

El suro com a adsorbent de plom i poloni

A.Valls,¹ P. Masqué,² C. Palet¹

¹ Centre Grup de Tècniques de Separació en Química, Unitat de Química Analítica, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra, Catalunya, Spain.

² Laboratori de Radioactivitat Ambiental (LRA), Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra Barcelona, Spain

* Corresponding author. E-mail: Cristina.Palet@uab.es, Fax: +34935812379, Tel: +34935813475

Resum

S'ha estudiat la utilització del suro com a adsorbent de metalls i radionúclids, com el plom i el poloni. Aquesta metodologia es pot aplicar en diferents camps, principalment per la separació d'aquests elements tant per a la seva posterior anàlisi com per l'eliminació i descontaminació en medis naturals. El suro és un bon adsorbent del plom, ja que de promig n'adsorbeix un 80 %, i existeix dependència amb la relació superfície – volum del suro. La capacitat de càrrega màxima, a partir de les vuit hores, correspon al suro de diàmetre de partícula de 0.5 a 1 mm, amb un valor proper a $6 \cdot 10^{-2}$ mmol Pb/g suro. El poloni presenta una eficiència d'adsorció menor a la del plom, d'un 50 % del poloni present en la solució de càrrega inicial. Del present treball es pot concloure que el suro és un bon material adsorbent per a metalls i/o radionúclids, i per tan pot ser emprat com a una tècnica de separació i/o recuperació alternativa a les actualment establertes, sent més econòmica i biodegradable.

Paraules clau: suro, plom, poloni, adsorció, separació i recuperació

Resumen

Se ha estudiado la utilización del corcho como a adsorbente de metales y radionúclidos, como el plomo y el polonio. Esta metodología se puede aplicar en campos distintos, principalmente para la separación de estos elementos tanto para su posterior análisis como para la eliminación y descontaminación en medios naturales. El corcho es un buen adsorbente del plomo, ya que de promedio lo adsorbe en un 80 %, y existe una dependencia con la relación superficie – volumen. La capacidad de carga máxima, a partir de la ocho horas, corresponde al corcho de diámetro de partícula de 0,5 a 1 mm, con un valor aproximado de $6 \cdot 10^{-2}$ mmol Pb/g corcho. El polonio presenta una eficiencia de adsorción menor a la del plomo, de un 50 % respecto al polonio presente en la solución de carga inicial. Del presente trabajo se puede concluir que el corcho es un buen material adsorbente para metales y/o radionúclidos, y, por lo tanto, puede ser utilizado como una técnica de separación y/o recuperación alternativa a las actualmente establecidas, siendo más económica y biodegradable.

Palabras clave: corcho, plomo, polonio, adsorción, separación y recuperación

Abstract

The utility of cork as an adsorbent for metals and radionuclides, like lead and polonium, has been studied. This methodology can be useful for different applications, mainly, its useful for the separation of these elements for their analysis, and their elimination and the decontamination of environmental sites. The cork is a good adsorbent for lead, with an average adsorption of 80 %, and some dependence with the ratio between surface and volume of cork exists. The maximum adsorption capacity, after eight hours, correspond to the cork with a diameter of particle from 0.5 to 1 mm, with a value near to $6 \cdot 10^{-2}$ mmol Pb/g cork. Polonium presents less adsorption efficiency than lead, around 50 % of polonium present in the initial feed solution. The conclusion of this project is that cork is a good adsorbent for metals and/or radionuclides, and, for this reason, it can be employed like an alternative separation and/or recuperation technique from the used up to now, being more economic and biodegradable.

Keywords: cork, lead, polonium, adsorption, separation and recuperation

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 s'ha treballat amb alguns metalls concrets com ara Pd, Pt, Cd, Pb, Cu i Ni, en diferents universitats catalanes en col·laboració (UAB, UPC i UdG).

