

Aprovechamiento del corcho residual para la construcción de resinas cambiadoras de iones

MANUEL GÓMEZ CORZO
Profesor Asociado de la UEx
mgcorzo888@gmail.com

RESUMEN

El objeto del presente trabajo es la caracterización o estudio de las propiedades de intercambio de dicho cambiador tipo resina, para lo cual se han obtenido las isotermas de cambio con Na^+ , Ca^{2+} y Fe^{3+} . Los resultados obtenidos nos permitirán comparar el comportamiento de este cambiador con otros previamente descritos en la bibliografía.

La obtención de un cambiador iónico estable a altas temperaturas es el objetivo fundamental del trabajo. Con ello se pretende ampliar las aplicaciones de los cambiadores, caso de iones generados en centrales nucleares a altas temperaturas que son vertidos al agua y que deben ser retenidos.

PALABRAS CLAVES: corcho, resinas, cambio iónico, isotermas.

SUMMARY

The purpose of this work is the characterization or study of exchange properties of the above-mentioned changer type resin, and in order to do this, isotherms exchange with Na^+ , Ca^{2+} y Fe^{3+} have been obtained. The results obtained will allow us to compare the behaviour of this changer with others previously described in the bibliography.

Obtaining a high temperature stable ion exchanger is the main purpose of the work. With this, it is sought to extend the applications in changers, such as ions generated at high temperatures in nuclear power plants, which are emptied out into the water and must be retained.

KEYWORDS: cork, resins, ionic chage, ion exchanger, isotherm.

1. ELALCORNOQUE Y EL CORCHO

El corcho es el nombre dado a la corteza del alcornoque (*Quercus Suber*), un árbol que se encuentra esencialmente en el mediterráneo occidental, formando poblaciones denominadas habitualmente dehesas. Este árbol tiene muchas características que lo distinguen del resto de árboles de su género (*Quercus*); sobresale su facultad para regenerarse naturalmente después de cada extracción de su corteza, el corcho.

El corcho es un tejido vegetal constituido por varias capas de células muertas. Este tejido recubre la parte exterior del tronco y las ramas, siendo sus características fundamentales la impermeabilidad y la elasticidad. Cada año crece una nueva peridermis (formada por anillos que crecen de dentro hacia fuera del alcornoque) superpuesta a las más reciente.

El corcho puede presentarse en bruto como producto directo de la extracción o elaborado para su utilización en diferentes áreas. El principal componente del corcho es la suberina.

La producción mundial de corcho es de unas 340.000 toneladas, de las cuales Portugal produce un 61%, España un 30% e Italia un 6%. Estas cantidades varían anualmente aunque dan una aproximación de la producción.

Impermeable a líquidos y gases, compresible, elástico, buen aislante térmico y acústico, prácticamente incorruptible y muy resistente a la fricción, el corcho es un material muy apreciado desde los albores de la historia humana. Desde el período clásico greco-latino ha sido utilizado con frecuencia para la construcción de boyas de varios tipos, colmenas y suelas para zapatos de mujer.

El corcho mantiene su relación más fuerte y expresiva con el vino: desde que el hombre pasó a producir y a consumir vino, el corcho surge como el material más apropiado para cerrar los recipientes utilizados en su conservación (vasijas, barriles y botellas). Su aprovechamiento industrial a gran escala comenzó a finales del siglo XVIII con el uso creciente de recipientes de vidrio para el envasado individual en pequeñas cantidades. Actualmente se utiliza ampliamente como tapón en recipientes de vidrio de botellas de vino, de aceite y de bebidas espirituosas.

Otra aplicación frecuente del corcho son paneles con fines acústicos o decorativos, que en ocasiones se colocan sobre las paredes, a modo de carteleras donde se fijan notas, avisos u otros objetos livianos mediante chinchetas. También se utiliza mucho en flotadores (boyas,...). En forma de planchas aglomeradas se utiliza como aislante en la construcción.

También se usa como componente en los instrumentos de viento como cierre para evitar la salida de viento en las llaves y otras zonas. El corcho también lo encontramos en la suela de multitud de zapatos y, cada vez, en más accesorios como bolsos, paraguas, gorros, carteras,....

En resumen, el uso actual del corcho es muy variado. Mayoritariamente es elaborado para tapones, taquillos para el transporte de cristales, juntas de estanqueidad, plantillas y taloneras para calzado, posavasos, tarjetería y imagen corporativa en general, molduras y listones, bricolaje y manualidades, artículos escolares y de papelería, aislamientos acústicos, aislamientos térmicos, decorativo para paredes, parquets y suelos, complementos para vestir, etc.

Otra aplicación muy interesante y menos extendida es como intercambiador iónico.

2. CAMBIO IÓNICO

El cambio iónico se produce en los llamados intercambiadores iónicos. En ellos hay un “trueque” de iones entre dos *electrolitos* (sustancias con iones libres, generalmente en disolución, que se comportan como un medio conductor eléctrico), o entre un electrolito y un *complejo* (sustancia con dos o más componentes unidos por enlace químico covalente de coordinación). En la mayoría de los casos este término se refiere a procesos de purificación, separación y descontaminación de disoluciones con dichos iones, empleando para ello sólidos poliméricos o minerales dentro de dispositivos.

