tot i que la diferència no és massa gran, ja que en 2 hores s'obté un 100% de Pal·ladi adsorbit.

Pel suro A2m, la capacitat d'adsorció disminueix lleugerament com ja havíem vist, i la velocitat d'adsorció disminueix notòriament, respecte el suro A1m. En el suro A2m1, no s'assoleix el màxim d'adsorció de Pal·ladi fins passades 24 hores de contacte amb el suro (98%), obtenint només un 67% a les 4 hores. Quan al suro A2m2, la velocitat d'adsorció és superior degut a que la mida de partícula del suro és inferior, i es pot considerar que s'assoleix el màxim en 4 hores, (95%). No hi ha diferències significatives entre els suros A1m2 i A2m2 respecte al percentatge d'extracció assolit a les 24 hores, tot i que sí que s'evidencia una major velocitat pel primer cas, com ja s'ha dit.

FIGURA 23: Cinètica d'extracció del Platí en suros modificats de diferents mides: 4 mm (A1m1 i A2m1) i 2 mm (A1m2 i A2m2).



Font: Elaboració pròpia

Respecte al Platí (*figura 23*), també la mida del suro afecta a la seva adsorció. El suro A1m2 aconseguix extreure fins al 87% mentre que el A1m1 només el 31%, és a dir el triple d'extracció quan la diferència de gra és tan sols de 2 mm (doncs es passa de 2 a 4 mm respectivament).

En el suro A2m (com succeeix en el cas del Pal·ladi), el Platí presenta valors de separació inferiors, tanmateix segueix una tendència molt similar al suro A1m respecte a la mida de

partícula d'aquest. El suro A2m1 extreu el 13% mentre que el A2m2 el 51% en un temps de 24 hores, una diferència molt considerable.

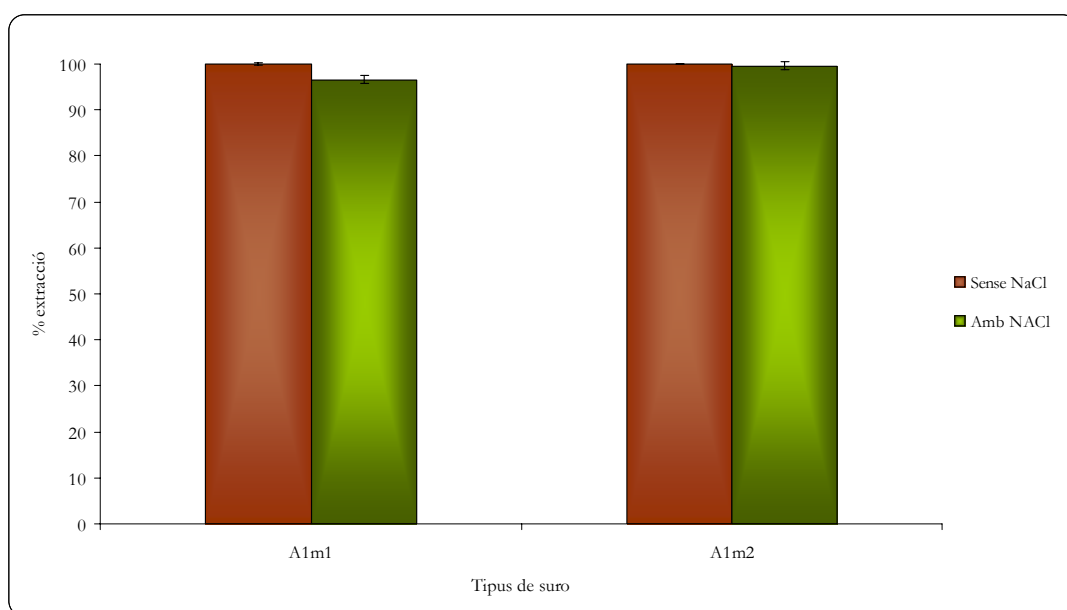
La diferència d'adsorció o extracció entre el suro de mida de partícula de suro distint depèn de la relació pes/volum. Sempre s'afegeix 0,1 g de suro en cada sistema. Si el gra o partícula és més gran, tindrem, per un mateix pes, una superfície específica inferior respecte d'aquell que té un gra més fi. Amb major superfície específica tindrem més llocs d'enclavatge entre ió mòbil i grup ionogènic.

És realment important aquesta relació ja que el suro és un bescanviador iònic de superfície, per tant, els enllaços iònics entre els grups actius i els complexos aniònics dels PGMs es donen en la superfície del suro, i es pot considerar menyspreable la possible adsorció a l'interior del material. Així, es pot concloure que si hi ha major superfície específica hi haurà major nombre de llocs d'enclavatge i per tant més capacitat d'extracció, s'obtenen rendiments d'extracció-adsorció més grans pels suros de mida més petita (AXm2)..

5.8 Efecte de la presència d'ions de clorur.

A fi de conèixer la possible interferència d'elements comuns i presents en mostres naturals, s'afegí sal comuna (NaCl) a concentració de 1M a la solució àcida de càrrega contenint els metalls d'estudi. Es tracta de comprovar la competència de l'anió de Cl⁻ al procés de bescanvi iònic que té lloc amb el suro, tot tenint en compte que una concentració 1M de la sal és força alta, donat que la concentració dels clorocomplexes aniònics dels metalls és de $1,88 \cdot 10^{-4}$ mols/L.

FIGURA 24: Comparació extracció Pal·ladi amb presència de NaCl o sense, després de 24 hores de contacte amb el suro A1m.