El suro és un teixit vegetal constituït per cèl·lules mortes que protegeix el tronc i les branques de l'alzina surera (*Quercus suber*). 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 (0,1-0,2 kg/dm³). També és un bon aïllant tèrmic, de baixa permeabilitat, resistent a la corrosió i estable. Aquestes propietats permeten la quantitat d'aplicacions que té aquest material.

A part de les cèl·lules, en el suro també es troben els plasmodesmes (tubs que connecten les cavitats cel·lulars entre sí impeding problemes de pressió interior) i les lenticel·les (porus que permeten el pas de l'oxigen des de l'exterior fins al teixit viu del tronc). Químicament es compon, principalment de suberina, lignina, àcids grassos... i presenta grups funcionals alcohol i carboxil.

El plom (Pb) és un metall pesant de nombre atòmic 82 i pes atòmic, 207,2. Naturalment està format per 4 isòtops estables: 208, 207, 206 i 204, sent l'últim l'únic que no té origen radiogènic. A part d'aquests quatre isòtops estables, n'hi ha de radioactius, com ara el Pb-210.

El plom té un gran nombre d'aplicacions industrials, sent la fabricació de bateries per automòbils la de major pes. Degut a aquesta gran quantitat d'usos, al medi s'hi troben restes de d'aquest element, podent incorporar-se en les xarxes tròfiques i pot arribar als

nostres cossos via ingestió o inhalació causant diferents efectes negatius al sistema nerviós central, cardiovascular o renal.

El poloni (Po) és un element radioactiu de nombre atòmic 84 i pes atòmic 209. Existeixen un gran nombre d'isòtops d'aquest element els quals varien dins un rang de pes atòmic entre 192 i 218¹, entre els quals només tres tenen un període de semidesintegració apreciable: Po-208 (2,9 anys), Po-209 (102 anys) i Po-210 (138,4 dies).

El Po-210 és l'isòtop més abundant i el que més usos té. És un dels productes de la cadena de desintegració de l'U-238, "fill" directe del bismut-210 (que prové del Pb-210), i "pare" (per desintegració alfa) del Pb-206. Aquest isòtop es troba en els minerals d'urani en una quantitat inferior als 0,1 mg/tona², i es pot sintetitzar artificialment bombardejant Bi-209 (estable) amb neutrons.

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. També s'utilitza en alguns raspalls per netejar la pols de pel·lícules fotogràfiques i lents de càmeres.

El Po-210 només és tòxic en el cas que sigui inhalat o ingerit. Els símptomes apareixen al cap d'un dia de la seva incorporació a l'organisme, amb dolors gastrointestinals, nàusees, diarrea, vòmits i cansament general, seguit d'una fase latent amb la conseqüent pèrdua de cabell i una disminució dels leucòcits a la sang.

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.

¹ *Polonium*. Human Health Fact Sheet, August 2005

² International Atomic Energy Agency (IAEA)

2. Metodologia

Per realitzar aquest estudi s'han utilitzat diferents lots i mides de partícula de suro, així com dissolucions de plom, poloni i medi àcid ajustat amb un "tampó" d'àcid acètic – acetat (aquest paràmetre ja ha estat definit prèviament en el projecte de fi de carrera de la Laia Estivill, sent de concentració 0,1 M i pH ajustat a 5).

El procediment a seguir, de forma general, és el següent: en primer lloc, 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 afegeixen 10 mL de la solució de càrrega de plom estable (concentració variable segons l'experiment), i 100 µL de la solució de Pb-210 (concentració constant de 10 Bq/L), la qual 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.

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 poloni 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.

Anàlisi de plom i poloni

Per analitzar el plom, s'utilitza la fase aquosa, de manera que aquesta es filtra 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'acoblament inductiu, l'ICP-OES.

El poloni s'analitza mitjançant espectrometria alfa, fet que comporta un pre-tractament de la mostra, la qual serà la fase sòlida (suro) que serà digerida amb aigua règia (HCl:HNO₃ 1:3) mitjançant un microones analític. 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. Un cop digerit s'evapora a sequedat i s'afegeixen 1,5 mL d'HCL concentrat i es torna a evaporar (repetició del procés tres vegades). A continuació es procedeix a la deposició del poloni en un disc de plata seguit de l'anàlisi amb el detector d'espectrometria alfa.