Los procesos de cambio iónico son conocidos desde muy antiguo. Ya en la Biblia se cita en la marcha por el desierto del pueblo israelita: “... Llegaron a Mará, más no pudieron beber el agua de Mará, porque era amarga... Entonces Moisés invocó a Yaveh, y Yaveh le mostró un madero que Moisés echó al agua, y el agua se volvió dulce...” (Éxodo, 15, 23,25). Aristóteles comprobó que el agua de mar se hacía potable si se pasaba por el lecho de ciertas arenas. Aparte de estos hitos históricos, durante cientos de años no existen apenas referencias. En 1850 Thomson [1] y Way [2] [3] redescubrieron el cambio iónico en los suelos. Lemberg [4] [5] y Wiegner [6] identificaron los materiales responsables de este fenómeno en el suelo: zeolitas, arcillas, glauconitas y ácidos húmicos. Posteriormente se plantearon utilizarlos en plantas de tratamiento de aguas; también para sintetizar productos que tuvieran propiedades similares.

El primer cambiador sintético utilizado industrialmente fue preparado en 1903 por Harm y Rümpler [7] en Alemania. Uno de los pioneros del cambio

iónico en esta época fue Gans [8] [9] [10]; entre sus aportaciones fue el intento fallido de recuperar oro del agua del mar.

En 1934 se descubrió que la sulfonación (tratamiento que lleva la adición del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ a átomos de carbono) de lignitos origina compuestos insolubles capaces de intercambiar cationes. En 1935, Adams y Holmes [11] descubren que los discos utilizados en los fonógrafos presentan propiedades de cambio iónico; esto le condujo a la preparación de resinas sintéticas.

Se ha producido desde entonces hasta hoy un gran desarrollo en la síntesis de macromoléculas cambiadoras de iones y en el cambio iónico [12]. Actualmente es una técnica usual en industrias y laboratorios, llevada a cabo con otras operaciones básicas como la filtración, la destilación o la adsorción. A nivel industrial se recuperan metales en residuos, se separan elementos de las tierras raras, son catalizadores de reacciones orgánicas para descontaminar agua en sistemas de refrigeración de reactores nucleares, etc. En el laboratorio es una ayuda importante en química analítica y preparativa. La investigación científica con membranas cambiadoras de iones ha extendido el campo de aplicación de los procesos de cambio iónico hasta la química fisiológica y la biofísica. No obstante, la aplicación más importante sigue siendo la purificación y desmineralización del agua, un desafío perenne desde los tiempos de Moisés y Aristóteles, como consecuencia del crecimiento de la población e industrias.

Por definición de la Real Academia de la Lengua, una resina es la sustancia sólida o de consistencia pastosa, insoluble en el agua, soluble en alcohol y en aceites esenciales, y capaz de arder en contacto con el aire. Las resinas pueden ser naturales (presente en distintas plantas, caso de la trementina en pinos y abetos) y sintéticas (de naturaleza química muy distinta a las naturales, caso del poliéster, resinas epoxy,...). Las resinas pueden tener propiedades de cambio iónico, siendo mucho más importantes en aquellas de naturaleza sintética.

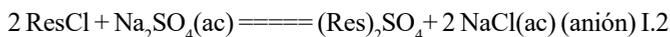
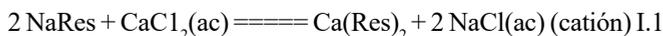
El desarrollo de nuevas resinas de cambio iónico y sus aplicaciones progresaron rápidamente tal que su teoría quedó muy retrasada. Durante un tiempo considerable, los cambiadores de iones se utilizaron en base a aspectos empíricos; no se determinaba ni la eficiencia ni las condiciones óptimas de operación. La excepción estuvo en las membranas cambiadoras de iones; desde que fueron sintetizadas en 1950 [13] [14] recibieron un tratamiento especial en un marco teórico bastante completo (se habían utilizado anteriormente para distintos tipos de membranas, destacando el colodión). Este marco abrió su posibilidad tecnológica como cambiadores de iones, y también permitió una mejor comprensión de los fenómenos electroquímicos y cinéticos en el cambio iónico.

Antes de los años 60 se desarrollaron modelos empíricos en las investigaciones. A partir de esta fecha se condujo a un cuadro consistente y extenso de los factores más relevantes en el cambio iónico. El gran número de factores que intervienen en el cambio iónico hace imposible una teoría completa y satisfactoria. El estudio sistemático de parámetros diversos sí permite relacionar los fenómenos concernientes en las resinas con otros conocimientos sobre disoluciones y coloides [15]. Al mismo tiempo ha crecido enormemente la literatura científica sobre el tema, siendo muy difícil estar al corriente de cada uno de los detalles. El incremento constante del número de publicaciones demuestra el interés por el cambio iónico, con grandes expectativas en su desarrollo futuro.

2.1. Principios básicos

La definición más usual de un cambiador iónico es como materiales sólidos e insolubles que poseen en su estructura cationes o aniones intercambiables. Éstos pueden ser reemplazados de la estructura por una cantidad equivalente de iones del mismo signo cuando dicho cambiador se pone en contacto con una disolución de electrolitos. Los cambiadores son catiónicos o aniónicos según intercambien una u otra especie química, aunque hay cambiadores de ambos tipos o anfóteros.

