

UAB

Universitat Autònoma de Barcelona

FACULTAT DE CIÈNCIES

EL SURO COM A ADSORBENT DEL PLOM I EL POLONI



Memòria del projecte de final de carrera de Ciències Ambientals

Presentada per: Alba Valls Palma

Dirigida per: Dra. Cristina Palet i Dr. Pere Masqué

Bellaterra, a 4 de Febrer de 2009

Agraïments

Aquest projecte de final de carrera és fruit d'un gran grup de persones que m'han ajudat a tirar-lo endavant i a realitzar-lo amb un somriure. En primer lloc, agrair a la Dra. Cristina Palet, directora del projecte, per donar-me la oportunitat de treballar en aquest projecte i en aquest tema, per apropar-me una mica al món del laboratori i la recerca, per donar-me un cop de mà en cada entrebanc que he trobat i per les infinites estones de reunió compartides. També agrair al Dr. Pere Masqué el seu ajut en tot moment, sobretot en la fase del projecte referent al poloni, sempre resultats amunt, resultats avall..., també per introduir-me en el món de la recerca. Moltes gràcies a tots dos.

A continuació, donar les gràcies a les persones dels dos laboratoris on he realitzat aquest projecte, per la seva ajuda sempre que ho necessitava, sabent que elles tenien un munt de feina per endavant. Així que:

Gràcies GTS! Gràcies per les bones estones passades amb vosaltres. A la Marta per anar-me informant d'on estava tot el material, per ajudar-me amb tots els dubtes químics que em sorgien i amb l'ICP. A la Pili, també per baixar amb mi dies i dies a l'ICP per analitzar les mostres, ajudar-me a entendre els resultats i com funcionava tot. A la Montse per la seva ajuda des del punt G amb tots els papers a omplir, per recordar-me els paràmetres de qualitat i seguretat al laboratori, a vegades s'obliden..., i per tota la informació i ajuda rebuda. A la Bea, per la seva ajuda amb el microones i les seves membranes de pressió. Al Gus, pels seus apunts tècnics en tot moment. Al Víctor, perquè recordi les meves visites amb tornada al laboratori. I a tota la resta gràcies per tota l'ajuda: Elena, Oriol, Enrique i Angélica.

Gràcies LRA! Gràcies per donar-me suport en tot moment. A la Núria per estar sempre que he necessitat la seva ajuda, amb el tractament de mostres, de resultats... A la Carolina pel seu suport i les seves ajudes amb els càlculs i conceptes de radioactivitat. Al Joan Manel per les seves mesures i per l'ajut quan tenia dubte. A l'Ester pel seu somriure en tot moment i el seu no parar. A l'Eli pel suport i per intentar tranquil·litzar-me. I a la resta: César, Patri, Claudia i Vie, pel seu suport.

Les de bàsquet i els misters, què dir-ne d'elles i d'ells, doncs que han fet que durant tres moments cada setmana no existissin problemes de projectes. Gràcies per fer-me riure i pels bons moments que hem passat juntes. I suposo, que també us hauré de donar les gràcies per fer-me la punyeta amb certs temes, han sigut moments divertits, també.

Al amics de cole, a tots ells moltes gràcies, que encara que aquest any ens hem vist poc, seguim ajudant-nos sempre que ho necessitem. M'han donat ànims i hem passat bones festetes junts.

No em puc oblidar de la gent de la uni, sobretot del green team. A la Vie, pel seu suport en qualsevol moment i per qualsevol cosa, sempre posant bona cara i animant-me a continuar i fer dels problemes, problemets. Als Carlos i el Toni, quin trio, m'han fet riure i han estat al meu costat. I a l'Alba, pels ànims i per les bisnotes. Bé, i per la resta de companys que t'animen.

També haig de donar les gràcies a Amphos 21 i tota la seva gent, fa poc que hi sóc, però des d'un primer moment m'han acollit i m'han ajudat en tot el que necessitava, en la feina i en el projecte, donant-me consells i ànims. A la Lara i a la Mireia, per donar-me la oportunitat d'entrar-hi a treballar. A la Vane, el llibre obert, per ajudar-me cada tarda mil i un cops. I al David, Carolina, Eli i la resta pel seu suport.

I finalment, però no menys important, a la família, sobretot als meus pares, pel suport incondicional en tot moment, que encara que no sabessin gaire de què va tot m'han ajudat amb el que fes falta.

A TOTS VOSALTRES MOLTÍSSIMES GRÀCIES!

Índex

1. Introducció	7
1.1 El suro.....	7
1.1.1 Estructura	8
1.1.2 Propietats	9
1.1.3 Alzina Surera (<i>Quercus suber</i>)	10
1.1.4 Usos	11
1.1.5 Procés de fabricació del suro	12
1.2 El plom	12
1.2.1 Usos	12
1.2.2 Problemàtica ambiental	13
1.3 El poloni.....	14
1.3.1 Usos	15
1.3.2 Problemàtica ambiental	15
2. Justificació	17
3. Objectius	19
4. Metodologia	21
4.1 Materials i equipaments	21
4.2 Reactius, dissolucions i dilucions	22
4.3 Procediment experimental	24
4.3.1 Procediment general	24
4.3.1.1 Anàlisi de plom (en solució).....	25
4.3.1.2 Anàlisi de poloni (en el suro)	26
4.3.2 Procediments concrets.....	30
4.4 Instrumentació	33
4.4.1 Espectròmetre d'Emissió Òptica per Plasma d'Acoblament Inductiu (ICP-OES)	33
4.4.2 Microones Analític.....	34
4.4.3 Detector d'Espectrometria Alfa.....	35
5. Resultats i discussió.....	37
5.1 Plom	37
5.1.1 Efecte de la mida del suro i la concentració de plom	38
5.1.2 Comparació entre lots diferents	40
5.1.3 Influència de cations	42
5.1.4 Efecte de la mida del suro i la concentració de plom al lot nou	43

5.1.5 Recuperació.....	46
5.1.6 Mostres reals.....	47
5.2 Poloni	48
5.1.1 Efecte de la mida del suro i la concentració de plom	48
5.1.2 Efecte de la mida del suro i la concentració de plom al lot nou	49
5.1.3 Mostres reals.....	51
6. Conclusions	53
7. Planificació	57
8. Pressupost.....	59
9. Bibliografia	61

Índex taules i figures

Taules	pàg.
Taula 1. Propietats del suro	9
Taula 2. Reactius utilitzats en aquest projecte	22
Taula 3. Dissolucions emprades en aquest projecte	23
Taula 4. Dilucions utilitzades en aquest projecte	23
Taula 5. Càlcul del percentatge d'extracció de plom al suro	25
Taula 6. Càlcul del percentatge de recuperació de plom	26
Taula 7. Activitat de Po-210 afegida a la solució de càrrega	28
Taula 8. Activitat de Po-209 afegida abans de la digestió del suro	28
Taula 9. Dades necessàries pel càlcul de l'activitat final de Po-210	28
Taula 10. Comptes per minut de Po-209 i Po-210	29
Taula 11. Rendiment químic de l'anàlisi i activitat de Po-210	29
Taula 12. Experiments realitzats pel plom i pel poloni	37
Taula 13. Experiments realitzats pel plom i paràmetres emprats	37
Taula 14. Mides de suro de cada lot	41
Taula 15. Anàlisi semi-quantitativa de les mostres reals M5, M7 i RT	47
Taula 16. Quantitat de plom (ppm) present en les mostres reals M5, M7 i RT (determinat per addició estàndard)	48
Taula 17. Experiments realitzats pel poloni i paràmetres emprats	48
Taula 18. Activitat de Po-210 de les mostres reals	51

Figures	pàg.
Fig. 1. Creixement del suro	7
Fig. 2. Cèl·lula (A: secció longitudinal, B: secció transversal) i composició de la membrana cel·lular del suro (C: capa cel·lulòsica, S: capa suberificada, L: capa lignificada)	8
Fig. 3. Alzina surera (<i>Quercus suber</i>)	10
Fig. 4. Espècies presents en els boscos de suredes. A: alzina (<i>Quercus ilex</i>), B: arboç (<i>Arbutus unedo</i>), C: galzeran (<i>Ruscus aculeatus</i>), D: bruc boal (<i>Erica arborea</i>), E: arítjol (<i>Smilax aspera</i>), F: lligabosc (<i>Lonicera implexa</i>), G: roja (<i>Rubia peregrina</i>), H: heura (<i>Hederah elix</i>)	11
Fig. 5. Distribució de les suredes	11
Fig. 6: Usos del plom (2006)	13

Fig. 7. Cadena de desintegració de l'Urani-238	15
Fig. 8. Esquema del procediment experimental a seguir	24
Fig. 9. Esquema del tractament de la mostra a seguir per a l'anàlisi de poloni	26
Fig. 10. Recta de calibrat per obtenir el límit de quantificació (LQ)	32
Fig. 11. Recta de calibrat per obtenir la concentració de plom en una mostra de baixes concentracions	32
Fig. 12. Esquema dels components d'un vas de PFA per microones analític	34
Fig. 13: Capacitat d'adsorció del suro en funció de la concentració inicial de plom de la solució de càrrega	38
Fig. 14: Percentatge d'extracció de plom respecte la concentració inicial de plom en la solució de càrrega	39
Fig. 15: Cinètica d'extracció del plom emprant diferents mides de suro i a concentracions inicials de plom diferents	40
Fig. 16: Cinètica d'extracció de plom en funció del lot de suro i de la mida de suro, a concentracions inicials de plom diferents	41
Fig. 17a: Cinètica d'extracció en funció del lot de suro (S18 i S1)	42
Fig.17b: Cinètica d'extracció en funció del lot de suro (S19 i S8)	42
Fig. 18: Percentatge d'extracció de plom en funció de la matriu de la solució de càrrega (variació de cations monovalents)	43
Fig. 19: Percentatge d'extracció de plom en funció de la matriu de la solució de càrrega (variació de cations mono i divalents)	43
Fig. 20: Cinètica d'extracció de plom amb el suro del lot nou, emprant diferent mida de partícula.	44
Fig. 21: Capacitat d'adsorció del suro en funció de la concentració inicial de plom de la solució de càrrega, pel lot nou a dues mides de partícula diferents (S8 i S9)	45
Fig. 22: Percentatge d'extracció de plom respecte la concentració inicial de plom en la solució de càrrega	45
Fig. 23: Percentatge de recuperació de plom respecte l'afegit en la solució de càrrega, en funció de la dissolució emprada	46
Fig. 24: Cinètica de recuperació amb dissolucions d'àcid clorhídric i àcid nítric (0,1 M)	46
Fig. 25. Percentatge d'extracció de poloni respecte la concentració de poloni a la solució de càrrega inicial	49
Fig. 26. Cinètica d'adsorció de poloni en funció de la mida de suro (S1 i S8) i concentracions inicials de plom diferents	50

1. Introducció

La utilització del suro per l'extracció de metalls, metalls pesants i radionúclids des d'una dissolució aquosa és una tècnica de separació que està en fase d'estudi. Fins ara, el desenvolupament experimental s'ha realitzat en el Grup de Tècniques de Separació en Química (GTS) de la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) i el departament de Química de la Universitat de Girona (UdG) conjuntament amb la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). Fins ara s'ha treballat amb alguns metalls concrets com ara pal·ladi, platí, cadmi, plom, coure i níquel. En aquest projecte es treballa amb un metall pesant, el plom, i amb el poloni que és un radionúclid.

A continuació, s'exposen tant les característiques i l'obtenció del suro com les propietats i usos del plom i el poloni.

1.1 El suro

El suro és un teixit vegetal constituït per cèl·lules mortes que protegeix el tronc i les branques de l'alzina surera (*Quercus suber*) d'atacs exteriors. El seu desenvolupament és lent i uniforme, format per capes anuals que augmenten el seu espessor proporcionalment al creixement del tronc i de les branques de l'arbre (Fig. 1), formant-se també unes esquerdes longitudinals i profundes. Aquesta estructura pot arribar fins als 25 cm d'espessor en exemplars on mai s'ha dut a terme cap extracció artificial.¹

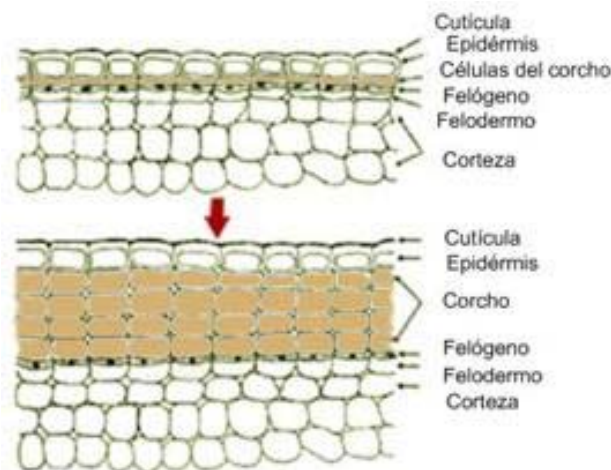


Fig. 1. Creixement del suro

Font: Museo Virtual del Corcho

Les cèl·lules que conformen aquesta escorça, degut al creixement i suberificació de les seves membranes, perden el contingut cel·lular quedant així plenes d'aire, fet que els hi confereix unes característiques específiques com ara la seva baixa densitat.

¹ Pérez M. C. *El alcornoque y el corcho*.

1.1.1 Estructura

Les cèl·lules mortes, que constitueixen l'estructura del suro, tenen forma polièdrica (Fig. 2). Presenten una disposició força regular conformant fileres radials encaixades unes amb les altres aportant elasticitat i resistència al material.

Les cèl·lules tenen unes dimensions entre 10 i 70 μm d'altura i entre 10 i 50 μm de diàmetre segons l'època de l'any. La membrana cel·lular té un espessor entre 1 i 2 μm .² La paret cel·lular està formada per cinc capes (Fig. 2): dues cel·lulòsiques, dues suberificades i una lignificada, les quals es diferencien entre elles per l'espessor i la composició:

- *Capa cel·lulòsica*: present en totes les cèl·lules vegetals, formada principalment per cel·lulosa i es troba en contacte amb la cavitat interior de la cèl·lula.
- *Capa suberificada*: la de major espessor i formada per múltiples substàncies, sent la més abundant la suberina. Aquesta substància és la que diferencia el suro de la resta de teixits vegetals, és poc inflamable i insoluble en aigua, èter, cloroform, àcids sulfúrics i clorhídrics, així com amoníac.
- *Capa lignificada*: capa que es troba a la part central de la paret formada per lignina, la qual és el component principal de la fusta.

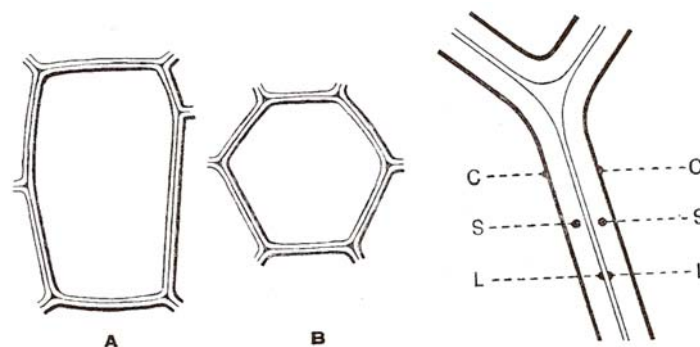


Fig. 2. Cèl·lula (A: secció longitudinal, B: secció transversal) i composició de la membrana cel·lular del suro (C: capa cel·lulòsica, S: capa suberificada, L: capa lignificada)

Font: El Suro. Què és. Perquè serveix.

A part de les cèl·lules, en el suro també es troben els plasmodesmes i les lenticel·les. Els primers són uns tubs, de dimensions de 6 x 10 μm aproximadament, que connecten les cavitats cel·lulars entre sí, creant un sistema de vasos comunicants els quals permeten que els canvis d'humitat i temperatura no creïn problemes de pressió en alguna zona concreta. Les lenticel·les són els porus que es troben a l'escorça i que permeten la respiració, és a dir, permeten el pas de l'oxigen des de l'exterior fins al teixit viu del tronc. A més, és l'única zona permeable per on poden passar líquids i gasos amb una menor resistència. Aquestes tenen unes dimensions variables entre 0.2 i 8 mm, generalment són cilíndriques o ovalades, però també poden presentar irregularitats i unir-se entre elles i el rang de densitats de lenticel·les també és ampli, de 30/cm³ a 270/cm³. Aquests tres aspectes estan determinats bàsicament per factors genètics, tot i que les condicions ambientals poden modificar alguns dels paràmetres esmentats.

² Instituto del Corcho, la Madera y el Carbón Vegetal (IPROCOR)

1.1.2 Propietats

A continuació, a la Taula 1, es mostra un llistat de les propietats més importants que presenta el suro, del que li confereix la propietat així com la seva importància.

Taula 1. Propietats del suro

Propietat	Causa	Importància
Baixa densitat (0,1-0,2 kg/dm ³)	89% d'aire degut a la pèrdua del contingut cel·lular	Ús com a flotador i utensilis de pesca
Impermeabilitat ^a (a líquid i gasos)	Presència de suberina	Aïllament
Elasticitat ^b	Flexibilitat de les membranes i entramat de cèl·lules	Permet suportar grans pressions sense deformar-se permanentment Ús com a tap d'ampolla, permet adaptar-se al coll de l'ampolla Esmorteir de vibracions
Aïllament tèrmic ^c	Elevat contingut d'aire i baix poder d'adsorció d'aigua (% humitat baixa)	Incomunicació tèrmica
Resistència ígnia	Suberina	Regeneració en cas d'incendi No desprèn vapors tòxics Retardant del foc
Estabilitat dimensional ^d	Plasmodesmes, que permeten esmorteir els efectes dels canvis de pressió interns	Evita fractures
Poder de fregament alt	Superfície de cèl·lules al descobert, actuen com a ventoses	Útil per aplicacions amb elevat grau de fricció, fins i tot en presència d'humitat i olis
Inert	Teixit mort	Sense olor ni sabor Alt valor higiènic Ús per taps de begudes, sobretot vins
Composició química	Suberina, cera, lignina cel·lulosa, restes cèl·lules mortes...	Presència de grups alcohols i carboxils amb capacitat de desprotonar-se i d'adsorbir cations

Font: Adaptat a partir de IPROCOR i El Suro. Què és. Perquè serveix.

a: El suro és impermeable si es manté com a làmina, ara bé, en aquest estudi s'utilitza el suro granulat, de manera que disminueix aquesta impermeabilitat.

b: És una propietat interessant de cara a poder utilitzar el suro com a barrera reactiva o per muntar un sistema de columnes, que ja s'ajusta a les dimensions i formes necessàries.

c: El suro presenta una resistència al pas de calor trenta vegades superior que el ciment³

d: Al ser estable permet la seva reutilització al llarg del temps sense que el suro perdi les seves propietats relacionades amb l'estructura després d'utilitzar-lo.

³ Museo virtual del corcho

1.1.3 Alzina Surera (*Quercus suber*)

L'alzina surera (Fig. 3) és un arbre perennifoli de la família de les fagàcies que pot arribar als 15-20 m d'altura. De copa àmplia i irregular per les múltiples ramificacions i de tronc gruixut recobert d'una capa de suro que li ofereix protecció i d'un color grisenc. Les fulles, de 3 a 7 cm de llargada, són coriàcies, lanceolades amb els marges dentats i d'un color verd fosc brillant a l'anvers i un color blanquinós i tomentoses⁴ al revers. El fruit és la gla, la qual té esquames a la cúpula.