En aquest projecte es pretén estudiar l'efecte de diferents paràmetres en l'adsorció dels metalls al suro. Per a l'estudi de l'efecte de la mida del suro i de la concentració inicial de plom, s'utilitzen suros de diferent mida: S18 (<4 mm), S19 (<2,5 mm), varies concentracions de plom en la solució de càrrega des de 5 a 80 ppm i un temps de contacte entre ambdues fases de 24 hores.

En el cas de la cinètica, la concentració en totes les mostres és la mateixa però es treuen mostres a diferents temps: 1, 2, 4, 8, 24, 48, 72, 120 i 240 hores.

Per estudiar la cinètica de recuperació, primer es realitza l'adsorció del metall al suro durant 24 hores i seguidament s'afegeix 10 mL d'una solució de recuperació, la qual és variable, i es deixen agitar durant els mateixos períodes de temps que en la cinètica anterior.

Per determinar si la presència d'altres cations pot afectar a l'extracció 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 (a pH=5).

Es comprova primer, l'efecte sobre l'adsorció per la presència de cations monovalents,

realitzant 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. També es determina la influència de la presència de cations mono i divalents mitjançant l'addició de NaCl o CaCl_2 . En aquest cas, a concentracions majors, de manera que les dissolucions tindran una molaritat final de concentració iònica 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.

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.

Finalment, s'analitzen de tres mostres reals: dues procedents del procés de fabricació del fosfat bicàlcic a partir de la fosforita, i una tercera de Río Tinto (Huelva). D'aquestes se'n determina la concentració de diferents cations mitjançant una anàlisi semi-quantitativa emprant l'ICP-OES, i la del plom fent una anàlisi quantitativa amb calibració de l'equip mitjançant la tècnica d'addició d'un estàndard. L'anàlisi de l'activitat de Po-210 en aquestes mostres líquides es realitza també mitjançant espectrometria alfa, el tractament de la mostra en aquest cas és el següent: es filtra la mostra i es baixa el pH fins a 1 amb HCL, a continuació s'afegeixen 100 μL Po-209, 300 μL Pb estable i 5 mL Fe (III). Es puja el pH fins a 8 amb NH_3 perquè precipitin els hidròxids. Es dissol el precipitat amb HCL 1M, i a partir d'aquí es segueix amb el mateix procediment que pel suro (un cop digerit aquest, explicat abans).

3. 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 cada metall.

3.1 El Plom

Els estudis realitzats amb el plom impliquen l'ús de diferents lots i mides de suro, així com treballar a 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 tan d'adsorció com de recuperació del plom.

3.1.1 L'efecte de la mida del suro i la concentració inicial de plom

Per tal d'estudiar si la mida del suro afecta a l'extracció 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'extracció, ja que per un mateix volum de sòlid existirà un major nombre de grups actius 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'extreu el mateix percentatge fins que el suro queda saturat i ja no pot adsorbir més plom.

En la Fig. 1 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 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.

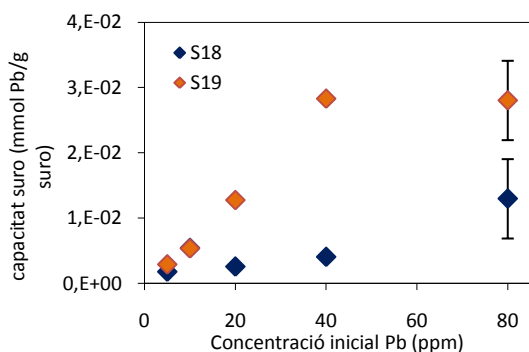


Fig. 1. Capacitat d'adsorció del suro en funció de la concentració inicial de plom de la solució de càrrega

El suro S18 és de major mida de partícula, per tan a mateix volum de suro menys superfície útil i menys grups actius on el plom hi pugui interaccionar, per tan la seva capacitat màxima és menor, tal i com s'observa dels resultats recollits en la Fig. 1.