Una reacción típica de cambio iónico puede representarse por:



En dichas ecuaciones el término Res representa una unidad estructural del cambiador. En el proceso representado por la ecuación I.1 el cambiador de cationes, originalmente en forma sódica, se convierte a la forma cálcica, pudiendo desplazarse dicho equilibrio hacia la conversión total del cambiador a la forma cálcica operando con un exceso suficiente de disolución de sal de calcio. Por igual ocurre en el cambiador aniónico de I.2. El cambio iónico, con muy poca excepciones, es un proceso reversible, por lo que el cambiador puede ser regenerado a la forma original invirtiendo los procesos indicados en I.1 y I.2.

El cambio iónico se parece a la adsorción pues en ambos casos una especie en disolución es retenida por un material sólido. Se diferencian porque el cambio iónico es estequiométrico; cada ión tomado de la disolución es reemplazado por la cantidad equivalente de otro de igual signo en el cambiador. En la adsorción se retiene un soluto, electrolito o no, de una disolución; éste no es reemplazado por otra especie (como mucho por moléculas de disolvente).

Un cambiador de iones es como una esponja donde los contraiones se encuentran flotando en los poros; al introducir la esponja en una disolución, los contraiones pueden abandonar dichos poros si son sustituidos por otros para preservar la electroneutralidad del cambiador. El contenido en contraiones de un cambiador es una constante; su valor depende únicamente de la carga estructural del cambiador y es independiente de la naturaleza del contraión. Esta magnitud es la que denominamos capacidad de cambio.

La situación real es más compleja que la descrita en el párrafo anterior. Cuando un cambiador se introduce en una disolución, los poros están ocupados por las especies iónicas del soluto y por el disolvente. Es una situación semejante a la adsorción, de forma que aumenta considerablemente el número de contraiones del cambiador si hay adsorción previa del electrolito.

El modelo de la esponja reseñado anteriormente explica la mayoría de las propiedades de los cambiadores iónicos. El proceso estequiométrico y la capacidad de cambio no dependen del contraión; la causa física de ambos hechos es el principio de electroneutralidad. Además explica la cinética de la reacción de cambio iónico, siendo un proceso de difusión donde la velocidad depende de la movilidad de los contraiones. Las propiedades electroquímicas y catalíticas son bien descritas por este modelo.

El modelo simple de la esponja no explica la selectividad de cambio si hay distintos contraiones a la vez. Para un tratamiento cuantitativo es insuficiente, aunque el modelo es utilizado con mucha frecuencia para explicar el mecanismo del proceso.

2.2. Constitución química de los cambiadores

Los cambiadores de iones son compuestos donde un gran ion insoluble lleva asociado iones móviles de carga opuesta. Los más importantes son carbonos minerales, compuestos inorgánicos sintéticos y resinas.

2.2.1. Cambiadores minerales

Muchos minerales naturales con propiedades de cambio iónico son aluminosilicatos, donde los más representativos son las zeolitas. Éstas se caracterizan por poseer una estructura abierta con canales y cavidades interconectadas en la estructura base del aluminosilicato, de carga negativa, y compensada con cationes alcalinos o alcalinotérreos. Estos cationes no ocupan posiciones fijas; se pueden mover con cierta libertad por los canales y

cavidades, actuando de contraiones que pueden ser reemplazados por otros cationes [16] [17] [18].

La propiedad más interesante de las zeolitas es su acción de tamiz a nivel molecular. Los poros que poseen son de pequeño tamaño y se encuentran distribuidos de manera muy uniforme; los cationes grandes, caso del amonio cuaternario con sustituyentes voluminosos, no pueden acomodarse dentro de la estructura [19], mientras que las especies más pequeñas sí pueden cambiarse o retenerse.

Otros aluminosilicatos con propiedades de cambio iónico tienen una estructura laminar, donde los contraiones se encuentran en el espacio interlaminar. La distancia entre láminas puede variar según las características de los contraiones, observándose una hinchazón del material en la dirección interlaminar. Los minerales más característicos de este tipo son la montmorillonita y la beidellita [20] [21].

Algunos aluminosilicatos se comportan como cambiadores de aniones. Por ejemplo, se ha descrito cambio de HO^- por Cl^- , SO_4^{2-} y PO_4^{2-} en montmorillonita [22], caolinita [23] y feldespatos [24]. Sin embargo, los únicos minerales utilizados con este fin son el apatito y el hidroxiapatito [25].

2.2.2. Cambiadores inorgánicos sintéticos

El primer intento de sintetizar productos inorgánicos con comportamiento semejante a las zeolitas naturales es de hace más de 100 años. Los primeros cambiadores inorgánicos de síntesis comercializados se fabricaron mediante fusión de sosa, potasa, feldespatos y caolín; también con compuestos similares. Su estructura era muy irregular aunque muy parecida a las zeolitas [26] [27].

Al mismo tiempo, se prepararon otros cambiadores inorgánicos con mejores propiedades a partir de disoluciones de sulfato de aluminio y silicato sódico. Mediante precipitación y secado posterior se obtenía un precipitado gelatinoso [28]. La estructura química es similar a las zeolitas pero su estructura era irregular (como el gel de sílice).

Sobre el año 1950 comenzaron a fabricarse zeolitas con estructura regular [29] [30] [17]. Se sintetizaron por el método hidrotermal, consistente en cristalización a temperaturas elevadas de disoluciones que contienen sílice, alúmina y álcalis. Estas zeolitas tienen una importancia práctica muy pequeña como cambiadores de iones y su utilización más usual es como adsorbentes muy específicos por su porosidad.