Viu només en terrenys silícis (poc carbonatats) i permeables de la terra baixa (fins als 1000 m d'alçada) i forma boscos (suredes). Aquests boscos acostumen a ser explotats per extreure'n el suro, doncs aquest es refà en un temps relativament curt, entre 10 i 12 anys.



Fig. 3. Alzina surera (*Quercus suber*)

Suredes

La sureda (*Quercetum ilicis gallaporvinciale suberetosum*) és una formació boscosa esclerofil·la⁵ poc densa amb un estrat arbori dominat per l'alzina surera (*Quercus suber*) i un sotabosc ric en arbusts heliòfils (que necessiten molta llum). Requereix d'un sòl silici (poc carbonatat) i oligotròfic (pobre en nutrients) i un clima temperat (hiverns suaus amb temperatures mitjanes superiors al 0°C) i humit (precipitacions entre 600 i 1000 mm anuals)⁶.

En l'estrat arbori també s'hi poden trobar, apart de la surera, altres espècies de *Quercus*, sobretot l'alzina (*Quercus ilex*) i en l'arbustiu i lianoide, les espècies més comunes són: arboç (*Arbutus unedo*), galzeran (*Ruscus aculeatus*), bruc boal (*Erica arborea*), arítjol (*Smilax aspera*), lligabosc (*Lonicera implexa*), roja (*Rubia peregrina*) i heura (*Hederah elix*). (Fig. 4)

⁴ Cobertes de pèls molt junts

⁵ Formació boscosa amb arbres de fulla dura, especialment adaptada a la sequedat

⁶ Pérez M. C. *El alcornoque y el corcho*.

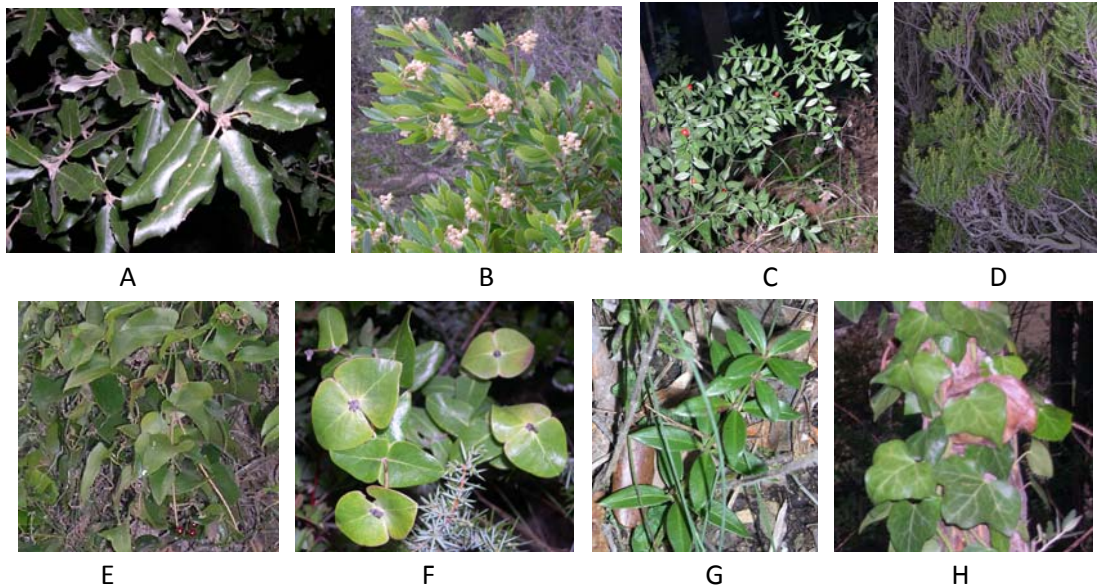


Fig. 4. Espècies presents en els boscos de suredes. A: alзина (*Quercus ilex*), B: arboç (*Arbutus unedo*), C: galzeran (*Ruscus aculeatus*), D: bruc boal (*Erica arborea*), E: arítjol (*Smilax aspera*), F: lligabosc (*Lonicera implexa*), G: roja (*Rubia peregrina*), H: heura (*Hederah elix*)

La distribució de les suredes (Fig. 5) es limita, generalment, a la part occidental mediterrània, arribant també a les costes atlàntiques. Es troba als següents països: Algèria, Espanya, França, Itàlia, Marroc, Portugal i Tunísia, sent Portugal i Espanya els dos països amb una major superfície de suredes⁷. Dins l'àrea geogràfica d'Espanya, les comunitats autònomes amb una major superfície d'aquesta formació boscosa són Andalusia i Extremadura, seguit de Catalunya, on s'estén per la regió més oriental (La Selva, Maresme, Baix Empordà, Alt Empordà i Vallespir).



Fig. 5. Distribució de les suredes
Font: El alcornoque y el corcho

1.1.4 Usos

Actualment el suro és utilitzat per fabricar una gran quantitat de productes degut a les seves propietats aïllants, elàstiques, resistents, baixa densitat... A continuació es presenta una llista d'alguns dels usos actuals:

- Articles de pesca i flotadors
- Calçat
- Juntes per automòbils
- Materials d'ús industrial (aglomerats, granulats, planxes...)
- Articles escolars i papereria
- Elements decoratius
- Separadors de vidre
- Taps (vins, olis...)

⁷ Instituto del Corcho, la Madera y el Carbón Vegetal (IPROCOR)

1.1.5 Procés de fabricació del suro

Per realitzar els experiments d'extracció de metalls i radionúclids amb suro, s'utilitza suro natural granulat. Per fabricar-lo s'utilitzen tres tipus de matèries primeres: suro verge o pelegrí (primera lleva), suro de rebuig (de baixa qualitat i molt esquerdat) i deixalles de suro d'altres aplicacions industrials.

Etaques del procés de fabricació:

Trituració: es molen les matèries primeres per l'obtenció de granulats mitjançant trituradors. Existeixen diferents tipus de màquines trituradores les quals ofereixen diferents mides de gra. Així, generalment, es trituren en més d'una trituradora fent primer una trituració més grollera i després disminuint el diàmetre del gra.

Neteja i classificació: a continuació, es procedeix a la neteja de les partícules de suro extraient la pols que l'hi pugui quedar retingut a la superfície i dins els porus. A continuació, es separen les diferents partícules en funció de la seva densitat i seguidament passen per un procés de garbellat on es separen en funció de la mida, d'aquesta manera quedaran agrupats en partícules de diàmetre de gra força uniforme.

Anàlisi granulomètric: Cal realitzar l'anàlisi granulomètric de les fraccions obtingudes en els diferents garbells un mínim de dues vegades cada vuit hores.

1.2 El plom

El plom és un metall pesant el símbol del qual és Pb, degut al seu nom llatí *plumbum*. És el cinquè element del grup 14 de la taula periòdica, el seu nombre atòmic és 82 i el pes atòmic és 207,2. El plom natural està format per 4 isòtops estables: 208, 207, 206 i 204, els quals tenen una abundància atòmica⁸ de 52,4%, 22,1%, 24,1% i 1,4%, respectivament. El tres primers són els productes finals de les cadenes de desintegració del Th-232, l'U-235 i l'U-238, respectivament; el Pb-204 és l'únic que no té origen radiogènic. A part d'aquests quatre isòtops estables, n'existeixen de radioactius, com ara el Pb-210.

El Pb elemental és de color blaugrisós, mal·leable, resistent a la corrosió i d'elevada densitat, per tant és un bon absorbent del so, de les vibracions i de la radiació beta i gamma (β i γ). La principal mena d'on s'extreu el plom és la galena (PbS), però n'hi ha d'altres com la cerussita (PbCO₃) i l'anglesita (PbSO₄). També n'existeixen altres que no surten, però, rentables econòmicament⁹.

1.2.1 Usos

El plom té un gran nombre d'aplicacions industrials ja sigui de forma elemental com en forma d'aliatges amb altres elements i compostos de plom.

⁸ Table of Nuclides

⁹ Greenwood, N. *Chemistry of the elements*.

Actualment el major ús del plom és per la fabricació de bateries per automòbils, tal com s'observa en la Fig. 6. També s'utilitza per la síntesi de pigments, la fabricació de municions i com a barrera protectora (blindatge) de la radiació gràcies a la seva elevada densitat. Aquest últim ús tant s'aplica en el camp de la medicina, per a la protecció dels raigs X, com en el camp de l'energia nuclear, per a la protecció de la radiació beta i gamma (β i γ), com ja s'ha esmentat en l'apartat anterior. Degut a la seva resistència a la corrosió, també s'utilitza en el sector químic per l'emmagatzematge i manipulació d'àcids com el clorhídric, el sulfúric o el nítric.

les

Altres usos del plom són: soldadures, canonades, fundes de cables, material de construcció, cosmètics, pintures, pesticides, ploms de pesca, perdigons de caça i tir esportiu, ceràmica i cristalleria. Abans el plom s'utilitzava en la fabricació de gasolina i no va ser fins l'any 2000 que es va prohibir la venda de gasolina amb plom a través de la Directiva 98/70/CE de l'1 de Gener de 2000.

1.2.2 Problemàtica ambiental

Degut a la gran quantitat d'usos que té el plom, la major part d'aquest element va a parar al medi ja sigui pels residus que continguin plom, la crema de combustibles amb additius de plom, per la refinaria i la fosa de l'element, etc. D'aquesta manera, tant en l'atmosfera, com en la hidrosfera, la geosfera i la biosfera es troben restes de contaminació per plom, el qual s'incorpora en les xarxes tròfiques i arriba als nostres cossos.

Cal distingir diferents vies d'exposició al plom en l'ésser humà:

- Via respiratòria: s'absorbeix el 40% del plom respirat¹⁰, el qual és degut al contingut de plom que es troba a l'aire, degut a la crema de combustibles amb additius de plom o bé per l'existència de refineries o mines de l'element.
- Via oral: s'absorbeix el 10% del plom ingerit. És molt important en nens ja que poden menjar-se trossos de pintura amb plom o menjar terra contaminada, per exemple.

El plom pot afectar a diferents sistemes de l'organisme, i causar així diversos símptomes:

- Sistema cardiovascular: augment de la tensió arterial
- Sistema renal: insuficiència renal aguda, i nefropaties agudes i cròniques
- Sistema nerviós: el plom és un neurotòxic a qualsevol nivell d'exposició, podent provocar encefalopatia, disminució del coeficient d'intel·ligència, així com disminució de les habilitats cognitives
- Altres símptomes: anèmia, dolor estomacal, dolor i debilitat muscular, i migranyes

¹⁰ Centre de Recerca en Epidemiologia Ambiental (CREAL)

1. Introducció

- Classificat segons la IARC (*International Agency for de Research on Cancer*) com a probable carcinogen en pulmons, ronyons i fetge en treballadors exposats durant llargs períodes de temps

Segons els estudis realitzats, no existeixen evidències d'un nivell mínim d'exposició per sota del qual no existeixin efectes sobre la salut humana, ja que en alguns casos s'ha vist que a nivell individual no sembla afectar, però a nivell poblacional sí que pot fer-ho. Tot i així, diferents organitzacions i entitats delimiten els nivells per sobre dels quals un medi es considera contaminat i, per tant, cal actuar per disminuir-los:

- Aigua de consum oral: segons el real decret 140/2003, del 7 de febrer, el qual estableix els criteris sanitaris de la qualitat de l'aigua de consum, determina que la concentració de plom en aigua de consum oral actualment no pot superar els 25 µg/L, i a partir de l'1 de gener del 2014 no podrà superar els 10 µg/L.
- Aire: segons l'EPA (*Environmental Protection Agency*) es considera que cal prendre mesures de reducció de plom quan la concentració d'aquest es troba per sobre de 0,15 µg/m³.

1.3 El poloni

El poloni, de símbol Po, és un element radioactiu que es troba de forma natural en l'escorça terrestre en quantitats molt petites ($2 \cdot 10^{-15}\%$)¹¹. Va ser descobert el 1898 per Marie i Pierre Curie mentre experimentaven amb pechblenda (mineral de l'urani)¹³. El seu nom prové del país Polònia, d'on era originària Marie Curie. És el cinquè element del grup 16 de la taula periòdica, de nombre atòmic 84 i pes atòmic 209.

El Po elemental és un metall de color blanc argent, força volàtil, el 50% es volatiliza en 45 hores a 55°C, té un punt de fusió baix (254°C) i és tou. Existeixen un gran nombre d'isòtops d'aquest element els quals varien dins un rang de pes atòmic entre 192 i 218¹². De tots els isòtops, només tres tenen un període de semidesintegració apreciable: Po-208, Po-209 i Po-210 amb valors respectius de 2,9 anys, 102 anys i 138,4 dies.

El Po-210 és l'isòtop més abundant i el que més usos té. És un dels productes de la desintegració de la cadena de l'U-238 i és "fill" del bismut-210, tal com es pot observar en la Fig. 7. Es desintegra emetent partícules alfa i donant lloc al Pb-206 (estable). El poloni es troba en els minerals d'urani, i el Po-210 es troba en una quantitat inferior als 0,1 mg/tona¹³. Aquest isòtop també es pot sintetitzar artificialment bombardejant Bi-209 (estable) amb neutrons formant el Bi-210, el qual decau, amb un període de semidesintegració de 5 dies, en Po-210 mitjançant desintegració beta¹².

¹¹ Nesmeyanov, An. N, *Radiochemistry*

¹² *Polonium*. Human Health Fact Sheet, August 2005

¹³ International Atomic Energy Agency (IAEA)

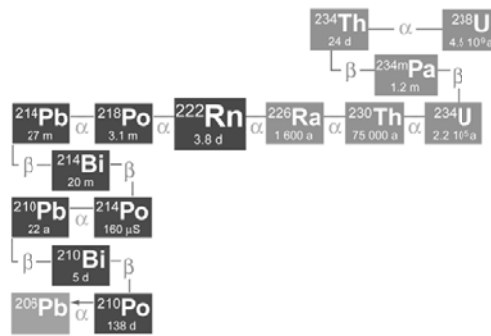


Fig. 7. Cadena de desintegració de l'Urani-238

Font: Federal Office of public health (FOPH)

1.3.1 Usos

El poloni s'utilitza principalment en els eliminadors estàtics, els quals són uns dispositius fabricats per eliminar l'electricitat estàtica de maquinària on aquesta es produeix, com ara en la fabricació de làmines de plàstic, en premsat de paper o en fils de fibres sintètiques. També s'utilitza en alguns raspalls per netejar la pols de pel·lícules fotogràfiques i lents de càmeres.

Un altre dels usos que té, al combinar-se amb el beril·li, és com a generador de neutrons en ser bombardejat amb partícules alfa. El Po-210 també s'ha investigat el seu ús com a font energètica (de llum i/o calor) en satèl·lits espacials.

1.3.2 Problemàtica ambiental

El poloni-210 es troba en concentracions molt baixes al medi i la seva toxicitat no és deguda al contacte amb l'element ja que la radiació alfa que emet s'atura en pocs centímetres d'aire, en un full de paper o en la capa més externa de la pell formada per cèl·lules mortes, per tant no penetra més enllà d'aquestes capes primes esmentades¹⁴. Així, aquest isòtop només és tòxic en el cas que sigui inhalat o ingerit. Entre el 50 i el 90% del Po que és incorporat a l'organisme viu es pot eliminar a través de les femtes. La resta passa al corrent sanguini i es va repartint pel cos. S'estima que aproximadament el 45% del poloni retingut al cos (entre el 50 i el 10% de l'incorporat que no s'elimina), es dipositarà als ronyons, fetge i melsa, el 10% ho farà a la medulla òssia, i la resta es distribueix per tot el cos.

Els símptomes apareixen al cap d'un dia de la seva incorporació a l'organisme, amb dolors gastrointestinals, nàusees, diarrea, vòmits i cansament general, igual com els que es donen en cas que un aliment senti malament. Després es passa una fase latent seguida d'una pèrdua de cabell i una disminució dels leucòcits a la sang.

En el cas del poloni els nivells de referència per sota dels quals un medi es considera contaminat, segons la HPA (*Health Protection Agency*) és de 10 Bq/cm². El real decret 140/2003, del 7 de febrer, exposa que l'aigua de consum oral no pot contenir més de 0,1 Bq/L¹⁵.

¹⁴ International Atomic Energy Agency (IAEA)

¹⁵ 1 Bq de Po-210 = 2,86 · 10⁻¹⁷ mol Po-210

2. Justificació

El consum de suro com a tap de certes begudes, sobretot vins i caves, al 2006 representava quasi el 70 % de la producció total d'aquest sector¹⁶. Donada l'aparició dels taps sintètics i la seva àmplia aplicació, la indústria del suro catalana ha vist reduïda la seva demanda. D'aquesta manera, si es considera un dels pitjors escenaris de futur, al 2015 els taps sintètics seran utilitzats per tancar el 95 % de les ampolles, deixant els taps de suro pels vins i caves de més qualitat. Aquest fet porta l'interès de la indústria surera de Catalunya a la recerca de noves aplicacions per aquest material.

Així, el desenvolupament d'aquest projecte sorgeix de la inquietud de trobar una nova aplicació a aquest material així com per obtenir un material eficaç, de fàcil producció i manipulació, el menys perjudicial possible pel medi, per tal de ser emprat com a material per a la separació de metalls de medis naturals contaminats. Ambdues inquietuds van portar a la proposta d'emprar el suro com a nou material per a la separació i/o recuperació de metalls contaminants en matrius diverses.

El suro és un material que s'extreu de l'alzina surera i duent a terme un ritme d'extracció adient, es pot programar de fer la lleva cada 12 anys, doncs és el temps necessari perquè es regeneri el suro, i així es pot extreure aquest sense danyar la surera. Un cop extret el suro, no calen molts tractaments previs d'aquest per ser útil per al seu ús com agent adsorbent de metalls¹⁷. D'aquesta manera, es pot considerar un material de fàcil fabricació, i que fent un ús correcte del recurs, no provoca efectes negatius al medi.

Dins els possibles usos del suro, ja existeix aquesta possibilitat d'emprar-lo com a material útil per a l'adsorció de metalls, trobant-se en la fase experimental. La utilització del suro com a medi adsorbent de metalls, però, és una tècnica de separació poc estudiada, només es troben estudis previs al present desenvolupats dins del mateix grup de recerca en què es desenvolupa el present projecte, Grup de Tècniques de Separació en Química (GTS) de la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), conjuntament tant amb el Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) a, com amb el Departament de Química de la Universitat de Girona (UdG). En aquests treballs anteriors s'han obtingut bons resultats, de manera que actualment ja es pot considerar el suro com a possible material eficient per dur a terme l'adsorció, si més no, d'alguns metalls, dels provats fins el moment (ex. Plom, Cadmi, Pal·ladi i Platí). Així, i seguint la mateixa línia de recerca, s'estudien ara dos metalls conjuntament, un ja estudiat prèviament, com és el plom, i un altre amb unes propietats característiques, com és el poloni, el qual és un radionúclid que es desintegra mitjançant partícules alfa i que prové de la desintegració del Bi-210, provinent del Pb-210.

La capacitat adsorbent del suro probablement és deguda a la seva elevada porositat, aportant així una elevada superfície específica on els metalls poden interaccionar amb els grups funcionals actius del propi suro, tals com grups alcohol i grups carboxílics. A més, és resistent a la corrosió, podent-lo així utilitzar en medis àcids, la qual cosa permet a més la modificació dels esmentats grups funcionals facilitant així l'adsorció dels elements.