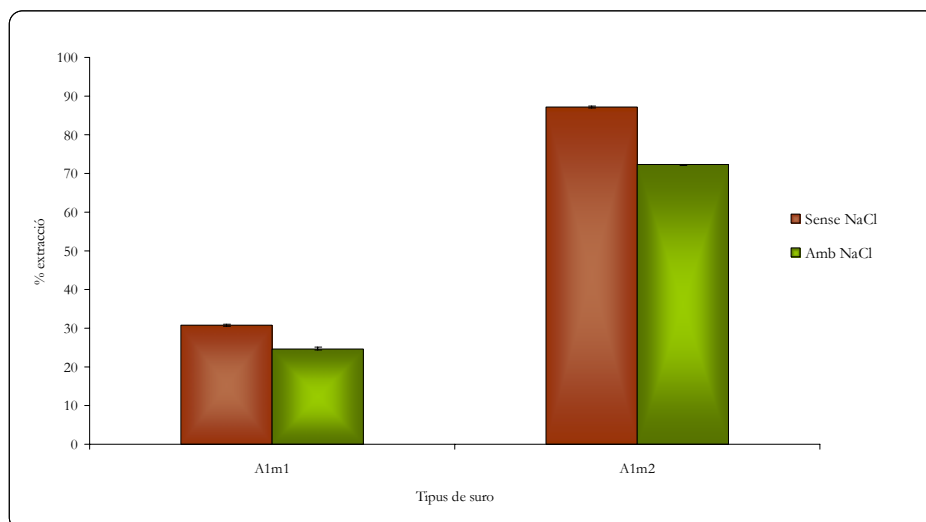


Font: Elaboració pròpia

De la *figura24* es pot arribar a la conclusió que el clorur de sodi no interfereix en el procés d'adsorció pel Pal·ladi. Només s'observa una molt petita diferència pel suro A1m1, probablement degut a diferències de reproductibilitat del sistema, doncs sense NaCl s'extreu el 100% de Pd(II) mentre que en presència de la sal l'extracció és del 96%. En canvi, pel suro A1m2 no hi ha diferència respecte que hi hagi NaCl a elevada concentració en la mostra inicial o que no n'hi hagi.

En termes generals, podem dir que no hi ha interferència significativa per la presència de Cl⁻ al medi de càrrega inicial, probablement degut a una alta especificitat de l'enllaç entre el suro i els cloro-complexes aniònics del metall, així com a l'alta mobilitat del anió de Pal·ladi (PdCl₄²⁻).

FIGURA 25: Comparació extracció Platí amb presència de NaCl o sense, després de 24 hores de contacte amb el suro A1m.



Font: Elaboració

pròpia

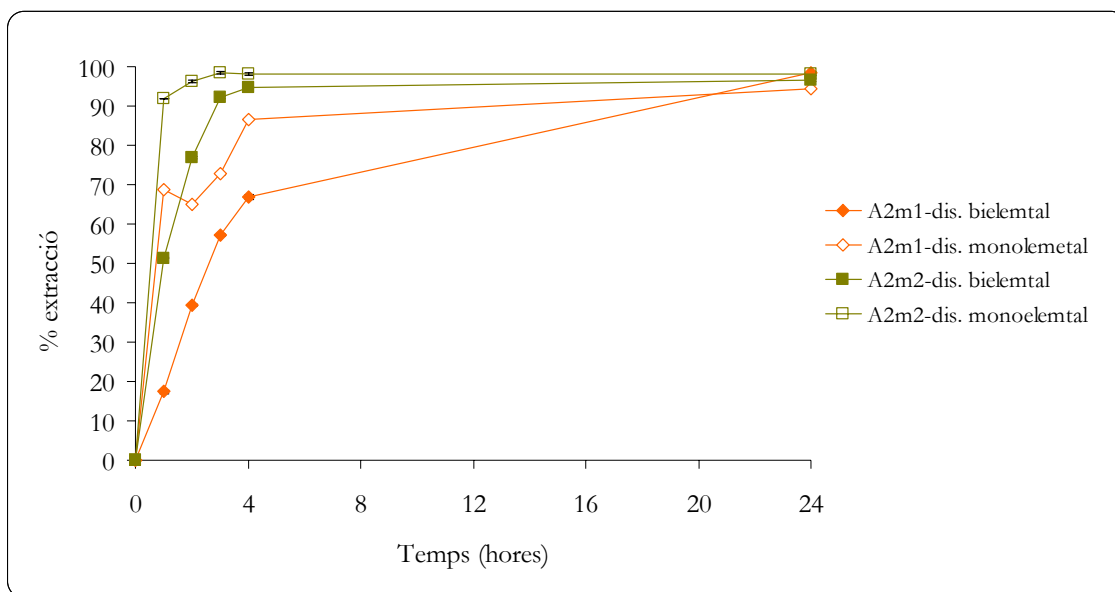
L'adsorció del Platí es veu més afectada per la presència de NaCl que la del Pal·ladi, de manera que hi ha una certa competència pels llocs actius del suro. Amb tot, les diferències no són massa grans, de manera que pel suro A1m1, quan no hi ha sal l'extracció, és d'un 31% i amb sal del 24%, observant-se tan sols una disminució del 7%. Respecte al suro A1m2, els valors en absència de NaCl i amb NaCl són de 87% i de 72% respectivament, ara amb una diferència més gran, del 15%.

En aquest cas, a diferència del Pal·ladi, la certa interferència trobada pot tenir a veure amb la diferent mobilitat dels anions corresponents. Així, tenint en compte que l'anió PtCl_6^{2-} és poc mòbil en comparació al PdCl_4^{2-} , es pot extrapolar certa interferència per la presència d'ions de la sal, concretament pels Cl⁻. Així, l'elevada concentració de clorurs al medi aquós inicial (solució de càrrega), impediria o dificultaria la interacció dels anions dels PGMs amb els grups actius del suro, sobretot en el cas del Platí que forma anions poc mòbils.