En la bibliografía aparecen numerosos procedimientos de síntesis de cambiadores inorgánicos distintos a los aluminosilicatos. Por ejemplo, se han obtenido fosfatos de circonio con una relación ZrO_2/P_2O_5 variable mediante precipitación por tratamiento de disoluciones de cloruro de circonio con fosfatos alcalinos o ácido fosfórico [31] [32]. Del mismo modo, materiales similares se han preparado utilizando ácidos arsénico, molíbdico o wolfrámico en lugar de fosfórico; o titanio, estaño o torio en lugar de circonio [33] [34].

Estos cambiadores inorgánicos distintos de los aluminosilicatos son muy insolubles, no estequiométricos y su composición depende de las condiciones de precipitación. Tienen capacidades de cambio muy altas (hasta de 12 meq/g [12]). Su estabilidad térmica y su resistencia a las radiaciones es superior a las que tienen las resinas orgánicas. Por el contrario tienden a perder grupos iónicos como consecuencia de la hidrólisis a valores de pH altos y no pueden prepararse como partículas de un tamaño adecuado y mecánicamente estables.

Tanto los cambiadores inorgánicos minerales como los sintéticos son poco estables térmicamente. Ambos sufren además descomposición parcial por el ataque de ácidos y bases, lo que limita su uso a condiciones de pH próximas a 7.

2.2.3. Resinas de cambio iónico

El grupo más importante de cambiadores de iones lo constituyen, sin duda, las resinas orgánicas de cambio iónico.

Las primeras resinas de cambio iónico datan del año 1934; su síntesis fue realizada por Adams y Holmes [11] [15] por condensación a partir de fenol y formaldehído. En 1944 D' Alelio [15] [35] obtuvo resinas de polimerización a base de estireno; éstas son mucho más estables, manejables y con una capacidad de cambio superior a las de condensación. Es a partir de aquí cuando comienza el desarrollo de las resinas de cambio iónico, hasta llegar al nivel que conocemos en la actualidad.

El armazón de la matriz en las resinas es una red irregular, tridimensional y macromolecular de cadenas de hidrocarburos. Esta matriz contiene grupos iónicos tales como $-SO_3^-$, $-COO^-$, PO_3^{2-} y AsO_3^{2-} en los cambiadores catiónicos. En los cambiadores aniónicos contiene grupos $-NH_3^+$, $=NH_2^+$, $=N^+$ y $=S^+$.

Las macromoléculas de hidrocarburos lineales que contienen grupos $-HSO_3$ son solubles en agua y por tanto son hidrófilas. Las resinas de cambio iónico son insolubles como consecuencia de la introducción de eslabones que

conectan varias cadenas de hidrocarburos. Por tanto, una partícula de resina es prácticamente una sola macromolécula, cuya disolución requiere la rotura de enlaces fuertes carbono-carbono. Por otra parte y a diferencia de las zeolitas, el armazón de las resinas es como una malla con distribución de porosidad no uniforme, llamada también heteroporosidad.

La estabilidad química, térmica o mecánica de una resina, así como el tamaño de los poros, dependen de la estructura y del grado de entrecruzamiento de la matriz. Cuanto más alto sea el grado de entrecruzamiento serán más duras y con menor tamaño de poro. La mayoría tienen estabilidad química en los disolventes ordinarios, exceptuando oxidantes o reductores fuertes. Hay estabilidad térmica tan sólo a poco más de 100°C

El comportamiento de una resina en la reacción de cambio iónico depende de los grupos ionizables que posee. El número de grupos determina la capacidad de cambio, mientras que la naturaleza de los mismos afecta al equilibrio de cambio y a la selectividad de la resina.

En la bibliografía aparecen muchos métodos de preparación de resinas. El método determina las propiedades pues resultan distintos grupos y en distinta cantidad; también afecta a la composición y al grado de entrecruzamiento de la matriz.

2.2.4. Carbones como cambiadores de iones

Muchos carbones naturales poseen en su estructura grupos carboxílicos (-COOH) y otros grupos ácido de carácter débil, lo cual les da propiedades como cambiadores de iones. El mayor problema de la mayoría de ellos es que se hinchan en exceso descomponiéndose fácilmente después, sobre todo al tratarse con disoluciones alcalinas.

Los lignitos, los carbones bituminosos y las antracitas pueden convertirse en cambiadores catiónicos del tipo ácido fuerte mediante sulfonación. El tratamiento a base de ácido sulfúrico fumante [12] [36] [37] [38] introduce grupos sulfónicos (-SO₃H). Además, cuando hay un tratamiento oxidativo se generan nuevos grupos carboxílicos y se producen reacciones de policondensación; esto provoca gelificación del carbón y mejora su estabilidad química y mecánica. Los carbones sulfonados son semejantes a las resinas de cambio iónico, aunque su composición es menos uniforme y poseen distinta estabilidad química y mecánica [39] [40].

Se han utilizado además otros métodos de activación. Entre ellos se encuentran la activación térmica y el tratamiento con oxígeno, vapores nitrosos, ácido nítrico o ácido fosfórico.