En la Fig. 2, es representa el percentatge d'extracció en funció de la concentració de plom inicial a la dissolució aquosa. Es pot comprovar com pel suro S19 existeix un plató des de concentracions més baixes de plom, per tan els percentatges d'extracció al voltant del 60% són aproximadament els mateixos en aquests casos. 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 extracció relativa menor (respecte una major concentració inicial). En canvi, pel S18, a concentracions de 5 i 10 ppm de plom inicials, s'extreu 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 realment menor, tal i com ja s'ha vist del càlcul de la capacitat obtingut i representat a la Fig. 1.

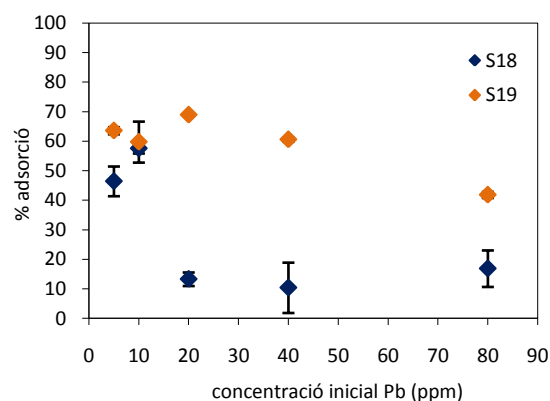


Fig. 2. Percentatge d'adsorció de plom respecte la concentració inicial de plom en la solució de càrrega

Per tal de comprovar l'efecte de la mida de partícula del suro, també s'ha determinat la cinètica d'extracció en ambdós casos (S18 i S19), per tal d'observar quin és el temps necessari perquè el suro absorbeixi el màxim de plom possible. En aquest experiment, s'ha utilitzat el suro S18 amb una solució de càrrega amb 10 ppm de plom, ja és la concentració a la que s'obté un major percentatge d'extracció, 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'extracció i si els temps de contacte necessari per arribar a la màxima extracció és el mateix.

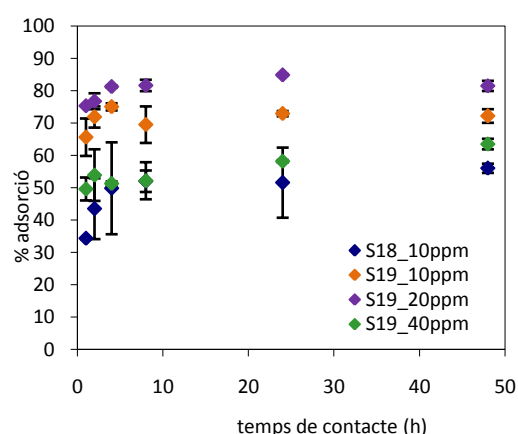


Fig. 3. Cinètica d'adsorció del plom emprant diferents mides de suro i a concentracions inicials de plom diferents

En tots els casos, la corba d'extracció arriba a un plató (Fig. 3), és a dir, al màxim d'extracció, al cap de 8 hores en el cas del S18 i al cap de 4

hores per les mostres de S19 a les tres concentracions de plom a la solució de càrrega assajades (de 10, 20 i 40 ppm).

Es segueix observant una diferència d'adsorció significativa entre les dues mides de suro diferent, corroborant que els suros de mida de partícula menor (S19) és el que extreu un major percentatge de plom.

3.1.2 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. S'han comparat els suros de la mateixa mida dels dos lots diferents, agrupant així S18 - S1 i S19 - S8.

En la Fig. 4 s'observa com ja des de les primeres hores existeix una extracció 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'extreu amb el S18.

