



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea



ZTF-FCT  
Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología



---

ZIENTZIA ETA TEKNOLOGIA FAKULTATEA. LEIOA

**GRADU AMAIERAKO LANA**

**INGENIARITZA KIMIKOA**

**pH ETA KONTZENTRAZIOAREN ERAGINA,  
ERRETXINA KELANTEEN GAINEAN  
EGINDAKO IOI TRUKAKETA PROZESUAN**

**Ikaslea:** Lozano Zubizarreta, Ander

**Data:** 2014/09/02

**Irakasle Zuzendaria**

M. Ortueta Doktorea

**Ikasturte Akademikoa**

2013/2014

## I. AURKIBIDEA

1. SARRERA .....	1
1.1 SARRERA .....	1
1.2 IOI TRUKAKETAREN APLIKAZIO HIDROMETALURGIKOAK.....	3
1.3 HELBURUAK .....	3
2. IOI TRUKAKETA.....	4
2.1 IOI TRUKATZAILEAK.....	6
2.1.1 Erretxina katioikoak .....	6
2.1.2 Erretxina anioikoak .....	7
2.1.3 Erretxina Kelantea.....	7
2.2 IOI TRUKAKETAREN ZINETIKA .....	9
2.2.1 Nernst-Planck Difusioa .....	9
2.2.2 Konbertsio Progresiboko Modeloa.....	9
2.2.3 Egoera Egonkorreko Hurbilketa.....	10
2.2.4 Erreakzionatu Gabeko Nukleoaren Modeloa Tamaina Aldakorreko Partikulentzat. .....	12
3. KARAKTERIZAZIO ETA EXPERIMENTUEN TEKNIKA EXPERIMENTALAK .....	14
3.1 ERRETXINAREN EZAUGARRIAK .....	14
3.2 ANALISI TEKNIKAK .....	17
3.2.1 Absortzio Atomikoa .....	17
3.2.2 Ekortze Mikroskopia Elektronikoa .....	18
3.2.3 Ekortze Mikroskopiaren bitartez eginiko behaketak: SEM Teknika (Scanning Electron Microscopy).....	19
3.2.4 Ekortze Mikroskopiaren bitartez eginiko behaketak: EDX teknika (Energy Dispersive X-ray) .....	20
3.3 METODO ESPERIMENTALAK .....	21
3.3.1 Erretxinaren egokitzea.....	21
3.3.2 Ioi Trukaketako Zinetika .....	22
3.3.3 Mikroskopia Elektronikoak Analizatzen diren Langinen Prestaketa .....	22
3.3.4. Mikroskopiaren Lan Balndintzak.....	24
4. METAL ASTUNEN IOI TRUKAKETA IDA MOTAKO ERRETXINAREN GAINEAN	24
4.1. KANPOKO DISOLUZIO KONTZENTRAZIOAREN EBOLUZIOA.....	24
4.1.1 Kobre Zinetika.....	25
4.2 METALAREN KONTZENTRAZIO ALDAKETAREN ANALISIA .....	27
4.2.1 Cobalto Erretentzio zinetika.....	29
4.3 pH-aren EFEKTUA.....	30

5. METAL ASTUNEN IOI TRUKAKETA PROZESUKO KONTZENTRAZIO PROFIL INTRAPARTIKULARRAK. SEM-EDX .....	33
5.1 MIKROSKOPIA ELEKTRONIKOA (SEM TEKNIKA) LORTUTAKO EMAITZA ESPERIMENTALAK .....	33
5.2 MIKROSKOPIA ELEKTRONIKOA (EDX TEKNIKA) LORTUTAKO EMAITZA ESPERIMENTALAK .....	36
5.2.1 Profil Intrapartikularrak Kobrezko Zinetikan .....	36
5.2.2 Profil Intrapartikularrak Kobaltozko Zinetikan.....	40
5.2.3 pH Efektua.....	43
6. ONDORIOAK.....	44
7. NOMENKLATURA .....	45
8. BIBLIOGRAFIA.....	47

# 1. SARRERA

## 1.1. SARRERA

Azken urte hauetan industriak izan duen garapenak, onura asko ekarri ditu, hala nola, bizi maila eta kalitatea gora egin dute. Baina dena ez dira alde onak, izan ere, prozesu honek, kutsagarriak eta oso konplexuak diren hondakinak sortu ditu. Kutsadura hau ez du soilik oreka ekologikoan kalte egiten, izan ere, kutsadura hau dagoen guzietan ere eragin handia dauka.

Hori dela eta, ingurumenaren babesa gero eta garrantzi handiagoa hartzen ari da. Horretarako, industriak sortzen dituen hondakinen tratamendurako prozesuetan, inbertsio ekonomiko handiak egin behar dira. Hau ez da soilik legea betetzeko egin behar, baizik eta, industria merkatuan dagoen kompetentzia toki on bat lortzeko oso garrantzitsua da.

Jariakinen tratamenduaren xedea dituzten araztegiak duten arazo printzipala, jariakin hauetan dauden metal astunen presentzia da. Metal hauek, araztegi hauetan ematen diren prozesu biologikoen zailtasuna bermatzen dute eta animali, landare eta giza osasunean efektu toxikoak izaten dituzte.

Baimenduta dauden kontzentrazioen limitea betetzeko, industriak normalean isurketan egin baino lehen, aurretratamendu bat egitera behartuta ikusten dira, toxikoak diren edo oso oldarkorrek diren produktuak kentzeko. Adibidez, Industria Hidrometalurgiakoak, oso kontzentrazio baxuetan metal astunak isurtzen ditu, baina kantitate hauek baimenduta daude, industria hau erabiltzen dituen emari handiak direla eta.

Normalean hondakin industrialetatik kanpora isurtzen diren metal astunak, kontzentrazio baxuetan egoten dira. Honek, errentagarritasun positiboa duten araztegi tekniken aplikazioa ahalbideratzen du.

Kutsadura hau sortzen dituzten prozesu industrial mota asko existitzen direnez, metal hauek, oso diluituak dauden disoluzioetatik banatu behar dira. Horretarako, metal baliotsuen errekuerazioa eta isurketa industrialaren legeak betetzea bermatzen duten, banaketa prozesuak sortu behar izan dira. Jarraian, helburu hau duten teknika batzuk azaltzen dira:

**Elektrodialisia**, tentsio elektrikoa aplikatuz egiten den dialisi mota bat da. Dialisia zenbait sustantzia mintz porotsuak zeharkatzeko duten gaitasunean oinarritzen da. Elektrodialisian gutxienez bi mintz, bata ioi negatiboekiko iragaz ezina eta bestea positiboekiko, dituen ur epelean egiten da. Txikiak diren ioiak mintzen zehar azkar eta erraztasunez pasatzen dira, baina handiak diren ioi organikoak, mintzaren geruzan geratzen dira, mintza zikinduz eta oztopatuz. Elektrodialisia metodo praktiko eta ekonomikoa da eta isurketa jariakinetan dauden ioi inorganikoen %50 kentzera hel daiteke. Oso konplexuak diren disoluzio diluituetan elektrodialisia ez dago faboratua termodinamikaren aldetik, eta ezin da 50mg/l baino baxuagoko kontzentrazioetan lan egin.

**Osmosi inbertsoa**, mintzen bidez egiten den banaketa prozesu bat da. Oso presio altuan dagoen disoluzioaren solutua, era selektiboan transferitzen da mintz erdiiragazkor batetik. Aplikazioen artean, ur tratamenduan, janari prozesatzean egiten diren hainbat prozesuetan erabiltzen da.

**Osmosia** edo **hiperfiltrazioa**, mintz erdiiragazkor batez berezitako kontzentrazio desberdineko bi disoluzio izanik, mintz horretan zehar disolbatzailearen difusioa gertatzea, soluturera gertatzen ez den bitartean. Normalean prozesu hau, itsasoko uretan dauden ioiak kentzeko erabiltzen da.

Erretxina kelanteak, metal astunak hartzeko selektibitate altua dute, hori dela eta, **ioi trukaketa** prozesuetan aplikatzen dira. Gaur egun, ioi trukaketa prozesuarekin errekueratzen diren metal astunen kantitatea altua dela esan daiteke. Garrantzitsuenak, uranioa, urrea, platinoa, kobrea, kobaltoa, kromoa, nikela, ... dira. Normalean ekipo txikietan errekueratzen dira, baina errentagarria da metalak duen balorea dela eta.

Ioi Trukaketa prozesu industrialen aurrerapena, eta ioi trukagailuen fabrikazioa, modu paraleloa garatu dira. Orokorrean, ioi trukaketa prozesuaren zinetika, trukagailuaren barruan ioiak duten distribuzio estatistiko moduan deskribatzen da. Hori dela eta, lan honetan azaldu diren modelo zinetikoak, Fick-en ekuazioan oinarritzen dira eta partikularen konbertsio progresibo bat deskribatzen dute. Baina, mugikortasun desberdina duten ioien difusioa, eremu elektriko bat sortzen dute. Eremu hau, ioi bizkorrena moteltzera eta ioi motelena azkartzeko joera hartzen du. Dinamika hau, Nernst-Planck modelo zinetikoekin azaldu behar da. Modelo hauetan, kontzentrazio gradiente bat kontuan hartzeaz gain, ioiak induzitzen duten eremu elektriko bat kontuan hartzen dute. Beste alde batetik, ioi trukaketa prozesu askotan, erreakzio kimiko bat gertatzen da, hala nola, neutralizazio erreakzio bat.

Erreakzio kimikoak gertatzen diren ioi trukaketa prozesuak, interes handia dute. Erabiltzen diren trukagailuak, metal astunengan duten selektibitate altu hori, ioi metaliko horiek eusteko duten gaitasunarekin zerikusia dauka. Metal horiek eusteko, oso egonkorak diren konplexuak (kelatoak) eratzen dituzte.

Ioi trukaketaren zinetikaren analisi hau, metal bakarreko sistemetan bakarrik ezartzen zen. Sistema hauetan, metal baten ioiak bakarrik dira partikularen barrura difunditzen direnak. Baina, maiz gertatzen diren ioi trukaketa prozesuetan, metal askoren ioiak dira difunditzen direnak. Dena den, sistema hauetan, egoera egonkorerrako hurbilketa erabiltzen da, prozesua, metal bakarrekoa izango balitz moduan ebazteko.

Prozesu industrial honen bideragarritasuna, selektibitatearen araberkoa da. Ioiak trukatzeko ahalmena, ioi trukagailuaren talde funtzionalen afinitateagatik eta sistemaren zinetikaren araberkoa da. Aipatutako erretxina kelanteak, gehien erabiltzen diren ioi trukagailuak dira, izan ere, selektiboak, efektiboak eta koste baxukoak baitira.

Talde funtzional desberdin asko dituzten erretxina kelanteak aurki daitezke. Talde funtzional horiek, iminodiazetikoa, aminofosfonikoa, aminodoxina, ... izan daitezke. Talde funtzional bakoitzak, erretxinak izango dituen operazio baldintzak zehaztuko ditu, baita, metalarekin izango duen afinitatea ere. Erretxina, errekueratu nahi den metalaren arabera hautatzen da. Lan honetan, kobre eta kobaltoa errekueratzeko, iminodiazetato motako erretxina erabili da, izan ere, deskribatu den aplikaziorako, distribuzio koefiziente altuena du.

## 1.2. IOI TRUKAKETAREN APLIKAZIO HIDROMETALURGIKOAK

Ioi Trukaketa prozesuak hainbat aplikazio ditu eta hainbat industria sektoreetan aplikatzen da:

- Ur tratamenduko sektorean: Desalkalinizazioan, Desionizazioan eta hainbat elementuen eliminazioan, hala nola, erradioaktibitatea, burdina, magnesioa, fluoruroak, nitratoak, kolorea, materia organikoa, ...
- Medizina sektorean: Hemodialisia, pH kontrola, sodioaren erredukzioan, potasioaren eliminazioan, toxinen eliminazioan, ...
- Katalisi sektorean: Esterifikazioa, azilazioa, kondentsazioa, epoxidazioa, hidratazioa, hidrolisia, ...
- Hidrometalurgia sektorean: Batez ere lehen aipatu diren hainbat elementuen erredukzio eta purifikazioa lortzeko erabiltzen da, hala nola, kobre, kobalto, nikela, zink, urea, platinoa, trantsizio metalak, uranioa, ...
- Janari industria sektorean: Glizerinaren purifikazioa, Sorbitol, Azido nitrikoaren desmineralizazioa eta dekolorazioa, ...
- Nekazaritza sektorean: Elikagaien mantentze lanetan

## 1.3. HELBURUAK

Proiektu honetan, erretxina makro-porotsu baten gainean, metal astunen (kobre eta kobalto) ioi trukearen zinetika aztertzen da. Aipatutako erretxinak, talde funtzional moduan azido iminodiazetiko eta iminoazetikoa ditu eta hauek estirenoz eginda dagoen egitura polimeriko bati lotuta agertzen dira.

Egoera desberdinetan egindako esperimentuetatik abiatuta, ioi trukaketa prozesua aztertuko da bi sistema desberdinetan: Alde batetik, kobre kargatutako sistema, eta bestetik, kobaltoz kargatutako sistema.

Lehen azaldu den moduan, egoera egonkorreko hurbilketa erabiliz, metal batekin egiten diren ioi trukaketa zinetikaren emaitza analitikoak lortuko dira. Hurbilketa hau, partikularen barrutik difunditzen diren espezie bakoitzari aplika dakioke. Hori dela eta, egituraren gertatzen diren aldaketak, sistemaren zinetika portaera aztertzeko aldagai moduan defini daiteke. Horretarako, partikularen egitura behatzeko behar diren metodo mikroskopikoak erabiliko dira.

Erretxina partikulen barruko analisia, metalaren kontzentrazioa estimatzeko gai den ekortze mikroskopia elektronikoa erabilita egingo da. Mikroskopia hau, EDX, "*Energy Dispersive X-ray*", motako zunda bat dauka, zeina, erdi erreakzionatu duen partikularen plano ekuatoriala, era diametral batean analizatzeko gai den. Horretarako, erreakzioa nolabait izozten duen metodo efektibo bat erabili behar izango da eta erreakzioa egonkortzen duen laginaren prestaketa egokia egin beharko da.

Behin analisia eginda, espezie desberdinen kontzentrazioaren emaitzak lortuko dira, partikularen posizio erradialarekiko,  $X(r)$ .

Guzti hau dela eta, proiektu honen helbururik garrantzitsuenak, metal astunen ioi trukaketaren zinetika aztertzea da, eta pH eta kontzentrazioak zinetika honen gainean duen eragina aztertzea da. Horretarako, aipatutako ekortze mikroskopia elektronikoa SEM-EDX eta absortzio kimikoa erabiliko da.

## 2. IOI TRUKAKETA

Ioi Trukaketa, prozesu itzulgarria eta estekiometrikoa da, non ioi trukatzailearen talde funtzionalei lotuta dauden ioiak, trukatzailea murgilduta dagoen disoluzio elektrolitiko batean dauden ioiekin ordezkatzeko diren. Disoluzioan dauden ioiak, partikulan sartzen dira eta berehala ordezkatzeko hasten dira, barruan dauden jatorrizko espezieekin. Ordezkapen prozesua ematen den heinean, jatorrizko espezie hauek, partikula uzten dute elektro-neutralitatea mantentzeko.

Normalean, disoluzioan dauden ioiak, ko-ioi moduan definitzen dira. Ioi hauek, trukatzailean finko dauden taldeen karga zeinu bera dute. Berriz, disoluzioan dauden eta kontrako karga duten ioiak, kontra-ioi moduan definitzen dira.

Suposa dezagun, ioi trukatzaile bat  $A^+$  motako ioiekin eta disoluzio bat  $B^+$  motako ioiekin. Bi motako ioi hauek haien artean truka daitezke, ondorioz ioi horien artean gertatzen den trukaketa, hurrengo erreakzio kimikoaren bidez azal daiteke.



Kasu honetan  $s$  azpiindizea erretxinaren faseari dagokio eta  $l$  azpiindizea disoluzio faseari.

Prozesuan erretxina eta disoluzioa kontaktuan jartzen direnean, ioien kontzentrazio diferentzia sortzen da, ondorioz, hauek faseen artean difunditzen dira: disoluzioan dauden ioiak, erretxinak sartuko dira eta hau gertatzen den heinean, erretxinan dauden ioiak, disoluziora difundituko dira. Erretxinatik kontra-ioiak bakarrik difunditu daitezke eta disoluziotik kontra-ioiak zein ko-ioiak. Arrazoi hau dela eta, karga banaketa bat sortzen da. Hori dela eta, erretxinan, talde finkoen zeinu berdineko kargak akumulatzen dira, disoluzioan, kontrako zeinua duten karga akumulatzen diren heinean. Karga banaketa hau, bi faseen artean potentzial diferentzia bat, (Donnan Potentziala), sortzen du. Honek, ioien gainean eragiten duen eremu elektriko bat sortzen du, ioien difusio ekidituz. Ioien gainean eragiten duen indar elektrikoak, kontzentrazioak eragiten duen indarrarekin berdintzen denean, oreka elektrokimikoa lortzen dela esaten da.

Esan bezala, faseen arteko kontzentrazio gradientearen eraginez, materia transferentzia gertatzen da. Ioi Trukaketan dauden modelo gehienak, ez dute zertan ioi eta talde funtzionalen elkarrekintza zuzena bermatu behar. Modelo hauek, (Zagrodni (2007)) liburuan bilduta daude. Sistemak, absorbatutako ioiak, talde funtzionalekin, trukagailuen sareekin eta disoluzioak dituen beste espezieekin existitzen diren interakzioen arabera karakterizatzen dira. Aipatutako interakzioak, ioi trukaketa sistemei selektibitate altua eskaini diezaiokete. Ondorioz, eraginkortasun altuko prozesuen diseinuak egitea bermatzen da. Ioi trukaketaren mekanismoak, talde funtzionalen eta ioien arteko lotura sortu dezake. Honek materiala, ioia edo ioi taldeko gunearen gainean afinitate handia izatea ahalbideratzen du. Lotura hau, garrantzitsua da, erretxina kelantez, eginda dauden sistemak diseinatzen direnean.

Modelo makroskopikoak, ez du ioi bakoitzaren portaera aztertzen. Horrela, ioi trukaketa, erabat mekanikoa den prozesu moduan definitzen da. Berriz, modelo mikroskopikoak, ioi, molekula, talde funtzional eta matrizearen zatien arteko interakzioak kontuan hartzen ditu. Errealitatean aurkitzen diren sistemak, bi modeloen arteko portaera sortzen dela ikus daiteke.

Prozesuaren abiadura, kontra-ioien mugimenduaren arabera da. Mugimendua gero eta handiago denean, difusio abiadura gero eta handiago izango da. Gainera, estekiometriak esaten digunez, bi kontra-ioien fluxua berdina izan behar da, nahiz eta, bere mugimendua desberdina izan. Ioi baten gehiegizko fluxua, bizkorragoa den ioia moteltzen duen eta motelagoa den ioia azkartzen duen, karga elektriko transferentzia baten baliokidea da. Horrela, bi fluxuak berdintzen direla esan daiteke. Aipatutako karga elektriko hauek, ioi trukaketa azaltzeko faktore garrantzitsuena da.