¹⁶ WWF. *¿Corcho amenazado? El impacto ambiental y económico del mercado de los tapones de corcho.*

¹⁷ Instituto del Corcho, la Madera y el Carbón Vegetal (IPROCOR)

2. Justificació

Aquesta possible nova tècnica de separació, apart dels usos ja existents com a tal, ofereix una elevada diversitat d'aplicacions relacionades, de manera que caldrà sempre avaluar si realment és factible utilitzar el suro en comptes de les tècniques ja emprades anteriorment per cada aplicació en concret. Així algunes d'aquestes possibles aplicacions són: separació del metall d'una mostra per la seva posterior anàlisi, pre-concentració del metall de la mostra original diluïda per tal de poder-lo analitzar per tècniques instrumentals convencionals, descontaminació d'aigües residuals en EDARs, tractaments d'aigües industrials, realització de barreres reactives en aqüífers contaminats...

3. Objectius

L'objectiu principal d'aquest projecte és estudiar la potencialitat del suro com a material per a l'extracció conjunta de plom i poloni d'una solució aquosa natural diluïda.

Per aconseguir aquest objectiu principal, es defineixen uns objectius específics:

1. Determinar la cinètica d'adsorció dels metalls
2. Identificar el diàmetre de partícula del suro més eficient per a l'adsorció de plom
3. Analitzar l'efecte de diferents concentracions de metall inicial en la capacitat d'adsorció d'aquest per part del suro. De tal manera que es podrà determinar la capacitat de càrrega màxima del suro
4. Estudiar l'efecte de la presència de diferents concentracions de cations monovalents i divalents en la solució inicial, diferents al metall (tenint en compte la composició original de mostres d'aigües naturals), sobre la capacitat d'adsorció de plom al suro
5. Determinar i escollir una solució de recuperació del metall adsorbit al suro.
6. Avaluar la cinètica del procés de recuperació.
7. Correlacionar el comportament del Po al del Pb, estudiant algun paràmetre del Po: influència de la concentració de plom en l'adsorció de Po, per exemple.

4. Metodologia

A continuació s'exposa el conjunt de materials, equipaments, reactius i dissolucions necessaris per dur a terme els diferents experiments realitzats, així com l'explicació del procediment experimental seguit, i el fonament de les tècniques instrumentals de mesura utilitzats.

4.1 Materials i equipaments

Materials

- Filtres:
 - Filtre de 142 mm de diàmetre i 0,2 µm de porus. Schleicher & Schuell
 - Filtre de 25 mm de diàmetre i 0,22 µm de porus. Millipore, Millex®-GS
- Material de vidre de laboratori de classe A
- Tubs d'extracció de polipropilè de 50 mL
- Suro:
 - Tipus i diàmetres lot vell: (No es coneix el rang de distribució de diàmetres, tan sols es coneix que el valor donat és el màxim)
 - S18: ≤ 4 mm
 - S19: ≤ 2,5 mm
 - Tipus i diàmetres lot nou:
 - S1: entre 2 i 4 mm
 - S8: entre 1 i 2 mm
 - S9: entre 0,5 i 1 mm
- Mostres d'aigua:
 - Rio Tinto (RT)
 - Mostres de diferents parts del procés de fabricació del fosfat bicàlcic a partir de la fosforita¹⁸:
 - M7: Sobrenedant del procés de decantació realitzada després de digerir la roca fosfòrica amb àcid
 - M5: Sobrenedant del procés de precipitació del fosfat bicàlcic

Equipaments

- Agitador magnètic termostatitzat, TELEMODUL 40 CT, VARIOMAG
- Agitador rotatori, ABT-4, SBS
- Balança analítica, SBS 21, SALTEC
- Bomba peristàltica, MASTERFLEX, COLE PARMER
- Espectrofotòmetre alfa ORTEC, model 450
- Filtre de plat, Schleicher & Schuell
- Espectròmetre d'Emissió Òptica per Plasma d'Acoblament Inductiu (ICP-OES), IRIS INTREPID II XPS, THERMO ELCTRON

¹⁸ La roca fosfòrica presenta activitat d'U-238 de 1700 Bq/Kg, fet que representa que originàriament conté la mateixa activitat de la resta d'isòtops de la seva cadena de desintegració.

4. Metodologia

- Microones analític, MARS 5, CEM SERVICE
- pHmetre, MICROPH 2001, CRISON
- Placa tèrmica, SELECTA, COMBIPLAC

4.2 Reactius, dissolucions i dilucions

Reactius

A la Taula 2 es recull un llistat dels reactius emprats per al desenvolupament del present treball, des d'àcids minerals, amoníac, bases com hidròxids, i sals solubles. Tots els reactius escollits són de qualitat analítica (per anàlisi, PA).

Taula 2. Reactius utilitzats en aquest projecte

Nom reactiu	Fórmula química	Puresa	Marca	País
Acetat de sodi tri-hidratat	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	99,0 %	Panreac	Espanya
Àcid acètic	CH_3COOH	96,0 %	Panreac	Espanya
Àcid cítric	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	>99 %	Merck-Schuchardt	Alemanya
Àcid clorhídric	HCl	36,5-38,0 %	Panreac	Espanya
Àcid nítric	HNO_3	69,0-70,0 %	J.T.Baker	USA
Amoníac	NH_3	28,0-30,0 %	Panreac	Espanya
Clorur de calci di-hidratat	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	74,0-78,0 %	Panreac	Espanya
Clorur de ferro hexa-hidratat	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97-102 %	Panreac	Espanya
Clorur de sodi	NaCl	99,5 %	Panreac	Espanya
Hidròxid de potassi	KOH	85 %	Panreac	Espanya
Hidròxid de sodi	NaOH	98,0 %	Panreac	Espanya
Nitrat de plom	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	99 %	Panreac	Espanya
Sal dissòdica di-hidratada de l'àcid EtilDiaminTetraAcètic, (EDTA)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,0-101,1%	Panreac	Espanya

Dissolucions

Totes les dissolucions aquoses es preparen a partir dels corresponents reactius sòlids, que en tots els casos són sals solubles, excepte pels àcids concentrats i per l'amoníac, en que partim dels reactius concentrats en dissolució. Es preparen les dissolucions amb aigua desionitzada (Milli-Q). Es detalla la composició de totes les dissolucions preparades en la taula següent:

Taula 3. Dissolucions preparades pel desenvolupament d'aquest projecte

Dissolució	Concentració	Reactius utilitzats	pH
Àcid cítric	0,1 M	C ₆ H ₈ O ₇ En NaOH 0,1 M	3
Amoníac	2 M	NH ₃	---
EDTA	0,1 M	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ ·2H ₂ O En HNO ₃ 0,1M	3
Ferro (III)	30 mg/mL	FeCl ₃ ·6H ₂ O En HCl 3M	---
Hidròxid de potassi	2 M	KOH	---
Hidròxid de sodi	2 M	NaOH	---
Merck VIII (multielemental)	1000 ppm	Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Co, Cr, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr i Zn	---
Plom (II)	1000 ppm	Pb(NO ₃) ₂ En HNO ₃ 0,1 M	---
Plom (II)	85 mg/mL	Pb(NO ₃) ₂	---
Tampó Àcid Acètic / Acetat	0,1 M	CH ₃ COONa·3 H ₂ O En HNO ₃ 0,1M	5

Dilucions

En alguns casos, ha estat necessari diluir les dissolucions de partida o stocks, per tal de treballar a les concentracions desitjades de l'analit en qüestió (principalment de plom i poloni). Les dissolucions originals es dilueixen emprant aigua desionitzada (Milli-Q). Es detalla la composició de les dilucions preparades en la taula següent:

Taula 4. Dilucions preparades en aquest projecte

Dilució	Concentració	Reactius utilitzats
Àcid clorhídric	0,1 M	HCl
Àcid nítric	0,1 M	HNO ₃
Plom	1 2,5 5 7,5 10 ppm 20 40 50 80 100 ppm	1000 ppm Pb Tampó HAC/Ac ⁻
Poloni 209* [†]	Solució 3: 1,045 ± 0,002 Bq/mL el 16.04.07 Solució 4: 1,246 ± 0,036 Bq/mL el 19.05.08	Po-209 HCl 6M
Pb-210*	1,621 ± 0,037 Bq/mL el 07.07.08 ¹⁹	Pb-210

*Les activitats de les solucions dels isòtops estan calculades experimentalment. Si es vol saber l'activitat dies posteriors caldrà modificar l'activitat en funció de càlculs que determinin la seva desintegració.

[†]Existeixen dues solucions diferents, perquè durant el desenvolupament de la fase experimental del projecte es va acabar una i se'n va preparar una de nova.

¹⁹ 1 Bq Pb-210 = 1,69·10⁻¹⁵ mol Pb-210

4.3 Procediment experimental

Tots els experiments s'han dut a terme seguint l'esquema que es mostra en la Fig. 8, i només variant alguns paràmetres concrets, segons l'objectiu al qual es volia arribar en cada cas. Cadascun dels experiments realitzats impliquen dues parts diferenciades, una primera part on es munten els sistemes de distribució entre dues fases (la dissolució aquosa de càrrega i el suro) per afavorir l'adsorció dels elements en qüestió; i una segona fase que implica l'anàlisi del contingut de les dissolucions o del suro respecte als elements d'estudi (bé plom, bé poloni, bé tots dos). Per últim, la recuperació dels metalls adsorbits al suro es realitza mitjançant l'etapa de la reextracció o recuperació.

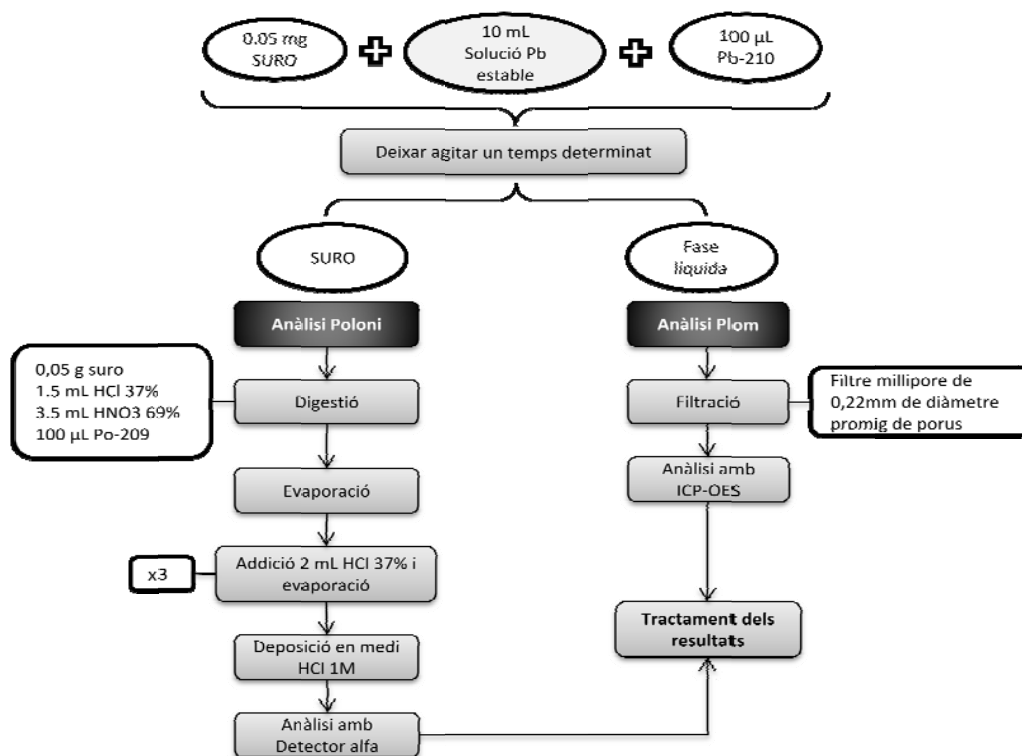


Fig. 8. Esquema del procediment experimental a seguir

A continuació, es procedeix a l'explicació general dels passos que cal seguir en la metodologia experimental emprada, i posteriorment es detallaran les variacions puntuals per a cada etapa experimental.

4.3.1 Procediment general

En primer lloc, tal i com es pot veure a l'esquema de la Fig. 8, en un tub d'extracció de plàstic d'uns 50 mL i amb tap de rosca es pesen 0,05 g de suro granulat, s'hi afegixen 10 mL de la solució de càrrega de plom estable, i 100 µL de la solució de Pb-210²⁰. Aquesta solució de Pb-210 es troba en equilibri secular amb el Po-210 i, per tant, l'activitat que s'afegeix de plom a la dissolució de càrrega serà la mateixa que l'activitat de poloni. Es farà un duplicat de cada punt experimental.

²⁰ En tots els experiments on s'estudii el poloni, aquesta concentració serà constant

S'inicia el procés d'adsorció dels metalls per part del suro tot agitant la mescla de les dues fases líquida i sòlida en un agitador rotatori, durant un cert temps, el qual vindrà determinat per cada tipus d'experiment. Passat aquest temps, es separen les fases per tal de poder fer l'anàlisi tant del plom en el suro com del plom en la fase líquida.

A continuació, un cop el suro està carregat amb els metalls, interessa procedir a la seva recuperació, de tal manera que al suro rentat amb aigua Milli-Q se li afegeix 10 mL d'una solució de recuperació (a determinar), tot seguint el mateix procediment que pel procés d'adsorció.

4.3.1.1 Anàlisi de plom (en solució)

Es filtra la fase aquosa de cadascuna de les mostres amb el filtre Millipore de 0,22 μm de diàmetre de porus promig per poder-les analitzar amb la tècnica d'emissió atòmica per plasma d'acoplament inductiu, l'ICP-OES, del qual s'explica breument el seu funcionament més endavant.

També es preparen sis patrons de plom a diferents concentracions amb la mateixa matriu de les mostres preparades sintèticament, i en un rang de concentracions que comprèn des de 0 ppm (la matriu sense plom, altrament dit el blanc) fins a una concentració superior a la que s'espera trobar, de tal manera que les mostres es trobin dins el rang de concentracions de la recta de calibrat, i així poder calcular la concentració de plom present en les mostres.

Tractament dels resultats

Amb l'anàlisi de plom a les mostres aquoses, tot emprant l'equip ICP-OES de la casa Thermo Electron, i emprant el programa de l'equip (TEVA), s'obté directament la concentració de plom que hi ha en les dissolucions aquoses de cadascuna de les mostres analitzades, és a dir, la concentració que no ha quedat retinguda al suro. A partir d'aquesta dada es calcula el percentatge de plom que no s'ha adsorbit al suro mitjançant el següent càlcul: $\% \text{ no adsorbit} = \frac{\text{ppm solució final}}{\text{ppm solució inicial}} \cdot 100$. Tot seguit, i tenint

en compte la llei de conservació de la massa, es pot calcular el percentatge de plom adsorbit al suro fent la diferència entre el 100% i el percentatge no adsorbit (Taula 5).

Taula 5. Càlcul del percentatge d'adsorció de plom al suro

Mostra	Solució de càrrega inicial ppm Pb	Solució de càrrega final ppm Pb	No adsorbit %	Adsorció suro %
Codi mostra	x	y	$z=(y/x)*100$	100-z

En el cas de l'estudi de la recuperació del metall adsorbit al suro, quan es calcula el seu percentatge, tal i com es mostra en la Taula 6, cal tenir en compte que en la part experimental, primer es dona l'adsorció i després la recuperació, de manera que s'analitzaran tant les solucions finals després de la primera etapa d'adsorció (x) com les de recuperació finals després de la segona etapa de desorció (r), mitjançant la tècnica de l'ICP-OES.

Així, primer es calcula el percentatge d'adsorció de plom al suro mitjançant el procediment anterior (Taula 5) i a continuació es calcula el percentatge de recuperació global, és a dir, de tot el procés. Per

4. Metodologia

fer aquest càlcul cal tenir en compte la concentració de la solució inicial i la concentració en la solució de recuperació: $\% recuperació = \frac{ppm \text{ solució recuperació}}{ppm \text{ solució inicial}} \cdot 100$

Taula 6. Càlcul del percentatge de recuperació de plom

Mostra	Solució de càrrega inicial ppm Pb	Solució de càrrega final ppm Pb	Adsorció %	Solució recuperació final ppm Pb	Recuperació %
Codi mostra	x	y	$100 - [(y/x) \cdot 100]$	r	$(r/x) \cdot 100$

4.3.1.2 Anàlisi de poloni (en el suro)

Per poder realitzar l'anàlisi de poloni per espectrometria alfa, primer es requereix el tractament de la mostra, que s'esquematitza en la Fig. 9. En primer lloc, cal fer la digestió del suro per obtenir una fase líquida on poder fer la determinació del poloni. Aquesta digestió, es realitza mitjançant l'ús d'un microones analític, que permet aplicar altes temperatures sota condicions de pressió i agilitzar els processos de digestió convencionals. S'afegeixen 1,5 mL d'àcid clorhídric concentrat i 3,5 mL d'àcid nítric concentrat (aigua règia, HCl:HNO₃ 1:3) a la mostra de suro. A aquesta barreja, també se li afegirà 100 µL de Po-209, el qual s'empra com a traçador del Po-210, que és el que realment volem analitzar. El traçador s'afegeix per tal de conèixer si durant el procés analític de tractament i digestió del suro es perd Po-210, ja que ambdós, al ser isòtops del mateix element actuen químicament igual, de manera que les possibles pèrdues d'un també s'observaran en l'altre. D'aquesta manera, podem arribar a conèixer el percentatge de recuperació de Po-210 i, per tant, la quantitat real de poloni retinguda al suro.

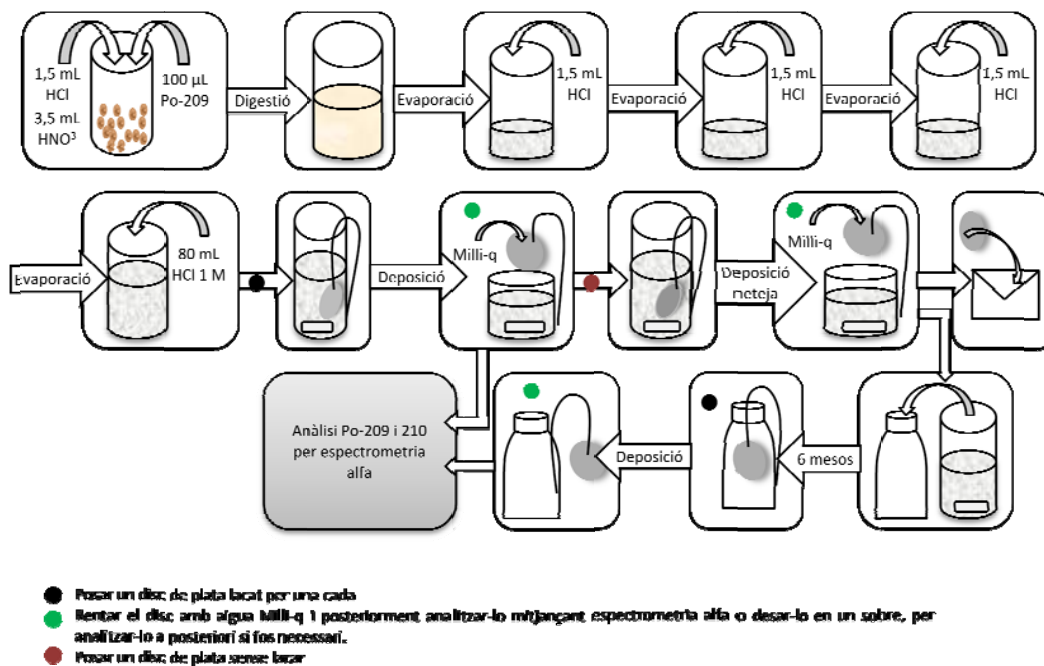


Fig. 9. Esquema del tractament de la mostra a seguir per a l'anàlisi de poloni

Per completar la digestió del suro mitjançant l'ús de l'equip de microones analític esmentat anteriorment, s'empren vasos de reacció adequats i un programa de temperatura adient (recollit en l'apartat 4.4.2.). A continuació, la solució s'evapora a sequedat, s'afegeixen 2 mL d'àcid clorhídric concentrat i es procedeix a la seva evaporació també fins a sequedat. Aquest procés d'addició d'àcid concentrat i evaporació a sequedat es dur a terme tres vegades, per tal d'eliminar qualsevol traça en el medi de nitrats (que provenen de l'aigua règia emprada per a la digestió del suro). El nitrat pot actuar com agent oxidant del disc de plata que s'empra per a la deposició del poloni.