2.2.5. Otros materiales con propiedades de cambio iónico

Además de los materiales mencionados anteriormente, otros muchos tienen propiedades de cambio iónico. Algunos ejemplos representativos son alúmina, ácido algínico, colodión y queratina. Como cambiadores de iones tienen muy escasa importancia pues su estabilidad o capacidad de cambio son poco satisfactorias. Sin embargo, sus propiedades de cambio iónico se deben tener en cuenta pues pueden afectar de forma importante a su comportamiento, casos como la cromatografía en alúmina o los potenciales de membrana a través de las membranas de colodión.

Por otra parte, un gran número de materiales pueden transformarse en cambiadores de iones mediante tratamiento químico. Los procedimientos más usuales son la sulfonación y la fosforilación [12]. Pueden fabricarse cambiadores de cationes a partir de casi cualquier material mediante tratamiento con ácido sulfúrico como, por ejemplo, hueso de aceituna [41], cáscara de nuez, posos de café, [42], cáscara de arroz [43], corteza de coco [44], cáscara de cacahuete [45], madera, papel [46] [47], algodón [48], etc. Asimismo, estos productos sulfonados, intercambiadores catiónicos ácido fuerte, pueden convertirse en aniónicos mediante tratamiento en condiciones suaves con diaminas para obtener aminosulfonamidas [49] [50].

3. CORCHO

El corcho constituye la cubierta suberosa de la especie Quercus Suber o alcornoque. Éste se encuentra en distintas zonas en torno al mar Mediterráneo, siendo Portugal, España y Argelia los países que cuentan con mayor superficie [51]. El alcornocal tiene su mayor actividad con la explotación de ganadería extensiva, aunque su mayor aprovechamiento es el corcho.

La Península Ibérica produce aproximadamente el 80% del total de corcho, destacando además por su calidad, es muy superior a la del resto de los países [52].

En España las superficies de alcornocal se concentran en el Oeste y en el Norte de Cataluña, siendo las Comunidades Autónomas de Andalucía y Extremadura, con un 52% y un 26% respectivamente, las que aportan mayor superficie al total nacional [53].

La industria del corcho aprovecha mayoritariamente sus interesantes propiedades físicas (ligereza, elasticidad, impermeabilidad, baja conductividad calorífica y resistencia mecánica) para la fabricación de tapones y como aislante térmico, acústico o mecánico.

En la bibliografía química existen pocos datos relacionados con el uso del corcho con fines químicos. Entre los más conocidos son la fabricación de carbón de corcho (llamado también negro español y utilizado como tinta de imprenta) y como curtiente [54].

Histológicamente, el corcho está constituido por un tejido formado por células muertas dispuestas de forma homogénea. Cada célula forma un poliedro irregular, que una vez suberificada encierra en su interior aire de la misma composición que el atmosférico. La pared celular, común a dos células, está constituida por cinco capas; las dos más exteriores tienen naturaleza celulósica; las otras dos más internas son más gruesas y están suberificadas; la central es la más delgada y está lignificada [55]. Esta estructura celular y las características químicas de las sustancias que componen las capas de la pared celular, es la que confiere al corcho sus peculiares propiedades.

3.1. Composición química

El corcho ha sido objeto de un gran número de trabajos de investigación desde el año 1828 hasta nuestros días [55]-[67]. Es muy difícil establecer una composición exacta para el corcho debido a su complejidad. Además se añade la dificultad de extracción y aislamiento de sus componentes en estado puro sin modificar la estructura con la que se encuentran en las paredes celulares.

La diversidad de procedimientos de extracción utilizados refleja esta dificultad y se traduce en un gran número de clasificaciones según los constituyentes. La más racional y más aceptada [67] clasifica los constituyentes del corcho en seis categorías, algunas de las cuales no tienen una significación precisa:

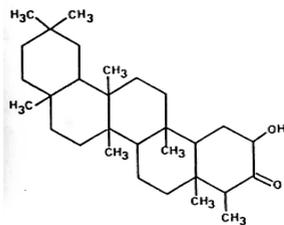
- Ceras, que constituyen aproximadamente el 5%
- Suberina, con aproximadamente un 45%
- Lignina, alrededor del 27%
- Celulosa y polisacáridos, un 12%
- Taninos, sobre un 5%

- Constituyentes diversos: materia mineral, agua, glicerina, etc., que constituyen aproximadamente el 6%.

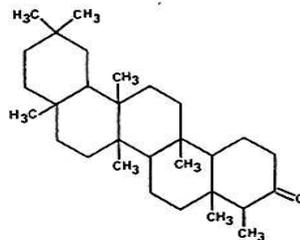
3.1.1. Ceras

Estas sustancias se extraen por la acción directa de disolventes orgánicos y son las responsables de la impermeabilidad del corcho.

Los dos compuestos más importantes cuantitativamente son la cerina y la friedelina. También se han identificado otros tales como betulina, parafinas (C_{18} a C_{34}), n-alcoholes (C_{20} a C_{26}), etc.



Cerina



Friedelina

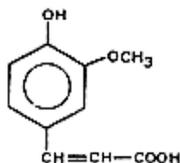
3.1.2. Suberina

La suberina es el componente principal del corcho, y sobre el cual se han realizado la mayoría de las investigaciones en la química del corcho.