5.8 Comparació de la extracció en medis de càrrega monoelemental o bielementals

Els experiments realitzats fins ara partien d'unes dissolució càrrega que contenia els dos metalls, en el darrer cas a concentració de $1,88 \times 10^{-4}$ M. Per comprovar que realment no hi ha competència entre ambdós metalls, ens disposem a estudiar com es comporta l'extracció de cada metall amb el mateix tipus de suro, amb una solució de càrrega que contingui inicialment tan sols un dels PGMs.

FIGURA 26: Cinètica d'extracció del Pal·ladi per una dissolució de càrrega monoelemental (Pd) o bielemental (Pd i Pt).

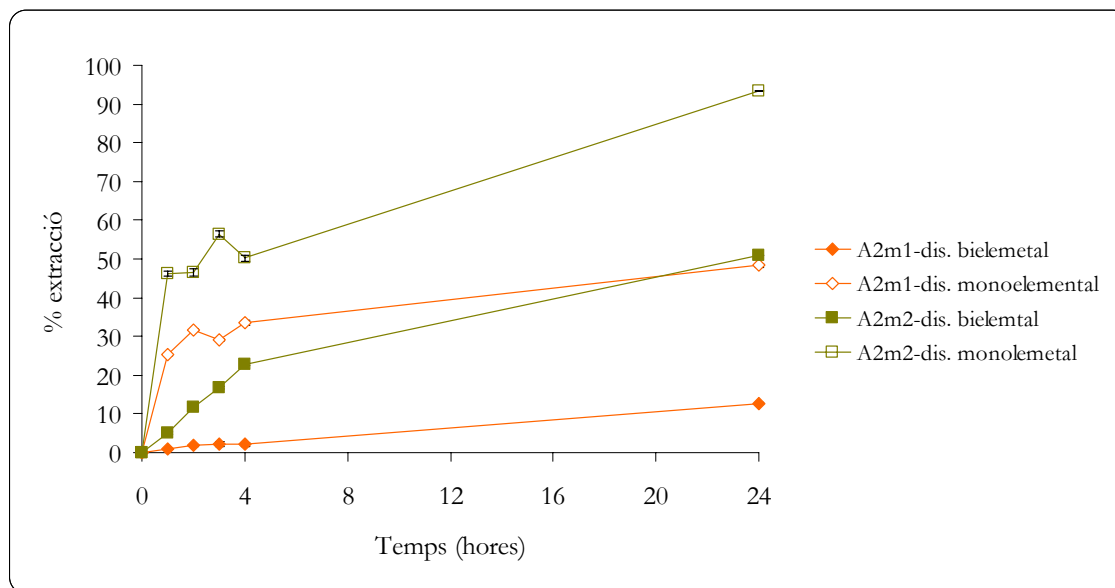


Font: Elaboració pròpia

Com s'observa en la *figura 26* la cinètica d'adsorció és molt més ràpida quan el Pal·ladi es troba sol en la solució inicial de càrrega, encara que els valors màxims d'extracció siguin pràcticament idèntics en 24 hores. La diferència rau en que el suro, a temps llargs i concentracions molars d'anions menors, té capacitat suficient per extreure pràcticament tot el Pal·ladi, sense que hi hagi cap competència amb altres anions.

El rendiment d'adsorció a temps llargs mostra un comportament semblant tan pel suro de gra més gran (A2m1) com pel de gra més fi (A2m2), la diferència esdevé en la forma de la corba de la cinètica i, per tan, en la velocitat d'adsorció.

FIGURA 27: Cinètica d'extracció del Platí per una dissolució de càrrega monoelemental (Pt) o bielemental (Pd i Pt).



Font: Elaboració pròpia

El fet de tenir només Platí a la dissolució de càrrega afavoreix una cinètica molt més ràpida i una capacitat d'extracció molt més gran d'aquest, tal i com s'observa a la *figura 27*. De manera que en el cas del suro A2m2, s'aconsegueix adsorbir el 93%, pràcticament tot el Platí, mentre que quan en la solució inicial de càrrega on hi ha també Pal·ladi només s'adsorbeix al suro el 50%. De la mateixa forma succeeix pel suro A2m1, tot i que amb valors d'adsorció més baixos (tal com ja s'ha comentat anteriorment, veure comentaris de la *figura 21*).

S'observa, altre cop, certa competència entre els anions de PtCl_6^{2-} i de PdCl_4^{2-} . L'anió de Platí, és una molècula de grans dimensions i de pes superior a l'anió de Pal·ladi, de manera que li resulta més difícil establir una interacció amb els suro. Així, en solucions de càrrega contenint ambdós metalls, el Platí triga més a arribar a interaccionar amb els grups actius del suro, i quan ho aconsegueix es troba amb que el lloc actiu del suro ja està ocupat per una molècula aniònica de Pal·ladi, que és molt més mòbil i ràpida.