Zinetikaren ikuspuntutik, ioi trukaketa, hainbat prozesuren arabera gertatzen da:

1. Kanpo Difusioa: Ioiak, kanpo disoluziotik, ioi trukatzailearen kanpoko gainazalera difunditzen dira.
2. Gainazaleko difusioa: Ioiak, ioi trukatzailea inguratzen duen gainazalean zehar difunditzen dira.
3. Barne Difusioa: Ioi Trukatzailearen barruan gertatzen den difusioa da.
4. Erreakzio kimikoa: Ioi Trukatzailearen zentro aktiboetan gertatzen den erreakzio kimikoa.

Hau gertatzen den bitartean, kontra-ioiak, etapa kopuru berdinak dituen baina kontrako zentzua hartzen duen prozesua egiten dute. Prozesuaren etapa kontrolatzailea edozein izan daiteke. Azken finean, etaparik motelena izango da etapa kontrolatzailea. Gainera, segun eta zein den etapa kontrolatzailea, modelo zinetiko desberdinak erabili daitezke. Prozesua, oreka elektrokimikoa lortzen denean bukatzen da.

Prozesuan, elektro-neutralitatearen kontserbazioa bermatzea ezinbesteko da. Horretarako, ioi baten kargaren transferentzia, kontrako zentzuan doan eta karga berdina duen ioi baten kargarekin konpentsatu behar da. Ondorioz, argi dago, etapa kontrolatzailea normalean, ioiaren masa transferentzia gertatzen diren etapak izaten direla, hala nola, kanpo eta barne difusioa. Oso arraroa da, erreakzio kimiko etapa, etapa kontrolatzailea izatea ioi trukaketa sistema batean.

Disoluzioaren barruan, materia transferentzia konbektzioz gertatzen da, eta disoluzioaren eta ioi trukatzailearen gainazalaren artean dagoen kontzentrazio diferentzia, agitazioarekin kontrolatzen da.

Likidoan berriz, materia transferentzia, difusioz gertatzen da. Difusio fluxua, kontzentrazio gradientearekiko proportzionala, difusio koefizientearekiko proportzionala, film likidoaren lodierarekiko alderantzizko proportzionala, eta ioi trukagailuaren propietate fisiko-kimikoen independentea da.

Erretxinaren barruan, ioien transferentzia, ioi trukatzailearen erradioen zehar dagoen kontzentrazio gradientearen arabera da. Sortzen den fluxua, kontzentrazioen eta difusio koefizientearekiko proportzional da.



## 2.1. IOI TRUKATZAILEAK

Ioi Trukatzaile bat hautatzen denean, hauek dituzten talde funtzionalak kontuan hartu behar dira, izan ere, oso selektibitate altua izaten dute eta oso indar ioniko handia duten disoluzioetatik, metalak banatzeko gai dira. Trukatzaile moduan, oso material asko erabil daitezke, besteak beste, erretxina organikoak (zeolita naturalak) eta erretxina inorganikoak (zeolita sintetikoak). Organikoen artean, gehien erabiltzen diren trukatzailak, poliestirenoz osotutakoak izaten dira. Normalean, sare makromolekular batera lotuta dauden eta izaera elektropositiboa edo elektronegatiboa duten talde funtzionalez osotuta daude. Hauek, katioiak edo anioiak eusteko gaitasuna dute, eta katioikoak edo anioikoak moduan definitzen dira. Dena den, inorganikoak diren trukatzailak naturalak ere existitzen dira (silikoaluminatoak).

Banaketa eta purifikazio prozesuetan, erretxina sintetikoak erabiltzen dira batez ere, koste baxua eta efikazia altua dutelako. Mota honetako erretxinak, sare tridimentsional eta irregularra dute, non talde funtzionalak lotura kimiko baten bidez lotzen diren. Nahiz eta talde ioinikoak eduki, disolbaezinak dira.

Trukatzaileen Azido/Base indarra, nukleoaren izaera naturalaren eta nukleoarekin dagoen erradikalaren arabera da. Azido ahuleko taldeak, karboxiloa ( $-\text{COO}^-$ ) adibidez, pH balore altuekin ionizatuta egongo dira, izan ere, pH balore baxuetan protoiekin neutralizatuko liriateke. Azido gogorreko taldeak, sulfoniloa ( $\text{SO}_3^-$ ) adibidez, pH tarte osoan ionizatuta egongo dira. Berdina gertatzen da, base gogor eta ahulekin.

Ioi Trukatzailearen egitura, hainbat propietate zehaztuko ditu: alde batetik, kontra-ioien eta koioien sartzeko erraztasuna edo zailtasuna, eta bestetik, solidoaren zurruntasuna eta bere erresistentzia kimiko eta mekanikoa.

Erretxinak, funtzionalitatearen arabera sailkatzen dira. Berez, bi talde bereiz daitezke: erretxina katioikoak eta erretxina anioikoak, segun eta, anioiak edo katioiak trukutzen dituzten. Erretxinak, katioikoak eta anioikoak izan daitezke modu berean. Erretxina hauek, “anfotera” moduan definitzen dira, eta bi talde funtzionalez osotuta daude. Gainera erretxina kelantea deitzen direnak ere aurkitu daitezke.

### 2.1.1. Erretxina katioikoak

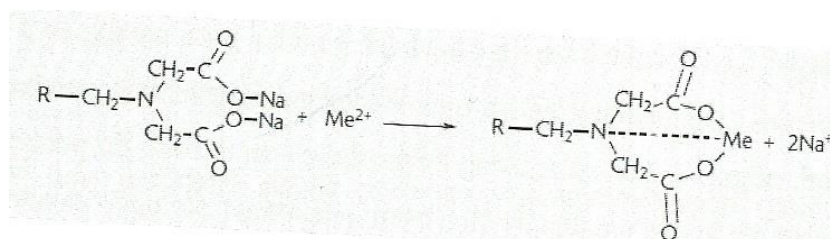
- Oso azidoak diren erretxinak: Azido gogor batetik datoz, eta katioi guztiak trukutzen dituzte.
- Azido ahulak diren erretxinak: Katioi komunak, metal alkalinoak eta lur alkalinoak, bakarrik trukutzen dituzte.
  - Forma sodikoa duten erretxinak: NaCl birsortzen dira. Honek, desabantaila handia dakar, izan ere,  $\text{Na}^+$  ioiak sartzeko dituzten disoluzioan. Disoluzioan ioi guztiak kendu behar direnean, ezin da erretxinaren forma sodikoa erabili, eta azido forma erabili beharko da.
  - Forma azidoko erretxinak: HCl birsortzen dira.

### 2.1.2. Erretxina anioikoak

- Oso basikoak diren erretxinak: Base gogor batetik etortzen dira, normalean, amina batetik, eta mota guztietako anioiak trukutzen dituzte.
- Base ahulak diren erretxinak: Amina primario batetik etortzen dira, eta anioi gogorrek, sulfatoak, nitratoak bakarrik trukutzen dituzte. Karbonatoak ez dituzte trukutzen.
  - Forma basiko dituzten erretxinak: NaOH birsortzen dira.
  - Forma kloratua duten erretxinak: NaCl birsortzen dira.

### 2.1.3. Erretxina Kelantea

Erretxina konbentzionalak, metal astunen erretentzioan duten selektibitate baxuak, trukatzaileen edo erretxina kelanteen garapenera eraman gaitu. Erretxina kelanteak, atomo funtzional taldeak dituzten polimeroak dira. Hauek, atomo emaile bat edo atomo emaile askoz osotutako lotura kobalentez lotuta daude. Atomo emaile hauek, ioi metalikoekin konplexuak egiteko gai dira. Erretxina konbentzionalarekin konparatuz, bere formulazioan, talde kelanteak dituzten ioi trukatzaileak, katioien arteko selektibitate altuagoa daukate. Erretxina hauek, talde kelanteak dituzte, bakoitza monomero unitate bati lotuta. Trukatutako katioi bat, unitate kelante bat edo gehiagoz koordinatu daiteke. Adibidez, iminodiazetatoko erretxinetan, ioi metalikoak lotzeko arduratzen den talde funtzionalak, azido iminodiazetikoak dira (IDA). Hauek, talde bakoitzeko hiru lotura gune dituzte. Bi azido taldeekin lotzeko dagoen posibilitatea eta imino taldean aske dagoen nitrogenoaren elektroio pareak, efektu entropiko gogorra sortzen du. Behin lotuta dagoenean, metalak desorbatuak izan baino lehen, hiru lotura guneak apurtu behar ditu. Honen ondorioz, erretxina mota hauek, trantsizio metal eta metal astunekin oso selektibitate handia aurkezten dute.



**Irudia 2.1:** Erretxina IDA batekin, metal astun baten ioiak duen lotura erreakzioa

Ioi trukaketa prozesuan erabiltzen diren talde kelanteen artean, aminodoxina, aminofosfonatoa, iminodiazetatoa, difosfonatoa, oligoaminak... aurkitu daitezke.

Konplexuen formazioa onuragarria da, izan ere, porositate handia eta hidrofilo handia duten tamaina txikiko partikulak kudeatzea ahalbideratzen du.

Egituraren arabera, erretxinak geliformeak edo makro-porotsuak izan daitezke. Erretxina geliformeak, ez dira oso zurrinak eta gainera porositate txikia dute. Erretxina makro-porotsuetan berriz, poroen tamaina handia izaten da, horregatik ioi handiak erretxinaren barnera

sartu daitezke. Erretxina makro-porotsuak, polimerizazioko azken etapan elkar lotzen diren eta oso txikiak diren mikroesferas sortuta dauden partikula esferikoak dira.

Industrian erabiltzen diren erretxinak, propietate fisiko-kimiko zehatz batzuk izan behar dituzte, prozesuaren etekina egokia izateko. Propietate hauek, matrize motarekin, talde funtzionalarekin, trukaketaren kapazitatearen eta indar ionikoarekin, egitura fisiko eta morfologikoarekin, partikularen tamainarekin, poroaren tamaina eta morfologiarekin, eta gainazal gunearekin zerikusia dauka:

- Egitura kimikoa normalean makromolekularra izaten da eta erretxinaren molekula batean, funtzio azidoa edo basikoa duten erradikal bat edo gehiago eduki behar ditu.
- Ioi trukagailua, disolbaezina izan behar da operazio baldintza normaletan.
- Trukaketa prozesua ez da degradagarria izan behar, trukagailuaren egiturarako.
- Partikulak, homogeneotasun granulometrikoko maximoa eta filtrazioan karga galera txikiena kausatzen duen tamaina izan behar dute.

Proiektu honetan, erretxina makro-porotsu batekin lan egin da, poliestirenoko matrize batekin, eta talde funtzional nagusia iminodiazetatoa izanik. Erretxina hau, metal astunekin kelatoak sortzeko gai da. Ioi trukaketa sortzen denean, erretxinan sartzen den kontra-ioia, zentro aktiboan erantsita geratzen da, izan ere, lotura kimiko berri bat sortzen da. Lotura kimiko honi, kelato izena ematen zaio eta zentro aktiboaren konfigurazioa aldatzen du.

Erretxinaren hainbat propietate oso garrantzitsuak dira eta aplikatzen diren operazioen errendimendua nolakoa izango den jakitea laguntzen dute.

**Hezetasunaren atxikipena**, nahiz eta, erretxina uretan disolbaezina izan, absorbatzeko gai da eta horren ondorioz, hezetasunaren atxikipena oso propietate garrantzitsua izango da portaera ikasteko. Ura absorbatzeko gaitasuna, talde funtzionalaren eta indar ionikoaren arabera da. Disoluzioan dauden ioiak, askoz ere errazago sartuko dira erretxinaren zentro aktiboetara, hau bustita badago. Berez hezetasuna, erretxinaren matrize lehorrarekin orekan dagoen ur kantitate moduan definitzen da.

**Erretxinaren kapazitatea**, erretxinan dauden zentro aktibo kopuruaren arabera da. Balore teorikoak ez dira nahikoak, errealitatean erretxinak izango duen kapazitatea zehazteko. Horregatik, erretxinak fabrikatzaileak, temperatura, likido kantitatea eta kalitatearen arabera dauden operazio baldintzak simulatzen dituzte, errealitatean erretxinak izango duen kapazitatea jakiteko.

**Partikularen tamainaren distribuzioa**, 0,3 eta 1,2 mm tartekoa da. Partikula gero eta handiagoa denean, trukatzeko diren ioiak, askoz ere distantzia handiagoa zeharkatu behar dute. Horregatik, estuagoak diren hein granulometrikokoak, ioien trukaketa faboratu egiten dute.

## 2.2. IOI TRUKAKETAREN ZINETIKA

### 2.2.1. Nernst-Planck Difusioa

Ioi trukaketa prozesua, bere osotasunean difusio prozesu bat moduan definitzen da baina errealitatea askoz ere konplexuagoa da. Elektroneutralitatea mantendu behar da, baina, kontra-ioien difusioagatik sortzen diren indar elektrikoak, ioien fluxuan desbideratzeak sortzen dituzte. Hori dela eta, ezin dira difusio lege sinpleak aplikatu. Gainera, prozesuan disoziazio eta neutralizazio erreakzioak gerta daitezke. Hauek, ioi trukaketaren zinetikan eta orekan aldaketak sor dezakete.

Erreakzioa, trukaketa baino motelagoa bada, prozesuaren abiadura erreakzioagatik kontrolatuta egongo da. Baina gutxitan gertatzen da hori, izan ere, disoluzioan gertatzen diren erreakzio ionikoak oso azkarrak dira, eta suposatzen da ioi trukatzaillean berdina gertatzen dela. Dena den, gertatzen diren erreakzioak prozesuaren abiadura globalean aldaketak sortzeko gaitasuna izan dezakete.

Normalean difusio prozesuak, Fick legearen arabera deskribatzen dira, hau da, prozesuaren abiadura, solutuaren gradientearen arabera determinatuta dago.

$$J_i = D_i \text{grad} C_i \quad \text{Fick-en lehenengo legea} \quad (2.2)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -\text{div} J_A \quad \text{Fick-en bigarren legea} \quad (2.3)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = D \left( \frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2dC_A}{rdr} \right) \quad (2.4)$$

Non  $D$  difunditzen den espeziearen difusio koefizientea den.

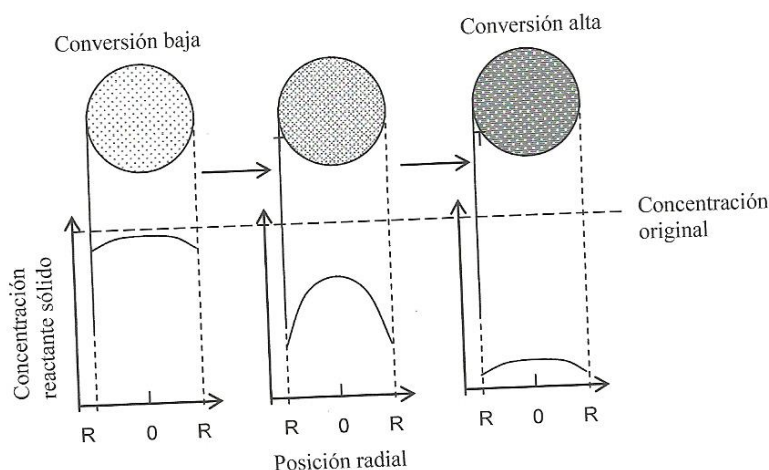
Difusioa elektrikoki kargatuta dauden ingurune solidoetan (ioi trukagailuak, adibidez) gertatzen diren prozesuetan, kontra-ioi azkarrena abiadura handiago batean mugitzeko joera hartzen du. Honek, eremu elektriko bat sortzen du, bere abiadura motelduz, eta abiadura txikiagoa duten partikulen abiadura handituz, elektroneutralitatea kontserbatuz. Nernst-Planck modeloa, Fick legeari zuzenketa bat egiten dio, bi fluxu molekular kontsideratuz: lehenengoa kontzentrazio gradienteei esker eta bigarrena eremu elektrikoarena ( $\phi$ ).

$$J_i = (J_i)_{dif} + (J_i)_{elek} = -D_i \text{grad} C + \frac{D_i F z_i C_i}{RT} \text{grad} \phi \quad (2.5)$$

Prozesu erreal batean, tratamendua askoz ere konplexuagoa da. Prozesu hauetan, erreakzio kimikoa duen eragina kontuan hartu behar da. Ikertutako prozesuan, ez da soilik kontra-ioien absortzioa gertatzen, baizik eta, kelatoak ere sortzen direla. Hori dela eta, erreakzio kimiko bat gertatzen da, eta erreakzio kimiko hori kontuan hartu behar izango da, ioi trukaketa azaltzeko.

### 2.2.2. Konbertsio Progresiboko Modeloa

Kasu honetan, kontra-ioia sartzen den bitartean, erreakzionatzen du, partikula osoan zehar. Hori dela eta, konbertsio egoera puntu guztietan berdina da. Hala ere, difusio abiadura desberdinak izan daiteke, partikularen posizio desberdinetan.



**Irudia 2.2:** Konbertsio Progresiboko Modeloaren kontzentrazio perfilak

Materia transferentzia, partikularen gainazalean eta partikularen barruan dagoen kontzentrazioa gradientearen arabera da:

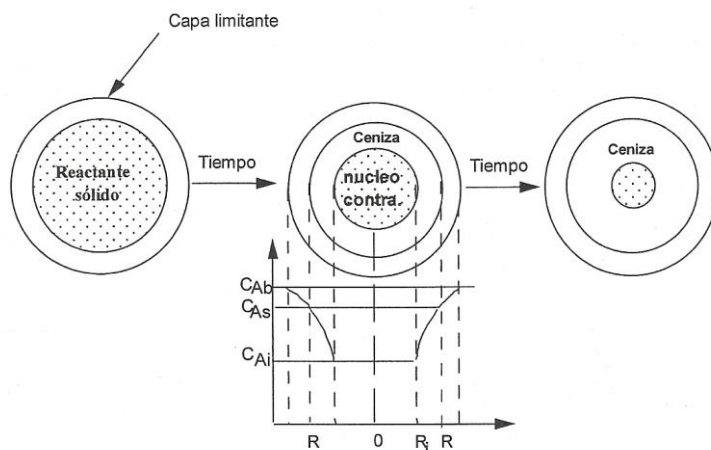
$$N_i = k (q_i^* - q_i) \quad (2.6)$$

Zinetika konstantea  $k$ , trukagailuaren barruan ioiak duten difusibidearen eta geruzak duen espesorearen arabera izango da.

### 2.2.3. Egoera Egonkorreko Hurbilketa

Erreakzionatu gabeko nukleo modeloa, oso sinplea da eta ioi trukaketa prozesuetan asko erabiltzen da. Koefizientea konstante mantenduz eta esferak bere tamaina mantentzen duela suposatuz, bihurtutako frakzioa edo konbertsioa iragartzen da. Gainera, erreakzioa hasiera batean partikularen gainazalean ematen dela suposatzen du. Erreakzioa aurrera joan ahala, erreakzioa partikularen barrura desplazatzen da, atzean, guztiz bihurtuta dagoen materia sortuz. Erreakzio osoan zehar, erreakzionatu gabe eta bere tamaina txikitzen den nukleo bat egongo da. Horregatik, erreakzio profila argi ikusiko da.