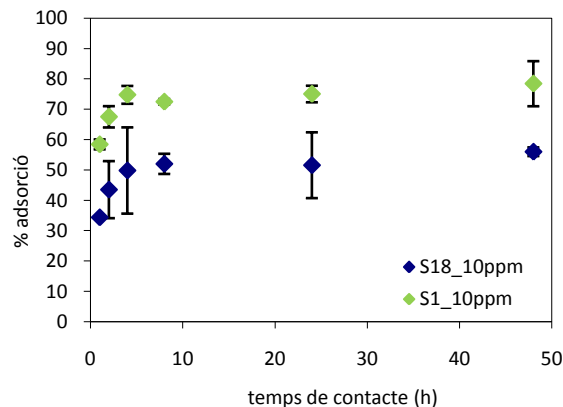


Fig. 4. Cinètica d'adsorció en funció del lot de suro (S18 i S1)

Pel que fa a la mida de gra menor (Fig. 5), S19 i S8, també s'observa que, amb una concentració inicial de plom de 10 ppm, l'adsorció és lleugerament millor amb el nou lot de suro a partir de les 8 hores.

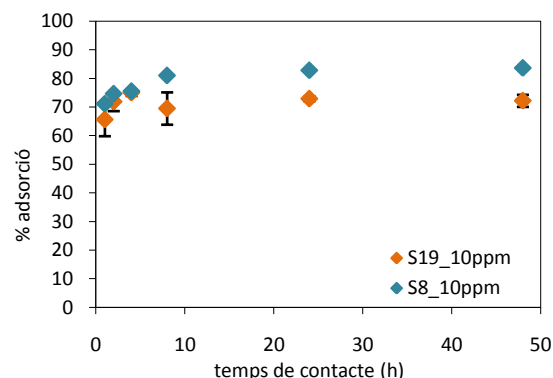


Fig. 5. Cinètica d'adsorció en funció del lot de suro (S19 i S8)

En general, s'observa que els suros de diàmetre superior presenten una variabilitat de valors majors que no pas en els de diàmetre menor, per tant, una menors reproductibilitat.

3.1.3 Influència d'altres cations

Per estudiar si la presència d'altres cations, a part del plom, tenen alguna influència sobre l'adsorció d'aquest metall al suro, s'estudia la presència de diferents cations monovalents, així com la preparació de la dissolució de càrrega (tampó àcid acètic – acetat) de dues maneres diferents, a partir de la sal d'acetat de sodi, diluint-la amb aigua Milli-Q i ajustant el pH amb àcid nítric diluït (Ac_Na), o 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'amoniac (HAc_NH4), afegint així en la matriu els cations Na^+ , K^+ i NH_4^+ , respectivament.

Com s'observa en la Fig. 6, la presència d'un o altre catió monovalent a concentració 0,1 mols/L no afecta a l'extracció de plom, fet que indica que no interfereixen en l'afinitat del suro pel plom respecte a aquests cations que poden ser majoritaris en mostres naturals, tot i que en aquest estudi es troben a nivell de concentració moderat.

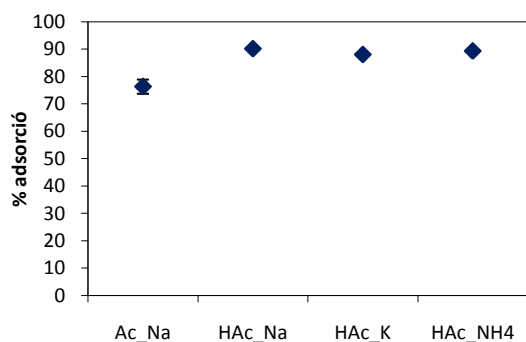


Fig. 6: Percentatge d'adsorció de plom en funció de la matriu de la solució de càrrega (variació de cations monovalents)

Seguidament, s'estudia l'efecte de la presència de cations mono o divalents. S'ha experimentat amb ambdues mareres 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 (Na) i una tercera afegint la mateixa quantitat de clorur de calci (Ca). 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, així treballarem a concentracions més altes.