D'altra banda, una major afinitat del suro amb l'ió de tetraclorur de Pal·ladi (II) pot explicar la competència amb l'hexaclorur de Platí (IV). Aquesta diferència d'afinitat pot ser deguda a les pròpies característiques del suro i dels seus grups actius. També la situació d'aquests llocs actius respecte la totalitat del suro pot afectar a la millor penetració d'un anió petit respecte un de gran: tan si els grups actius estan massa propers entre sí, com si

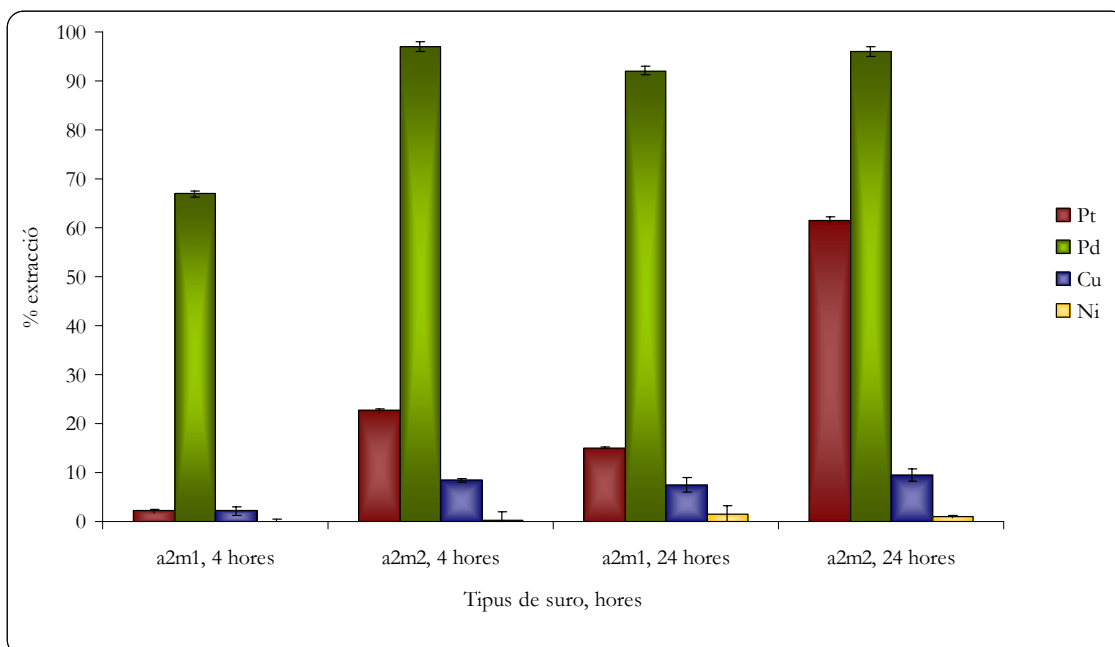
estan massa propers a la base del material de suro. En el primer cas, l'anió de Platí, en ser tant gran, es crea una repulsió entre d'altres anions propers. Això produiria que no interaccionessin tots els llocs actius, sinó que en quedarien de bloquejats i per tan sense interaccionar, baixant la capacitat del mateix material. Quan al segon motiu, possibles problemes estèrics amb la matriu del suro dificultarien la seva interacció amb grups actius molt inserits a la matriu.

5.7 Estudi de la selectivitat

S'analitza la selectivitat del suro A2m per l'adsorció d'ambdós metalls, en presència d'altres metalls segons l'origen de certes mostres reals, en dos medis diferents, la concentració inicial de tots els metalls és la mateixa que la de Pal·ladi i Platí, $1,88 \times 10^{-4}$ M.

En el primer tipus de mostra preparada s'intenta simular una mostra provinent de mines de PGMs, on s'hi pot trobar Coure i Níquel. En canvi, el segon tipus de mostra correspondria a una solució típica del lixiviat de catalitzadors de vehicles, que contenen Platí, Pal·ladi, Ferro, Plom i Alumini, entre d'altres elements minoritaris que es trobarien en mostres reals i que no tindrem aquí en compte perquè són prou minoritaris per no esperar interferències importants.

FIGURA 28: Extracció de Platí i Pal·ladi en una dissolució càrrega amb coure i níquel.

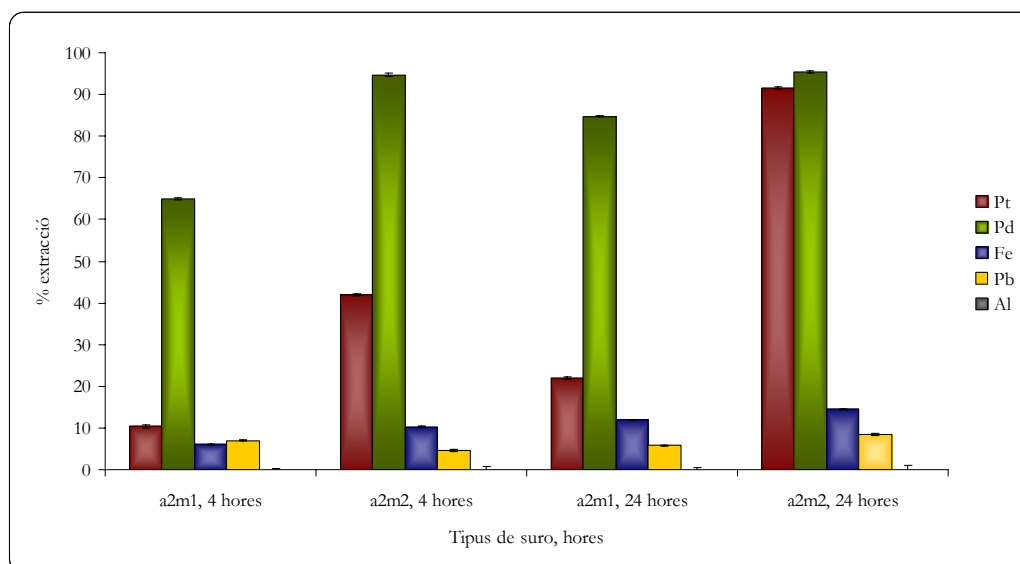


Font: Elaboració pròpia

Quan a la mostra preparada segons la possible composició d'una mostra real d'un mineral de PGMs, en la *figura 28* s'observa com l'adsorció del Pal·ladi és important en tots els casos mostrats. El Platí és el següent metall que té el percentatge d'adsorció més alt després del Pal·ladi, sent força baix (pels motius que ja s'han exposat anteriorment) excepte si es treballa amb el suro de mida petita (A2m2) i si donem prou temps al sistema (24h) per assolir el màxim rendiment d'extracció del Platí. Mentre que ni el Coure ni el Níquel són pràcticament extrets per aquests materials.