Ioia trukaketa prozesuetan, non erretxinaren konbertsioa, erreakzio kimikoaren eraginez ematen den, erreakzioa, ioien difusioa baino azkarragoa da, ondorioz, zentro aktiboetara ailegatzen diren espezieen difusioa gelditzen da, eta nukleoaren inguruan, geruza bat osotzen da.



**Irudia 2.3:** Erreakzionatu gabeko nukleoaren errepresentazio eskematikoa, tamaina konstantea duten partikulentzako

Modelo zinetiko hau, prozesu difusionala konformatzen duten etapa desberdinen kontrol anitz edo sinplerako ebatzi daiteke. Etapa kontrolatzailea zein den jakinda, espresio hauek atera daitezke:

- 1 Kanpoko difusioaren kontrola: Erreaktiboa, partikula inguratzen duen film likidoan zehar difunditzen da. Kasu honetan, kontzentrazio gradiente bakarra, likidoarena da.

$$t = \frac{q^* \chi R_0}{3C_i k_L} f_1(X) = \tau_1 f_1(X) \quad (2.7)$$

$K_L$  materia transferentzia koefizientea da eta  $R_0$  radio medio aritmetikoa da.

- 2 Barruko difusioaren kontrola: Etapa kontrolatzailea agortutako solidoan sortutako difusioa da. Erreakzioaren abiadura, errautsean zeharreko difusio abiaduraren berdina izango da.

$$t = \frac{q^* \chi R_0^2}{6C_i D_{ef}} [1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)] = \tau_2 f_2(X) \quad (2.8)$$

$D_{ef}$  difusio koefiziente efektiboa.

- 3 Erreakzio kimiko bidezko kontrola: Kasu honetan difusioan (Errautsean eta geruza limitean zehar) ez da inolako erresistentziarik sortzen, ondorioz, heltzen den guztia erreakzionatzen du.

$$t = \frac{q^* \chi R_0}{k C_i} [1 - (1 - X)^{1/3}] = \tau_3 f_3(X) \quad (2.9)$$

$K$  erreakzioaren konstante zinetikoa.

Globalean, erreakzio abiadura, hiru etapak sortzen dituzten erresistentziak kontuan hartzen ditu. Erresistentziak seriean daudenez, erreakziorako denbora totala kalkula daiteke, hiru etapen denborak gehituz.

$$t_{TOTALA} = t_{De} + t_{Di} + t_{Ek} = \tau_1 f_1(X) + \tau_2 f_2(X) + \tau_3 f_3(X) \quad (2.10)$$

Sistemaren egoera hidrodinamikoak onak direla kontsideratuz, batez ere, agitazioa, kanpoko difusioaren kontrola ez dagoela esan daiteke, ondorioz, etapa kontrolatzailea solutuaren barruko difusioa izango da. Modelo honen aplikazioak, kanpoko disoluzioaren kontzentrazioa konstante mantentzen dituzten operazioak izatea suposatzen du. Baina, kontzentrazioa txikia denean, ez da konstante mantentzen, eta aurreko ekuazioak, berriro definitu behar dira:

1. *Kanpoko difusioko kontrola:*

$$\int C_i dt = \frac{q^* \chi R_0}{3k_L} f_1(X) \quad (2.11)$$

2. *Barruko difusioko kontrola:*

$$\int C_i dt = \frac{q^* \chi R_0^2}{6D_{ef}} f_2(X) \quad (2.12)$$

3. *Erreakzio Kimiko kontrola:*

$$\int C_i dt = \frac{q^* \chi R_0}{k} f_3(X) \quad (2.13)$$

Etapla kontrolatzailea zein den jakiteko,  $f_1(X)$ ,  $f_2(X)$  eta  $f_3(X)$  vs denbora irudikatu behar da. Jatorriko ordenatutik pasatzen den eta lerro zuzen batera doitzen diren datuak, etapa kontrolatzailea izango da. Gerta daiteke etapa bat baino gehiago aldi berean kontrolatzaile izatea. Hau kontzentrazio baxuak erabiltzen diren ioi trukaketa prozesuetan gerta daiteke, eta lerro zuzenarekiko desbideratzeak emango liguke kasu berezi honen berri.

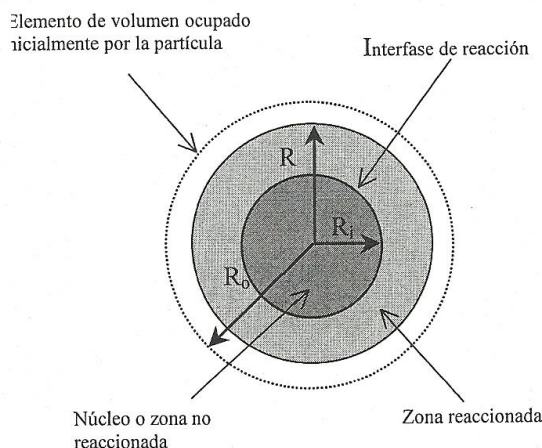
Doiketak demostratzen du mekanismo kontrolatzailea barruko difusioa dela. Kontzentrazio baxuetan berriz, metalaren kontzentrazioa oso txikia denez, kanpoko difusioaren kontrola agertzen da.

Horrela,  $f_2(X)$  vs  $dt$  irudikatutako lerro zuzenaren maldatik, ioiak izango duen difusio koefizientea kalkulatu da:

$$D_{ef} = \tau \frac{q^* \chi R_0^2}{6} \quad (2.14)$$

#### **2.2.4. Erreakzionatu Gabeko Nukleoaren Modeloa Tamaina Aldakorreko Partikulentzat.**

Prozesuan zehar gertatzen den bolumen aldaketak, porotasun aldaketa bermatzen du. Hasiera batean, partikulak kontsidera dezagun  $R_0$  erradioa duela. Denborarekin, partikularen bolumena aldatuko da eta  $R$  erradioa izatera pasako da.

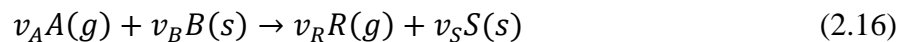


**Irudia 2.4:** Tamaina aldakorra duten partikulentzako, erreakzionatu gabeko nukleoaren errepresentazioa.

Horrela, tamaina aldakorra duen partikula esferiko batentzat, konbertsioaren eta erreakzioaren posizioaren artean erlazio geometrikoa existitzen da:

$$X = 1 - \left(\frac{R_i}{R_0}\right)^3 \quad (2.15)$$

Jarraian agertzen den erreakziorako, erreaktibo/produktu bolumen molar erlazioa definitzen duen  $Z_v$  parametroa ezartzen da:



$$Z_v^{-1} = \frac{v_B M_S \rho_B}{v_R M_B \rho_S} \quad (2.17)$$

Erreakzioaren posizio bakoitzerako,  $R_i$ , partikularen erradio erresultantea  $R$  :

$$R = \left[ \frac{R_0^3 + (Z_v^{-1} - 1) R_i^3}{Z_v^{-1}} \right]^{1/3} \quad (2.18)$$

$Z_v$  parametroa 1 baino txikiagoa bada, partikularen erradioa, denborarekin txikitzen da; aldiz, 1 baino handiagoa bada partikularen erradio hori handiagoa izango da erreakzioan zehar.

Egoera egonkorreko hurbilketa eta barruko difusioa kontuan hartuta, 2.15 ekuazioa integratuz, 2.19 ekuazioa lortzen da. Ekuazio hau, konbertsioa, ondorioz bolumena ere, erreakzio denborarekin erlazionatzen du.

$$t = \tau_{DI} f_2(X) \quad (2.19)$$

$$f_2(X) = (1 - \Gamma^2) - \frac{[1 - [Z_v + (1 - Z_v)\Gamma^3]^{2/3}]}{(1 - Z_v)} \quad (2.20)$$

Erreaktibo eta produktuen arteko bolumen erlazioa  $Z_v$ , esperimentalki kalkula daiteke.



$$Z_v = \left(\frac{R_\infty}{R_0}\right)^3 \quad (2.21)$$

Hemendik, erreazioaren posizio erlatiboa  $\Gamma$  kalkula daiteke.

$$\Gamma^3 = \frac{\left(\frac{R}{R_0}\right)^3 - Z_v}{(1 - Z_v)} \quad (2.22)$$

Bere balorearekin, orekan bihurtutako frakzioa kalkula daiteke.

$$X = 1 - \Gamma^3 \quad (2.23)$$

Barruko difusioaren kontrolerako  $\tau$  aldagaia, hurrengo formularekin definituta dago.

$$\tau = \frac{q_i^* \chi R^2}{6D_{ef} C_i} \quad (2.24)$$

Modelo zinetiko honetatik eta partikularen tamainaren datu esperimentaletatik, difusioaren koefiziente intrapartikularrak kalkulatu daitezke.

### 3. KARAKTERIZAZIO ETA EXPERIMENTUEN TEKNIKA EXPERIMENTALAK

#### 3.1. ERRETXINAREN EZAUGARRIAK

Proiektua egiteko erabili den erretxina, Lewatit TP-208 izan da. Erretxina hau, kelantea, makroporotsua eta azido ahula da. Talde funtzional moduan, iminodiazetatoa du, eta ahulak diren ingurune azido eta ingurune basikoetan, metal astunetik abiatuz, kelatoak sortzeko gai da. Partikulak esferikoak dira eta 0,3 eta 1,2 mm diametroa dute.

Iminodiazetatozko erretxinak dituzten aplikazioen artean, hauek dira erabiltzeko aproposak diren prozesuren batzuk:

- Mintzen bitartez egiten den Kloro-Sosa elektrolisirako. Prezipitazioa eta gero, karbonato moduan agertzen diren metal lur alkalinoak, pH 7-11 tartean eliminatzen dira.
- Saneamendu ur nahasteetan egiten den metal astunen ioien eliminazioa.
- Mineral tratamenduko disoluzioetan egiten den metal astunen ioien eliminazioa.
- Gatz mineralen soluzioen finketa.

Saneamendu uretan dauden metal astunen ioien eliminazioa, selektibitate ordeen honekin egiten da: Kobre > Vanadio (VO) > Uranio (UO<sub>2</sub>) > Beruna > Nikel > Zink > Kobalto > Kadmio > Burdina > Berilioa > Manganesoa > Kaltzioa > Magnesioa > Estrontzioa > Barioa > Sodioa.

Selektibitatearen orientazioa, jarraian azaltzen diren konplexuen presentziarekin ere ematen da:

- Nitrogenozko konposatuak, hala nola, amonio, amina alifatiko eta aromatikoak.
- Azido karboxilikoak, azido nitrikoa, azido glukoniko, azido gloukuroniko, azido oxaliko eta azido tartariko.
- Fosfatoak, hala nola, tetrasodio difosfata eta polifosfato sodikoa.

Lewatit TP-208, EDTA edo NTA duten disoluzioetan dauden metal astunak ezin ditu trukatu. Bestetik, zianuroa duten disoluzioetatik, kadmio bakarrik truka dezake (Bayer AG).

### 3.1.Taula: Lewatit TP-208 erretxinaren deskribapen orokorra

Produktuaren Forma	Na <sup>+</sup>
Talde Funtzionala	Azido Iminodiazetiko
Matrizea	Poliestirenoa
Egitura	Makroporotsua
Itxura	Krema, Opakoa

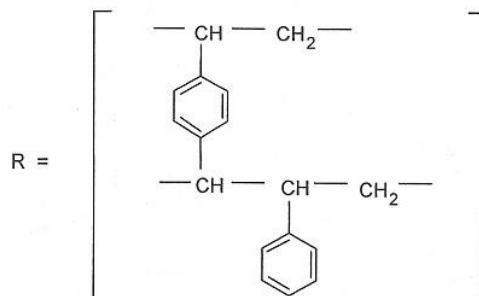
### 3.2.Taula: Lewatit TP-208 erretxinaren propietate fisiko-kimikoak

Dentsitatea (g/ml)	1,17
Ur Kantitatea (%)	55-60
Kapazitatea (ioi dibal.) minimoa (eq/l)	2,9
Bolumen Aldaketa (Na <sup>+</sup> -H <sup>+</sup> %)	-40
Oreka Termikoa (°C)	-20 / 80
Oreka Kimikoa (pH tartea)	0-14

Talde funtzionala, esan bezala, iminodiazetatoa dute espezie printzipal moduan. Nahiz eta espezie hau bi talde karboxiliko eduki, badago beste espezie bat talde karboxiliko bakarra duena (iminoazetato). Erreakzioari dagokionez, jokaera berezia dauka, hau da, kanpoko disoluzioan metalaren kontzentrazioa baxua denean, erreakzioaren estekiometria 2:1 da, baina kanpoko disoluzioan metal kontzentrazio altuak erabiltzen direnean, orduan estekiometria 1:2 izatera pasatzen da.

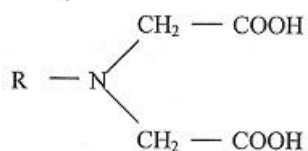


Erretxinaren matrizea polimero bat da, eta basea jarraian irudikatzen da:



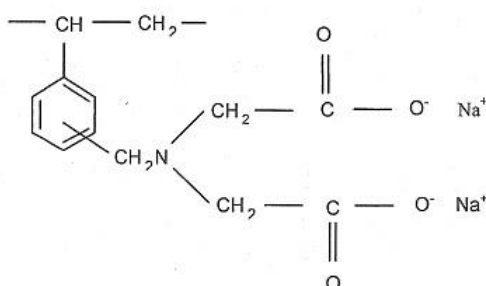
**3.1.Irudia:** Erabilitako erretxinaren matrizearen formula kimikoa

Erretxinaren talde funtzionala iminodiazetatoa da:



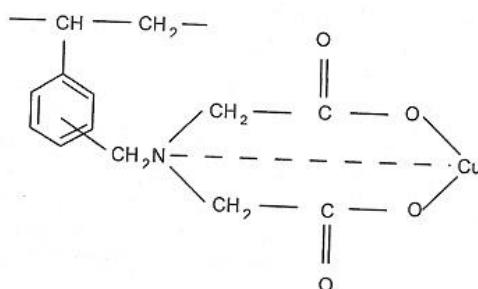
**3.2.Irudia:** Erabilitako erretxinaren talde funtzionala

Forma sodikoan, talde funtzionala, jarraian agertzen den eskemarekin azaldu daiteke:



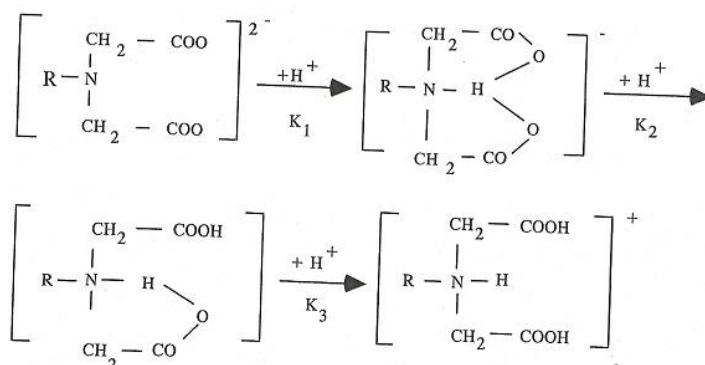
**3.3.Irudia:** Erabilitako erretxinaren eskuratzeko forma

Sodio ioi biak, kobre ioiekin trukatzeko direnean, ikusitako egitura hori askoz konplexuagoa bilakatzen da. Trukaketa horretan bi talde funtzional parte hartu dezakete, kobrea kelatuz.



### 3.4 Irudia: Kobre kelatoaren eskema

Talde funtzionala, protoiak trukatzeko hiru posizio dituenaz, disoluzioaren pH balioaren arabera, lau egoera ioniko aurki daitezke. Horrela, lau protonazio egoera desberdin egon daitezke, jarraian ikus daitekeen moduan:



### 3.5 Irudia: Talde funtzionalaren protonazio egoera desberdinak

Erreakzio hauek, metalen trukaketa prozesuan pH-ren eragina zein den ikus daiteke, izan ere, erdiko pH-ren arabera, erretxinaren frakzio jakin bat protonatuta egongo da eta ezin izango ditu metal ioirik trukatu.

## 3.2. ANALISI TEKNIKAK

### 3.2.1. Absortzio Atomikoa

Ioi trukaketako prozesuetan, kontzentrazio metalikoa zehazteko, absortzio atomiko analisi teknika erabili da. Hau, Perkin-Elmer espektro-fotometroarekin (1100 B modeloa), azetilenoaire sugarra eta metal bakoitzarentzako (kobrea eta kobaltoa) operazio baldintza zehatzekin burutu da. Baldintza horiek jarraian ikus daitezke:

### 3.3.Taula: Absotzio Atomikoan erabiltzen diren baldintza analitikoak

Baldintzak	Kobrea	Kobaltoa
Uhin Luzera (nm)	324,7	240,7
Sentsibilitatea (mg/l)	0,077	0,12
Linealtasun heina (mg/l)	1 - 5	1 - 4

Ioi trukaketako zinetikak egiten diren bitartean, denbora zero eta denbora tarte desberdinetan laginak hartzen dira erreakzioa bukatu arte. Hasieran, disoluzio metalikoa bakarrik izango dugu, eta bertatik zero uneko lagina hartzen da (erretxina gehitu barik), egindako disoluzioaren benetako kontzentrazioa zehazteko. Hartutako laginak, diluitu egiten dira, linealtasun heinaren barruan dagoen kontzentrazio baloreak lortu arte.

Lortutako metal kontzentrazio datuetatik abiatuta, erretxinak hartu duen karga metalikoa kalkulatu da, denbora desberdinetako disoluzioetan, metalaren kontzentrazioa kalkulatu baita. Materia balantzea eginez, denbora desberdinetan erretxinan trukatu den solutu kantitatea,  $q$ , kalkulatu daiteke:

$$q = \frac{C_0 V_0 - CV}{(1-H)m_H} \sum C_i V_i \quad (3.2)$$

Oreka baldintzetara hurbiltzeko, erretxina eta disoluzio metalikoak, 2 ordutan zehar kontaktuan egon behar dira, pH balorea eta agitazio abiadura kontrolatuz.

#### 3.2.2. Ekortze Mikroskopia Elektronikoa

Analisi teknika honen abantaila nagusia, lortzen diren laginen irudien anplifikazioak dira. Gainera, mikroskopia optikoarekin lortzen den bereizmena baino mila handiz handiagoa den bereizmen maila lortzen da. Propietate hau, elektroien sortan erabiltzen diren argiztapenaren ondorioa da.

Ekortze mikroskopia elektronikoan, eremu magnetikoaren existentziak, elektroien enfokatzeko baimentzen du. Hori dela eta, eta lortzen diren eremuaren sakonera handia dela eta, laginaren irudi tridimentsionala lortzen da. Hau, egituren gainazalak aztertze oso erabilgarria da, material inorganikoak eta organikoak karakterizazio eta behaketa ahalbideratzen baitu. Teknika hau, 200.000x balioko handitzeak lortzea ahalbideratzen du. Handitze hauek, lenteak osotzen dituzten bobinetatik pasatzen diren korrantearen intentsitatea aldatuz lortzen dira. Horrela eremuaren indarra handitzen da, eta ondorioz elektroien sortaren desbideratzeak handitu edo txikitu egiten dira.