En la Fig. 7 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, tot i que no existeixen diferències significatives en funció de la càrrega del catió. Així es comprova que la quantitat de cations presents en la dissolució de càrrega sí que afecta significativament a l'extracció de plom, sobretot elevades concentracions d'aquests, a concentracions properes a cert tipus de mostres reals.

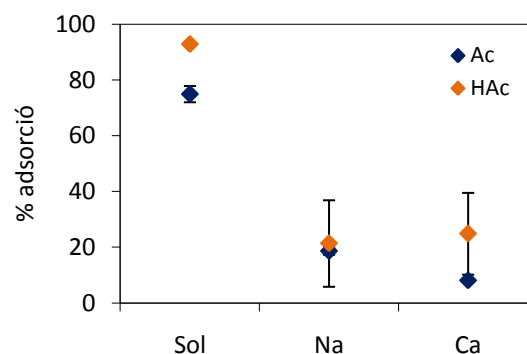


Fig. 7: Percentatge d'extracció de plom en funció de la matriu de la solució de càrrega (variació de cations mono i divalents)

3.1.4 L'efecte de la mida del suro i la concentració inicial de plom al lot nou

Es caracteritza 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 3.1.1).

En la Fig. 8 (cinètica d'adsorció) es pot veure com en el cas de les mides S1 i S8, s'arriba al plató (màxim percentatge d'extracció) a partir de les 8 hores, ara bé, pel que fa al S9, s'observa com a mesura que augmenta el temps de contacte, el percentatge d'extracció va augmentant lleugerament. El suro S9 és el més efectiu, existint les majors diferències amb la resta de mides de suro en les primeres hores, i el S1 és el menys eficient de tots. Aquest comportament és l'esperat, doncs el S1 és el de mida de partícula més gran, i el S9 encara té una mida de partícula menor de les emprades fins ara.

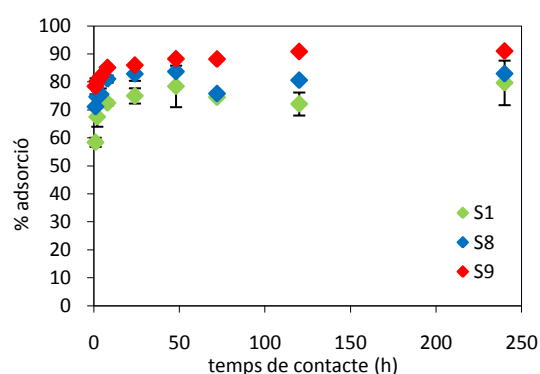


Fig. 8: Cinètica d'adsorció de plom amb el suro del lot nou, emprant diferent mida de partícula

A continuació, es comprova l'efecte de dissolucions de càrrega a diferents concentracions inicials de plom pels suros S8 i S9. Tal com s'observa en la Fig. 9, la capacitat del suro treballant amb concentracions de plom per sota de 40 ppm és pràcticament la mateixa per ambdós tipus de suro. A tall d'exemple, amb una dissolució de càrrega inicial de 5 ppm de plom s'obté una capacitat de $(4,01 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$ mmol Pb/g suro per S8, i de $(4,18 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$ per S9. A 80 ppm, existeix una diferència lleugerament major.

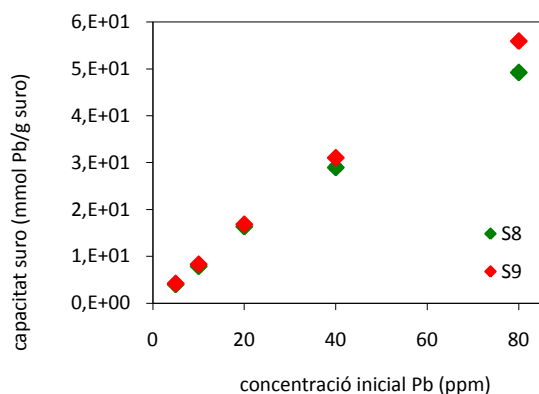


Fig. 9. Capacitat d'adsorció del suro en funció de la concentració inicial de plom de la solució de càrrega, pel lot nou, a dues mides de partícula diferents (S8 i S9)

Això es tradueix en un percentatge d'adsorció igual en ambdues mides de suro per concentracions baixes, el qual augmenta amb la concentració de plom inicial. Al no observar-se cap plató en la capacitat, es probable que no s'hagi assolit la màxima per aquest lot dels suros S8 i S9.