En el cas del Coure, sembla que hi ha certa adsorció per part del suro, però petita tot i que ràpida. El Níquel no es absorbit pel suro en cap cas, ni canviant la mida de la partícula ni donant més temps al procés d'adsorció.

FIGURA 29: Extracció de Platí i Pal·ladi en una dissolució càrrega amb Ferro, Plom i Alumini.



Font:

Elaboració pròpia

Pel cas de la mostra que té la composició propera a la d'un lixiviat de catalitzador de cotxe, la *figura 29* mostra els resultats obtinguts. El Pal·ladi torna a ser el metall que millor s'adsorbeix en qualsevol cas, obtenint-se el valor màxim d'adsorció en 24 hores pel suro A2m2, del 96%. En el cas del Platí s'obtenen valors d'adsorció força alts, pel suro A2m2 i en 24 hores, l'extracció és del 92%, per tan amb valors similars als obtinguts pel Pal·ladi, però amb cinètica més lenta, doncs necessitem arribar a les 24 hores per obtenir rendiments alts, tal i com ja s'ha comentat.

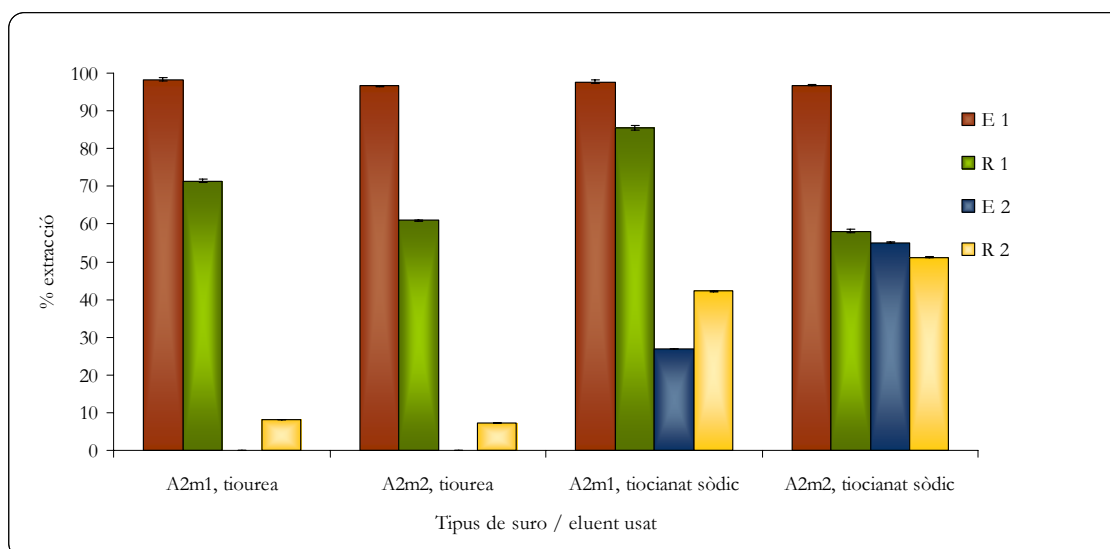
El suro, com ja s'ha comentat anteriorment, presenta gran afinitat pels metalls de Platí i Pal·ladi, amb valors d'adsorció molt superiors respecte a la resta de metalls present en la solució de càrrega inicial. El Ferro és el següent metall que més s'adsorbeix, però en un percentatge molt inferior respecte als PGMs. La màxima extracció es dona en 24 hores pel suro A2m2 on s'adsorbeix un 15%. Del Plom se'n separa un màxim d'un 8% emprant el mateix sistema que pel Ferro. L'Alumini no és adsorbit pel suro.

El comportament del suro en aquests estudis de selectivitat segueix sent el mateix que l'observat en els casos anteriors. A major temps d'extracció, hi ha més contacte entre el suro i la solució de càrrega inicial contenint tots els metalls, i conseqüentment s'obtenen millors valors d'adsorció d'aquests. Pel suro amb mida de partícula més petita, l'adsorció és més eficient i el suro és capaç d'extreure més material. S'evidencia, doncs, una selectivitat pels dos metalls estudiats front Cu, Ni, Fe, Pb i Al, tal com era d'esperar degut als grups actius catiónics presents al suro ($-NR_3^+$), afins als complexos aniónics de Pd i Pt ($PdCl_4^{2-}$ i $PtCl_6^{2-}$).

5.8 Estudis d'elució.

Per a la recuperació dels metalls adsorbits al suro, s'assaja l'ús de diferents solucions d'elució o recuperació. Els agents emprats són el tiocianat sòdic (FONTÀS, C, 2002). i la tiourea (MILLAS, A., 1998). D'altra banda, també s'avalua la reutilització del suro per una segona etapa d'extracció i elució. La càrrega del suro es realitza mitjançant els experiments ja descrits d'extracció (sòlid-liquid), i en les condicions ja establertes (medi inicial de Pt i Pd a concentracions $1,88 \times 10^{-4}$ M, i pH del medi aquós àcid (pH=2)). Per la reutilització del suro, es realitzen etapes successives d'adsorció i elució, amb neteja amb HCl 1M (30min.) en el pas intermedi després de la primera reextracció o elució cap a la segona etapa d'extracció o adsorció.