Behaketak, EDX Link, EXL eta WDX JEOL mikrosondak dituen JEOL 6400 mikroskopioan egin dira.



### 3.6 Irudia: Erabilitako mikroskopiaren irudia

Mikroskopia honetan, X izpiak, elektroien zutabe batetik datorren elektroien batek, barne mailako elektroien batean sortzen duen kanporatzea dela eta sortzen dira. Kanporatu den elektroia, energia maila altuagoa duen beste elektroien batekin ordezkaturik da. Energia altuko orbital batetik, energia baxua duen orbital batera pasatzean galtzen den energia hori, X izpi moduan askatzen da. Elementu bakoitzaren egitura atomikoa desberdina denez, elementu bakoitzak, X izpi patroi desberdinak askatuko ditu.

Mikroskopia elektronikoak, funtsezko bi atalez osotuta dago:

- Kantsola elektronikoa, non irudiak doitzeko behar diren botoi eta etengailuak dauden. Honekin, irudiaren intentsitatea egokitzea, enfokaturia eta argazkia egitea ahalbideratzen du.
- Elektroien zutabea. Atal honetan, elektroien sorta sortzen da, eskualde txiki batera enfokaturik dira eta eskantatu egiten da.

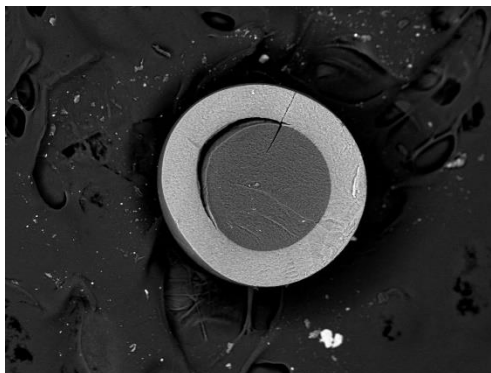
Lagina, gune txiki batean jartzen da eta hutsa sortzeko prozesua jasotzen du. Ateak, lagina igotzeko edo jaisteko, hurbiltzeko edo urruntzeko, eta biratzeko hiru palanka ditu.

Mikroskopiaren goiko aldean elektroien sorta sortzen da, filamentu metaliko baten beroketa dela eta. Elektroien primarioen izpiak, mikroskopiaren hutsezko zutabearen zehar bere ibilbidea jarraitzen dute, elektroien dispersioa saihesteko xedearekin. Elektroien sortaren ibilbidea, azkar aldatu egiten da, bobina batzuei esker. Deflektore hauek, lagina puntuz puntu eta lerro paraleloak (“*barrido*”) irudikatuz, zeharkaturia ahalbideratzen dute. Era berean, elektroien sortak lente elektromagnetikoak zeharkaturik ditu, laginera enfokaturiko. Elektroien primarioak laginarekin kontaktuan jartzen direnean, elektroien sekundarioak emititzen dira. Elektroien hauek, biltegi bati esker erakaturik dira, non azeleratu egiten diren. Puntu honetan, energia zinetikoa, argi ikusgaia bihurtzen da. Argi hau amplifikadore batera eramaten da, non seinale elektriko bihurtzen den. Seinale hau, obserbazio pantaila batera doa, non irudia puntuz puntu eta lerro lerroz sortzen den.

#### 3.2.3. Ekortze Mikroskopiaren bitartez eginiko behaketak: SEM Teknika (Scanning Electron Microscopy)

Mikroskopia tekniken bitartez, kobre eta kobaltoaren ioi trukaketa prozesuetarako, erretxina partikularen barruan dagoen metal kontzentrazio profila ikus daiteke. Lan honetan, mikroskopia elektronikoarekin ikusten diren metal kontzentrazio profilak aztertu dira.

3.7. Irudian, erdi erreakzionatu duen erretxina partikula bat ikus daiteke. Ikus daitekeen moduan, argi eta garbi bi zonalde bereiz daitezke: Erretxinaren kanpoaldekoa, non zuri kolorea agertzen den eta barruko zonaldea non kolore grisa agertzen den. Honekin ikus daiteke nola metala erretxina partikularen kanpoaldean kontzentratu egiten den hasiera batean, gero denborarekin barrura difundituz. Argazki hauetatik ateratzen diren hipotesi hauek, jarraian azalduko den EDX analisiaren bidez berretsi egiten dira.



*3.7 Irudia: Erretxina partikula baten SEM mikroargazkia*

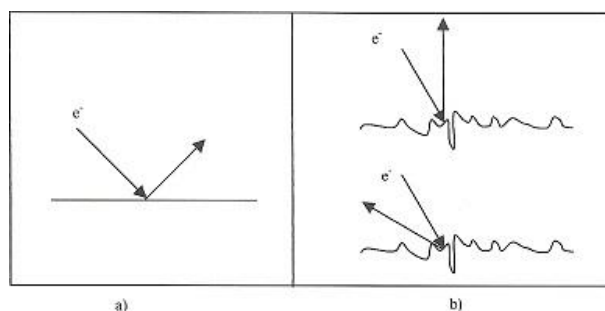
### **3.2.4. Ekortze Mikroskopiaren bitartez eginiko behaketak: EDX teknika (Energy Dispersive X-ray)**

EDX teknikaren bidez laginaren analisia egiteko, elektroik sorta, analizatu nahi den laginaren gainean eragitea ezinbestekoa da. Mikroskopia elektronikoaren bidez sortzen den seinalea, ordenagailu batean hartzen da, gero programa berezi batekin, seinale hori espektro batean bihurtzeko. Espektro honetan agertzen diren pikoak, laginean dauden elementuen ezaugarri dira. Ondorioz, patroi zehatzak eta egokiak baditugu, laginean dauden metalaren kantitatea kuantifikatu daiteke.

Teknika hau aplikatzeko, argazkiak ateratzeko emandako pausu berdinak eman behar dira. Kasu honetan lan distantzia 39mm-koa da. Aztertzen ari garen materialaren arabera, lan egiteko erabiltzen den boltaia aukeratu behar da.

Analisia egiterako orduan, aldagai guztiak konstante mantentzea oso garrantzitsua da, izan ere, ordenagailuak ematen duen metal kontzentrazioaren kontuak baldintza desberdinetan kalkulatu badaude, hauek konparatzea ezinezkoa izango litzateke. Espektro bat egokia izateko, seinalearen intentsitate baloreak 3200 eta 3300 ingurukoak izan behar dira; horrela ez bada, aldagai baten balioa txarto definituta dagoela esan nahi du.

Teknika honen arazorik handiena, laginak izan behar duten geruza laua da. Hau ezinbestekoa da, izan ere, laginarekin kontaktuan jartzen diren elektroik errebote egiten dute eta ordenagailuak seinale hau hartzen du. Ondorioz, geruza guztiz laua ez bada, elektroik ez dira angelu berdinarekin kontaktuan jartzen laginarekin, espektro desegoki bat sortuz. Hori dela eta, norabide berdinean ematen diren elektroien errebote kantitatearen arabera, lortzen dugun seinalaren intentsitatearen balioa handiagoa edo txikiagoa izan daiteke. Hurrengo irudian, efektu honen efektua ikus daiteke:



### 3.7 Irudia: Zimurtasunaren eragina

Ikusten den moduan, geruza laua dugunean elektroiak norabide berdinean difraktatzen dira, baina geruza hori guztiz laua ez denean, elektroiak ez dira norabide berdinean difraktatzen.

Gainera, polimeroen kasuan (iminodiazetatoko erretxina, IDA, adibidez) elektroi sortak laginarekin kontaktuan jartzen denean, lagina deformatzen du, ondorioz, puntu berdinean ematen den bigarren interakzio hori, ez du lehenengo interakzioak eman duen kontu balio berdina ematen.

Laginak mikroskopioaren barruan daudenean, osagaien identifikazio espektro bat egin behar da. Behin espektro hori lortuta, bere pikoak kalkulatzen dira, ordenagailuan erregistratzeko eta lerro zuzeneko ekortzearekin lortzen den espektroarekin konparatzeko.

Behin espektroa erregistratuta, lerro zuzeneko ekortze bat egiten da. Horretarako, elektroi sorta, erretxina partikula zeharkatzen duen irudimenezko lerro zuzen batekin kontaktuan jartzen da.

Teknika honekin, erreakzio profilak atera dira, egin diren esperimentu guztietarako.

## 3.3. METODO ESPERIMENTALAK

Behaketa eta karakterizazio egokia egiteko, ezinbestekoa da laginen prestaketa fase horri, denbora eta garrantzia ematea, batez ere, bere manipulazioan, konposizioa edo egitura alda dezaketen materialekin lan egiten denean. Ioi trukaketa erretxinekin lan egiten denean, laginak prestatzeko fasea kritikoa da, egiten diren neurriak eta behaketak, partikulak aplikazio momentuan duen egoerarekin bat egitea nahi bada. Beste modu batean esanda, behatutako egitura edo egindako analisiak, teknikaren aldetik ondo eginda egon daitezke, baina ez lukete inolako zentzu fisikorik edukiko.

### 3.3.1. Erretxinaren egokitzea

Lewatit TP-208 erretxina, forma sodikoan saltzen da. Emaizta onargarriak lortzeko xedearekin, erretxina erabili baino lehen, erretxinari aurretratamendu bat egin behar zaio, talde funtzional guztiak sodioz kargatuta daudela ziurtatzeko eta erretxinan egon daitezkeen ezpurutasunak kentzeko.

Erabili den gailu esperimentalak, errektore tankeaz, tefloizko barraz eta irabiagailu mekanikoaz osotuta dago. Erretxina errektorean sartzen da, dagokion disoluzio azido edo basearekin, 4g erretxina/0,5l disoluzio proportzioan.



Erretxinaren aurretratamendua, disoluzio azido eta disoluzio basikoekin egiten den garbiketa ziklo jarrai da. Azken finean,  $\text{Na}^+$  eta  $\text{H}^+$  ioiekin egiten den ioi trukaketa prozesu jarrai bat besterik ez da. Hasteko, erretxina 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  disoluzio azidoarekin kontaktuan jartzen da, 30min zehar, disoluzioak duen  $\text{H}^+$  ioia, erretxinak duen  $\text{Na}^+$  ioiarekin ordezkatzeko. Denbora pasata, erretxina ur puruarekin garbitzen da (erretxina partikuletan metatu den azido kantitatea eliminatzeko) eta 0.1M NaOH disoluzioarekin kontaktuan jartzen da beste 30min zehar, erretxinak duen  $\text{H}^+$  ioia, disoluzioak duen  $\text{Na}^+$  ioiarekin ordezkatzeko.

Honekin, garbiketa ziklo bat bukatzen da. Erretxinaren aurretratamendu hau, hiru zikloz osotuta dago, eta erretxina beti forma sodikoan usten da. Horrela, talde funtzional guztiak forma sodikoan egotea ziurtatzen da. Erretxina eta likidoa filtrazioaren bidez banatzen dira eta erretxinak duen hezetasuna, filtro paperaren bidez eliminatzen da.

Behar diren disoluzioak prestatzeko, Panreac NaOH (%98-100) dilistak erabili dira eta Panreac  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (%96) disoluzioa. Disoluzioa 1l-ko matrazetan burutu dira eta ioi gabeko ura erabilia.

### 3.3.2. Ioi Trukaketako Zinetika

Datu zinetikoak lortzeko, irabiatutako eta *batch* motako errektorea erabiltzen da, beiran eraikita. Gainera, CRISON mikropH 2002 pH-metro bat jartzen da eta disoluzioarekin kontaktuan dagoen ORION elektrodo bat. Honekin, disoluzioak duen pH-aren balioa era jarrai batean jakin daiteke, ondorioz, disoluzio azidoaren edo basearen gehitzea kontrolatzen da kanpo disoluzioaren pH-aren balioa konstante mantendu behar delako erreakzioan zehar.

Fase solidoaren eta fase likidoaren arteko kontaktua homogeneoa izan behar da, ondorioz, errektorearen barruan egon behar den irabiazioa ona izan behar da. Hau, irabiazio abiadura erregulatu daitekeen tefloizko barra batekin egiten da. Irabiatzailearen aukera oso garrantzitsua da, izan ere, irabiatzaile magnetiko bat ezin da erabili, erretxina partikulak apurtzen baititu. Agitazio abiadura konstante mantentzen da erreakzioan zehar, gutxi gora behera, 500 rpm.

Ioi Trukaketa prozesuak, pH eta kontzentrazio balio desberdinetan egiten dira. Egin diren saiakuntzak, metal bakarrekoak dira, hau da,  $\text{Cu}^{2+}$  edo  $\text{Co}^{2+}/\text{Na}^+$ .

Erabili diren disoluzio metalikoak, %99,5 purutasuna duen kobrea sulfato penta-hidratatua ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) eta %99 purutasuna duen kobalto sulfato penta-hidratatua ( $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) erabiliz prestatu dira. Disoluzio guztiak ioi gabeko urarekin prestatu dira, emaitzak oztopatu dezaketean ioiak ez daudela ziurtatzeko.

Errektorean disoluzio metalikoaren 0,5l kontaktuan jartzen dira, erretxinaren masa jakin batekin, gure kasuan, 2g. Denbora 0, erretxina errektorean sartzen den unea hartzen da, eta jarraian, denbora desberdinetan (1, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 min), disoluzioaren laginak hartzen dira, hauek diluitzeko eta absortzio atomikoan analizatzeko. Ikus daiteke, nola erreakzio aurrera doan heinean, hasieran “zuriak” ziren erretxina partikula horiek, disoluzio metalikoak duen metalaren kolorea hartzen dutela, kobreak kasuan urdina (ioi trukaketa sodio/kobrea) eta kobaltoaren kasuan gorria (ioi trukaketa sodio/kobalto).

### 3.3.3. Mikroskopia Elektronikoak Analizatzen diren Langinen Prestaketa.

Mikroskopia elektronikoan analizatzen diren laginak, zinetikatik ateratzen diren erretxina partikulak dira. Kargatutako erretxinaren deskarga prozesuaren zinetika aurrera doan heinean

eta, aurreko atalean aipatutako denbora tartetean, erretxina partikulak hartzen dira (5/6 unitate). Ateratako partikula hauek, pote desberdinetan gordetzen dira.

Partikula hauek, denboraren arabera eta zinetika egin den baldintzen arabera bereizten dira. Hauek erditik moztu behar dira, aurreko atalean azaldu den moduan, barruko erreakzio profila eta erretxinaren saturazioa, mikroskopia elektronikoa behatzeko.

Prozesu hau, zailtasun handia dauka, izan ere, partikulak berez oso txikiak dira, eta erditik mozte eta partikularen gainazala lau ateratzea benetan zaila da. Hortaz, erretxina partikulak mozteko prozedura jarraian azaltzen da:

- Erretxina partikulak egurrezko plataforma batean kokatzen dira, handitze lupa baten azpian. Partikula hauek, ur destilatuarekin busti eta bisturi xafla baten laguntzaz, erditik mozten dira. Partikulak erditik moztuta daudela, pote desberdinetan gordetzen dira.

Erretxina partikulen mozketa, hezetasunaren gainean egin behar da, izan ere, erretxina partikulak osotuta dauden polimero lehor badago oso gogorra da eta mozketa prozesua ezinezkoa da.

Erditik moztutako partikula zatiak siku daudenean, mikroskopia elektronikora eramateko laginak porta berezi batean itsatsi dira. Gailu hau, letoizkoa da eta 10mm-ko diametroa eta 12mm-ko altuera duen zilindroa da. Laginak itsatsi egiteko, karbonozko kola erabiltzen da. Laginak pegatuta daudela, karbonoz estali behar dira. Erabiltzen diren lan baldintzak, adibidez distantzia, estalduraren espesorearen arabera aukeratzen da. Lodiera hau, laginak duen erresistentzia termikoak zehazten du, izan ere, gero eta termikoki sentikorragoa izan, estalduraren lodiera gero eta handiagoa izango da. Hau egiteko, CEA 035 diodo bat erabiltzen da.

#### a) Konposizio Analisia egiteko erabiltzen den Karbonozko Estaldura

Laginak, estaldurak egiten dituen ekipoa sartzen dira, estalduraren espesorearen arabera lan distantzia ona aukeratuz. Karbonoa bi elektrodoen artean kokatzen da eta hutsa sortzen da ( $10^{-2}$  mbar baino balio txikiagoak). Hutsa sortzen denean, karbonoa lurruntzen da, eta laginak karbonoz estalita gelditzen dira.

Karbonozko kapa eta lan distantzia erlazionatzen duten grafikoak erabilia, estalduraren denbora aukeratzen da. Gure kasuan, hauek izan dira erabilitako estalduraren baldintzak:

#### **3.4.Taula:** *Karbonozko estaldura egiteko erabiltzen diren baldintzak.*

Lan Distantzia (mm)	50
Espesorea (nm)	10
Intentsitatea (mA)	15
Denbora (s)	125

Laginak karbonoz estalita daudenean, hutsa apurtzen da eta laginak ateratzen dira. Hau eginda, laginak mikroskopia elektronikoa analizatzeko prest daudela esan daiteke.

### **3.3.4. Mikroskopiaoren Lan Baldintzak**

Laginak mikroskopia sartu baino lehen, mikroskopia pizteko atal batzuk jarraitu behar dira. Sistema guztia ondo dagoela eta pausu guztiak ondo egin direla ziurtatu garenean, laginak mikroskopian sartu daitezke.

Analizatuko diren laginen sentsibilitatearen arabera, mikroskopiaok lan egingo duen boltaia aukeratu da. Lan honetan erabili diren boltaiaaren balioak, 15 eta 20kV tartean egon dira. Boltaia aukeratu denean,  $1 \times 10^{-10}$ A-ko korrrontea aukeratzen da (korronte hau, kondentsadore lenteak emititzen duten korrontea baino handiagoa izango da beti). Hau eginda, filamentua pizten da, absorbatu egiten den korrontearen balioa konstante mantendu arte. Korronte balio honi, saturazio korrontea deritzo.

Lan baldintzak aldatzen diren bakoitzean (elektroi sortaren korrontea, lan distantzia, potentziala, ...) elektroi sorta eta diafragma ondo zentratuta daudela egiaztatu behar da.

Jarraian, argazkiak egiteko, 8 eta 15mm tartean egongo den lan distantzia aukeratzen da. Hau eginda, irudia ondo enfokatzen da eta sor daitezkeen irudiaren bibrazioak (*"wobbler"*) kentzen dira. Bi parametro hauek ondo finkatzen direnean, mikroskopia lan egiteko prest dagoela esan daiteke.

Lagina sartzen denean, irudia ondo enfokatzen da, diafragma zentratzen da eta bukatzeko elektroi sorta zentratzen da. Jarraian lan egin nahi den objektibo diafragma aukeratzen da eta zentratzen da. Hau eginda, behatu nahi dena ondo enfokatu eta astigmatismoa zuzentzen da.