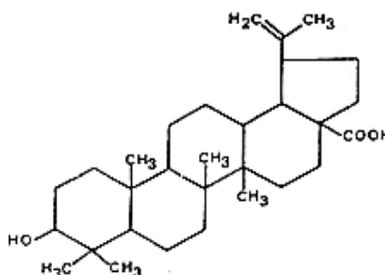
La suberina es un polímero de alto peso molecular formado mediante policondensación a partir de diferentes ácidos y alcoholes, aromáticos y alifáticos. La extracción de la suberina no puede llevarse a cabo sin despolimerización, por lo que no es posible un análisis de ésta tal como se encuentra en el corcho. Los productos obtenidos no son siempre los mismos ya que dependen del procedimiento de extracción utilizado. Estos productos extraídos se suelen clasificar en dos grandes grupos: ácidos y constituyentes coloreados.

En el grupo de los ácidos los más importantes son:

- mono-ol, monocarboxílicos (C_{20} , C_{24} y C_{26}) 47%
- 9, 10 diol octadecanodioico (floiónico) 16%
- 9, 10,22 triol octadecanoico (floinólico) 8%
- dicarboxílicos lineales (C_{20} , C_{24} y C_{26}) 8%
- otros con un solo doble enlace en medio de la cadena,
- otros no saturados, como el ácido ferúlico o el betúlico:



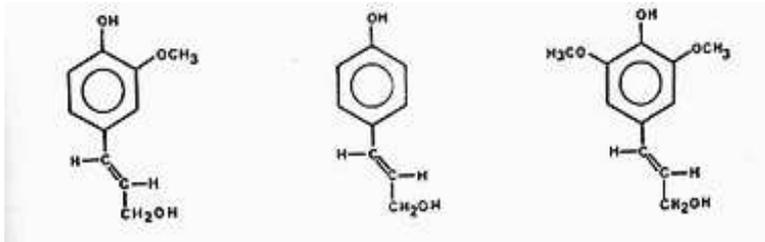
Ácido ferúlico



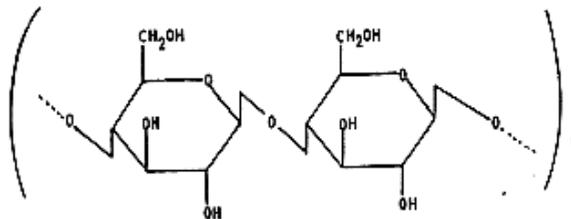
Ácido betúlico

3.1.3. *Lignina*

La lignina es un polímero de elevado peso molecular, constituida de unidades monómeras que sólo pueden conocerse indirectamente ya que la lignina es difícilmente hidrolizable. Las tres unidades monómeras más importantes son alcoholes (coniferílico, p-hidroxicinámico y sinapílico) y los enlaces que unen estas unidades monómeras son de muchos tipos diferentes (glucósido, éter, acetal, semiacetal, ...) y distribuidos de forma un tanto aleatoria.

Alcohol
coniferílicoAlcohol
p-hidroxicinámicoAlcohol
sinapílico

3.1.4. Celulosa



La celulosa del corcho se encuentra en forma libre. Como es sabido, se trata de un polímero lineal de D-glucosa en β (1 \rightarrow 4).

3.1.5. Taninos

Los taninos del corcho son sustancias polifenólicas que generalmente se eliminan en el proceso de cocción del corcho. Soares [68], mediante cromatografía en papel de estas aguas, consigue identificar catecol, orcinol y ácido gálico.

3.1.6. *Constituyentes diversos*

- *Materia mineral*

El contenido en cenizas varía entre el 2 y 3%. Los elementos mayoritarios de las cenizas son sodio, potasio, calcio, magnesio, aluminio, hierro, azufre, fósforo y silicio; en algunos casos se han encontrado trazas de litio, cobre, cromo, titanio o vanadio.

- *Agua*

El contenido en agua oscila alrededor del 3%.

- *Glicerina*

La presencia de glicerina en el corcho ha estado sometida a controversia durante mucho tiempo. Forma parte de la suberina, ya que no es posible extraerla directamente, y su contenido varía con la edad del corcho.

La constitución química del corcho no es todavía suficientemente conocida. Si bien la fracción suberina se ha estudiado de forma especial, los otros grupos de constituyentes, polisacáridos, lignina y taninos no han sido objeto de estudios detallados.

3.2. *La industria corchera*

El objetivo primario de la explotación del corcho es la fabricación de tapones. Por ello, se pueden distinguir dos tipos de industrias:

- Industrias preparadoras, dedicadas a la elaboración de corcho en plancha a partir de corcho seleccionado en el campo. Las principales operaciones que se realizan en este tipo de industrias son la selección, cocido y recorte de las planchas. El destino de sus productos es exclusivamente la fabricación de tapones. Conviene resaltar que del corcho en plancha sólo se obtiene aproximadamente el 30% en peso en forma de tapones [51].
- Industrias transformadoras, que elaboran sus productos mediante aglomeración de granulados de los subproductos de la fabricación de tapones y de los otros corchos no aptos para la fabricación de corcho en plancha. Los productos de estas industrias constituyen una gama variada de artículos que van desde aislamientos térmicos, acústicos y

vibratorios de corcho negro expandido al vapor, a revestimientos decorativos de suelos y paredes, pasando por tapones aglomerados, discos aglomerados para chapas de cierres de botellas, etc.