FIGURA 30: Extracció i reextracció del Pal·ladi pel suro A2m



Font: Elaboració pròpia

En línies generals s'observa, en la *figura 30*, com la recuperació de metalls mitjançant tiourea o tiocianat sòdic es força similar, amb una certa diferència però, que és que amb el suro A2m1 s'obtenen millors recuperacions de Pal·ladi respecte l'A2m2 en la primera etapa d'elució.

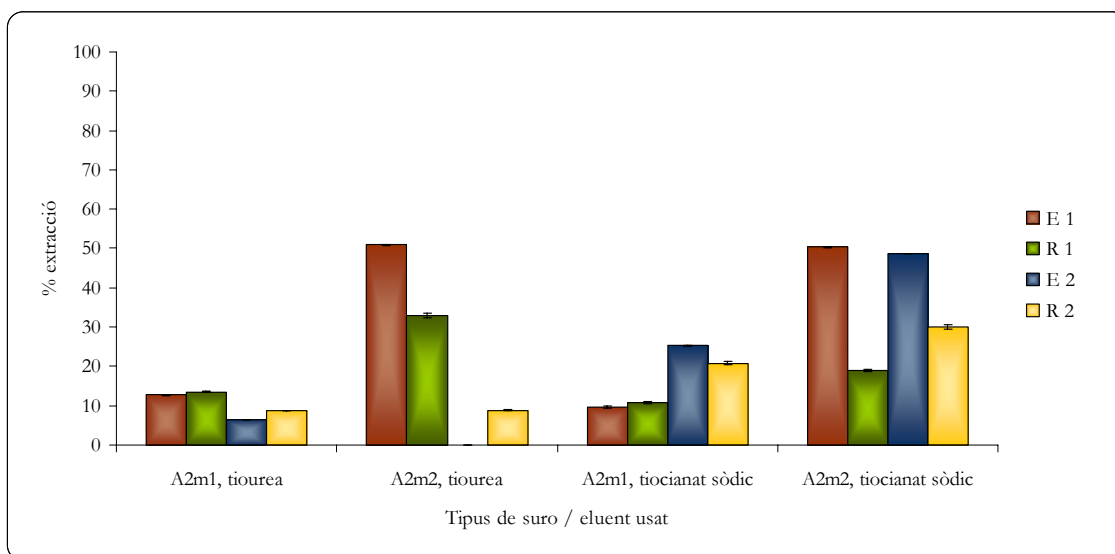
En la segona extracció (E2), el suro tractat amb tiourea no és capaç de readsorbir de nou més metall, mentre que el tractat amb tiocianat sòdic torna a extreure Pal·ladi, tot i que amb valors molt inferiors a la primera extracció: així, s'extreu el 27% de Pal·ladi inicial amb el suro A2m1 i 55% amb el suro A2m2 en la segona extracció (E2), mentre que a la

primera extracció (E1) els valors aconseguits de Pal·ladi adsorbit eren aproximadament del 100%.

Aplicant la segona elució (R2) dels metalls, s'observa en tots els casos com el percentatge recuperat és superior al que s'ha extret en la segona etapa (E2). Això significa que es recupera part del material adsorbit al suro en la primera extracció i que no havia estat recuperat en la primera elució o reextracció, i que tampoc s'ha eliminat en el procés de rentat amb HCl 1M (que resulta ser ineficient). Aquesta etapa de rentat seria bo d'estudiar-la en un futur proper per millorar la reutilització del suro.

Quan al tiocianat sòdic (NaSCN), en el cas del suro A2m1 quasi s'aconsegueix recuperar la totalitat de metall, amb una primera etapa d'adsorció o extracció (E1) del 98%, i una elució o recuperació (R1) del 86%. Tanmateix en la segona etapa d'extracció (E2), els valors són força baixos, un 27%. En canvi quan es treballa amb el suro de mida més petita (A2m2), s'aconsegueix extreure 55% en la segona extracció (E2), i gairebé es recupera tot (R2).

FIGURA 31: Extracció i reextracció del Platí pel suro A2m.



Font: Elaboració pròpia

Com succeïa en el cas del Pal·ladi, el sistema del suro amb Platí tractat amb tiourea no és capaç d'extreure una segona vegada el Platí. Ara, l'ús de tiourea com eluent de Platí és més eficient que no pas l'ús de tiocianat de sodi fet ja demostrat en treballs publicats anteriorment (FONTÀS, C. 2003), ja que elueix més metall si més no en la primera recuperació (R1) de l'adsorbit inicialment (E1). Malgrat tot, no tenim una segona extracció

(E2) gens eficaç. Per tant, si es vol reutilitzar el suro per una segona extracció sembla més adient l'ús de tiocianat sòdic. Així, l'ús del tiocianat de sodi dona un resultat força bo. Un cop el suro és tractat amb l'eluent, aquest suro és capaç d'adsorbir més quantitat de Platí. Seguint amb el NaSCN en el cas de A2m1 trobem una primera adsorció o extracció (E1) del 10% i la segona arriba fins el 25% (E2). Això suposa que un cop tractat amb el NaSCN, el suro és capaç de d'adsorbir o extreure més del doble de metall. En el suro A2m2 ambdues etapes d'adsorció son similars (E1=50% i E2=49%) .

Quan es procedeix a l'elució amb NaSCN i per segon cop del suro, després d'una etapa d'extracció i elució (R2), es recupera més metall que en la primera etapa de recuperació (R1). Això és causat perquè probablement en la primera etapa de reextracció no s'extreu la totalitat del metall adsorbit i llavors es recupera bona part en la segona ocasió, per tan degut a una neteja del suro ineficient, com ja s'ha comentat pel cas del Pal·ladi. Recordar, doncs, que caldria fer esforços en aquest sentit en treballs futurs, per tal de millorar la possible reutilització del suro.