Seguidament, s'afegeixen 80 mL d'HCl 1M i s'introdueix el disc de plata. El disc està lacat per un cantó, per tal d'assegurar que tot el poloni es dipositi en una sola cara del disc, la qual serà la mesurada pel detector alfa. Es deixa el disc submergit en la solució durant sis hores. Un cop passat aquest temps, s'extreu el disc, amb el poloni ja depositat, amb unes pinces, es neteja amb aigua Milli-q i s'introdueix aquest al detector alfa per mesurar el poloni, tant el 209 com el 210.

A continuació, s'introdueix a la solució restant un segon disc de plata, però aquest cop sense lacar, de tal manera que es procedeix a realitzar la segona deposició del poloni, també anomenada deposició de neteja. Aquesta segona etapa de deposició de poloni serveix per tal d'eliminar totes les restes de poloni de la mostra. Es guarda cada mostra durant sis mesos, amb la prèvia addició de 100 µL de Po-209. Un cop passat aquest temps, el Pb-210 haurà arribat a una situació d'equilibri amb el Po-210 (equilibri secular), i aleshores es torna a mesurar la quantitat de Po-210, realitzant una deposició en un disc lacat per una cara. D'aquesta manera, es pot saber la quantitat de plom que hi havia en la mostra de suro, per tant adsorbit al suro. Aquesta mesura ens permetrà comprovar el balanç de massa del plom, entre l'inicial i el final de les fases aquoses d'adsorció.

Tractament dels resultats

El detector alfa proporciona el número de comptes de Po-209 i de Po-210 tot coneixent el temps durant el qual s'ha estat mesurant la radiació alfa emesa per la mostra. També cal tenir present les següents dades:

- Activitat solució Pb-210: $1,621 \pm 0,037$ Bq/mL a data 07.07.08
- Activitat traçador Po-209: sol 3. $1,045 \pm 0,002$ Bq/mL a data 16.04.07
sol 4. $1,246 \pm 0,036$ Bq/mL a data 19.05.08
- Període de semidesintegració:
 - Pb-210: 22,3 anys (T_{pb})
 - Po-210: 138,4 dies (T_m)
 - Po-209: 102 anys (T_t)
- Eficiència detector: 0,25

Per saber quin és el percentatge d'extracció de poloni, en primer lloc cal calcular quina és l'activitat de Po-210 que s'ha afegit al principi. Per realitzar el càlcul cal conèixer l'activitat de la solució de Pb-210 el dia que es va fabricar i després corregir-la pel temps que ha passat seguint, segons la llei de desintegració $A_t = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$ on $\lambda = \frac{\ln 2}{T}$ on T és el període de semidesintegració i t és el temps transcorregut entre la síntesi de la solució (ambdós han d'estar en dies) i l'addició en la mostra. Un cop s'ha corregit l'activitat i sabent el volum afegit, es pot saber la quantitat de poloni afegida (a la Taula 7 es resumeix el procediment de determinació de l'activitat de Po-210 corregida).

4. Metodologia

Taula 7. Activitat de Po-210 afegida a la solució de càrrega

Mostra	Activitat Pb-210 dia 22-08-05	Activitat corregida	Volum afegit	Activitat corregida
	Bq/mL	Bq/mL	mL	Bq
Codi mostra	a_m	$a_{cm} = a * e^{-\frac{\ln 2}{T_{pb}-365,25}*(d_2-d_1)}$	V_m	$X_m = a_{cm} * V_m$

d_1 =data de preparació de la solució de Pb-210

d_2 = data en què s'afegeix la solució a la mostra

També s'ha de calcular l'activitat de traçador (Po-209) adicionada abans de digerir el suro. Aquest càlcul es realitza seguint el mateix procediment que en el cas anterior, però amb els valors específics del traçador, tal i com s'indica en la Taula 8:

Taula 8. Activitat de Po-209 afegida abans de la digestió del suro

Mostra	Activitat Pb-210 dia 22-08-05	Activitat corregida	Volum afegit	Activitat afegida
	Bq/mL	Bq/mL	mL	Bq
Codi mostra	a_t	$a_{ct} = a * e^{-\frac{\ln 2}{T_t*365,25}*(d_4-d_3)}$	V_t	$X_t = a_{ct} * V_t$

d_3 =data de preparació de la solució de Pb-209

d_4 = data en què s'afegeix la solució a la mostra

A continuació, per tal d'obtenir l'activitat de Po-210 retinguda al suro i poder trobar a posteriori el percentatge d'adsorció, es realitzen una sèrie de càlculs, tenint en compte les dades recollides a la Taula 9:

Taula 9. Dades necessàries pel càlcul de l'activitat final de Po-210

Mostra	Data deposició	Data mesura	Temps de mesura	Po-209	Po-210
			s	comptes	comptes
Codi mostra	d_5	d_6	t	N_t	N_m

A partir d'aquí, primer es calculen les comptes per minut de cada isòtop mitjançant el número de comptes mesurades i els temps de mesura: $\left(\frac{\text{comptes}}{\text{segons}} \cdot \frac{60 \text{ seg}}{1 \text{ min}} = \frac{\text{comptes}}{\text{minut}} = \text{cpm}\right)$, seguint les fórmules de la Taula 10.

Seguidament, es calcula el rendiment químic de l'anàlisi (com es recull a la Taula 11), mitjançant la fórmula $\rho = \frac{N_t}{A_t \cdot \epsilon \cdot t}$ on N_t és el número de comptes del traçador (Po-209), A_t l'activitat del traçador i ϵ l'eficiència de detecció, per tal de conèixer les pèrdues que hi ha hagut durant el procés de preparació de la mostra. Finalment, l'activitat de Po-210 el dia de la deposició al disc (seguim en la Taula 11) es calcula segons: $A_m = A_t \frac{N_m}{N_t}$, on N_m és el número de comptes del Po-210. Aquesta activitat és la present el dia de la mesura, per tant s'ha de corregir per la desintegració per saber la que hi havia el dia de la deposició de la següent manera: $A = A_0 \cdot e^{\lambda \cdot t}$. Cal destacar que es tracta de la mateixa equació que en el cas anterior però sense el signe negatiu davant de λ , ja que aquest cop cal retrocedir en el temps.

Taula 10. Comptes per minut de Po-209 i Po-210

Fons Po-209	Po-209 net	Fons Po-210	Po-210 net
cpm	cpm	cpm	cpm
b_t	$z_t = \left(\frac{N_t}{t} * 60\right) - b_t$	b_m	$z_m = \left(\frac{N_m}{t} * 60\right) - b_m$

Taula 11. Rendiment químic de l'anàlisi i activitat de Po-210

Rendiment químic	Activitat bruta Po-210	Activitat blancs	Activitat neta Po-210
%	Bq	Bq	Bq
$\rho = \frac{\frac{z_t}{60}}{X_{209} * 0,25} * 100$	$A_m = \left(X_{209} * \frac{z_m}{z_t}\right) * e^{\frac{\ln 2}{T_m} * (d_6 - d_5)}$	B*	A=A _m -B

*Es calcula fent la mitjana entre les activitats dels blancs trobades seguint el mateix procediment que en el cas de les mostres.

En alguns casos, des del moment en què s'ha dut a terme l'extracció fins al moment de preparar la mostra i mesurar-la ha passat cert temps, i per tant, cal corregir l'activitat del dia de la deposició a la que hi havia el dia de la separació del suro de la fase líquida. Ara bé, per poder fer aquest càlcul cal tenir en compte que durant aquest temps han passat dos fenòmens: d'una banda, el Po-210 s'ha anat desintegrant, i de l'altra, el Po-210 s'ha anat formant arrel del Pb-210.

Aquest càlcul es pot realitzar seguint les equacions de Bateman:

$$A_{po}(t) = \frac{\lambda_{po}}{\lambda_{po} - \lambda_{pb}} \cdot A_{pb}(0) \cdot (e^{-\lambda_{pb} \cdot t} - e^{-\lambda_{po} \cdot t}) + A_{po}(0) \cdot e^{-\lambda_{po} \cdot t} \quad \text{on} \quad \lambda = \frac{\ln 2}{T}$$

La incògnita que es vol trobar és $A_{po}(0)$, ja que és l'activitat just en el moment de la separació de fases retinuda al suro. El valor $A_{pb}(0)$ es troba aplicant el percentatge d'adsorció de plom estable de la mostra ja que al ser el mateix element químic, s'haurà adsorbit la mateixa proporció al suro. Així partim de les següents dades:

- $A_{po}(t)$: Activitat neta de Po-210 calculada anteriorment
- Període de semidesintegració del plom i poloni 210 per tal de trobar les respectives λ
- $A_{pb}(0)$: (% d'adsorció de plom estable) * (Activitat afegida de Pb-210 calculada anteriorment)
- t : temps passat entre el dia de l'experiment d'adsorció i el de la deposició

Un cop es tenen totes les dades, es substitueix a la fórmula anterior i s'aïlla la incògnita que es vol trobar, quedant la fórmula de la següent manera:

$$A_{po}(0) = \frac{A_{po}(t) - \left(\frac{\lambda_{po}}{\lambda_{po} - \lambda_{pb}} \cdot A_{pb}(0) \cdot (e^{-\lambda_{pb} \cdot t} - e^{-\lambda_{po} \cdot t})\right)}{e^{-\lambda_{po} \cdot t}} \quad \text{on} \quad \lambda = \frac{\ln 2}{T}$$

Finalment, per saber el percentatge d'adsorció de Po-210 caldrà tenir en compte l'activitat de poloni retinuda en el suro ($A_{po}(0)$) i l'activitat afegida inicialment (X_m). És a dir, % adsorció = $\frac{A_{po}(0)}{X_m}$.

4.3.2 Procediments concrets

Els experiments d'extracció s'han realitzat amb una matriu tamponada a pH 5 tot seguint l'optimització d'aquest paràmetre realitzada en el desenvolupament del treball de final de carrera de CCAA de la Laia Estivill.

En les diverses variants experimentals, s'han dut a terme comparacions entre mides de suro i entre lots de suro, però el procediment experimental no varia en funció del suro utilitzat.

- **Experiment de cinètica d'adsorció**

Per estudiar la cinètica d'adsorció dels metalls, es segueix el procediment descrit a l'apartat 4.3.1., on s'explica el procediment general, emprant una concentració inicial de plom fixa (de 10 ppm), de manera que es varia el temps de contacte entre la solució de càrrega i el suro, tot traient mostres a diferents temps: 1, 2, 4, 8, 24, 48, 72, 120 i 240 hores.

- **Experiment de cinètica de recuperació**

Per estudiar la cinètica de recuperació, la concentració inicial del metall també és constant, i segueix sent de 10 ppm. Primer es realitza el procés d'adsorció del suro, a un temps de 24 hores. Seguidament, prèvia separació de fases i rentat del suro, es procedeix al procés de recuperació del metall adsorbit al suro afegint-li 10 mL de la solució recuperadora, de tal manera que es treuen mostres als mateixos temps indicats per la cinètica d'adsorció.

- **Influència de la concentració de metall en la seva adsorció al suro**

Per comprovar com afecta la concentració del metall en la seva adsorció al suro, es realitzen experiments similars als descrits fins ara, amb temps de contacte entre la fase aquosa carregada i el suro de 24 hores, i variant la concentració del metall en la dissolució de càrrega a 5, 10, 20, 40 i 80 ppm de plom.

- **Experiment per determinar la influència d'altres cations a l'adsorció del metall**

Per determinar si la presència d'altres cations pot afectar a l'adsorció del metall, es fan una sèrie de dissolucions contenint 10 ppm del metall, i ajustant el pH de la dissolució emprant diferents procediments, els quals es detallen tot seguit.

En primer lloc, es comprova si la presència de cations monovalents afecta a l'adsorció del metall al suro. Per fer aquest estudi es realitzaran tres dissolucions d'àcid acètic 0,1 M al qual se li pujarà el pH fins a 5 emprant diferents dissolucions base: NH_3 , KOH i NaOH 2M. D'aquesta manera es podrà analitzar l'efecte dels cations NH_4^+ , K^+ i Na^+ , respectivament.

També es comprova si pot afectar la manera com s'obté el tampó acètic/acetat: a partir de l'àcid acètic o a partir de la sal d'acetat sòdic. D'aquesta manera tenim dos procediments de preparació:

1. Diluir l'àcid acètic a 0,1M i pujar el pH amb NaOH (fins pH=5)
2. Pesar la quantitat idònia de la sal d'acetat sòdic per obtenir una dissolució 0,1M d'acetat en aigua Milli-q, i baixar el pH amb HNO₃ (també fins pH=5)

Finalment, s'analitza l'efecte de cations mono i divalents mitjançant l'addició de NaCl o CaCl₂. En aquesta ocasió, les solucions tindran una concentració iònica final de 0,5 M, és a dir, es treballarà a força iònica constant i igual a 0,5 M, de manera que tinguem 0,1 mols/L del parell àcid/base del tampó escollit (HAc/Ac⁻), i 0,4 mols/L del catió a assajar com a possible interferent (i més concentrat que en el cas anterior). Així, en aquest cas, es realitzaran quatre dissolucions, que es descriuen tot seguit:

1. Preparar una dissolució contenint 0,4 mols/L de Na⁺, en 0,1 mols/L d'àcid acètic. Ajustar el pH amb NaOH
2. Preparar una dissolució contenint 0,4 mols/L de Ca²⁺, en 0,1 mols/L d'àcid acètic. Ajustar el pH amb NaOH
3. Preparar una dissolució contenint 0,4 mols/L de Na⁺, en 0,1 mols/L d'acetat de sodi. Ajustar el pH amb HNO₃
4. Preparar una dissolució contenint 0,4 mols/L de Ca²⁺, en 0,1 mols/L d'acetat de sodi. Ajustar el pH amb HNO₃

- **Experiments en mostres reals**

En el cas de les mostres reals, la de *Río Tinto* (RT) i les M5 i M7 (del procés de fabricació del fosfat bicàlcic) es va realitzar, en primer lloc, una anàlisi semi-quantitativa per tal d'avaluar la naturalesa de la mostra així com el seu contingut en diferents cations, i avaluar la quantitat aproximada, tot emprant l'ICP –OES. A continuació, es quantifica el plom mitjançant una anàlisi quantitativa amb calibratge de l'equip mitjançant la tècnica d'addició d'un estàndard. També es va analitzar l'activitat de Po-210 de les mostres mitjançant espectrometria alfa.

Anàlisi semi-quantitativa:

S'analitzen gran varietat d'elements de forma semi-quantitativa, és a dir, es pot tenir una aproximació de la composició de la mostra. Per fer aquesta anàlisi s'utilitza un patró multielemental (Merck VIII) i es dilueix dins un rang de 0,5 a 50 ppm. A partir de l'anàlisi amb el ICP-OES, es crea una recta de calibrat per cadascuna de les longituds d'ona de cada element, les quals s'escullen mitjançant el programa TEVA, amb la qual l'equip determinarà la concentració aproximada de cada element per cada mostra.

Al no saber les concentracions dels diferents elements en les mostres, s'estableix un rang de concentracions ampli, de manera que algunes mostres poden tenir una concentració major o menor que l'últim o el primer patró, respectivament. Si és així:

- *Concentració superior a 50 ppm:* es diluirà la mostra tantes vegades com sigui necessari per obtenir una concentració dins el rang de patrons i a posteriori es calculen les ppm aproximades aplicant el factor de dilució: ppm mostra = ppm mostra diluïda * factor de dilució

4. Metodologia

- *Concentració inferior a 0,5 ppm:* es calcula el límit de quantificació (LQ) per determinar a partir de quina concentració de l'element es considera quantificable, si es troba per sota, es considera que si n'hi ha, no es pot quantificar, així s'estableix el criteri que en aquests casos el valor serà menor al LQ.

El límit de quantificació es determina a partir de la recta de calibrat obtinguda amb els patrons (veure apartat 4.4.1), però sense tenir en compte el blanc (Fig. 10). Un cop la recta feta, per calcular el LQ es mesuren les comtes per segon obtingudes pel blanc (mesurat un mínim de 10 vegades) i es calcula la seva desviació estàndard, per fer el següent càlcul: $y_{LQ} = y_{\text{blanc}} + 10 \cdot \sigma_{y_{\text{blanc}}}$. A continuació, mitjançant l'equació obtinguda en la recta, es passen les comtes/s (y) a ppm (x) $(x = \frac{y_{LQ} - b}{a})$, segons l'equació de la recta ajustada per regressió de mínims quadrats. S'obté així la concentració mínima quantificable.

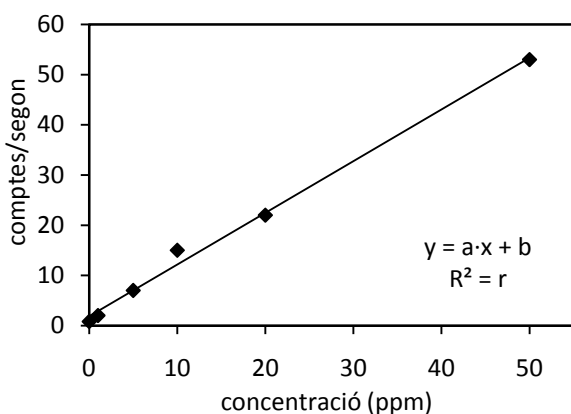


Fig. 10. Recta de calibrat a tall d'exemple per obtenir el límit de quantificació (LQ)

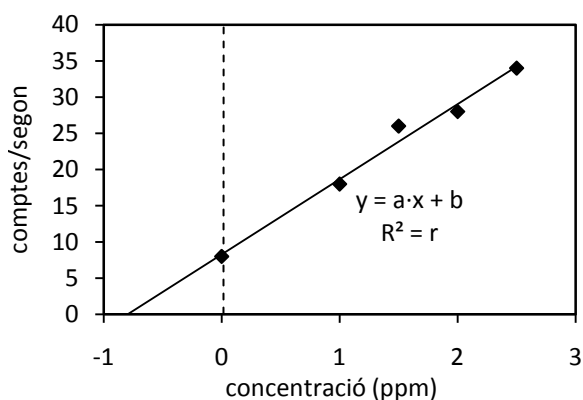


Fig. 11. Recta de calibrat a tall d'exemple, per obtenir la concentració de plom en una mostra diluïda

Determinació addició estàndard

Per determinar el plom mitjançant l'addició d'un estàndard, es preparen cinc alíquotes de la mostra a determinar. La primera alíquota s'enrasa amb aigua Milli-Q, a les següents se'ls hi afegeix 1, 1,5 ppm, 2 i 2,5 ppm de plom (a partir d'un patró de major concentració). Aquestes cinc solucions s'analitzen amb l'ICP-OES i s'obté una recta de calibrat que no passa per l'origen, com s'observa de l'exemple representat a la Fig. 11. Aquest fet és degut a que la primera dissolució que no conté patró hauria de ser un blanc, però no ho és perquè conté la mostra a un volum conegut.