La distribución de la producción global media en el último decenio fue la siguiente:

- Producción de tapones (entre un 5 y un 10%)
- Exportación corcho en plancha y productos de primera calidad sin transformar (entre un 30 y un 40%)
- Subproductos granulados (entre un 50 y un 65%)

De los subproductos granulados el 45% proceden de desperdicios de las industrias preparadoras de tapones y el 55% restante de bornizos y refugos no considerados aptos para la fabricación de corcho en plancha.

4. OBJETO DEL TRABAJO

De cuanto se ha expuesto en los apartados anteriores se puede deducir que los datos obtenidos al estudiar el equilibrio y los aspectos termodinámicos relacionados con el proceso de cambio iónico, pueden aportar una información extraordinariamente valiosa en relación con la naturaleza y magnitud de las interacciones entre los cambiadores de iones y los iones de cambio.

Por otra parte, puede deducirse asimismo que en el sector corchero se genera un elevado porcentaje de subproductos no aprovechables para la fabricación de tapones. Siendo Portugal el principal productor de corcho del mundo, presenta también un potente sector de industrias transformadoras, lo que unido a unos costes salariales inferiores a los españoles, hace que España pueda competir en el mercado internacional únicamente con productos más elaborados. El futuro de este sector pasa, por tanto, por la mejora del nivel tecnológico de la industria existente, complementado con otros programas de investigación y desarrollo que permitan la aparición de nuevos productos.

En el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Extremadura se ha realizado un trabajo experimental consistente en la preparación de cambiadores de iones a partir de residuos de corcho. En dicho trabajo se han preparado distintos cambiadores de iones mediante sulfonación de carbonizados de corcho, obtenidos por pirolisis de residuos en atmósfera de nitrógeno a las temperaturas de 300, 400, 500 ó 600 °C; la reacción de sulfonación

se ha llevado a cabo con H_2SO_4 concentrado, oleum del 10% y oleum del 20%, operando a temperaturas comprendidas entre 80° y 120°C. De todos ellos, el que mejores características presenta y por tanto elegido para la realización de este trabajo, es el obtenido a partir del carbonizado a 400°C, sulfonando con oleum del 20% y a la temperatura de 120°C.

El objeto del presente trabajo es la caracterización de las propiedades de intercambio de dicho cambiador, para lo cual se han obtenido las isotermas de cambio con Na^+ , Ca^{2+} y Fe^{3+} . Los resultados obtenidos nos permitirán comparar el comportamiento de este cambiador con el de otros previamente descritos en la bibliografía.

Uno de los objetivos del presente trabajo es la obtención de resinas cambiadoras de iones que sean estables a altas temperaturas. Con ello se pretende atrapar iones que no son adecuados para el medio ambiente, como ocurre con los generados en las centrales nucleares a altas temperaturas.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1].- Thompson, H. S.; J. Roy. Agr. Soc. Engl., 11, 68 (1850)
- [2]. - Way, J. T.; J. Roy. Agr. Soc. Engl. , 11, 313 (1850)
- [3]. - Way, J. T.; J. Roy. Agr. Soc. Engl. , 13, 123 (1852)
- [4]. - Lemberg, J.; Z. deut. geol. Ges., 22, 355 (1870)
- [5]. - Lemberg, J.; Z. deut. geol. Ges., 28, 519 (1876)
- [6]. - Wiegner, G.; J. Landwirtsch., 60, 111 (1912)
- [7]. - Harm, F. y Rümpler, A.; Sth. Intern. Congr. Pure Appl. Chem., 59 (1903)
- [8].- Gans, R.; Jahrb. preuss. geol. Landesanstalt, 26, 179 (1905)
- [9].- Gans, R.; Jahrb. preuss. geol. Landesanstalt, 27, 63 (1905)
- [10]. - Gans, R.; Zentr. Mineral Geol., 22, 699 (1913)
- [11].- Adams, B.A. y Holmes, E.L.; J. Soc. Chem. Ind. (London), 54, 1T (1935)
- [12].- Helfferich, F.; Ion Exchange. McGraw Hill (1962)
- [13].- Juda, W. y McRae, W. A.; J. Am. Chem. Soc., 72, 1044 (1950)
- [14].- Kressman, T.R.E.; Nature, 165, 568 (1950)
- [15].- Savidan, L.; Resinas cambiadoras de iones. Alhambra (1967)