6 Conclusions

Com s'ha comentat, el treball pretén avaluar un nou material útil en el camp de la química analítica per ser usat com a bescanviador iònic enfront d'altres materials convencionals força emprats, tals com les resines orgàniques sintètiques o les membranes tan líquides com membranes sòlides.

En el present cas s'ha usat suro modificat per l'adsorció de Pal·ladi i Platí, metalls nobles, escassos i d'alt valor econòmic, per tant amb un gran interès per ser recuperats dels usos que se'n donen actualment, principalment com components en catalitzadors d'automòbils. Els diferents mètodes establerts fins ara de recuperació tan d'aquests metalls com d'altres (metalls pesants per exemple), suposa l'ús d'importants quantitats de materials de separació en la indústria del reciclatge. La substitució dels materials convencionals que esmentaven (alguns d'ells són difícils de preparar, amb certs inconvenients mediambientals tan en els processos relacionats amb la seva obtenció com en el seu ús aplicat) és força interessant avui dia.

L'ús del suro com a material de separació aporta valors afegits força clars: el seu origen natural, sense un tractament important per ser usat com adsorbent, no hi ha requeriments energètics per la seva fabricació i transport, i substitució d'un material altament contaminant per un material natural i reutilitzable en usos futurs. D'altra banda, amplia les possibilitats d'aplicació d'un material autòcton com és el suro, i consegüentment estabilitza el mercat de matèria primera, tot assegurant-ne la continuïtat de la seva explotació a Catalunya, de manera que indirectament pot evitar tan l'abandonament agrícola, com la possible pèrdua de boscos d'alzines sureres.

En el marc de l'estudi i analitzant els resultats obtinguts, s'extrapolen les següents conclusions sobre les característiques i capacitat d'ús del suro modificat com bescanviador iònic per la separació de Pal·ladi i Platí:

- a) Els suros modificats amb grups amino quaternari (per tan amb grups amino protonats) van millor que els suros modificats amb grups actius amino sense protonar (per tant neutres), i aquests darrers van millor que el suro sense modificar, per a l'adsorció dels cloro-complexes aniònics de Pal·ladi i Platí.
- b) El pH adient per l'adsorció dels metalls del Grup del Platí (PGMs), tals com el mateix Platí i el Pal·ladi, aquests en forma dels seus cloro-complexes respectius

- (PtCl_6^{2-} i PdCl_4^{2-}) ,correspon a una solució àcida a pH 2 amb HCl, pels suros modificats (A18 i AXm).
- c) Els suros S18 i P18, presenten bons valors d'adsorció a pH 6 pel Pal·ladi. De totes maneres, no s'aconsella l'ús d'aquests suros ja que el P18 és el precursor directe de l'A18 i difícilment tindrà grups actius amb càrrega positiva (que és el què es necessita per l'adsorció dels cloro-complexes aniònics dels PGMs), i el S18 és un suro natural del qual se'n desconeixen els grups iònics intrínsecs.
- d) En qualsevol tipus de suro s'observa millor afinitat d'adsorció pels clorocomplexes de Pal·ladi respecte als de Platí. S'evidencia doncs una certa competència entre els clorocomplexes del Pal·ladi i Platí per la seva interacció amb els grups actius del suro. En un medi monoelemental (per cada metall) s'obtenen cinètiques més ràpides i percentatges d'extracció superiors, sent la cinètica d'adsorció del Platí molt més lenta que el Pal·ladi degut a la menor mobilitat dels clorocomplexes del primer.
- e) Els suros AXm2, de gra més fi (2 mm), presenten valors d'adsorció superiors respecte als seus homòlegs de mida superior (4 mm). Aquesta relació es dona tan en el Pal·ladi com el Platí i s'evidencia amb un increment de la cinètica d'adsorció i del percentatge d'adsorció, degut a una major superfície específica a mida inferior.
- f) L'addició de clorurs en el medi càrrega, s'ha afegit donat que serà un anió comú als tipus de mostres que es volen simular, i en forma de NaCl enlloc de HCl per no variar l'acidesa de la dissolució de càrrega inicial que no interessa que baixi de pH 2, com ja s'ha comentat. Com s'ha pogut comprovar, la presència de Cl^- a elevades concentracions (1M) no afecta sobre l'adsorció del Pal·ladi, però en canvi afecta lleugerament a l'adsorció del Platí, degut també a la baixa mobilitat dels seus cloro-complexes.
- g) Respecte a l'estudi de selectivitat d'un material com el suro convenientment modificat, s'observa com aquest presenta alta afinitat pels dos metalls estudiats, encara que adsorbeix lleugerament altres metalls com el Coure en un medi de

càrrega amb Pd, Pt, Cu i Ni, i certa afinitat pel Ferro i el Plom en un medi de càrrega amb Pd, Pt, Fe, Pb i Al.

- h) Respecte als sistemes d'elució dels PGMs, s'han assajat els més emprats a la literatura per aquests metalls: tiourea i tiocianat de sodi. S'evidencia que els percentatges de recuperació són millors amb el tiocianat de sodi (NaSCN), sobretot si tenim en compte una possible reutilització del suro. S'haurà de treballar amb volums petits per millorar rendiments, i l'etapa intermèdia de neteja s'ha d'optimitzar adequadament per assegurar un millor rendiment en la reutilització del suro

7 Planificació

En aquest apartat es mostren els períodes de temps dedicats a la realització del projecte en la taula a la pàgina següent. Es tracta d'una aproximació als períodes de treball a fi de simplificar i fer més visual la planificació.