Gainera elektroietatik abiatuz, irudiak lortu daitezke. Horretarako, elektroi sekundarioekin egiten den pauso berdinak egiten dira, eta laginak ondo enfokatuta eta lerrokatuta daudenean, korrontea  $10^{-11}$ A handitzen da. Hau eginda, 8mm-ko lan distantzia hautatzen da eta konposizio modura pasatzen gara. Modu honetan, konposizio desberdina duten zonaldeak ondo bereizten diren irudiak lortzen ditugu, irudiak duen gris kolore intentsitate desberdina dela eta.

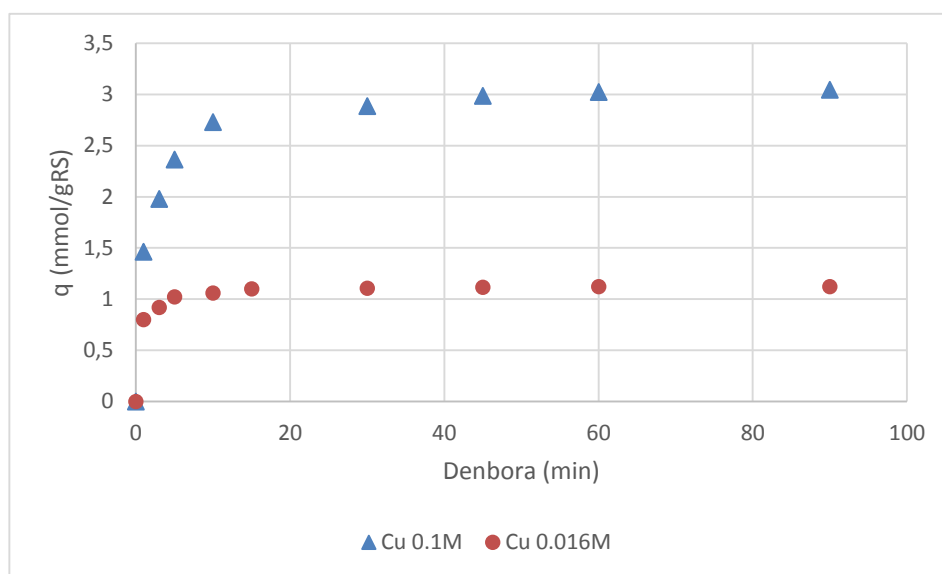
## **4. METAL ASTUNEN IOI TRUKAKETA IDA MOTAKO ERRETXINAREN GAINEAN**

### **4.1. KANPOKO DISOLUZIO KONTZENTRAZIOAREN EBOLUZIOA**

Ziklo batean zehar metal baten karga maximoa, ioi trukatzailerak duen gainazal porotsuan zehar dagoen materia transferentzia prozesuen arabera da. Horregatik, zinetika aztertzeke metodo klasikoak erabilia, hasiera batean kobre eta kobalto zinetikak aztertu dira, gero metodo mikroskopiaekin konparatzeko. Egindako esperimenduak, pH-a eta kontzentrazioa aldatuz egin dira, hauek, prozesuaren gainean duten eragina aztertzeke xedea baitugu.

#### 4.1.1. Kobre Zinetika

Kanpoko disoluzioaren analisi kimikoa egiteaz gain, erretxinan kargatu den metal kantitatea kalkulatu da. Horretarako, kasu bakoitzerako prestatu den disoluzioaren eta erretxinaren kontaktua eta gero, eluzio azidoa egiten da eta metalaren kontzentrazioa kalkulatu da absortzio atomikoaren bidez. Hau eginda, denboran zehar, erretxinan kargatu den metalaren kantitatea errepresentatu daiteke, lan baldintza desberdinetarako. 4.1.Irudian ikus daiteke, kobre disoluzio kontzentrazio desberdinetarako atera diren emaitzak.

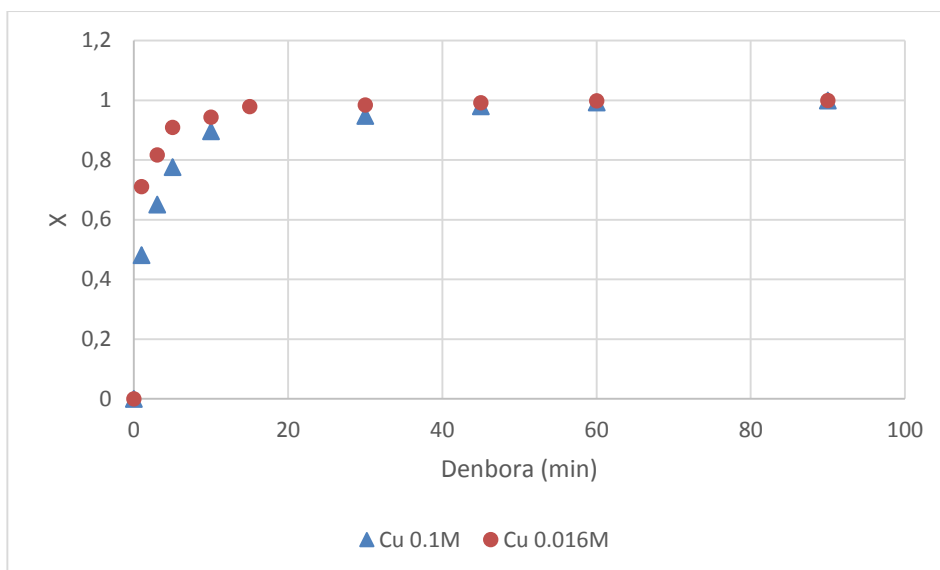


**4.1 Irudia:** pH 3 eta 293 K, Lewatit TP-208 erretxinaren gainean, kobre erretentzio zinetikan, kontzentrazioak duen eragina.

Datu hauetatik abiatuta denboran zehar, konbertsioa kalkulatu daiteke, 4.1.Ekuaziotik abiatuz:

$$X(t) = \frac{q(t)}{q^*} \quad (4.1)$$

Konbertsioarekin ere, zinetikak konparatu daitezke eta horren adibide da 4.2.Irudia:



**4.2 Irudia:** *pH 3 eta 293 K, Lewatit TP-208 erretxinaren gainean, kobre erretentzio zinetikan, kontzentrazioak duen eragina.*

Emaitza esperimentalak, erreakzionatu gabeko nukleo modeloaren bidez interpreta daitezke. Honen arabera, erreakzioa, erretxinaren gainazalean gertatzen da eta partikularen barrura desplazatzen da denbora pasa ahala. Kasu honetan erretxinaren nukleoa, erreakzionatu barik geratzen da. Prozesuaren etapa kontrolatzailea zein den jakiteko,  $f_1(X)$ ,  $f_2(X)$  eta  $f_3(X)$  balioak kalkulatu dira, hurrengo ekuazioak erabilita:

$$f_1(X) = X \quad (4.2)$$

$$f_2(X) = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \quad (4.3)$$

$$f_3(X) = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (4.4)$$

Etapari dagokion zinetikaren ekuazioak, lanaren bigarren atalean azaldu diren, 2.7.2.8 eta 2.9. Ekuazioak dira. Ondorioz, konbertsio funtzioak, denborarekiko errepresentatzen badira, etapa kontrolatzailearekin bat egiten duen zuzena lortuko da.

Lortzen den zuzenaren malda,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  eta  $\tau_3$  balioak izango dira eta ekuazio horietatik abiatuta, materia transferentzia koefizientea  $k_L$ , difusio koefizientea  $D_{ef}$ , eta konstante zinetikoa  $k$  definitu daitezke:

1. Kanpoko difusio kontrola:

$$\tau_1 = \frac{q^* \chi R_0}{3c_i K_L} \quad (4.5)$$

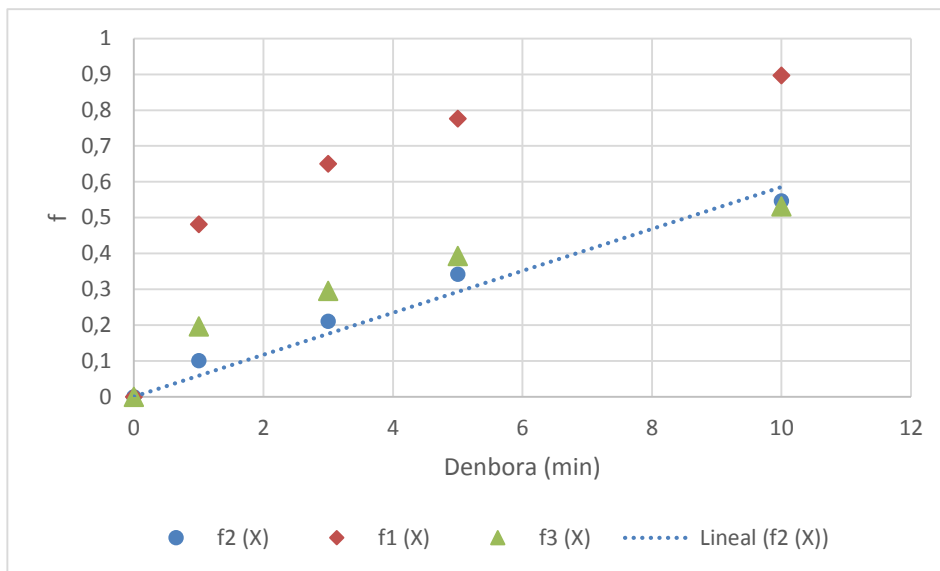
2. Barruko difusio kontrola:

$$\tau_2 = \frac{q^* \chi R_0^2}{6c_i D_{ef}} \quad (4.6)$$

3. Erreakzio kimikoaren kontrola:

$$\tau_3 = \frac{q^* \chi R_0}{k C_i} \quad (4.7)$$

4.3. Irudian, hiru funtzioak irudikatu dira, 0.1M kobrezko disoluziorako. Dakigun moduan, mekanismo kontrolatzailea, zuzen bati doitzen den kurba izango da. Grafikoan ikusten da,  $f_2(X)$  funtzioa dela lerro zuzenari hobeto doitzen dena. Ondorioz, barruko difusio etapa izango da prozesua guztia kontrolatzen duena.



**4.3 Irudia:** *pH3, 298K eta  $C_0$  0.1M Kobre Erretentzioaren Doiketa, TP-208 Erretxinaren Gainean.*

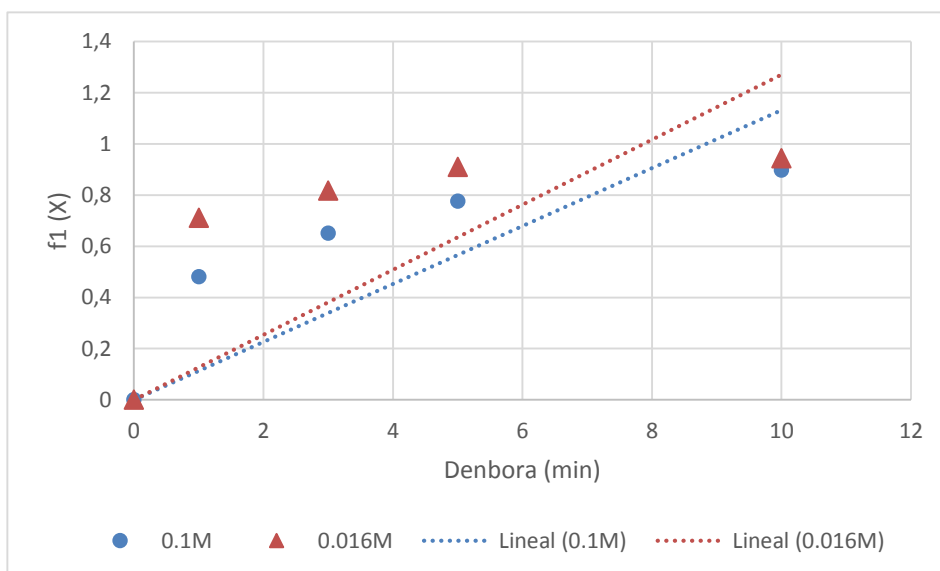
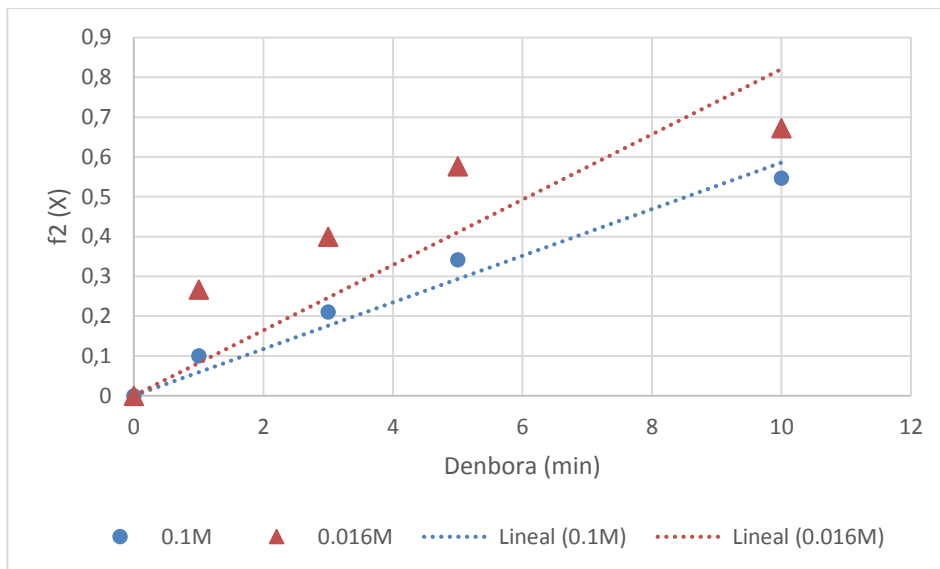
Metodologia hau erabilia, disoluzioan dagoen metalaren kontzentrazio aldaketak eta erreakzioa gertatzen den pH-ren aldaketak, prozesuan duen eragina aztertuko dira, metal bakarreko sistemarako.

## 4.2. METALAREN KONTZENTRAZIO ALDAKETAREN ANALISIA

Metal bakarra dagoen zinetiketan, ioien trukaketa, fase solidoaren (erretxina) eta fase likidoaren (metal ioiak aurkitzen diren disoluzioa) artean gertatzen da. Metal ioi hauek, erretxinaren talde inorganikoan aurkitzen diren sodio ioiekin trukutzen dira.

Esperimentuak, metal ioiak dauden disoluzioaren kontzentrazio desberdinetarako egiten dira, disoluzioaren beste baldintza guztiak konstante mantenduz.

Kobre metalarekin egindako esperimentuetan, ikusten da, metalaren karga gora egiten duela, disoluzioaren kontzentrazioa gora egiten duen bitartean. Kontzentrazio baxuagoa duten disoluzioetan, etapa kontrolatzailea kanpoko difusioa izan daiteke, edo behintzat joera hori hartzen duela ondorioztatu da beste lan batzuetan (Lourdes, (2014)). Kontzentrazio altua duten disoluzioetan argi dago etapa kontrolatzailea barruko difusioa dela. 4.4. Irudian, kobreakin egindako esperimentuen emaitzak ikus daitezke:



**4.4 Irudia:** Kobrezko Erretentzioaren adibidea Erreakzionatu Gabeko Nukleo Modelorako, Barruko difusioa (a) eta Kanpoko difusioa (b).

Etapa ondo definituta dagoenean, grafikaren maldatik,  $\tau_1$  eta  $\tau_2$  datuak atera daitezke, eta datu hauetatik abiatuta eta 4.6.Ekuaziotik, difusio koefizientea  $D_{ef}$  kalkulatu daiteke.

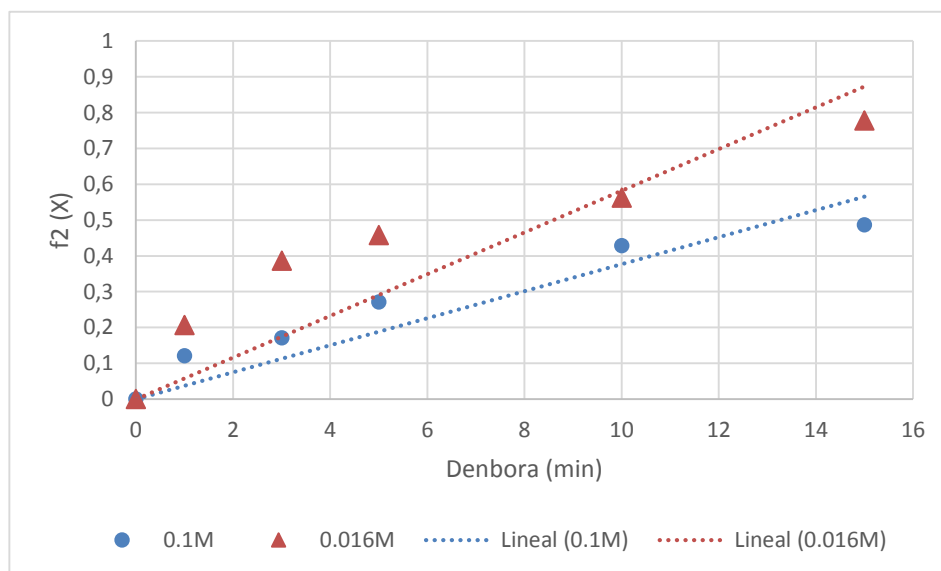
#### 4.1 Taula: Parametro Zinetikoan Kobrezko Sistema Mono-metalikorako

Co (mol/L)	$\tau_1$ $\times 10^1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$q^*$ (mmol/gRS)	$D_{ef}$ $\times 10^{10}$ ( $m^2/s$ )
0,1	0,11	0,13	3,05	6,47
0,016	0,12	0,06	1,12	7,04

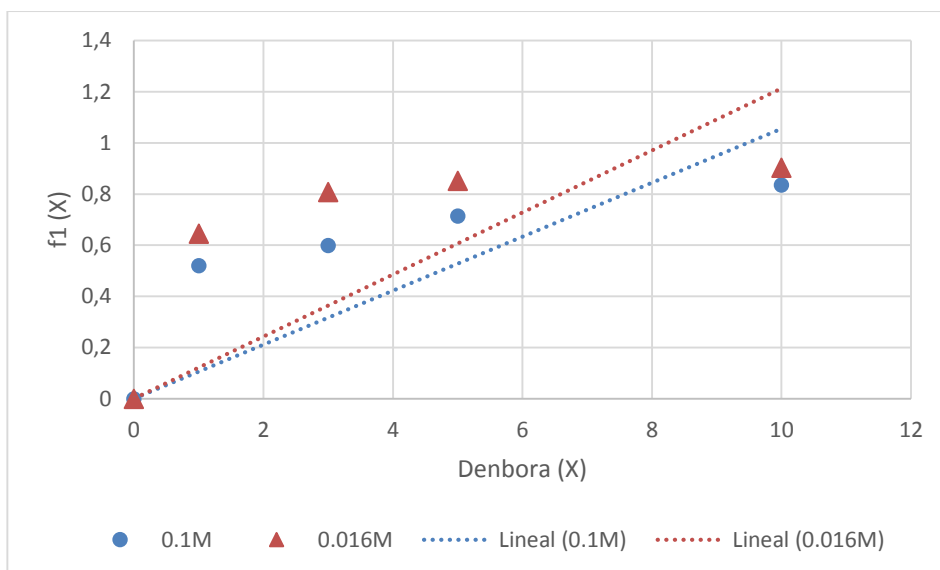
Taulan ikus daitekeen moduan, kanpoko difusioaren kontribuzioa prozesuaren gainean erabat independentea da, izan ere, kontzentrazioa aldatzen den bitartea  $\tau_1$  parametroa gutxi gora behera konstante mantendu egiten da. Berriz,  $\tau_2$  parametroa, aldatu egiten da. Hortaz, kontzentrazioa gora egiten duen bitartean, barruko difusio abiadura behera egiten du. Ondorioz esan daiteke, kontzentrazio altuetan, mekanismo kontrolatzailea argi eta garbi barruko difusio etapa dela.