- [16].- Barrer, R.M.; *Brit. Chem. Eng.*, 4, 267 (1959)
- [17].- Hersh, C.K.; *Molecular Sieves*. Reinhold. (1961)
- [18].- Wiegner, G.; *Trans. Soc. Chem. Ind.*, 50, 65T (1931)
- [19].- Barrer, R.M.; Buser, W. y Grütter, W.F.; *Helv. Chim. Acta*, 39, 518 (1956)
- [20].- Foster, M. D.; *Bull. Geol. Soc. Am.*, 63, 1250 (1952)
- [21].- Greene-Kelly, R.; *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1281 (1956)
- [22].- Mattson, S.; *Kgl. Landbruks-Högsk. Ann.*, 15, 308 (1948)
- [23].- Stout, P.R.; *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 4, 177 (1939)
- [24].- Lemberg, J.; *Z. deut. geol. Ges.*; 28, 519 (1976)
- [25].- Adler, H.; Klein, G. y Lindsay, F. K.; *Ind. Eng. Chem.*, 30, 163 (1938)
- [26].- Rosenheim, A.R.; *Ger. Patent* 463, 719 (1928)
- [27].- Permutit, A.G.; *Ger. Patents* 279,630 (1914), 383,321 y 383,322 (1923)
- [28].- Permutit, A.G.; *Ger. Patents* 295,623 (1916), 580,711 (1933) y 693,706 (1940)
- [29].- Barrer, R.M. y White, E.A.D.; *J. Chem. Soc.*, 1267 (1951)
- [30].- Breck, D.W.; Eversole, W.G.; Milton, R.M.; Reed, T.B. y Thomas, T.L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5963 (1956)
- [31].- Amphlett, C. B.; McDonald, L. A. y Redman, M. J.; *J. Inorg. & Nuclear Chem.*, 6, 220 (1958)
- [32].- Kraus, K. A. y Phillips, H. O.; *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 694 (1956)
- [33].- Kraus, K.A.; Carlson, T.A. y Johnson, J.S.; *Nature*, 177, 1128 (1956)
- [34].- Merz, E.; *Z. Elektrochem*, 63, 288 (1959)
- [35].- D'Alelio, G.F.; *U.S.A. Patent* 2,366,007 (1944)
- [36].- Rebollar, M.; Andrés, J. M. e Ibarra, J. V.; *Afinidad XLII*, 61 (1985)
- [37].- Ibarra, J. V.; Rebollar, M. y Gavilán, J.M.; *Fuel*, 63, 1743 (1984)
- [38].- Ibarra, J. V.; Juan, R. y Moliner, R.; *Afinidad, XL*, 229 (1983)
- [39].- Roy, M.; *J. Appl. Chem.*, 6, 335 (1956)
- [40].- Stach, H. in *Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie*. Urban & Schwarzenberg. Munich-Berlin (1957)
- [41].- Heimann, H. y Ratner, R.; *Bull. Res. Council Israel*, 3, 96 (1953)
- [42].- Mohan Rao, G. J. y Pillai, S. C.; *J. Indian Inst. Sci.*, A36, 70 (1954)

- [43].- Ramachandran, S. y Krishnamoorthy, S.; *Indian J. Tech.*, 22, 355 (1984)
- [44].- Raganathan, J. y Krishnamoorthy, S.; *J. Indian Chem. Soc.*, 61, 911 (1984)
- [45].- Chandrasekaran, M. B. y Krishnamoorthy, S.; *J. Indian Chem. Soc.*, 64, 134 (1987)
- [46].- Kember, N.F. y Wells, R.A.; *Nature*, 175, 512 (1955)
- [47].- Lederer, M. y Kertes, S.; *Anal. Chim. Acta*, 15, 226 (1956)
- [48].- Daul, G. C., Reid, J. D. y Reinhart, R.M.; *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1042 (1954)
- [49].- Smith, E.F., Mark, H.B., Jr. y MacCarthy, P.; Chemically modified peat as an economical means of water treatment, in *Recent advances in environmental analysis*; Frei, R.W. Editor. Gordon & Breack Sci. Pub. (1979)
- [50].- Ford, W.T., Beasley, G.H., Chong, B.P. y Neeley, J.W.; *J. Polym. Sci.*, 20, 1213 (1982)
- [51].- Pérez Marqués, S. y Pérez González, M; “El alcornoque y el corcho”. Universidad de Extremadura. (1982)
- [52].- “El corcho: estudio sectorial”. Vol. 7. Publ. Caja de Ahorros de Badajoz. (1987)
- [53].- “La agricultura y la ganadería: estudio sectorial”. Vol. 14 Publ. Caja de Ahorros de Badajoz. (1987)
- [54].- Ribas, I.; *Ion*, 2, 25 (1942)
- [55].- Gruart, J.; “El corcho: una estructura totalmente celular”. *Semana Vitivinícola*, p.4535-4539 (1979)
- [56].- Wiesner, J.; *Die Rohstoffe des Pflanzenreiches*, 2, 1785 (1828)
- [57].- Klein, G.; *Handbuch der Pflanzenanalyse*, 3, 221 (1932)
- [58].- Scurti, F. y Tomasi, G.; *Gazz. Chim. Ital.*, 46, 853 (1916)
- [59].- Karrer, P.; Peyer, J. y Zega, Z.; *Helv. Chim. Acta*, 5, 853 (1922)
- [60].- Ribas, I. y Blasco, E.; *An. Fis. Quim.*, 36, 141 (1940)
- [61].- Seoane, E y Ribas, I.; *An. Fis. Quim.*, 47B, 61 (1951)
- [62].- Ribas, I. y Gil-Curbera, G.; *An. Fis. Quim.*, 47B, 713 (1951)
- [63].- Ribas, I. y Seoane, E.; *An. Fis. Quim.*, 50B, 963 (1954)
- [64].- Segura, A.; Alonso, J.M.; Pereira, S. y Ribas, I.; *An. Fis. Quim.*, 53B, 369 (1957)

- [65].- Bescansa, J.L.; Gil-Curbera, G. y Ribas, I.; *An. Fis. Quim.*, 62B, 865 (1966)
- [66].- Guillemonat, A.; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 9, 589 (1942)
- [67].- Guillemonat, A.; *Ann. Fac. Sci. Marseille*, 30, 43 (1960)
- [68].- Soares, J. y Teodoro, J.; *Bol. Inst. Prod. Flor. Cortiça*, 420, 192 (1973)