3.1.5 Recuperació

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

Així, s'assagen quatre tipus de dissolucions 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 de l'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. 10), 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.

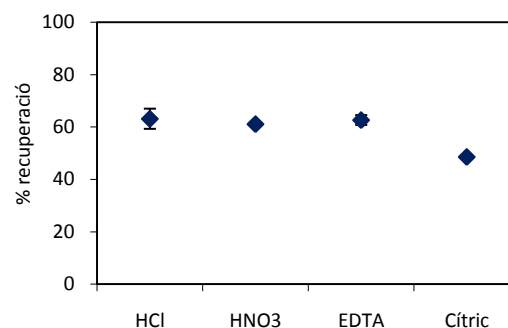


Fig. 10: Percentatge de recuperació de plom respecte l'afegit en la solució de càrrega, en funció de la dissolució emprada

A continuació, es determina la cinètica de recuperació amb les dissolucions dels àcids clorhídric i nítric. Tal com s'observa en la Fig. 11, en 8 hores ja s'arriba la 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.

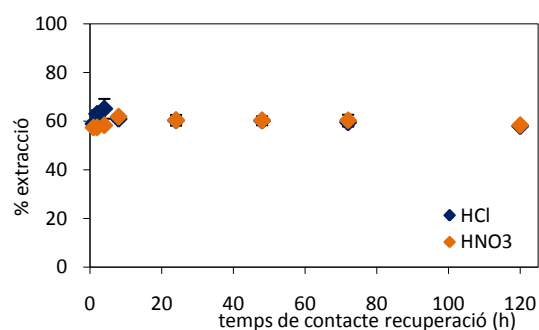


Fig. 11. Cinètica de recuperació amb dissolucions d'àcid clorhídric i àcid nítric (0,1 M)

3.1.6 Mostres reals

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.

Es realitza una anàlisi semi-quantitativa observant que estan formades per una matriu complexa amb elevats continguts de sodi i calci i presència de metalls pesants com el cadmi, el crom o el zinc, a part de plom. Un posterior anàlisi quantitatiu mitjançant el mètode de l'addició estàndard, permet determinar la concentració exacte de plom (Taula 1), sent de $0,62 \pm 0,02$ ppm en la mostra amb més contingut de plom (M7).

Taula 1. Concentració de plom en les mostres reals

Mostra	Concentració (ppm)
M5	$0,07 \pm 0,04$
M7	$0,62 \pm 0,02$
RT	$0,012 \pm 0,004$

3.2 El Poloni

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

3.2.1 Efecte de la mida de suro i concentració inicial 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 diferents com pel plom (S18 i S19). 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. 12, s'observa que 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.