A partir de la recta de calibrat, aquesta s'extrapola fins que talli l'eix de les abscisses, és a dir, per un valor de $y=0$ (que seria el corresponent a un blanc de patró). Aquest punt, correspon a la concentració de plom (ppm) de la mostra. Així, per realitzar el càlcul: per $y=0$, $x = |-b/a|$.

Aquest procediment es realitza per a la determinació de plom en cadascuna de les mostres reals a analitzar i caracteritzar.

Pre-tractament mostres reals

Per determinar l'activitat de poloni en les mostres reals, es requereix un tractament de la mostra adequat. Es filtra la mostra (volum conegut) mitjançant el conjunt de bomba peristàtica i filtre de

plat i a continuació es mesura el pH, si aquest és superior a 1, caldrà afegir HCl concentrat per disminuir-lo fins a aquest valor de pH. Seguidament s'afegeixen 100 µL de Po-209 (traçador), 300 µL de plom estable i 5 mL de ferro (III). Es puja el pH fins a 8 perquè precipitin els hidròxids de ferro, els quals arrossegaran el poloni. A partir d'aquí s'adsorbeix el sobrenedant i el precipitat es dissol en HCl 1M. Un cop tornem a tenir la mostra en solució, es procedeix a la seva evaporació i deposició, tot seguint el mateix procediment descrit pel suro (un cop tenim aquest digerit i també en medi d'àcid clorhídric 1 M) (veure apartat 4.3.2).

4.4 Instrumentació

En aquest apartat s'explicarà el funcionament dels aparells més rellevants que s'han utilitzat durant els experiments, com són: l'espectrofotòmetre d'emissió per plasma d'acoblament inductiu, ICP-OES, emprat per a la determinació de plom de les dissolucions aquoses, el Microones Analític per a la digestió del suro, i el Detector Alfa per a la determinació de la quantitat de poloni adsorbit al suro.

4.4.1 Espectròmetre d'Emissió Òptica per Plasma d'Acoblament Inductiu (ICP-OES)

L'ICP-OES és una tècnica d'espectroscòpia d'emissió atòmica en plasma d'acoblament induït. Es basa en l'atomització, ionització i excitació de les mostres mitjançant una font de plasma acoblat inductivament.

L'equip emprat en aquest projecte, el model IRIS INTREPID II XPS, de la casa THERMO ELECTRON, treballa de la següent manera: la mostra és recollida per un automostrejador que la condueix fins al nebulitzador, on es converteix en aerosol mitjançant un flux d'argó (per efecte *venturi*)²¹. Les gotes més petites s'introdueixen a la zona del plasma per la torxa, mentre que les més grans cauen per gravetat cap a la part inferior de la càmera de nebulització (que conté el nebulitzador en la seva part superior), i es recullen en un recipient on van a parar tots els residus líquids. Quan la mostra arriba al plasma, aquesta és atomitzada i excitada, això genera que els electrons de valència de l'àtom passin del seu estat fonamental a un estat excitat, on romanen períodes de microsegons. Seguidament, els electrons tornen a l'estat fonamental (més estable) alliberant així un fotó. Aquest fotó correspon a una longitud d'ona determinada dins la zona del visible o de l'ultraviolat. És aquesta radiació la que és mesurada pel fotodetector.

A cada element li corresponen unes longituds d'ona característiques, fet que permet dur a terme la distinció entre diferents elements d'una mateixa mostra. Pel plom s'han escollit 3 longituds d'ones diferents dins de la regió del visible, segons presenten una major sensibilitat, i són: 182,2, 216,2 i 220,4 nm. Per decidir amb quin dels tres valors es realitzen els càlculs, cal mirar el pendent de la recta de calibratge (com major sigui millor) i la R^2 que ha de ser el més proper a 1 possible, així com les interferències.

El fotodetector obté un senyal en funció del nombre d'ions, de manera que fent un calibratge previ, a l'inici de l'anàlisi, es pot atribuir la intensitat de senyal a la concentració de l'element a la mostra.

²¹ Ortiz, P. *Estudi de la reacció Fenton en catàlisi heterogènia per a la seva aplicació en un blanquejant dental*. 2007

Aquest calibrat es realitza a partir de cinc mostres de diferents concentracions i un blanc, tots ells amb la mateixa matriu. Un cop passats els sis patrons, el programa de l'ICP-OES mateix (TEVA) genera la recta de calibrat a partir de la qual s'interpolerà la intensitat del senyal de les mostres i es calcularà la seva concentració: Equació de la recta de calibrat $y = ax + b$ (amb un coeficient de correlació o d'ajust de R^2), la concentració de la mostra (x) $x = \frac{y-b}{a}$, on y és la intensitat de la senyal en unitats de comptes per segon, i a i b són el pendent i l'ordenada a l'origen, respectivament.

4.4.2 Microones Analític

Aquesta tècnica es basa en la digestió de mostres sòlides en un dissolvent, escalfant-les amb un determinat programa de temperatura mitjançant l'energia de la radiació de microones. S'utilitza sovint per dissoldre components orgànics sòlids, com és el cas del suro, per poder-hi analitzar a posteriori algun element, com el plom o el poloni, en el nostre cas.

El Microones Analític emprat és el model MARS 5, de la casa CEM SERVICE. L'equip conté una placa giratòria, on es troben els diferents vasos de digestió, per distribuir de manera homogènia l'energia de microones aplicada durant el seu ús. El magnetró, el qual genera la radiació microones, és de 24,55 MHz i pot subministrar una potència entre 300 i 1200 W. En la Fig. 12 es mostra un esquema dels components d'un vas de microones PFA (perfluoroalkoxicompostos) emprat en aquest estudi.

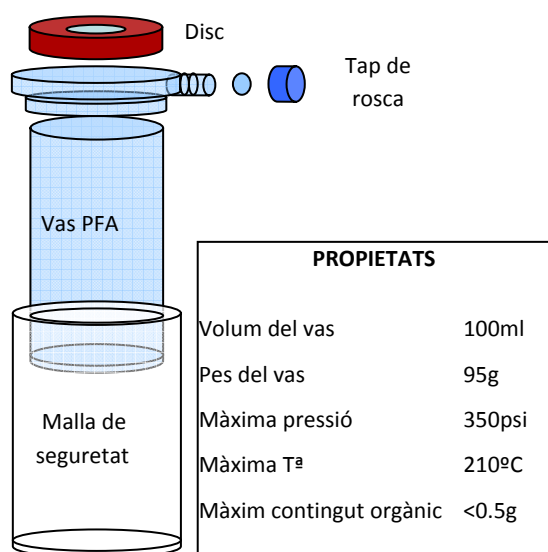


Fig.12. Esquema dels components d'un vas de PFA per microones analític

Font: G. Pérez, *Disponibilidad de metales tóxicos en sitios contaminados*.

Les mostres es posen dins els vasos de PFA i poden arribar a suportar una pressió interna de 350 psi i són transparents a les microones. Aquests, contenen una membrana de seguretat que en cas de sobrepressió es trencaria i apareixerien petites gotes pel tap de rosca, moment en què cal parar la digestió. Un dels vasos és el de control, el qual porta connectats un sensor de pressió (0-350 psi) i un altre de temperatura (0-210°C) que permeten controlar ambdós paràmetres durant la digestió. Cada vas, també conté un agitador magnètic per millorar el procés de digestió.

Així, s'introdueix un pes conegut de les mostres de suro a diferir i analitzar en els vasos de digestió, s'hi addiciona aigua règia (barreja d'àcid clorhídric i nítric concentrats, en la proporció 1:3), es tapen i s'introdueixen els vasos al Microones Analític, de forma adequada, per tal d'aplicar posteriorment el programa de temperatura corresponent. Així, la mostra és escalfada, ja que el dissolvent (l'aigua règia) és un líquid polar que absorbeix ràpidament l'energia microones. L'escalfament i la pressió que es produeix dins del vas permet la digestió de la mostra en un període relativament curt de temps.

El programa emprat en el cas de la digestió del suro consisteix en les següents etapes:

1. Rampa de temperatura 1: 10 minuts per passar de T ambient a 120°C
2. Rampa de temperatura 2: 5 minuts per passar de 120 a 180 °C

3. Manteniment: 10 minuts mantenint la temperatura a 180°C
4. Refredament: fins que la temperatura sigui inferior als 40°C i la pressió inferior a 50 psi

Pel que fa a la pressió es fixa que no pot sobrepassar de 200 psi i es realitza la digestió a la màxima potència (1200 W).

4.4.3 Detector d'Espectrometria Alfa

Es tracta d'una tècnica d'alta sensibilitat, de manera que es poden mesurar mostres d'activitats baixes. Permet realitzar en una mateixa mostra l'anàlisi de més d'un isòtop, de manera que cal fer una preparació de la mostra, i es poden utilitzar patrons interns per determinar el rendiment químic del procés analític de deposició dels radioisòtops (procés analític de preparació de la mostra).

L'equip emprat és l'Espectrofotòmetre Alfa marca ORTEC, Model 450. Està format per un sistema de detecció, on varis detectors es troben dins una cambra de buit, un analitzador multicanal i un ordinador que controla el funcionament de l'aparell.

El sistema de detecció es compon per una sèrie de mòduls duals on s'hi troben dos detectors de silici semiconductor en una cambra de buit, els quals treballen en canals independents. La sortida de cada canal de detecció consisteix en pulsacions positives de 0,1 a 10 V, representant un interval d'energies de 2 o 4 MeV. La font de radiació (la mostra, disc de plata) es posa sobre un portaobjectes per sota del detector, amb dues possibilitats de posicions (a 0,12 i a 0,575 cm del detector), i amb dos possibles diàmetres de disc (20 i 25 mm).

L'analitzador multicanal de 16384 canals de memòria analitza les pulsacions i el registre del espectres obtinguts.

El fet de realitzar el tractament de la mostra i dipositar sobre una sola cara del disc els isòtops que interessin, permet veure només els pics dels isòtops en concret, que en el cas d'aquest estudi són el Po-209 i el Po-210. Es distingeixen entre ells per les seves energies d'emissió, les quals són diferents per cada isòtop, 4,866 MeV i 5,305 MeV respectivament. Per saber l'activitat de cada isòtop cal calcular l'àrea de cada pic enregistrat al detector a cada energia d'emissió, i restar-li el fons del detector, mesurat prèviament.

5. Resultats i discussió

L'exposició dels resultats i la discussió d'aquests, es durà a terme per separat per cada metall, plom i poloni, ja que s'han estudiat paràmetres diferents per a cadascun d'ells. En el cas del poloni, la mesura de la seva quantitat adsorbida al suro es determina en la fase sòlida (suro), mitjançant un detector alfa, sent una determinació lenta, ja que es tarda aproximadament un dia per l'anàlisi de dues mostres. Per això, és impossible realitzar els mateixos experiments ni al mateix ritme que amb el plom (en aquest cas no cal tractament previ complicat, només filtració de les mostres, i la tècnica emprada per determinar la concentració de plom final requereix d'un calibratge i anàlisi per ICP-OES, relativament ràpid, tal que les mostres es poden mesurar totes unes hores després dels experiments. Així, en la Taula 12 es mostra un resum dels experiments realitzats per cada element.

Taula 12. Experiments realitzats pel plom i pel poloni

Experiment	Plom	Poloni
Efecte de la mida del suro i la concentració de metall	X	X
Comparació lot nou	X	
Influència cations	X	
Efecte de la mida del suro i la concentració de metall al lot nou	X	X
Recuperació	X	
Mostres reals	X	X

5.1 Plom

Els estudis realitzats amb el plom impliquen l'ús de diferents lots i mides de suro, així com treballar amb diferents concentracions de plom a la solució de càrrega inicial, elecció d'una dissolució de recuperació del plom adsorbit al suro que sigui eficient, a més de determinar la cinètica tant d'adsorció com de recuperació del plom. D'aquesta manera, i per mostrar-ho de forma més aclaridora, es presenta una taula resum (Taula 13) on s'inclouen els diferents paràmetres que s'han tingut en compte en cadascun dels experiments dissenyats.

Taula 13. Experiments realitzats pel plom i paràmetres emprats

Experiment	Tipus i mides suro	Concentració (ppm)	Solució recuperació	Temps de contacte amb el suro (h)
Efecte mida del suro i la concentració de plom	S18 i S19	5, 10, 20, 40 i 80	--	24
	S18	10		1, 2, 4, 8, 24, 48
	S19	10,20,40	--	<i>cinètica</i>
Comparació lot nou (S1, S8 i S9)	S18	10		
	S19	10,20 i 40		1, 2, 4, 8, 24, 48
	S1 i S9	10	--	<i>cinètica</i>
	S8	10, 20 i 40		
Influència cations al lot nou	S8	20	--	24

Efecte mida del suro i la concentració de plom al lot nou (S1, S8 i S9)	S8 i S9	5, 10, 20, 40 i 80	--	24
	S1, S8 i S9	10	--	1, 2, 4, 8, 24, 48, 72, 120 i 240 <i>cinètica</i>
Recuperació	S9	10	HCl, HNO ₃ , EDTA i cítric	Adsorció: 24 Recuperació: 24
	S9	10	HCl i HNO ₃	Adsorció: 24 Recuperació: 1, 2, 4, 8, 24, 48, 72, 120 i 240 <i>cinètica</i>
Mostres reals	--	--	--	--

5.1.1 Efecte de la mida del suro i la concentració de plom

Per tal d'estudiar si la mida del suro afecta a l'adsorció de plom, s'han utilitzat dos tipus de suro diferent, un primer de diàmetre ≤ 4 mm (S18) i un altre de $\leq 2,5$ mm (S19). En un principi, el S18 hauria d'adsorbir una menor quantitat de suro degut a què la relació superfície – volum és menor que en el cas del S19, fet que conduirà a un menor percentatge d'adsorció, ja que per un mateix volum de sòlid existirà un major nombre de grups funcionals on els cations puguin interaccionar en el segon cas (S19).

Paral·lelament, també s'analitza si una variació en la concentració inicial de la solució de càrrega afecta al percentatge d'adsorció. En teoria, s'hauria d'observar com a baixes concentracions s'adsorbeix el mateix percentatge fins que el suro queda saturat i ja no pot adsorbir més plom.

En la Fig. 13, on es mostra la capacitat d'adsorció del suro en funció de la concentració inicial de plom de la solució de càrrega, es pot observar com, en ambdós casos, a mesura que es va augmentant la concentració de l'element, la capacitat de càrrega o adsorció del suro també augmenta fins arribar a un valor màxim que és la capacitat de càrrega màxima del suro.

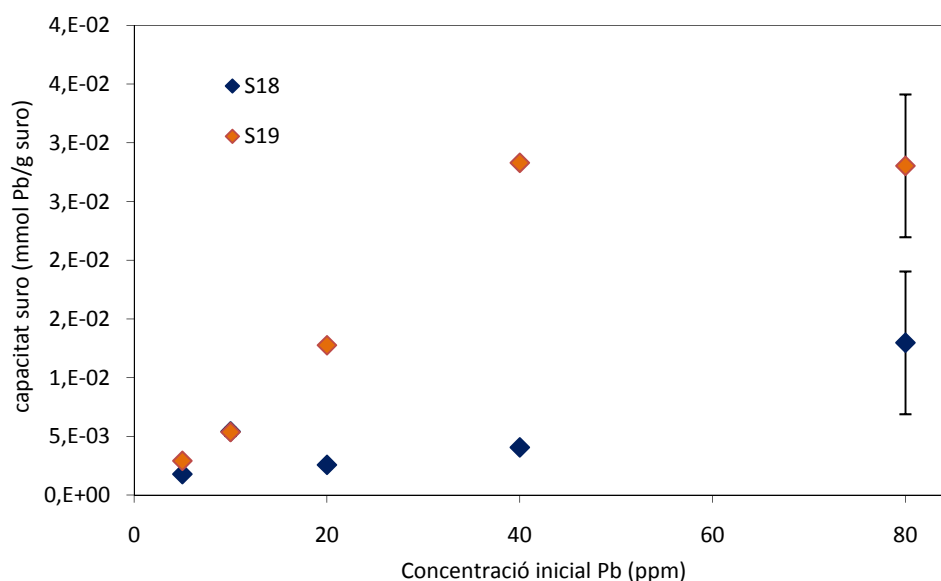


Fig. 13: Capacitat d'adsorció del suro en funció de la concentració inicial de plom de la solució de càrrega

En el S19, la capacitat de càrrega augmenta proporcionalment amb l'increment de plom a la solució de càrrega inicial, fins arribar a una concentració de 40 ppm de plom (mg/L), on el valor de la capacitat d'adsorció de plom del suro ha arribat al seu màxim $(2,78 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$ mmol Pb/g suro. En el cas del S18, la capacitat d'adsorció augmenta més lentament, de manera que no podem estar segurs d'haver assolit la capacitat màxima del suro a la solució més concentrada (de 80 ppm inicials de plom). En qualsevol cas, el suro S18 és de major mida de partícula, per tant a mateix volum de suro menys superfície útil i menys grups actius on el plom hi pugui interaccionar, per tant la seva capacitat màxima haurà de ser menor. Malgrat no hem pogut determinar-la experimentalment, si que la corba pel S18 es troba per sota de la del S19, com calia esperar.

A continuació, es presenten els percentatges d'adsorció dels mateixos experiments de la figura anterior (Fig. 14). Es pot comprovar com pel suro S19 existeix un plató des de les primeres concentracions de plom, és a dir, els percentatges d'adsorció són aproximadament els mateixos: $(63,6 \pm 1,2)$, $(59,7 \pm 6,9)$, $(68,9 \pm 0,3)$ i $(60,6 \pm 0,7)$ %, per una concentració de plom inicial de 5, 10, 20 i 40 ppm respectivament. En la mostra, on la concentració de la solució de càrrega és de 80 ppm, el percentatge baixa significativament $(41,8 \pm 1,0)$ % degut a què el suro es satura i extreu la mateixa quantitat de plom que en la solució de 40 ppm, la qual cosa suposa una adsorció relativa menor (respecte una major concentració inicial). En canvi, pel S18, a concentracions de 5 i 10 ppm de plom inicials, s'adsorbeix un major percentatge que en les mostres de més de 20 ppm on, aquest baixa considerablement i es manté en les següents mostres de forma similar. Aquest fet pot ser degut a que la capacitat màxima del suro és menor.