#### 4.2.1. Kobalto Erretentzio zinetika

Aurreko atalean kobreakin egin den moduan, kasu honetan, kobaltoaren erretentzio zinetika aztertu da TP-208 erretxinaren gainean eta kontzentrazioak duen eragina aztertu da, kobaltoaren kasurako. Esan daiteke, jokaera kobreakin kasuan ikusi den antzekoa dela, hau da, metalaren trukaketa abiadura gutxi gora behera, disoluzioak duen kontzentrazioarekiko proportzionala da. Bestetik, kontzentrazio altuetan, barruko difusioa dela ikusi da.







**4.5 Irudia:** Kobaltozko Erretentzioaren adibidea Erreakzionatu Gabeko Nukleo Modelorako, Barruko difusioa (a) eta Kanpoko difusioa (b).

Era berean, difusio koefizientea kalkulatu da disoluzioaren kontzentrazio balio desberdinetarako.

**4.2 Taula:** Parametro Zinetikoak Kobaltozko Sistema Monometalikorako.

Co (mol/L)	$\tau_1$ $\times 10^1$ (s)	$\tau_2$ $\times 10^1$ (s)	$q^*$ (mmol/gRS)	$D_{ef}$ $\times 10^{10}$ ( $m^2/s$ )
0,1	0,11	0,06	1,36	3,63
0,016	0,12	0,04	1,34	7,74

### 4.3. pH-aren EFEKTUA

Ioi trukaketa prozesuetan, pH-ak, trukutzen diren ioi kantitatean eragin handia dauka. Esperimentu hauek fidagarriak izateko, pH balioa ondo kontrolatu behar izan da, izan ere, prozesu guztian zehar konstante mantendu izan behar da.

Metal lur alkalinoak dauden ioi trukaketa prozesuetan, pH-ren balioak, bi erreakzio mekanismoren existentzia baldintzatzen du. pH 4 baino balio baxuagotan, iminodiazetatoko erretxinak ioi trukaketa prozesu simple baten bidez erreakzionatzen dute metalarekin, baina pH 6 baino balio altuagotan kelazioz erreakzionatzen dute. Bi balio horien artean bi mekanismoak

ematen dira aldi berean. Katioien trukaketa pH balioarekin handitzen da, izan ere, hidrogeno ioiek erretxinaren kanpo aldera migratzen dute, libre dauden leku ioiniko gehiago sortuz. Baina pH 4 balorera hurbiltzen garen heinean, kelazio prozesua garrantzi handiagoa hartzen du. Prozesu hau, iminodiazetatozko erretxinaren protonazio konstanteen arabera interpretatu daiteke. Azken finean, protoi bat, talde funtzionalekin lehiatzen duen katioi bat baino ez da.

Esan bezala, metalaren erretentzioa TP-208 erretxinaren gainean, pH balioarekin aldatzen da. Operazio baldintza hau duen eragina aztertzeko, pH balio desberdinetan (3 eta 4) esperimentuak egin dira, bi metal erabilia, kobrea eta kobaltoa. pH balioa esperimentuan zehar, zuzendu egiten da, pH balioa konstante mantentzeko.

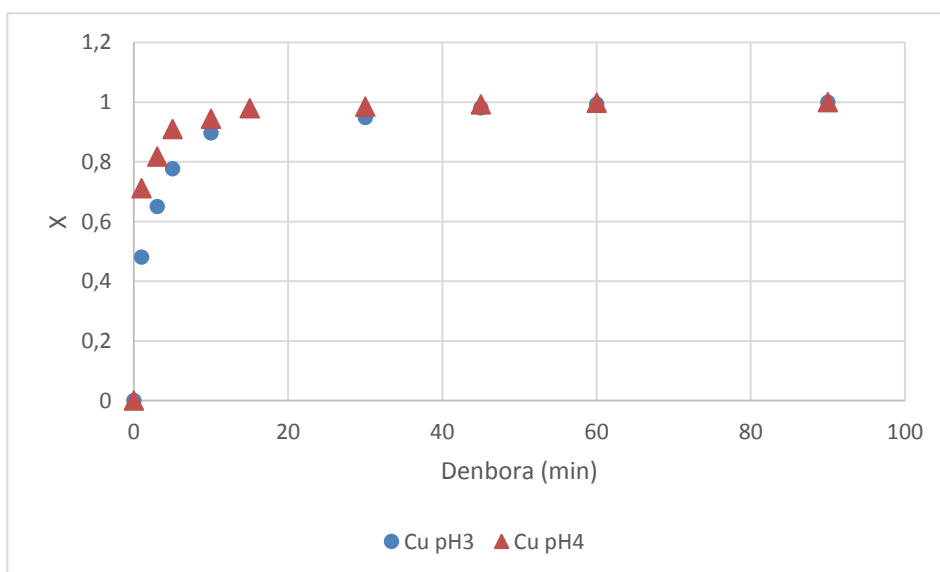
Hasieran, kobreakin esperimentuak egin dira, aipatutako pH balio horietarako eta 0.1M den kobrea disoluziorako. Lortutako emaitza esperimentalak, 4.3 Taulan ikus daitezke.

**4.3 Taula:** Lewatit TP-208 erretxinaren gainean, ioi trukaketarako kapazitatearen aldaketa, pH-ren arabera (0.1M Kobrea disoluzio kasuan).

pH	q* (mmol/gRS)
3	3,05
4	1.12

4.3.Taulan ikus daiteke, kobreakin kasuan, erretentzioaren ahalmen maximoa pH 3 balioarekin ematen dela. Balio honetatik aurrera, ahalmena jaisten da. Ondorio moduan, esan daiteke, Lewatit TP-208 erretxinaren gainean, kobreakin erretentzio maximoa pH 3 balioan ematen dela, hori dela eta, beste esperimentuak egiteko pH balio egokia dela ondorioztatu daiteke.

4.7.Irudian, kobreakin erretentzioa irudikatu da disoluzio kontzentratuetarako eta ikusten denez, prozesua azkarragoa da pH balioa 4 denean, pH balioa 3 denean baino.



**4.7 Irudia:** pH operazio baldintzak, kobreaken erretentzio abiadura duen eragina, 0.1M den kobreak disoluziorako.

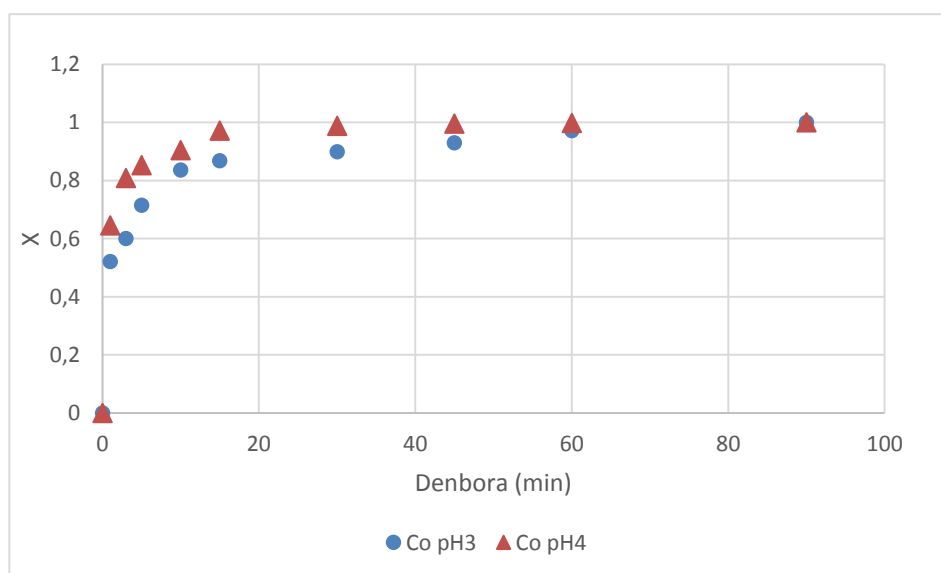
Kobaltoaaren kasuan, prozesu berdina erabili da, hau da, 0.1M duen kobalto disoluzio kontzentratu baterako, pH balio desberdinak (3 eta 4) erabili dira, jarraian ikusiko diren datu esperimentalak lortuz.

**4.4 Taula:** Lewatit TP-208 erretxinaren gainean, ioi trukaketarako kapazitatearen aldaketa, pH-ren arabera (0.1M Kobalto disoluzioaren kasuan).

pH	q* (mmol/gRS)
3	1,36
4	1,25

Ikus daiteke, kobaltoaaren kasuan, kobreaken kasuan lortu diren ondorioak atera daitezkeela. Hau da, kobaltoaaren erretentzio ahalmen maximoa pH 3 balioarekin ematen da eta pH balorea gora egin ahala, ahalmen balio hori behera egiten du. Horren ondorioz, kobaltoaaren kasuan egiten diren esperimentuak, pH 3 balioan egitea komeni da.

Kobaltoaaren erretentzio abiadurari buruz, pH balio altuetan azkarragoa dela ondoriozta daiteke, 4.9.Irudian ikus daitekeen moduan.



**4.9 Irudia:** pH operazio baldintzak, kobreaken erretentzio abiadura duen eragina, 0.1M den kobalto disoluziorako.

## **5. METAL ASTUNEN IOI TRUKAKETA PROZESUKO KONTZENTRAZIO PROFIL INTRAPARTIKULARRAK. SEM-EDX**

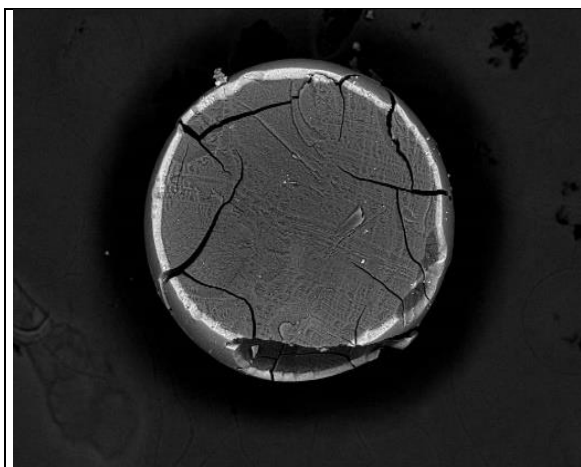
Metodo optikoak erabilia egiten den kontzentrazioaren profil intrapartikularren ikasketa, metal astunen ioi trukaketa prozesuen sistematikan aldaketak suposatu ditu, izan ere, sistema bera, barrutik analiza daiteke, hau da, espezien kontzentrazioa, erretxina partikularren barrutik kalkula daiteke. Era berean, mikroskopia optikoa, espezie nagusia nagusitzen den zonaldea analizatzea ahalbideratzen du. Baina are gehiago, mikroskopia elektronikoa, erretxinaren partikulak duen gainazalaren morfologia ikustea eta partikulan zehar kontzentrazioaren balore kuantitabiboak ematea ahalbideratzen du. Metodologia zehazten denean, operazio baldintzak, ioi trukaketa prozesuaren zinetikan duen eragina azter daiteke, modu zehatz eta sakonago batean.

### **5.1. MIKROSKOPIA ELEKTRONIKOA (SEM TEKNIKA) LORTUTAKO EMAITZA ESPERIMENTALAK**

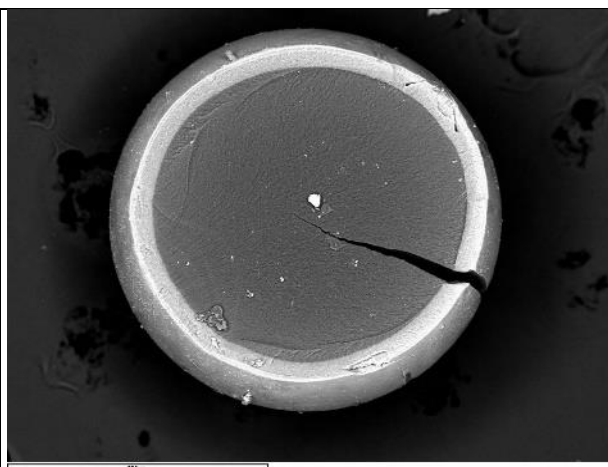
Erretxina partikularren mikroegituraren morfologiaren ikasketa, mikroskopia elektronikoaren bidez egin da. Lortzen diren irudiak, erretxina partikularren gainazalarekin eragiten duten elektroio sekundario eta difunditzen diren elektroioen bidez lortzen da. Eragite horren ondorioz, erretxinan dauden espezie desberdinen zenbaki atomikoen diferentzia kolore grisaren kontrastea eragiten dute eta hau aprobetxatuta, erretxina partikularren mikroegituraren irudia lortzen da.

Erabilitako sistematika, lan honetan, metodologia esperimental atalean azaldu dena izan da, esperimentu guztietan, Lewatit TP-208 erretxina erabiliz. Laginak, mikroskopia elektronikoak duen lagin porta espezifikoa (12.3 mm diametroa) itsatsi egiten dira, karbonozko kola baten laguntzaz. Jarraian, CEA 035 pulberizazio diodoarekin, karbonoz estaltzen dira. Karbono estaldura honekin, absortzioaren efektuak minimizatzen dira. Egindako esperimentutan, hutsa egin da eta 35mm-ko pulberizazio distantzia erabili da. Erabilitako disoluzio metalikoa (kobre eta kobalto) 0.1M-koa izan da.

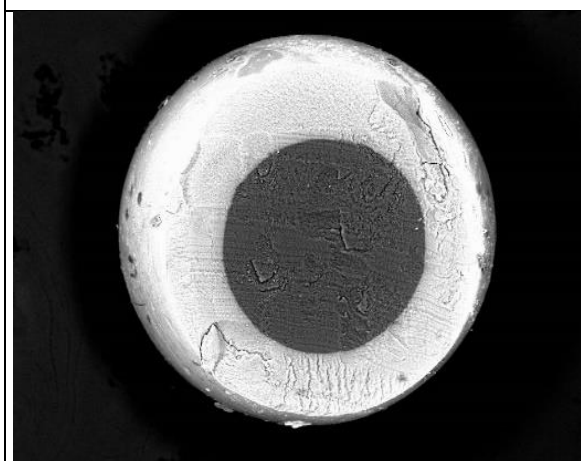
Iminodiazetatozko erretxinaren gainean, kobre edo kobalto ioi trukaketan lortutako barne erreakzio fronteak, SEM teknikaren bidez lortutako irudietan argi eta garbi ikus daitezke. Jarraian, kobre eta kobalto ioi trukaketa prozesuetan lortu diren erretxina partikularren mikroegitura ikus daiteke, 0.1M-ko disoluzio metalikoetarako eta pH 3 baliorako.