El concepte *experimental* correspon al temps dedicat a la realització de la feina de laboratori. Respecte a la *redacció*, correspon al període d'obtenció d'informació i elaboració de la memòria, durant aquells espais de temps amb major dedicació. Malgrat tot, la elaboració de la memòria s'ha fet de forma continuada cercant nova informació i inserint al projecte sempre que era necessari.

8 Bibliografia

- AAVV (1992). *Enciclopèdia Catalana; vol: 22*. Barcelona: Enciclopèdia Catalana S.A. ISBN 84-7739-064-9.
- CELA, R., LORENZO R. A., CASAIS M^a C. (2002). *Técnicas de separación en química analítica*. Madrid: Editorial Síntesis, S.A. ISBN: 84-9756-028-0.
- MELBER, C., KELLER, D. i MANGELSDORF, I. (2002). *Palladium: Environmental Health Criteria; 226*. Ginebra: United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation i World Health Organization. International Programme on Chemical Safety (IPCS). ISBN 92-4-157226-4.
- MONTOYA OLIVER, J.M. (1980). *Los alcornoques; (Quercus suber L.)*. Madrid: Publicaciones de extensión agraria. ISBN: 84-341-0227-7.
- PÉREZ MARQUEZ, F. i PÉREZ GONZÁLEZ, M. C. (1982). *El Acornoque y el corcho*. Badajoz: Universidad de Extremadura, Instituto de ciencias de la educación. ISBN 600-2593-4.
- PLA CASADEVALL, P. (1976). *El suro: què és i per què serveix?*. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya, Diputació provincial de Girona: Cambra de comerç i indústria. ISBN 84-600-0577-1.
- ROSNER, G., KÖING H. P. i COENEN-STASS D. (1991). *Platinum: Environmental Health Criteria; 125*. Ginebra: United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation i World Health Organization. International Programme on Chemical Safety. ISBN 0250-863X.
- SKOOG, D. A., DOUGLAS A. (2005). *Fundamentos de química analítica*. 8^{ena} ed. Madrid: Thompson, cop. ISBN 84-9732-333-5.
- VALCÁRCEL CASES, M. (2003). *Técnicas analíticas de separación*. Sevilla: Editorial Reverté S.A. ISBN: 84-291-7984-4.
- BARDAJÍ, E. (2006). *Suro químicament modificat: Aplicacions en química i biotecnologia*. LIPPSO, Departament de química, Universitat de Girona.
- FONTÀS, C., SALVADÓ, V. i HIDALGO, M. (2002) *Separation and Concentration of Pd, Pt, and Rh from Automotive Catalytic Converters by Combining Two Hollow-Fiber Liquid Membrane Systems*. Departament de Química, Universitat de Girona.
- FONTÀS, C., SALVADÓ, V. i HIDALGO, M. (2003). *Selective enrichment of palladium from spent automotive catalysts by using a liquid membrane system*. Departament de Química, Universitat de Girona.
- FONTÀS, C., TAYEB, R., TINGRY, S., HIDALGO, M. & SETA, P. (2005). *Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM)*. Department of Analytical Chemistry, University of Girona. Laboratoire Eau et Technologies Membranaires, Hammam Lif, Tunisia. Institut Européen des Membranes, Montpellier, France.

- MERGET, R. i ROSNER, G. (2001). *Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters*. Department of Internal Medicine, Division of Pneumology, Allergology and Sleep Medicine, University Hospital. Bergmannsheil, Germany.
- RAO, C.R.M. i REDDI G.S. (2000). *Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trend in their determination*. Geochemistry Division, Geological Survey of India, Bandlaguda, India.
- VILLAESCUSA, I., MARTÍNEZ, M. i MIRALLES N. (2000) *Heavy metal uptake from aqueous solution by cork and yohimbe bark wastes*. Departament d'Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària, Universitat de Girona
- CRUZ FLIX, X. (2004). *Problemàtica mediambiental de Pd i Pt dels catalitzadors d'automòbils: recuperació mitjançant sistemes de membranes líquida*. Palet, C. (dir). Treball de recerca. Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), facultat de ciències.
- MILLAS NICUESA, A. (1998). *Separación y preconcentración de Pd(II) y Pt(II) mediante un sistema de membrans líquidas soportadas tubulares, para su posible aplicación a la reutilización de catalizadores de coches así como al control de emisiones*. Palet, C i Valiente, M. (dir). Treball de recerca. Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), facultat de ciències.
- AVUI, Lara Bonilla, 2004. *La indústria surera catalana lidera el mercat i produeix el 70% dels taps de cava i xampany del món*.
- EL PAÍS, Borja Guerrero, 11/07/04. *El tapón de la industria del corcho; El plástico, el retroceso del consumo y la depreciación del dólar ponen contra las cuerdas al sector*.
- AVUI, Lara Bonilla, 2004. *La industria surera catalana lidera el mercado y produce el 70% de los tapones de cava y champagne del mundo*.
- EL PAÍS, Malen Aznarez, 05/11/2006. *El ocaso del alcornoque*.
- WIKIMEDIA FOUNDATION, Inc. <http://www.wikipedia.org>. (16 de juny 2007).
- UNITED NATIONS CONFERENCE ON TRADE AND DEVELOPMENT (UNCTAD):(<http://www.unctad.org/infocomm/espagnol/platino/plane.htm>.. (8 de Març 2007).
- UNITED NATIONS CONFERENCE ON TRADE AND DEVELOPMENT (UNCTAD):. <http://www.unctad.org/infocomm/espagnol/paladio/plane.htm>. (8 de Març 2007)