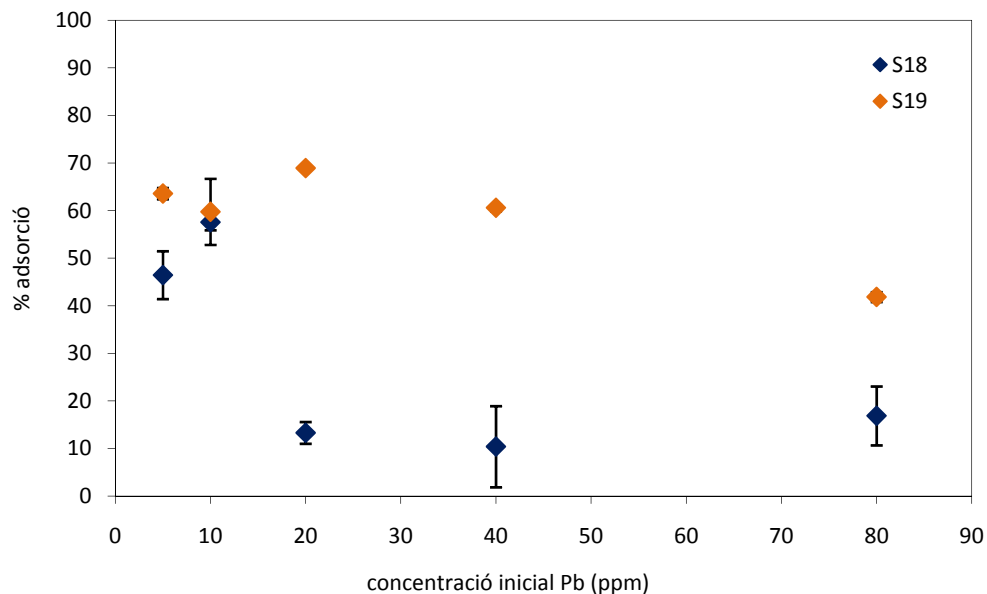


Fig. 14: Percentatge d'adsorció de plom respecte la concentració inicial de plom en la solució de càrrega

Per tal de comprovar l'efecte de la mida de partícula del suro, també s'ha determinat la cinètica d'adsorció en ambdós casos (S18 i S19), per tal d'observar quin és el temps necessari perquè el suro adsorbeixi el màxim de plom possible. En aquest experiment, s'ha utilitzat el suro S18 amb una solució de càrrega amb 10 ppm de plom, que és la concentració a la que s'obté un major percentatge d'adsorció i el suro S19 amb tres solucions de càrrega a diferents concentracions: 10, 20 i 40 ppm. En aquest últim cas, es realitza l'estudi amb diferents concentracions per comprovar si al llarg del temps

arriben a un mateix percentatge d'adsorció i si els temps de contacte necessari per arribar a la màxima adsorció és el mateix.

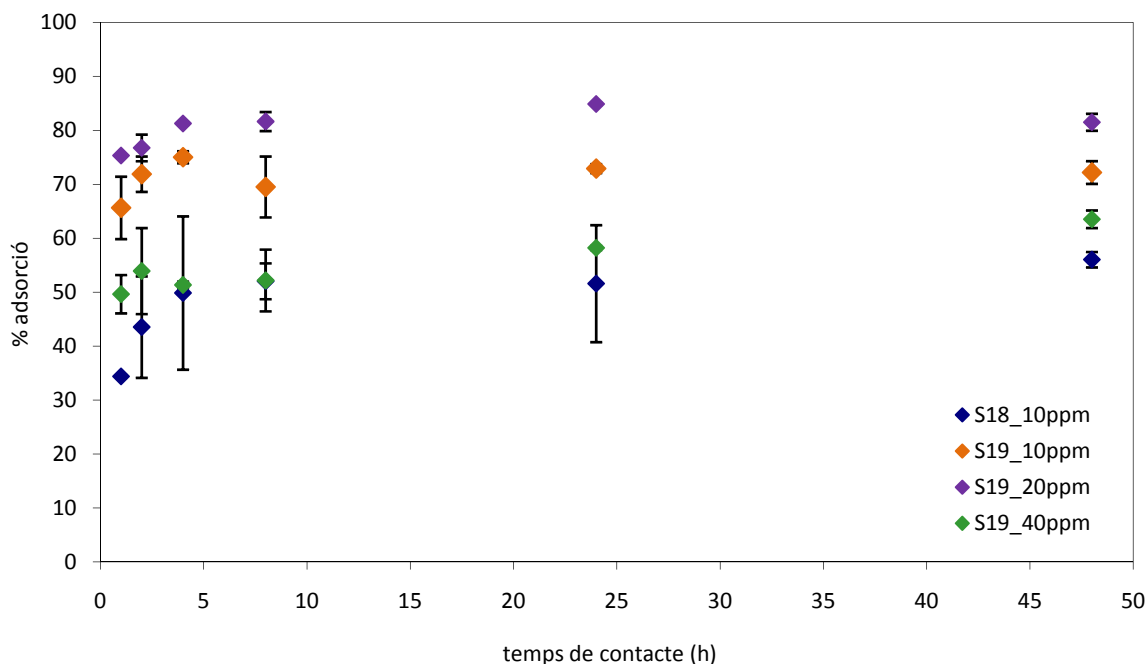


Fig. 15: Cinètica d'adsorció del plom emprant diferents mides de suro i a concentracions inicials de plom diferents

Tal com s'observa en la Fig. 15, en tots el casos, la corba d'adsorció arriba a un plató, és a dir, al màxim d'adsorció al cap de vuit hores en el cas del S18 i al cap de quatre hores per les mostres de S19 a les tres concentracions de plom a la solució de càrrega assajades (de 10, 20 i 40 ppm). Malgrat tot, es considera que amb vint-i-quatre assegurem el màxim d'adsorció de plom en tots els casos i a partir d'aquí serà el temps d'adsorció escollit en futurs experiments.

Es segueix observant una diferència d'adsorció significativa entre les dues mides de suro diferent, corroborant que els suro de mida de partícula menor (S19) és el que adsorbeix un major percentatge de plom. Dins la mateixa mida de suro ($\leq 2,5$ mm), el major percentatge d'adsorció es dona en la mostra que conté 20 ppm de plom inicials ($83,05 \pm 0,04$ %) i el menor és la de 40 ppm amb una adsorció del $60,86 \pm 0,08$ %, doncs en aquest cas superem la capacitat màxima del suro, i el percentatge relatiu disminueix.

5.1.2 Comparació entre lots diferents

Al llarg de l'estudi s'han emprat lots de suro diferents, de manera que ha estat necessari comparar la seva eficàcia. Per dur a terme aquesta comparació respecte l'adsorció de plom, s'han utilitzat dos lots de suro que provenen de la mateixa empresa però que en un cas (S18 i S19) la classificació de mida de gra no és tan homogènia, i en l'altre lot (S1, S8 i S9), primer tenim tres mides diferents i els diàmetres de partícula són més homogenis i amb distribució de partícula menor.

Així, amb cada tipus de suro del lot nou s'ha realitzat una cinètica d'una o quaranta-vuit hores amb una concentració de plom en la solució inicial de 10 ppm en els suros S18, S1 i S9, i de 10, 20 i 40 ppm en els S19 i S8, els quals són equivalents en mida, igual que ho son el S18 i el S1 (Taula 14).

Taula 14. Mides de suro de cada lot

Lot	Nom suro	Diàmetre promig de porus (mm)
Vell	S18	≤ 4 mm
	S19	$\leq 2,5$ mm
Nou	S1	entre 2 i 4 mm
	S8	entre 1 i 2 mm
	S9	entre 0,5 i 1 mm

En la Fig. 16 es poden observar les corbes d'adsorció obtingudes per cadascuna de les mostres. El tipus de suro que adsorbeix un major percentatge és el S9 ($88,3 \pm 0,3$ %), el qual té una mida de partícula menor a la resta, tenint així, una major ràtio superfície – volum. La Fig. 16 també mostra com, en general, dins un mateix rang de diàmetres de gra, la mostra del lot nou obté un major percentatge, segurament, degut a la seva uniformitat de mida. Pel que fa a com varia el percentatge d'adsorció de plom en funció de la concentració de plom inicial, dins una mateixa mida de gra (S8), es pot observar com les mostres amb 10 ppm adsorbeixen un major percentatge, seguides de les de 20 ppm i finalment les de 40 ppm són les que adsorbeixen menor quantitat de plom, com ja era d'esperar. Ara bé, la mostra S19 a 20 ppm de plom inicials, surt d'aquest comportament, adsorbint un $82,60 \pm 0,04$ % del plom afegit inicialment, sent aquest el major percentatge dins les mostres S19 i S8. El suro de menor diàmetre de partícula (S9), adsorbeix un percentatge menor a la resta de mostres amb les mateixes condicions de concentracions inicials (10 ppm).

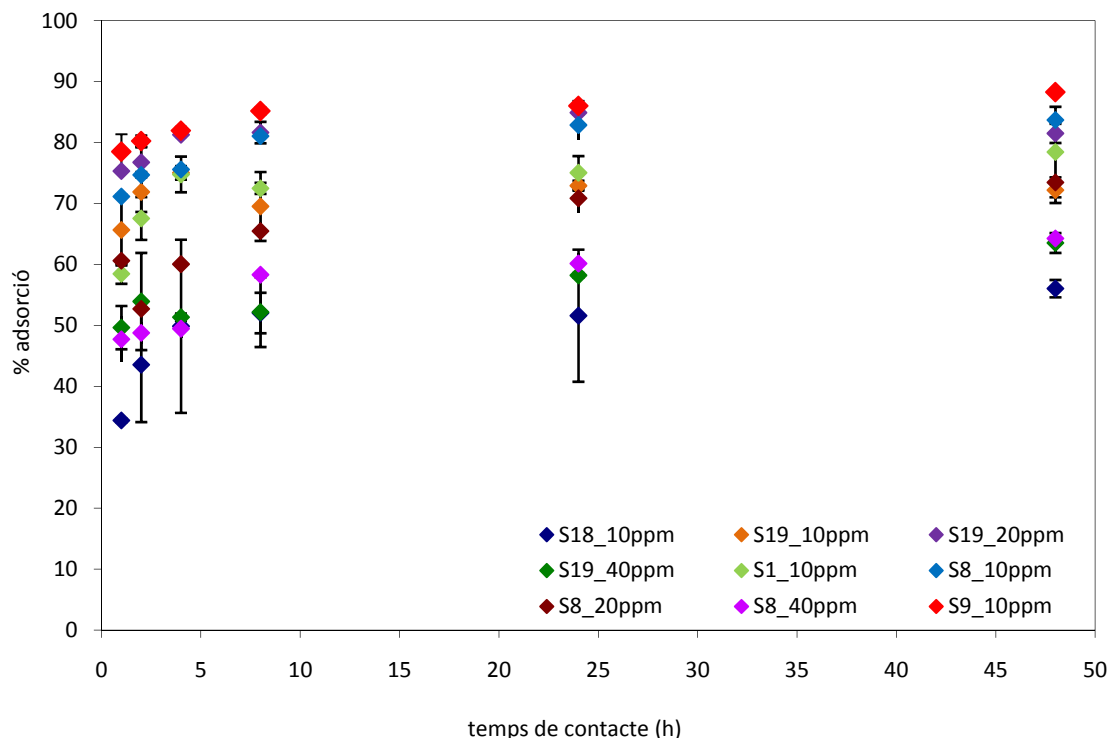


Fig. 16: Cinètica d'adsorció de plom en funció del lot de suro i de la mida de suro, a concentracions inicials de plom diferents

A continuació, es mostra una ampliació de dos exemples on es veu clarament la diferència entre ambdós lots per una mateixa concentració i mida de gra (Fig. 17 a i b). En el primer cas de la Fig. 17a (S18 i S1), s'observa com ja des de les primeres hores existeix una adsorció distinta de plom, sent més efectiu el lot nou (S1) amb una capacitat màxima d'adsorció d'un $75,2 \pm 3,9$ %, respecte el $52,2 \pm$

5,6 % que s'adsorbeix amb el S18. Pel que fa a la mida de gra menor, Fig. 17b, (S19 i S8), també s'observa que, amb una concentració inicial de plom de 10 ppm, l'adsorció és millor amb el nou lot de suro però a partir de les vuit hores; durant les primeres hores no s'observa una diferència apreciable. Cal notar, però, que les diferències de percentatge d'adsorció de plom en les dues mides de partícules és força desigual, ja que en els de diàmetre superior presenten una variabilitat de valors majors que no pas en els de diàmetre menor, on la variació d'adsorció màxima entre el lot nou i el vell varia de $72,4 \pm 3,1$ % en el S19 a $82,5 \pm 1,8$ % en el S8.

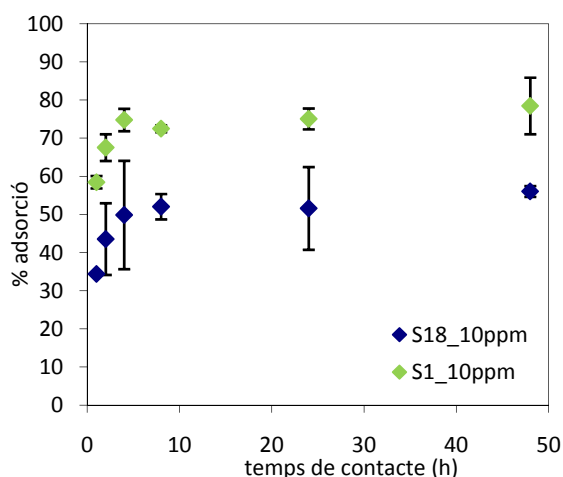


Fig. 17a: Cinètica d'adsorció en funció del lot de suro (S18 i S1)

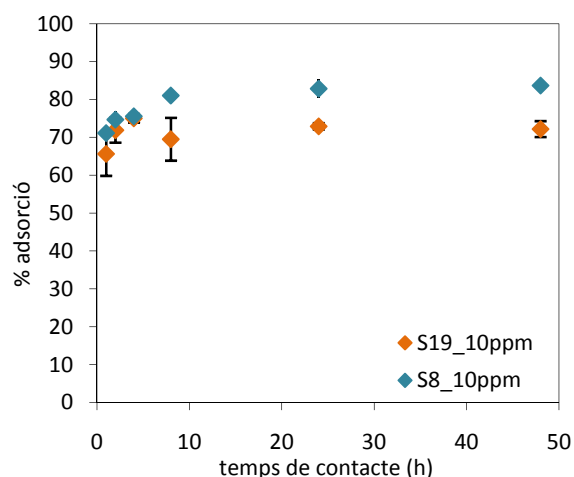


Fig.17b: Cinètica d'adsorció en funció del lot de suro (S19 i S8)

En ambdues mides de partícula, independentment que l'adsorció màxima tingui un o altre valor, s'assoleix entre les quatre i les vuit hores de contacte de la solució de càrrega i el suro. També es pot observar com en els lots vells, en general, presenten un error major i això és degut a la diferència de resultats entre replicats, fet que ens indica que és menys reproducible (segurament degut a la menor homogeneïtat del lot i a una major distribució de mida de partícula). El mateix fenomen passa dins d'un mateix lot, entre suros de mides diferents, trobant que en les mostres de diàmetre menor la reproductibilitat és més bona, de manera que els errors associats també són d'una magnitud menor.

5.1.3 Influència de cations

Per estudiar si la presència d'altres cations, a part del plom, tenen alguna influència sobre l'adsorció d'aquest metall al suro, en primer lloc es va estudiar la presència de diferents cations monovalents, així com la preparació de la dissolució de càrrega de dues maneres diferents. Aquesta dissolució consisteix en una dissolució reguladora del pH ("tampó") d'àcid acètic – acetat a concentració total de 0,1 mols/L i ajustada a pH 5. En tots els experiments aquesta dissolució s'ha preparat a partir de la sal d'acetat de sodi, diluint-la amb aigua milli-q i ajustant el pH amb àcid nítric diluït (de manera que es forma l'àcid acètic, i per tant el tampó in situ (Ac_Na).

Així, es compara amb altres possibilitats, tal que es preparen tres dissolucions més a partir de l'àcid acètic diluït amb aigua milli-q fins a una concentració de 0,1 mols/L, i s'ajusta el pH amb una solució 2 M bé de NaOH (HAc_Na), de KOH (HAc_K) o d'amoníac (HAc_NH4), afegint així en la matriu els cations Na^+ , K^+ i NH_4^+ , respectivament.

Com s'observa en la Fig. 18, la presència d'un o altre catió monovalent no afecta l'adsorció de plom, fet que indica que no interfereixen en l'afinitat del suro pel plom respecte aquests cations que poden ser majoritaris en mostres naturals, tot i que en aquest estudi es troben a nivell de concentració moderat.

Seguidament, s'estudia l'efecte de la càrrega dels cations presents, entre monovalents o divalents. En aquest cas, s'ha experimentat amb les dues formes de preparar la matriu, partint de la sal d'acetat sòdic i de l'àcid acètic, i ajustant el pH amb HNO_3 i NaOH ,

respectivament. Així de cada tipus de matriu es realitzaran tres mostres diferents: una primera amb la matriu sola (sol), una segona afegint clorur sòdic (NaCl) i una tercera afegint la mateixa quantitat de clorur de calci (CaCl_2). Les matrius sense addició extra de sal, contenen aproximadament una concentració de sodi de 0,1 M i les altres dues una concentració total de cations de 0,5 M.

En la Fig. 19 es pot observar com existeix una clara diferència entre les mostres on en la matriu no se l'hi afegeix cations addicionals i les dues que contenen sodi i calci en majors quantitats. Així es

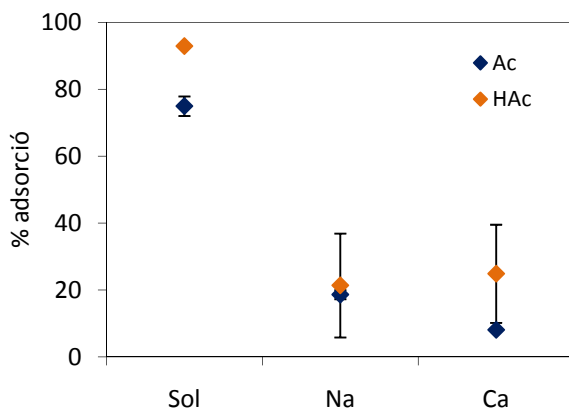


Fig. 19: Percentatge d'adsorció de plom en funció de la matriu de la solució de càrrega (variació de cations mono i divalents)

d'ac corrobora que la quantitat de cations presents en la dissolució de càrrega sí que afecta significativament a l'adsorció de plom, sobretot elevades concentracions d'aquests, a concentracions properes a cert tipus de mostres reals. Sense l'addició de cations, s'observa una diferència en l'adsorció de plom entre les dues maneres de preparar la matriu sent, la realitzada a partir de l'àcid acètic més efectiva amb un percentatge d'adsorció d'un $92,9 \pm 0,4$ %, respecte el $75,0 \pm 2,9$ % extret per l'altra. Ara bé, les mostres d'HAc en presència de cations han experimentat una baixa reproductibilitat (errors del mateix ordre de magnitud que el percentatge) conduint a què no es pugui observar cap diferència entre l'addició de cations mono o divalents, mentre que en el cas de les mostres d'Ac, es veu una disminució de percentatge de $18,7 \pm 1,3$ % a $8,1 \pm 2,9$ %, en funció de si s'addiciona sodi o calci, respectivament.

5.1.4 Efecte de la mida del suro i la concentració de plom al lot nou

En aquest cas, es tracta de caracteritzar el comportament del lot nou de suro en funció de la seva mida i de la concentració de plom en la dissolució de càrrega inicial, tal i com es va procedir amb el lot vell (apartat 5.1.1). En aquest cas, en primer lloc es realitza una cinètica llarga (de 1 a 240 hores) amb les tres mides del nou lot de suro (S1, S8 i S9).