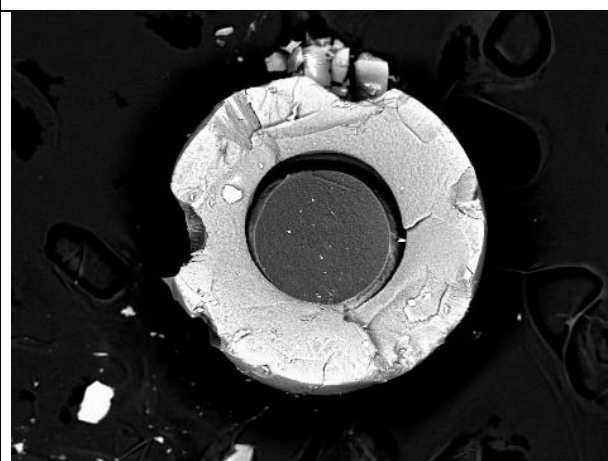
Min 1



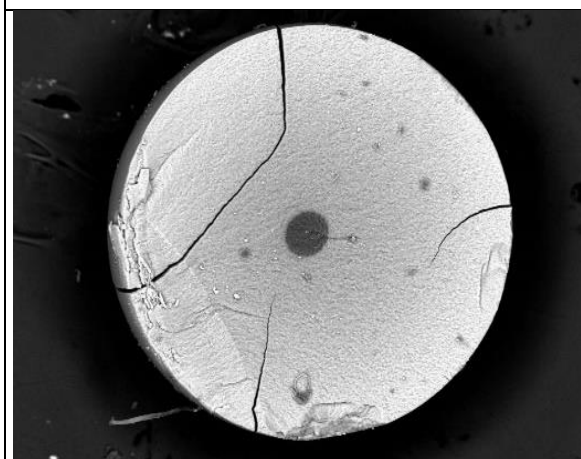
Min 3



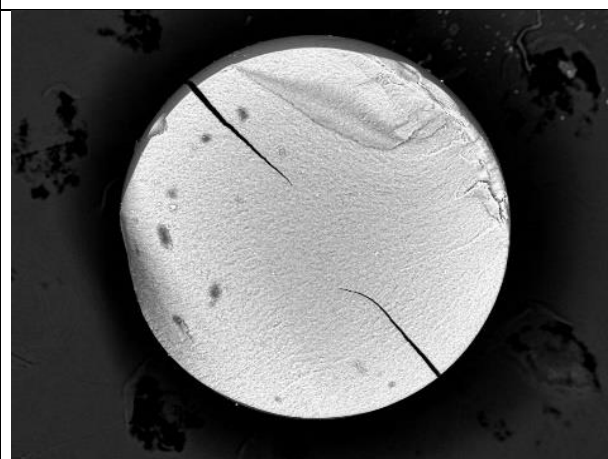
Min 15



Min 30

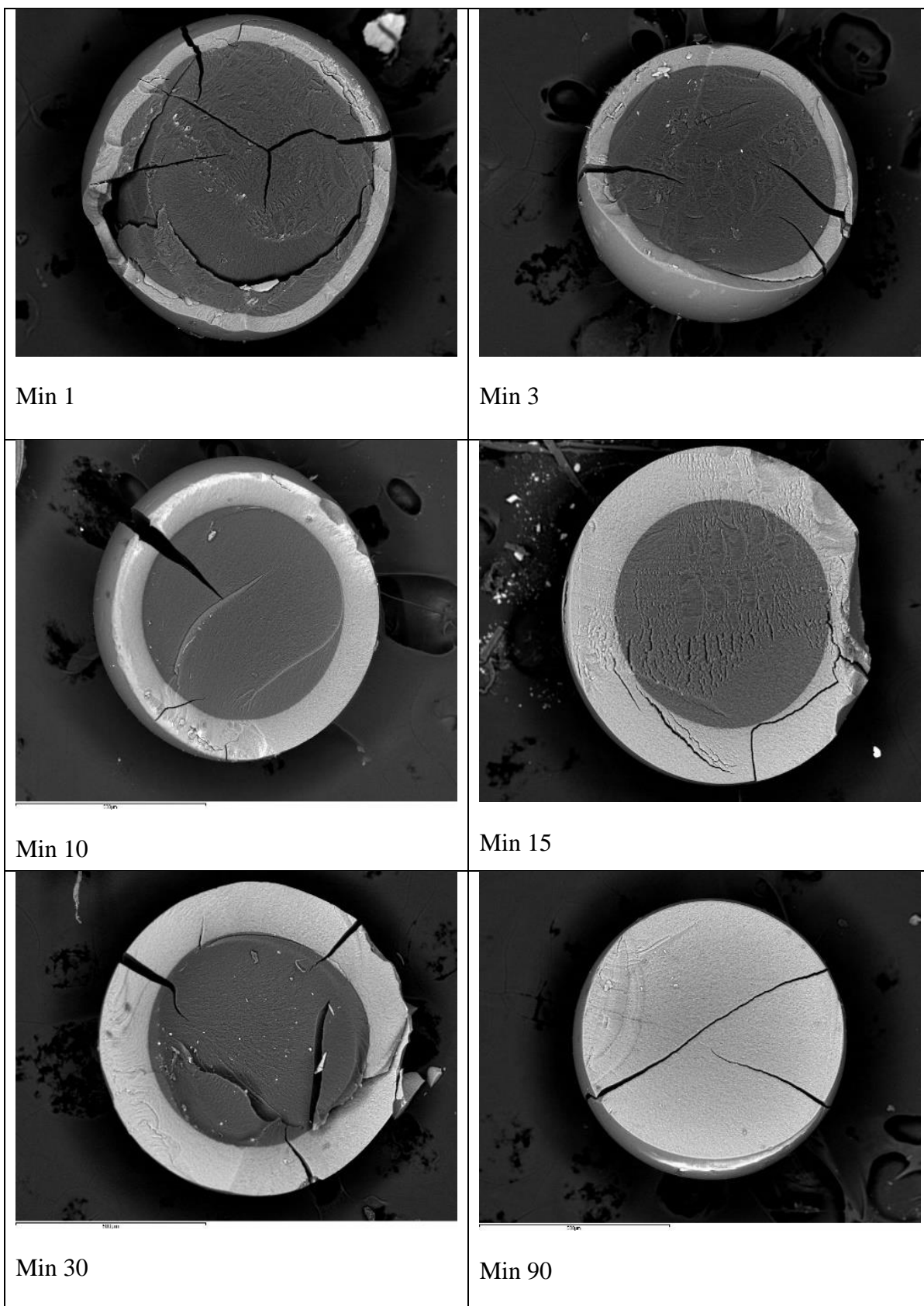


Min 60



Min 90

**5.1 Irudia:** SEM argazkiak, 0.1M kobre disoluziorako eta pH 3. Denborak (1, 3, 15, 30, 60 eta 90 minutu).



**5.2 Irudia:** SEM mikroargazkiak, 0.1M kobalto disoluziorako eta pH 3. Denborak (1, 3, 10, 15, 30 eta 90 minutu).

5.1 eta 5.2. Irudietan kobre eta kobaltoaren ioi trukaketan, Lewatit TP-208 erretxinak duen egitura ikus daiteke. Ikus daitekeen moduan, bi zonalde bereiz daitezke: grisa, erreakzionatu barik dagoen erretxinaren aldea, eta zuria, erreakzionatu duen zonaldea. Prozesuaren hasieran, metala erretxina partikularen kanpoaldean metatzen hasten da era uniforme batean. Erreakzioa aurrera doan heinean, metala erretxina partikulak dituen poroetan zehar, barrura difunditzen da, erretxinak duen talde funtzionalarekin erreakzionatuz eta ioi trukaketa prozesua sortuz. Erreakzioa bukatzen denean, erretxina guztia txuri kolorea dauka, hau da, erretxinak duen talde funtzionala, trukatu dugun metalaz osotuta egongo da.

Gainera ikus daiteke, kobreaken kasuan prozesua bizkorragoa dela kobaltoaren kasuan baino. Logikoa da, izan ere, 4.1 eta 4.2 Tauletan kalkulatu diren difusio koefizienteak konparatuz gero, kobre kasuan handiagoa da.

## **5.2. MIKROSKOPIA ELEKTRONIKOA (EDX TEKNIKA) LORTUTAKO EMAITZA ESPERIMENTALAK**

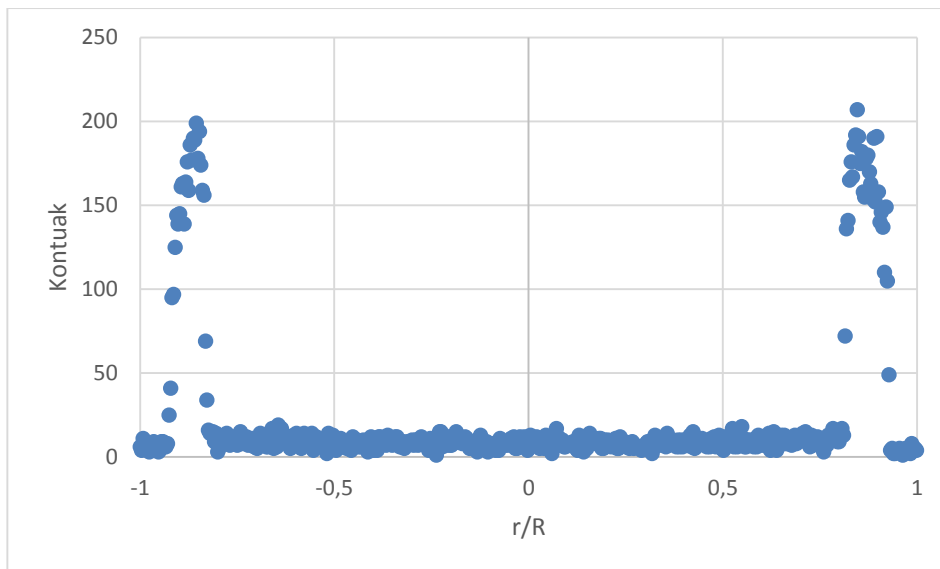
Aurreko atalean aipatu diren bi zonalde horietan dauden elementu garrantzitsuenak lortzeko, “*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*” EDX analisi teknika erabili da. 3.3.4. Atalean azaldu den moduan, teknika honek ematen dituen datuak, ordenagailu batean biltzen dira, non programa berezi batekin, datu horiek, espektro batean biltzen dituen. Espektro hau dituen pikoak, laginean dauden elementuen ezaugarriak dira. Piko horiek gero eta handiagoa badira, piko horri dagokion elementu kimikoaren ugaritasuna azaltzen du. Behin espektroa aterata, guk laginean egindako zuzen edo “*linea de barrido*” ateratzen den espektroarekin konparatzen da.

Datu moduan, elementu kimikoen kontzentrazioari esleitzen zaien kontuak lortzen dira, erretxina partikularen posizioarekiko.

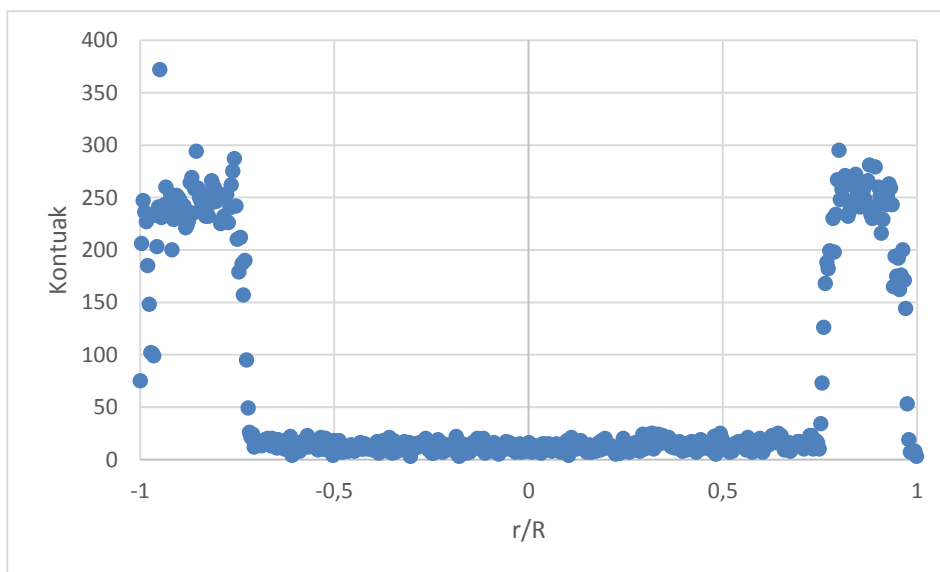
### **5.2.1. Profil Intrapartikularrak Kobrezko Zinetikan**

Jarraian, EDX teknikaren bidez lortutako datuetatik abiatuta, kobrezko disoluziotik abiatuta egin den ioi trukaketa prozesuaren sistema ikus daiteke. Gainera, metalak, Lewatit TP-208 erretxinaren barruan duen eboluzioa ikus daiteke, operazio baldintza desberdinetarako.

Lortutako datu esperimentalak, metalaren kontzentrazio desberdinei esleitu zaien kontuak ikus daitezke, ekortze zuzenean duten posizio desberdinetarako.

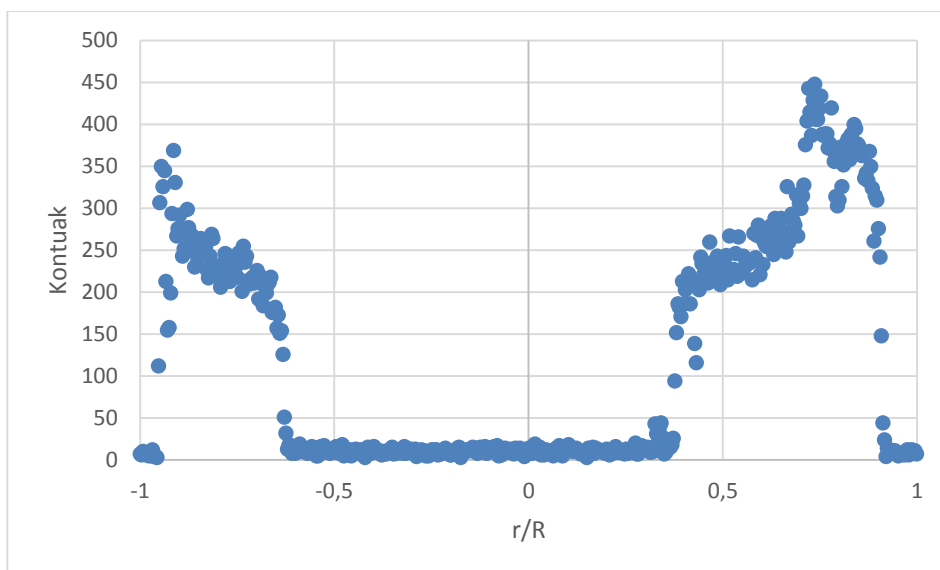


**5.3 Irudia:** Kobrearen barruko profila, erreakzioko 1 minutuan, pH 3 eta 0.1M.

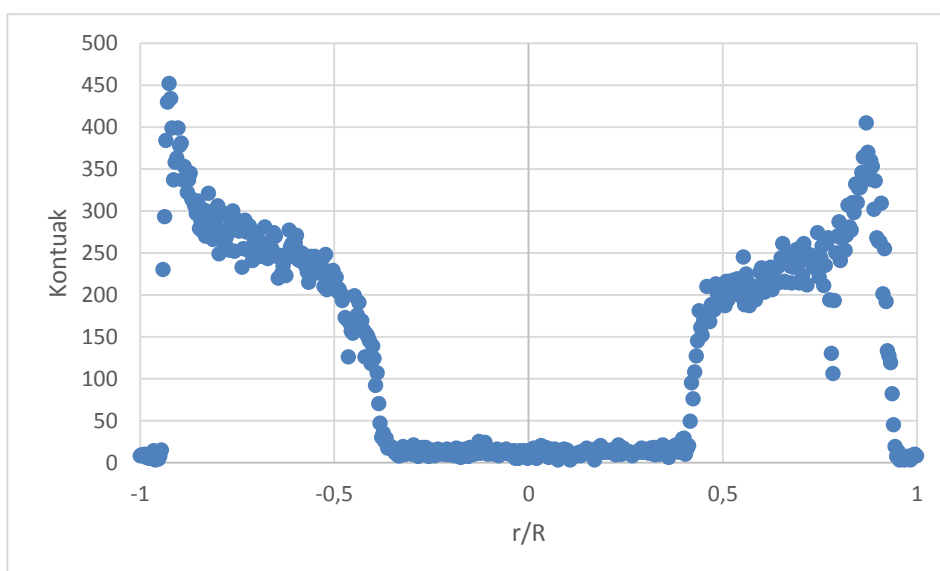


**5.4 Irudia:** Kobrearen barruko profila, erreakzioko 3 minutuan, pH 3 eta 0.1M.

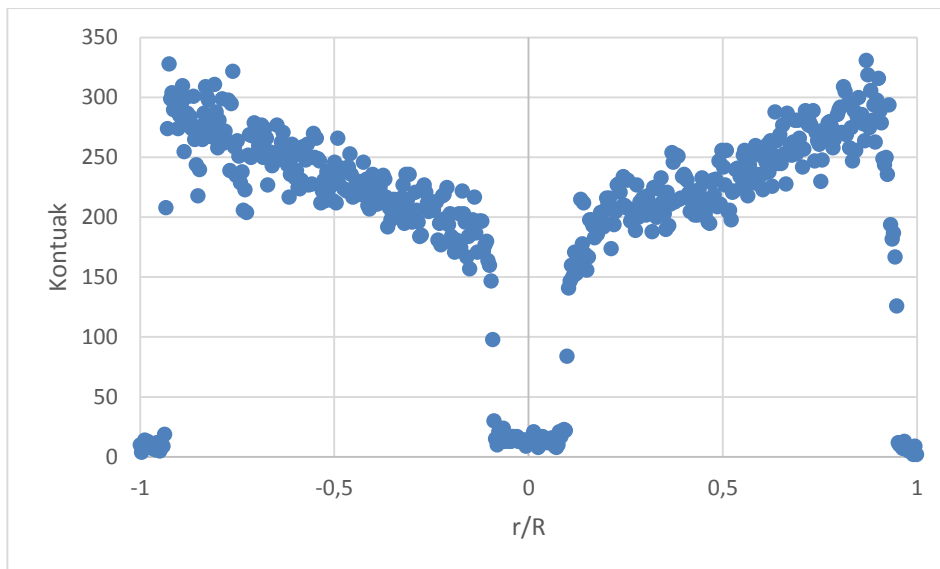




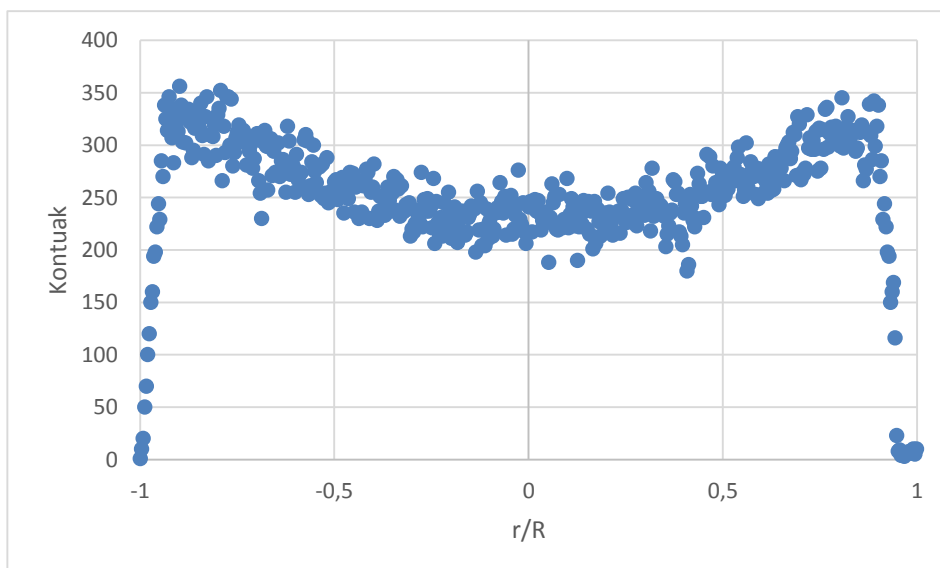
**5.5 Irudia:** Kobrearen barruko profila, erreakzioko 15 minutuan, pH 3 eta 0.1M.



**5.6 Irudia:** Kobrearen barruko profila, erreakzioko 30 minutuan, pH 3 eta 0.1M.



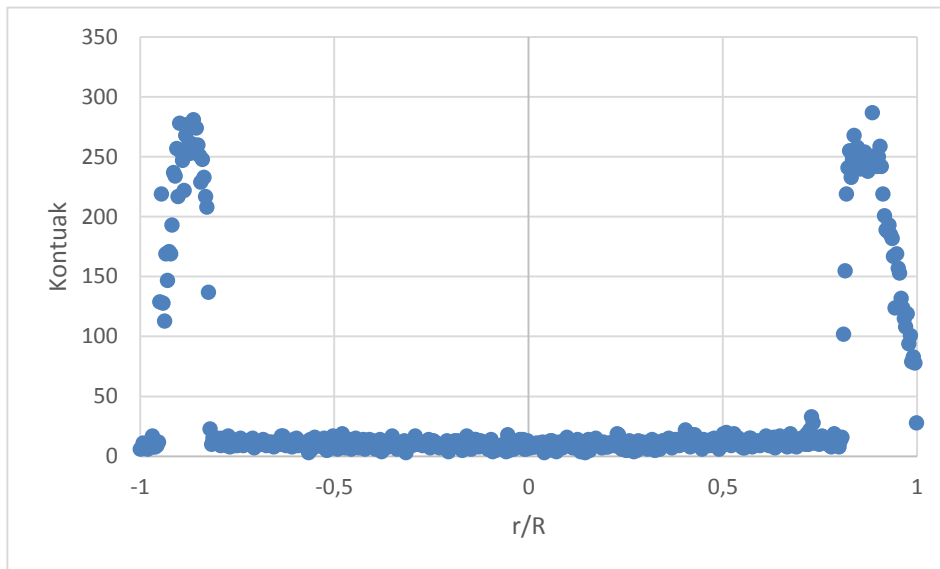
**5.7 Irudia:** Kobrearen barruko profila, erreakzioko 60 minutuan, pH 3 eta 0.1M.