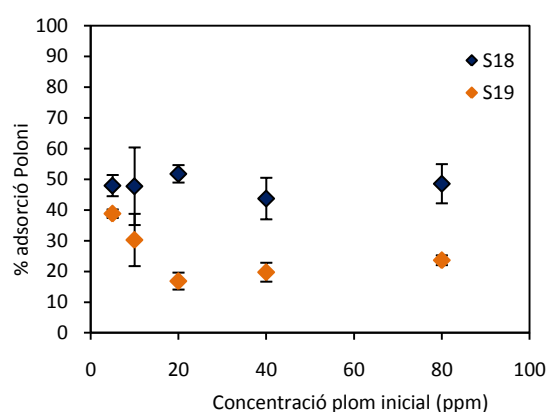
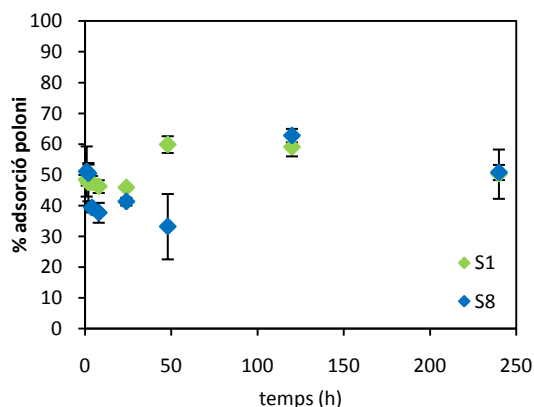


Fig. 12. Percentatge d'adsorció de poloni respecte la concentració de poloni a la solució de càrrega inicial

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

Pel que fa al lot nou (S1 i S8), tal com es pot veure en la Fig. 13, els dos tipus de suro adsorbeixen el mateix percentatge de poloni, i des de la primera hora s'adsorbeix el màxim percentatge (per tan 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 tan per la competència del plom pels grups actius del suro, com per la baixa concentració de poloni en les mostres inicials.



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, tan durant el procés d'evaporació de la mostra en el tractament de la mostra de suro prèvia mesura de l'activitat de poloni per detecció alfa, com en el procés de recuperació (on ara pel poloni el HCl no resultaria ser tan eficient). L'afinitat del poloni per adsorbir-se al vidre, podria donar lloc a pèrdues de poloni tan en el cas del emmagatzemament del suro, com en el tractament d'aquest. La formació de complexos solubles en medi d'àcid acètic o d'acetat podria influir tan 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 tots els efectes esmentats, per a la determinació de l'activitat del poloni en el suro es poden corregir les pèrdues amb l'ús del traçador.

Per últim, la facilitat del poloni per formar col·loides³, pot induir a que en el suro de major mida de partícula, per tan amb cavitats majors també, aquests col·loides s'introdueixen en aquestes cavitats interiors provocant majors rendiments de separació o adsorció. Això explicaria el millor rendiment d'adsorció pel suro de mida de partícula major (S18), malgrat la relació superfície-volum no sigui favorable.

³ Figgins, P. *The radiochemistry of polonium*.
 Miamisburg, Ohio, National Research Council, 1961

3.2.2 Mostres reals

L'activitat de Po-210 present en les mostres es mesura seguint un procediment similar al de la determinació en el suro. Els resultats obtinguts es mostren en la Taula 2, i s'observen valors diferents segons l'origen de les mostres: les provinents del procés de fabricació de la fosforita tenen elevada activitat, tenint en compte el Real Decret 140/2003, del 7 de febrer, on s'estableixen els criteris sanitaris de qualitat d'aigua de consum humà tot indicant que l'activitat alfa total no pot superar els 0,1 Bq/L. Mentre que l'activitat de la mostra de *Río Tinto* (RT), és inferior a aquest llindar.

Taula 2. Activitat de les mostres reals

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

4. 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.

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.

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..

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.

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. 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.

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 sí 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. 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. El poloni forma complexos solubles tan amb àcid acètic com amb acetat. La formació d'aquests complexos podria influir en el rendiment del procés d'adsorció, i això explicaria que l'adsorció de poloni sigui menor que la de plom. El poloni té facilitat a formar col·loides. Aquest fet podria explicar que el suro de mida superior adsorbeixi més poloni ja que 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.

Aquest comportament del poloni també pot interferir en la determinació de la seva activitat en el suro, tot i que en el tractament previ s'afegeix el traçador que probablement corregeix totes aquestes pèrdues de poloni.

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.

Referències

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

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

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

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

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

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

Polonium. Human Health Fact Sheet, August 2005. Argonne National Laboratory, Environmental Science Division (EVS)

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