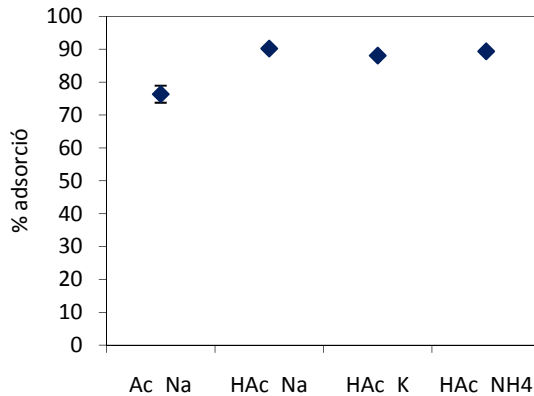


Fig. 18: Percentatge d'adsorció de plom en funció de la matriu de la solució de càrrega (variació de cations monovalents)

En la Fig. 20 es pot veure com en el cas de les mides S1 i S8, s'arriba al plató (màxim percentatge d'adsorció a partir de les vuit hores, ara bé, pel que fa al S9, s'observa com a mesura que augmenta el temps de contacte, el percentatge d'adsorció va augmentant lleugerament. Per temps de contacte de 72, 120 i 240 hores, és a dir, tres, cinc i deu dies, s'aconsegueix un $88,2 \pm 0,4$ %, $90,9 \pm 0,3$ % i $91,0 \pm 0,7$ % de plom, respectivament.

Com s'observa dels resultats recollits a la Fig. 20, el suro S9 és el més efectiu, existint les majors diferències amb la resta de mides de suro en les primeres hores, sobretot amb el S1 on en la primera hora s'adsorbeix un $58,5 \pm 1,6$ %, respecte el $78,5 \pm 2,9$ % adsorbit pel S9. Emprant el suro S8, mida de partícula intermèdia, s'adsorbeix un percentatge de plom intermedi entre els altres dos, sent així el de major mida, el S1, el menys eficient de tots. Com en el cas del lot vell, el de major mida de partícula, abans el S18 i ara el S1, s'obtenen resultats poc reproduïbles. Per això es descarta el suro S1 per a experiments posteriors.

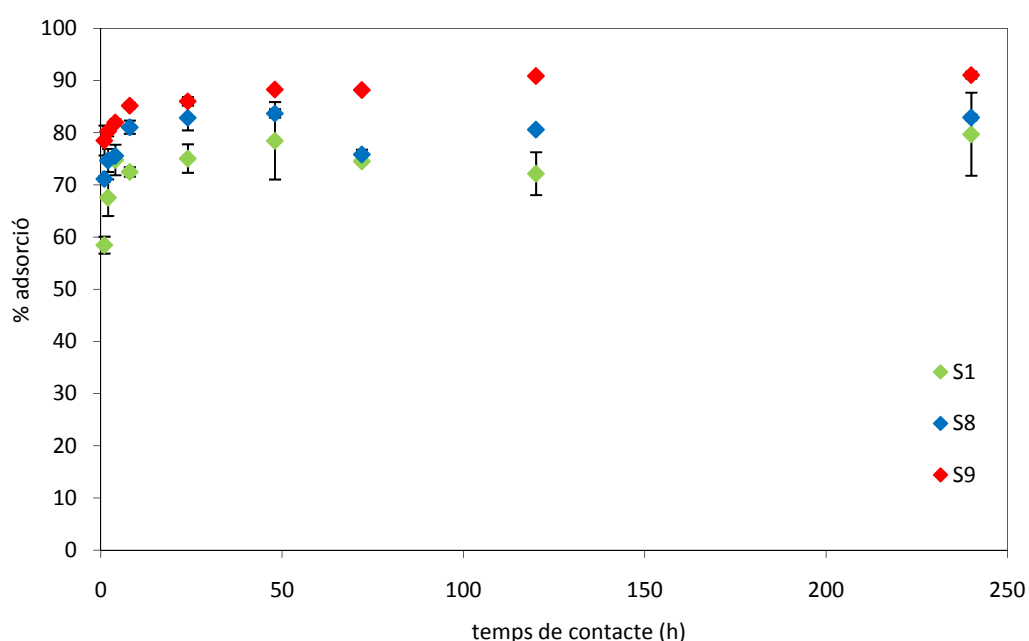


Fig. 20: Cinètica d'adsorció de plom amb el suro del lot nou, emprant diferent mida de partícula.

A continuació, es comprova l'efecte de dissolucions de càrrega a diferents concentracions inicials de plom pels suros S8 i S9.

Com s'observa dels resultats recollits a la Fig. 21, la capacitat del suro a concentracions de plom inicials de 5 a 40 ppm és pràcticament la mateixa per ambdós tipus de suro, sent de $4,01 \pm 0,01$ mmol Pb/g suro per S8, i de $4,18 \pm 0,03$ per S9, amb una dissolució de càrrega inicial de 5 ppm de plom, per exemple. A 80 ppm, existeix una diferència major entre les dues mides de suro emprades, amb una capacitat de càrrega de $49,3 \pm 0,5$ i $55,95 \pm 0,01$ mmol Pb/g suro, per S8 i S9, respectivament.

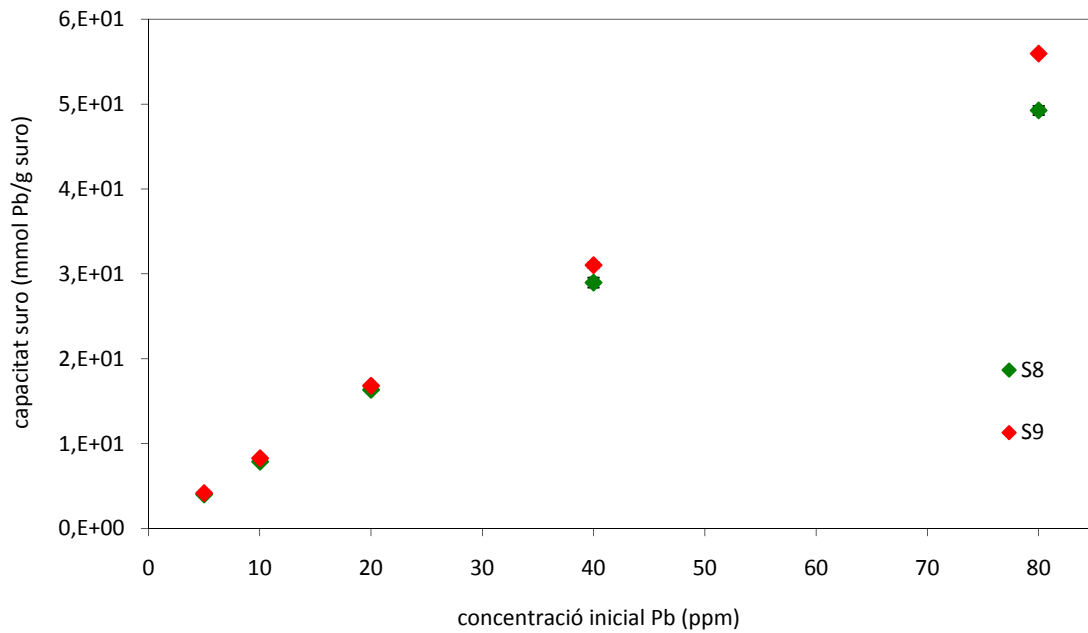


Fig. 21: Capacitat d'adsorció del suro en funció de la concentració inicial de plom de la solució de càrrega, pel lot nou a dues mides de partícula diferents (S8 i S9)

Si observem les dades del percentatge d'adsorció respecte de la concentració inicial amb les diferents dissolucions de càrrega assajades, a diferents concentracions inicials de plom, observem ja un plató a concentracions baixes a la Fig. 22, de tal manera que el percentatge relatiu d'adsorció disminueix a concentracions altes donat que s'ha assolit la màxima càrrega del suro, al voltant de les 40 ppm de plom inicial.

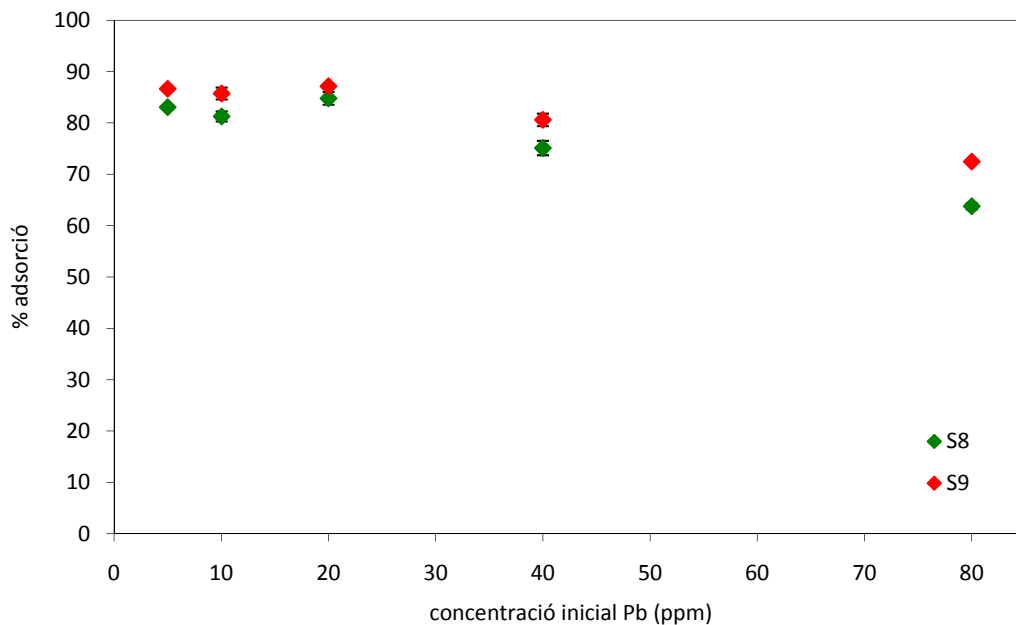


Fig. 22: Percentatge d'adsorció de plom respecte la concentració inicial de plom en la solució de càrrega

5.1.5 Recuperació

Un cop s'ha adsorbit el suro de mostres originals diluïdes, pot interessar d'una banda saber-ne el seu contingut, i d'una altra banda recuperar-lo per usos futurs. En qualsevol cas, caldrà recuperar el plom adsorbit al suro per poder-lo determinar o bé recuperar.

Així, per estudiar si es pot recuperar el plom adsorbit pel suro a una altra solució aquosa, en primer lloc s'ha preparat l'adsorció de dissolucions amb 10 ppm de plom tot emprant el suro S9, i a continuació s'assagen quatre tipus de solució de recuperació: àcid clorhídric, àcid nítric, EDTA i àcid cítric, aquests dos últims a pH 3, ajustant-lo amb àcid nítric o hidròxid sòdic, segons si el pH de la solució és major o menor a 3, en tots els casos emprant concentració de 0,1 mols/L d'agent de recuperació.

En les tres primeres solucions els resultats són similars, amb una recuperació del plom adsorbit al suro al voltant del 75 %, el qual representa una recuperació global (Fig. 23), és a dir, percentatge de recuperació del plom afegit inicialment a la solució de càrrega, d'aproximadament un 60 %. En canvi, l'àcid cítric és l'agent emprat amb menys eficiència de recuperació, recuperant el $48,6 \pm 0,8$ % del plom afegit inicialment.

Així, es determina la cinètica de recuperació amb les dissolucions dels àcids clorhídric i nítric, ja que són dos reactius àmpliament utilitzats en un laboratori i són conjuntament amb l'EDTA els més eficients.

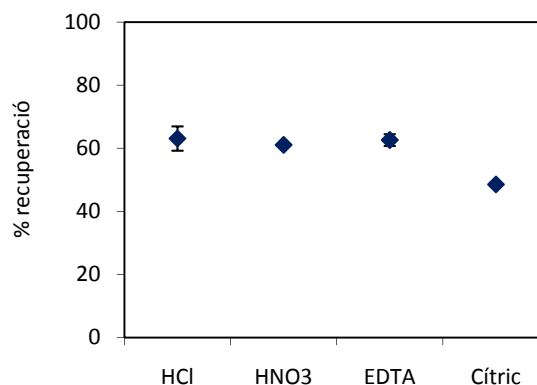


Fig. 23: Percentatge de recuperació de plom respecte l'afegit en la solució de càrrega, en funció de la dissolució emprada

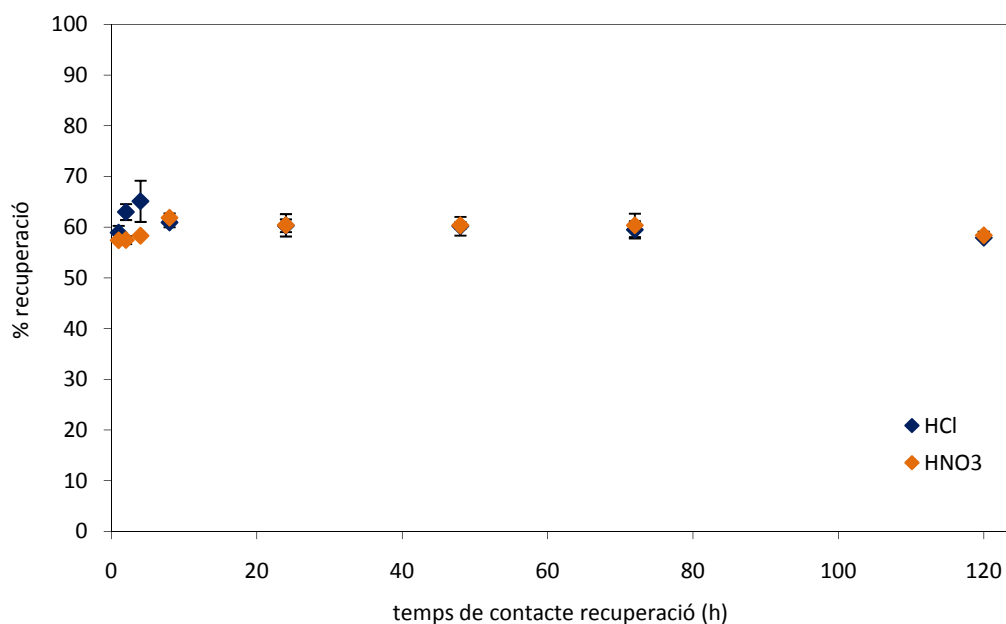


Fig. 24: Cinètica de recuperació amb dissolucions d'àcid clorhídric i àcid nítric (0,1 M)

Tal com s'observa en la Fig. 24, en vuit hores ja s'arriba al màxim percentatge de recuperació, que per ambdós tipus de solucions és el mateix (aprox. 60 %). S'escull l'àcid clorhídric, per evitar l'ús d'un agent oxidant com és l'àcid nítric.

5.1.6 Mostres reals

Un cop caracteritzat el sistema químic i físic per a l'adsorció i recuperació de plom amb el suro, es vol aplicar aquest a mostres reals. Per dur-lo a terme s'ha treballat amb tres mostres reals, dues procedents d'una fàbrica on es produeix el fosfat bicàlcic, en punts diferents del procés (M5 i M7), i una tercera mostra procedent de Rio Tinto (RT) a Huelva, zona afectada pels lixiviats provinents d'una bassa d'emmagatzematge de residus provinents d'una indústria que també fabrica el fosfat bicàlcic a partir de la fosforita.

En primer lloc, per conèixer la composició real de les mostres, es realitza una anàlisi semi-quantitativa amb la tècnica instrumental d'emissió atòmica per plasma d'acoplament inductiu, ICP-OES. Els resultats d'aquesta anàlisi es mostren en la Taula 15.

Taula 15. Anàlisi semi-quantitativa de les mostres reals M5, M7 i RT

	M5	M7	RT
Alumini (Al)	0,6	1,31	0,06
Arsènic (As)	0,023	1,13	0,015
Bor (B)	0,4	1,09	1,8
Bari (Ba)	2,1	0,86	0,009
Bismut (Bi)	0,008	2,48	0,210
Calci (Ca)	12344	32560	257
Cadmi (Cd)	0,145	1,2	---
Cobalt (Co)	0,009	0,024	0,022
Crom (Cr)	---	2,2	---
Coure (Cu)	0,010	2,87	0,156
Ferro (Fe)	0,040	2,21	0,103
Gal·li (Ga)	0,15	---	0,18
Mercuri (Hg)	5,20	8,7	1,8
Potassi (K)	8,7	8,3	189
Liti (Li)	0,20	0,58	0,09
Magnesi (Mg)	163	154	548
Manganès (Mn)	0,61	1,40	0,32
Sodi (Na)	253	588	5221
Níquel (Ni)	25,1	73,9	3,1
Plom (Pb)	---	2,41	---
Estronci (Sr)	22,13	64,2	3,1
Zinc (Zn)	0,46	39,0	0,66

Tal com s'observa en la Taula 15, les matrius de les tres mostres reals són complexes, amb gran presència de diferents d'elements, alguns d'ells metalls pesants com el cadmi, el cobalt, níquel o zinc. També contenen elements com sodi o calci en grans quantitats, els quals s'ha observat que interfereixen significativament en l'adsorció de plom al suro, com ja s'ha mencionat en l'apartat 5.1.3.

Degut a què pel plom només es va obtenir una mesura més o menys fiable en la mostra M7, es realitza una segona anàlisi només de plom seguint el mètode de l'addició d'estàndard, tal i com s'ha explicat en la metodologia. A part, es va diluir la mostra perquè les elevades concentracions de cations presents en la matriu afectessin el mínim possible la detecció del plom.

Tal com es mostra en la Taula 16, la mostra M7 és la que conté una quantitat major de plom amb un total de $0,62 \pm 0,02$ ppm. La mostra M5 i RT, tenen concentracions menors, per sota del límit de quantificació de la tècnica, de manera que es decideix dur a terme l'adsorció de plom només per a la mostra M7. Aquesta mostra presenta un pH originari de 1,37, de manera que cal apujar-lo fins aproximadament 5. Ara bé, l'elevat contingut de calci que conté la mostra va fer que aproximadament a pH 2 comenci a precipitar el calci, fet que impedeix la utilització de la mostra per dur a terme l'adsorció, ja que part del plom es veurà arrossegat pel precipitat de calci. En el futur, caldrà separar primer el calci abans de poder tractar la mostra per recuperar el plom mitjançant el suro.

Taula 16. Quantitat de plom (ppm) present en les mostres reals M5, M7 i RT (determinat per addició estàndard)

	M5	M7	RT
ppm Pb	$0,07 \pm 0,04$	$0,62 \pm 0,02$	$0,012 \pm 0,004$

5.2 Poloni

Els estudis realitzats amb el poloni s'han dut a terme a la mateixa concentració d'aquest radionúclid en la solució de càrrega inicial ($0,01$ Bq/mL). Durant els diferents experiments s'han tingut en compte diferents paràmetres, mostrats a la Taula 17, tals com, el lot i mida de suro, temps de contacte i concentració de plom.

Taula 17. Experiments realitzats pel poloni i paràmetres emprats

Experiment	Tipus i mides suro	Concentració Pb (ppm)	Temps de contacte adsorció (h)
Efecte mida del suro i concentració de plom	S18 i S19	5, 10, 20, 40 i 80	24
	S18	10	1, 2, 4, 8, 24, 48
	S19	20	
Mostres reals	--	--	--

5.1.1 Efecte de la mida del suro i la concentració de plom

Per tal d'estudiar si la mida del suro afecta a l'adsorció de poloni, igual com en el cas del plom i en presència d'aquest, també s'han utilitzat els dos tipus de suro diferent com pel plom (S18 i S19). En un principi, recordant el que ja s'ha comentat, s'espera que el S18 hauria d'adsorbir una menor quantitat de suro degut a què la relació superfície – volum és menor que en el cas del S19, tal i com ja s'ha comprovat amb el plom. També s'estudia si existeix una relació entre el percentatge

d'adsorció i la quantitat de plom en la solució de càrrega, tenint en compte que l'activitat de 0,01 Bq/ml representa una concentració de 0,006 ppq (parts per quadrilió), és a dir, $6 \cdot 10^{-11}$ ppm.