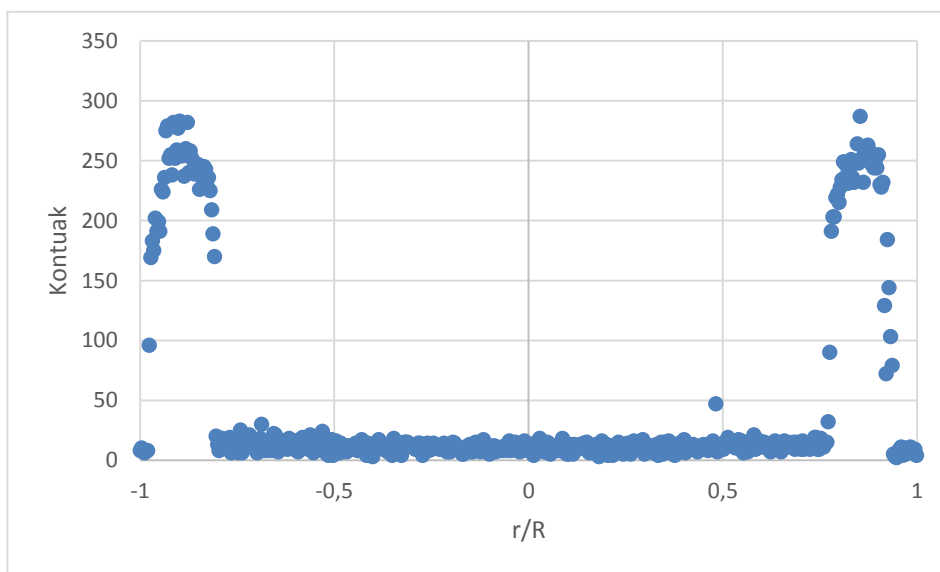
**5.8 Irudia:** Kobrearen barruko profila, erreakzioko 90 minutuan, pH 3 eta 0.1M.

### 5.2.2. Profil Intrapartikularrak Kobaltozko Zinetikan

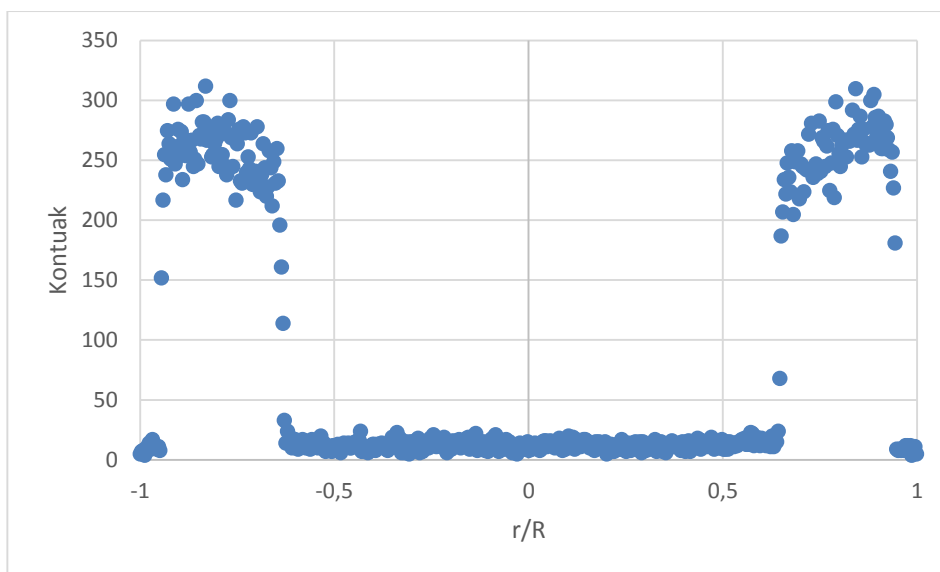
Hurrengo grafiketan, kobaltozko ioi trukaketa zinetikari dagozkion metalaren karga ikusi daiteke Lewatit TP-208 erretxina partikularen posizioaren arabera.



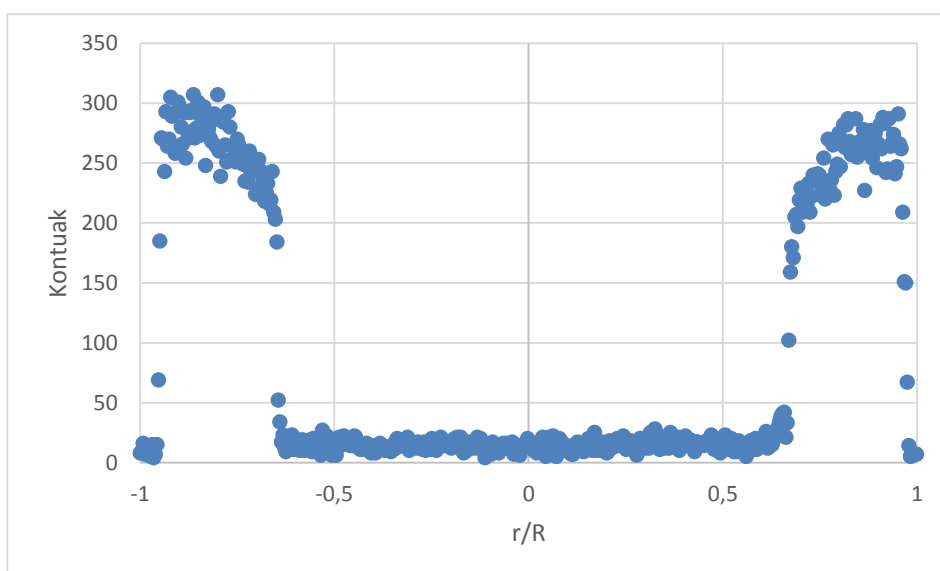
**5.9 Irudia:** Kobaltoaren barruko profila, erreakzioko 1 minutuan, pH 3 eta 0.1M.



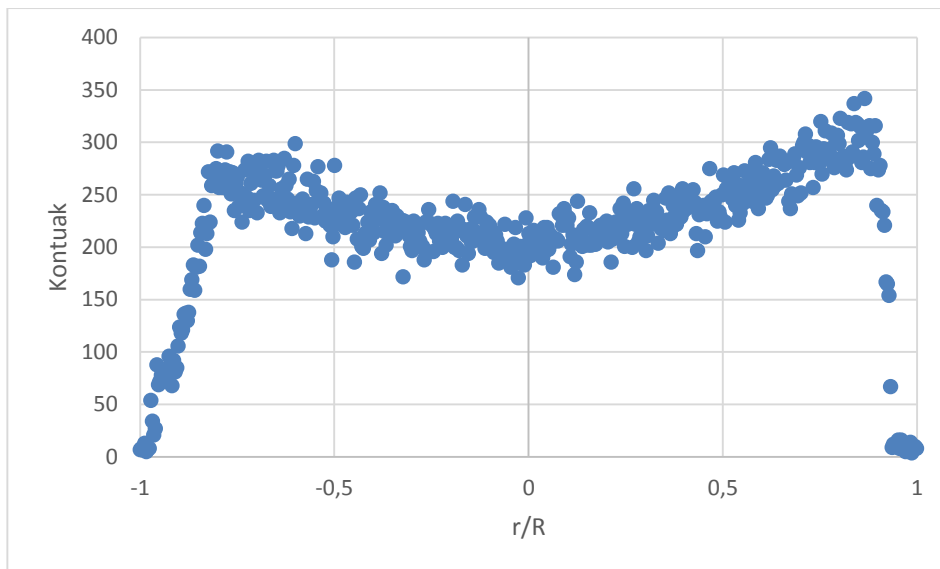
**5.10 Irudia:** Kobaltoaren barruko profila, erreakzioko 3 minutuan, pH 3 eta 0.1M.



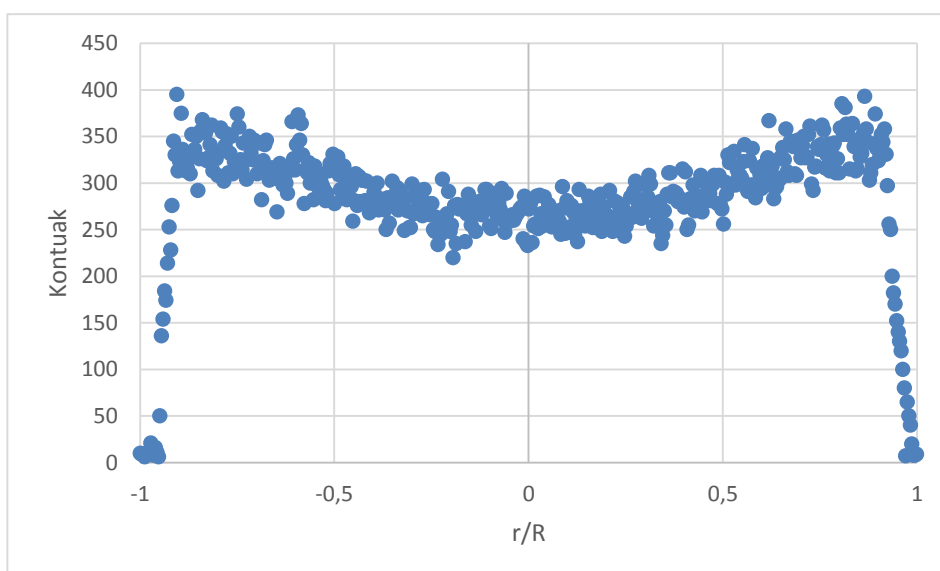
**5.11 Irudia:** Kobaltoaren barruko profila, erreakzioko 10 minutuan, pH 3 eta 0.1M.



**5.12 Irudia:** Kobaltoaren barruko profila, erreakzioko 15 minutuan, pH 3 eta 0.1M.



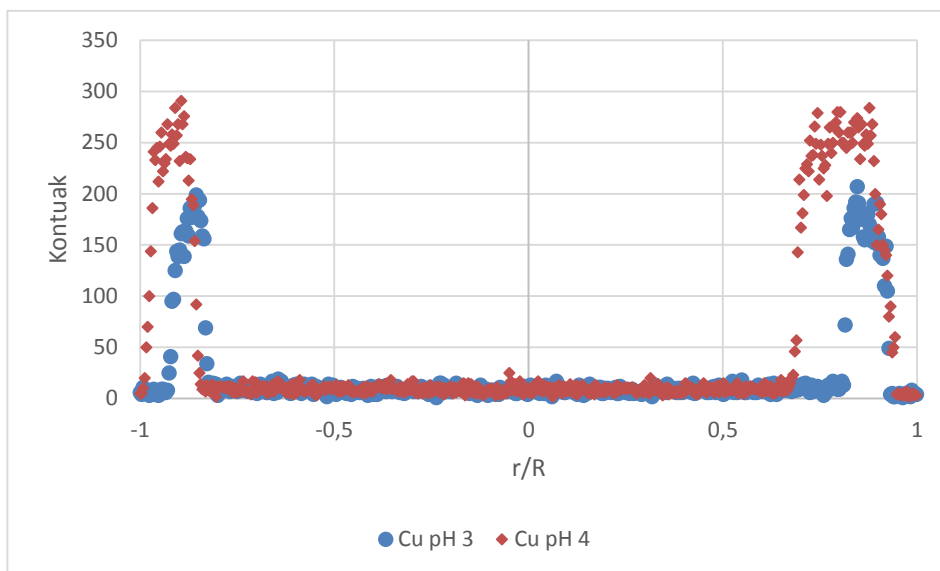
**5.13 Irudia:** Kobaltoaren barruko profila, erreakzioko 30 minutuan, pH 3 eta 0.1M.



**5.14 Irudia:** Kobaltoaren barruko profila, erreakzioko 90 minutuan, pH 3 eta 0.1M.

### 5.2.3. pH Efektua

Profilak kalkulaturatu eta analizaturatu, pH-ak profil hauen gainean duten efektua aztertu da. Erretxinan dagoen metalaren kargaren analisi kimikoen ondorioetatik aterata, pH baloreak gero eta handiagoak direnean, ioi trukaketa abiadura gero eta handiagoa dela. Kontzentrazioari dagokionez, prozesuaren etapa kontrolatzailea aldatzen dela esan daiteke operazio baldintza hau dela eta. Kontzentrazio baxuetan, kanpoko difusioa da etapa kontrolatzailea, berriz, kontzentrazio altuetan, barruko difusioa da etapa kontrolatzaile hori.



**5.15 Irudia:** Kobrearen barruko profila, erreakzioko 5 minutuan, pH 3 eta pH 4 baliorako, 0.1M kobre disoluziorako.

pH-ak duen eragina aztertzeko, kobrearen ioi trukaketa prozesuak 5 minutuan ematen digun datu esperimentalak erabili dira. Ikus daitekeen moduan, fronte metalikoa agertzen da erretxina partikularen alboetan, eta erretxina partikularen erdialdea erreakzionatu barik geratzen da. Ikus daiteke, pH balore handietan, erretxina partikularen barruan dagoen karga metalikoa handiagoa dela, izan ere, irudian ikusten diren kontuen balioak handiagoak direlako. Ondorioz, pH 3 balioetan lortzen den bihurtze maila, pH 4 balioetan lortzen dena baino txikiagoa da. Honen zergatia, sortzen diren iminodiazetato-protoi loturak dira, izan ere, pH balore txikietan sortzen diren erretxina-katioi loturak baino sendoagoak dira. Hau beste lan batzuetan ere frogatu da (Ortueta, 2002 eta Lourdes, 2014).

## 6. ONDORIOAK

Kobre eta kobalto metal astunekin, Lewatit TP-208 erretxinaren gainean, egin den ioi trukaketa prozesu kimiko zinetikaren gainean, hauek dira lortu izan diren ondorioz garrantzitsuenak:

1. Kontzentrazio desberdinekin lortu diren emaitza zinetikoetatik abiatuta, ikusi da, kanpo difusioaren etapa,  $\tau_1$  parametroa, konstante mantendu egiten dela kontzentrazioa aldatzen den bitartean. Berriz, barruko difusio etapa,  $\tau_2$  parametroa, kontzentrazioarekin aldatu egiten da, hau da, kontzentrazioa handitzen den heinean, balio handiagoak lortzen ditu.
2. Difusio koefizienteari dagokionez, kobre eta kobaltoaren kasurako, lortutako balioak magnitude orden berdinean daudela ( $\cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) ikusi da. Gainera, parametro zinetiko hau, difunditzen den katioaren kontzentrazioarekiko menpekotasun handia duela ikus daiteke. Bukatzeko, difusio koefizientearen balioa, kontzentrazioaren balioarekiko alderantziz proportzionala da, hau da, kanpo disoluzioaren kontzentrazioaren balioa txikiagoa den heinean, difusio koefizientearen balioa handiagoa da.
3. Kanpo disoluzioaren kontzentrazioari dagokionez, ondorioztatu da, kontzentrazio altuetan barruko difusioaren etapa dela ioi trukaketa prozesua kontrolatzen duena. Bestetik, kontzentrazio baxuetan, nahiz eta egindako beste lan batzuetan (Lourdes, 2014), etapa kontrolatzailea kanpoko difusioa dela ondorioztatu, lan honetan lortutako datuetan ez da guztiz argi gelditzen hori horrela denik.
4. pH operazio baldintzari dagokionez, ondorioztatu da, pH balio baxuetan,  $q^*(\text{mmol/gRS})$  balioa altuagoa dela, hau da, erretxinak metala trukatzeko ahalmen handiagoa duela. Ondorioz, pH 3 balioa egokiagoa da pH 4 balioa baino, esperimenduak egiterako orduan. Bestetik, ikusi da pH balioa handiago den heinean, ioi trukaketa prozesua azkarragoa dela. pH balioa handiago den heinean, talde ioniko gehiago sortzen dira, erretxinaren kanpoaldean sortzen den hidrogeno ioien migrazioa dela eta. Horregatik, katioien trukaketa handitzen da, prozesua azkartuz.

### *Ioi Trukaketa prozesua, erretxina partikulen gainazaletik ikusita (Erreakzio frentean)*

5. Mikroskopia elektronikoaren bidez, erretxina gainazalak duen egitura ikertu da. Erretxinaren partikuletan bi kolore ikusi dira: Zuria eta Grisa. Zuri kolorea, trukatu den metal ioiaren zonaldea da, gris kolorea, erretxinaren gainazala den bitartean. Gainera esan daiteke, metala, modu uniforme batean trukatzeko dela, erretxina partikularen nukleora hurbiltzen den heinean.

### *Kontzentrazio profil intrapartikularrak*

6. pH balio altuagoa den heinean, lortzen den profila azkoz ere zorrotzagoa da eta lortzen diren kontuak handiagoak dira. Ondorioz, pH balore handietan, erretxinaren barruan dagoen karga metalikoa handiagoa da, pH balio baxuetan baino. Bihurtze mailaren kasuan, berdina gertatzen da. Honen zergatia, sortzen diren iminodiazetato-protoi loturak dira, izan ere, pH balore txikietan sortzen diren erretxina-katioi loturak baino sendoagoak dira.

## 7. NOMENKLATURA

$A^+$	Disoluzioan dagoen espezie ionikoa
$B^+$	Erretxinan dagoen espezie ionikoa
s	Erretxina Fasea
l	Disoluzio Fasea
$J_i$	Materia Fluxua ( $\text{mol m}^{-3}$ )
$C_i$	Kontzentrazio Ionikoa (ppm)
$D_i$	Difusio Koefizientea ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
F	Faraday Konstantea ( $\text{C mol}^{-1}$ )
$Z_i$	Karga Ionikoa (C)
T	Tenperatura (K)
t	Denbora (s)
R	Partikularen erradio (m)
K	Konstante Zinetikoa
$q^*$	Erretxinan dagoen metalaren Kantitatea ( $\text{mmol gRS}^{-1}$ )
$R_0$	Erretxina partikularen Hasierako Erradioa (m)
0	Hasierako Egoera
I	Bukaerako Egoera
$\chi$	Erretxinaren Hezetasun Koefizientea ( $\text{gRS l}^{-1}$ )
$\tau_1$	Kanpoko Difusio Etapa (s)
$\tau_2$	Barruko Difusio Etapa (s)
$\tau_3$	Erreakzio Kimiko Etapa (s)
$D_{\text{ef}}$	Difusio Koefiziente Efektiboa ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$Z_v$	Erreaktibo/Produktu Bolumen Erlazio Molarra ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$\Gamma$	Erreakzioaren Posizio Erlatiboa



$V_0$	Disoluzioaren Hasierako Bolumena ( $m^3$ )
$V_i$	Disoluzioaren Bukaerako Bolumena ( $m^3$ )
X	Bihurtze maila
$\phi$	Eremu Elektrikoa
m	Erretxina Kantitatea (mgRS)
$m_A$	Metal Astunaren Masa Atomikoa (u)
H	Hezetasuna
$C_0$	Metalaren Hasierako Kontzentrazioa ( $mol\ l^{-1}$ )
C	Metalaren Bukaerako Kontzentrazioa ( $mol\ l^{-1}$ )

## 8. BIBLIOGRAFIA

Bilbao, L. (2014). Tesis Doctoral. *Aplicacion de microscopia SEM-EDX al estudio de la cinetica de intercambio ionico en resinas quelantes*. UPV/EHU.

Helfferich, F.G. (1995). *Ion Exchange*. New York: Dover.

Mijangos, F., & Bilbao, L. (1997). Application of microanalytical techniques to ion exchange processes of heavy metals involving chelating resins. *Progress in Ion Exchange: Advances and Applications*, *Ion Ex`95*, I, 341-348

Ortueta, M. (2002). Tesis Doctoral. *Efectos estructurales, hinchamiento y microcinetica durante el intercambio ionico de cobre y cobalto sobre resinas quelantes*. UPV/EHU.

Zagorodni, A. (2007). In Elsevier BV (Ed.), *Ion exchange materials: Properties and Applications*. Oxford UK: Elsevier