A la Fig. 25, s'observa el percentatge d'adsorció de poloni per cadascun dels suros de diferent mida, sent el S18 el de major mida de gra, en funció de la concentració de plom inicial en la solució de càrrega. En ambdues mides de suro, el percentatge d'adsorció de poloni no té una dependència amb la concentració de plom, de manera que a aquests nivells de concentracions no existeix una competència clara entre ambdós elements.

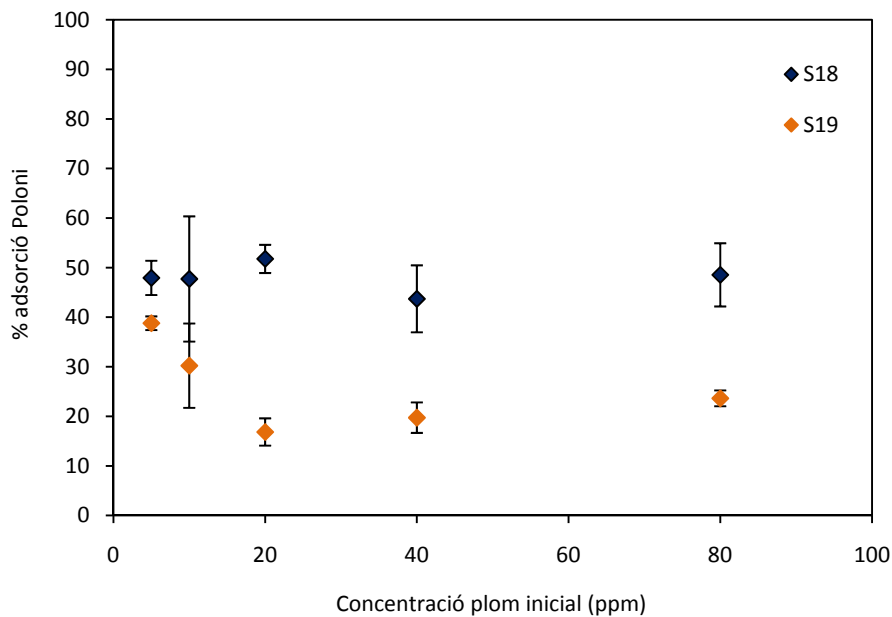


Fig. 25. Percentatge d'adsorció de poloni respecte la concentració de plom a la solució de càrrega inicial

Els resultats obtinguts mostren una major eficiència d'adsorció en el suro de diàmetre de gra major (S18), d'un 50 % aproximadament, respecte el suro S19, de mida menor, amb un 20 %.

Quan es comprova la cinètica d'adsorció del poloni, en presència de 10 ppm de plom, s'observa un comportament semblant a aquest, tot i que assolint menor rendiment d'adsorció de poloni, segurament degut a la competència amb el plom pels grups actius del suro.

5.1.2 Efecte de la mida del suro i la concentració de plom al lot nou

En aquest experiment s'ha estudiat tant l'efecte de la mida del suro del lot nou sobre l'adsorció de poloni al suro mitjançant l'estudi de la seva cinètica d'adsorció. Els resultats obtinguts es mostren a la Fig. 26.

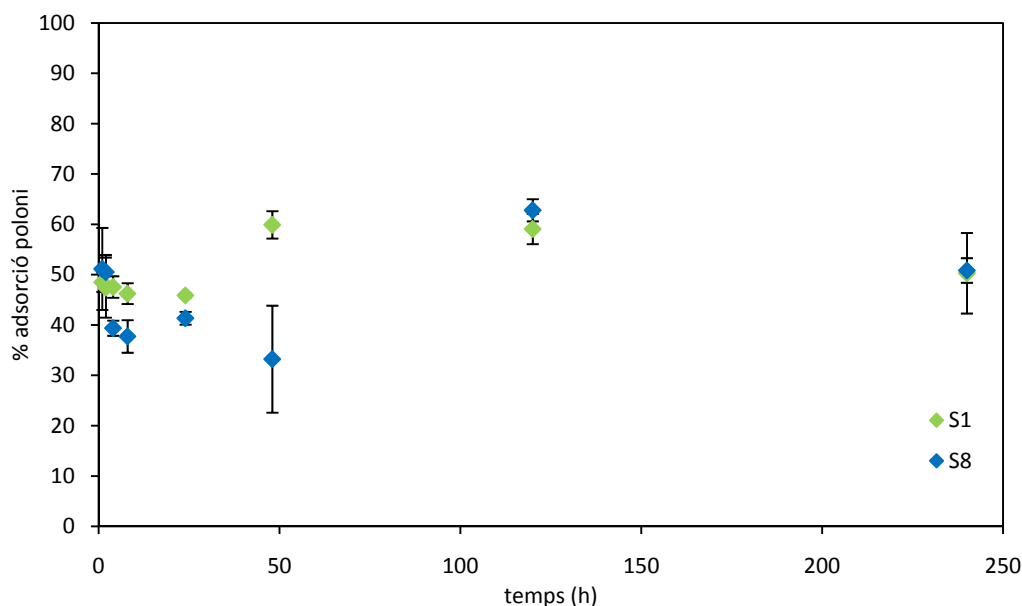


Fig. 26. Cinètica d'adsorció de poloni en funció de la mida de suro (S1 i S8)

Tal com es pot veure en la Fig. 26, els dos tipus de suro adsorbeixen el mateix percentatge de poloni, i des de la primera hora s'adsorbeix el màxim percentatge (per tant es tracta d'un procés ràpid), sent aquest al voltant d'un 50 %. El menor percentatge d'adsorció de poloni respecte del plom es pot explicar tant per la competència del plom pels grups actius del suro, com per la baixa concentració de poloni en les mostres inicials. En aquesta fase de l'estudi, degut al temps necessari per a la mesura de les mostres de poloni mitjançant espectrometria alfa, existeix una cinètica d'adsorció pel suro S9, el de diàmetre menor (0,5 – 1 mm), que està en procés de mesura.

D'altra banda, el comportament del poloni pot ser força variable degut a la seva química una mica més complexa que la del plom. Així, la formació d'halurs volàtils en presència d'àcid clorhídric durant el procés d'evaporació de la mostra en el tractament de la mostra prèvia mesura, podria donar lloc a pèrdues de poloni que s'haurien de veure reflectides amb l'ús del traçador.

També, el poloni té afinitat per adsorbir-se al vidre, de manera que en el tractament o digestió del suro es treballa amb vidre i podria afectar, tot i que tornem a tenir la presència del traçador que ens ho hauria de corregir. D'altra banda però, aquesta adsorció al vidre pot ser força irregular d'unes mostres a les altres, ja que pot variar segons les condicions de temperatura, d'humitat i/o de pressió. La formació de complexes solubles en medi d'àcid acètic o d'acetat podria influir tant en el rendiment del procés d'adsorció, com en el rendiment del procés de deposició per a la determinació de la seva activitat en el detector alfa. Per últim, la facilitat del poloni per formar col·loides²², pot induir a que en el suro de major mida de partícula, per tant amb cavitats majors també, aquests col·loides s'introdueixen en aquestes cavitats interiors provocant majors rendiments de separació o adsorció, com s'havia trobat pel S18.

²² Figgins, P. *The radiochemistry of polonium*. Miamisburg, Ohio, National Research Council, 1961

5.1.3 Mostres reals

Les mostres reals s'han analitzat per espectrometria alfa seguint el procediment explicat en la metodologia (apartat 4.3.2). Els resultats obtinguts es mostren en la Taula 18. L'activitat de Po-210 present en les mostres provinents del procés de fabricació de la fosforita és elevada, tenint en compte que segons el Real Decret 140/2003, del 7 de febrer, on s'estableixen els criteris sanitaris de qualitat d'aigua de consum humà, l'activitat alfa total no pot superar els 0,1 Bq/L. Per altra banda, la mostra de *Río Tinto* (RT) presenta una activitat inferior a aquest lílindar.

Taula 18. Activitat de Po-210 de les mostres reals

Mostra	Activitat (Bq/L)
M5	32 ± 2
M7	38 ± 2
RT	$0,0024 \pm 0,0003$

6. Conclusions

S'ha estudiat el suro com a possible material per a la separació de plom i poloni d'una dissolució aquosa mitjançant l'adsorció en aquest biomaterial, i la seva posterior recuperació. Així, s'han caracteritzat paràmetres com la mida de partícula del suro, tipus de lots de suro diferents, variació de la concentració inicial de plom en la dissolució aquosa de càrrega, o el temps de contacte entre el suro i les dissolucions aquoses, tant la dissolució de càrrega com la de recuperació, tot determinant la cinètica d'ambdós processos.

Un cop realitzats els experiments adients per a cada objectiu marcat a l'inici del projecte s'han obtingut una sèrie de resultats que permeten arribar a les següents conclusions respecte a l'adsorció del plom i del poloni:

El plom:

- Dins un mateix lot de suro, el de menor diàmetre és el més eficient en l'adsorció de plom degut a què la relació superfície – volum és major. D'aquesta manera, a major superfície existirà un major nombre de grups actius del suro on el catió es pugui adsorbir. Donat que el suro té grups alcohol i carboxílic, a una determinada acidesa del medi aquests grups es poden trobar carregats, fet que afavoreix l'adsorció dels cations mitjançant interaccions electrostàtiques.
- La capacitat màxima del suro s'ha assolit clarament en el tipus de suro S19, sent de $(2,78 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$ mmol Pb/g suro. En la resta de lots i tipus de suro on s'ha estudiat aquest paràmetre (S18, S8 i S9), s'observa un augment de la capacitat del suro quan doblem la concentració inicial de 40 a 80 ppm, de manera que caldria realitzar els mateix experiment per concentracions més elevades per assegurar que aquesta concentració de 80 ppm correspondrà a la capacitat màxima, per cada tipus de suro.
- La presència de la mateixa quantitat de cations monovalents com sodi, potassi o amoni no afecta a l'adsorció de plom. Ara bé, quan s'avalua la presència de majors quantitats d'un mateix catió (per exemple de sodi), aleshores s'observa que l'adsorció de plom disminueix considerablement. Pel que fa a la comparació d'aquest possible efecte amb cations divalents, com per exemple el calci (Ca^{2+}), es veu com la seva presència no té un efecte significativament diferent a l'efecte de l'ió sodi (Na^+), competint també amb el plom a altes concentracions d'aquests cations, per tant conduint a una menor adsorció de plom per part del suro.
- Solucions de recuperació com àcid clorhídric, àcid nítric i EDTA són eficients per a la recuperació del plom adsorbit al suro, mentre que l'àcid cítric és el menys eficient dels quatre assajats. En els tres primers casos, s'aconsegueix recuperar més del 50 % del plom afegit inicialment en la solució de càrrega. L'estudi cinètic realitzat amb els àcids clorhídric i nítric permet corroborar que no existeixen diferències significatives respecte el percentatge de recuperació entre ambdós sistemes, i s'observa que amb dues hores ja s'obté la màxima recuperació. Així doncs, sembla més adient l'ús de l'àcid clorhídric (HCl) respecte l'àcid nítric (HNO_3) per tal de minimitzar possibles reaccions paral·leles d'oxidació-reducció en presència de nitrats (NO_3^-) provinents del HNO_3 , doncs es tracta d'un conegut agent oxidant.

6. Conclusions

- Les mostres reals analitzades mostren un contingut elevat d'elements com calci, sodi, potassi o magnesi i baixes concentracions de plom. Donat que altes concentracions de cations ja hem vist que afecten a l'adsorció de nivells moderats de plom, a l'estar aquest molt diluït en les mostres reals, tot fa pensar en que seria necessària la prèvia separació d'aquests cations majoritaris abans del tractament amb el suro. D'altra banda, es proposa en aquest punt de comprovar l'adsorció de plom al suro treballant a baixes concentracions del metall en la dissolució de càrrega inicial (entre 0,1 i 10 ppm).

El Poloni:

El comportament del poloni en l'adsorció al suro s'ha mostrat força irregular entre els diferents lots i entre les diferents mides de partícula de suro assajades. Cal destacar que no s'observen diferències significatives entre les diferents mides de suro del lot nou, però si i en sentit invers a l'esperat per les del lot vell. Aquest comportament pot ser degut a la complexitat de la pròpia química d'aquest element. Així alguns possibles motius per aquesta variabilitat de resultats podrien ser:

- El poloni pot formar halurs volàtils en presència d'àcid clorhídric. Aquest reactiu s'utilitza durant el pre-tractament del suro per a la posterior anàlisi de l'activitat del poloni per detecció alfa, tant en la fase de digestió com en les successives evaporacions. En aquest cas, l'addició del traçador probablement ja corregeix aquestes pèrdues. També s'empra l'àcid clorhídric com agent de recuperació. Sembla, que el que es presentava com el més adequat per la recuperació del plom, no ho és pel poloni. Per ara, el balanç de massa del poloni serà difícil d'aconseguir degut a aquestes pèrdues enmig del procés experimental. Aquest fet ens podria permetre la recuperació selectiva d'ambdós elements.
- El poloni té afinitat per adsorbir-se al vidre. L'emmagatzemament del suro ja carregat amb plom i poloni es dur a terme en vials de vidre, els quals estan sotmesos a diferents condicions de temperatura, humitat i/o pressió, podent aquestes afectar a una major o menor adsorció del poloni al vidre. A més, durant el pre-tractament de la mostra s'utilitzen vasos de precipitats de vidre els quals estan sotmesos a elevades temperatures (80°C), que pot ser variable segons la posició del vas sobre la placa tèrmica. En aquest segon cas però, el traçador afegit, altre cop, corregeix aquest efecte.
- El poloni forma complexes solubles tant amb àcid acètic com amb acetat. La formació d'aquests complexes podria influir en el rendiment del procés d'adsorció, i això explicaria que l'adsorció de poloni sigui menor que la de plom. La formació d'aquests complexes solubles de poloni també pot afectar al rendiment del procés de deposició per a la determinació de la seva activitat en el detector alfa, tot i que tindrem poc acètic o acetat en el suro (on s'analitza l'activitat del poloni a la radiació alfa), i a més, en aquest cas, tenim el traçador que tornarà a minimitzar aquestes reaccions paral·leles.
- El poloni té facilitat a formar col·loides. Aquest fet podria explicar que el suro de mida superior adsorbeixi més poloni (en contra del què estava previst segons el comportament que hem observat prèviament pel plom). Ara, major mida de partícula també comporta cavitats de mida superior, on hi poden entrar els col·loides de poloni formats, augmentant així indirectament l'adsorció d'aquest element al suro. En el suro de menor mida, en canvi, aquestes cavitats seran també inferiors, i alguns d'aquests col·loides no hi cabrien.

Globalment, es pot concloure que l'adsorció de plom al suro és un procés eficient que s'ofereix com una bona tècnica de separació amb uns bons resultats, tot i que cal seguir caracteritzant el sistema en condicions diluïdes de plom i en presència de cations a concentracions altes, tal i com es troben algunes mostres contaminades reals d'interès. Es pot avaluar també la reutilització del suro per aquest sistema proposat, el parell plom - poloni per mostres contaminades diluïdes. A més, seria interessant dissenyar i caracteritzar un sistema en continu per l'adsorció de plom amb suro, mitjançant l'empaquetament d'aquest suro en columna.

Pel que fa al poloni, és necessari seguir caracteritzant el seu comportament, tot tenint en compte els diferents paràmetres que poden afectar a l'adsorció d'aquest metall, tal i com ja s'han esmentat alguns d'ells.

8. Pressupost

El Grup de Tècniques de Separació en Química (GTS) de la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) té establert que el pressupost d'una persona que treballi al laboratori, pel desgast del material de laboratori, l'ús de reactius, amortització dels equips i material d'oficina durant un any és de 3.000 €. Aquest projecte ha implicat set mesos de feina, però tot i així, arrodonint xifres, s'estableixen igualment els 3.000 €, sent degut la quantitat d'argó utilitzat per l'anàlisi mitjançant ICP-OES, conjuntament amb els reactius utilitzats al Laboratori de Radioactivitat Ambiental (LRA) de la UAB, alguns d'ells d'elevat cost (patrons de d'isòtops de radionúclids).

A aquesta despesa cal afegir-hi les hores treballades. Un becari cobra uns 1.000 € al mes, de manera que durant set mesos, representa una despesa de 7.000 €.

Així el pressupost total és d'uns 10.000 €, que aplicant-hi l'impost sobre el valor afegit (IVA) del 16 %, el pressupost final de la realització d'aquest projecte és de 11.600 €.

9. Bibliografia

Informes, articles i projectes

El Plomo. Informe quincenal de la snmpe (Sociedad Nacional de Minería, Petróleo y Energía) Mayo II, 2007

Figgins, P. *The radiochemistry of polonium*. Miamisburg, Ohio, National Research Council, 1961

G. Pérez, *Disponibilidad de metales tóxicos en sitios contaminados*. Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 2005.

Ortiz, P. *Estudi de la reacció Fenton en catàlisi heterogènia per a la seva aplicació en un blanquejant dental*. Universitat Autònoma de Barcelona, 2007

Polonium. Human Health Fact Sheet, August 2005. Argonne National Laboratory, Environmental Science Division (EVS) (<http://www.evs.anl.gov/pub/>)

Villaescusa, I., et al. *Heavy metal uptake from aqueous solution by cork and yohimbe bark wastes*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 75:812-816, 2000

Lleis

Directiva 98/70/CE de l'1 de Gener de 2000. Qualitat de la gasolina i el gasoil

Real decret 140/2003, del 7 de febrer. Criteris sanitaris de la qualitat de l'aigua de consum

Llibres

Folch, R. *La vegetació dels Països Catalans*. Barcelona, Ketres. 1980 (1986, 2a edició)

Greenwood, N. *Chemistry of the elements*. Oxford, Pergamon Press. 1986

Masclans, F. *Guia per a conèixer els arbres*. Barcelona, Centre excursionista de Catalunya. 1958 (1972, 3a edició)

Nesmeyanov, An. N, *Radiochemistry*. Moscow, Mir. 1974

Pérez M. C. *El alcornoque y el corcho*. Badajoz, Instituto Ciencias de la Educación, Universidad de Extremadura. 1982

Pla, P. *El Suro. Què és. Perquè serveix*. Barcelona, Universitat Politècnica de Barcelona. 1976

Pàgines web

Centre de Recerca en Epidemiologia Ambiental (CREAL): http://www.creal.cat/content_cat/index

Environmental Protection Agency (EPA): <http://www.epa.gov/>

Federal Office of public health (FOPH): <http://www.bag.admin.ch/index.html?lang=en>

Instituto del Corcho, la Madera y el Carbón Vegetal (IPROCOR): <http://www.iprocor.org>

International Agency for Research on Cancer (IARC): <http://www.iarc.fr/>

International Atomic Energy Agency (IAEA): <http://www.iaea.org/>

Manufactura de corcho J. Palet: <http://www.manufacturaspalet.com/>

Museo virtual del corcho: <http://www.museodelcorcho.org/>

Table of Nuclides: <http://atom.kaeri.re.kr/>

Tratamiento del corcho. Cork-2000: <http://www.cork-2000.com>