



Universitat Autònoma
de Barcelona

DESARROLLO DE NUEVAS MEMBRANAS COMPUESTAS PARA LA SEPARACIÓN DE IONES METÁLICOS Y APLICACIONES ELECTROQUÍMICAS



Memoria presentada por
Jorge Macanás de Benito
para aspirar al grado de Doctor
en Ciencias Químicas.

Maria Muñoz Tapia, Profesora Titular de Química Analítica y **Dmitri N. Muraviev**, Investigador Ramon y Cajal, ambos del Departamento de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona,

CERTIFICAN: Que los estudios descritos en la presente memoria bajo el título “Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas” que presenta Jorge Macanás de Benito, Licenciado en Ciencias Químicas, han sido realizados bajo su dirección para optar la Grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Y para que así conste, firman la presente certificación en Bellaterra a 6 de Junio de 2006.

Maria Muñoz Tapia

Dmitri N. Muraviev

Los estudios que se recogen en la presente memoria forman parte de los siguientes proyectos de investigación:

- “Sistema integrado de técnicas de separación avanzadas. Purificación de productos químicos y valorización de residuos en aguas y suelos contaminados” (QUI99-0749-C03-01), CYCIT 1999-2002.
- “Técnicas de separación avanzadas. Procesos integrados de purificación de productos químicos y tratamiento de aguas y suelos contaminados” (PPQ2002-04267-C03-01), MCYT, 2002-2005.
- “Desarrollo de Nuevas Membranas Poliméricas Basadas en Silicatos Orgánicamente Modificados y en Membranas Activadas Compuestas para Aplicaciones Analíticas” (MAT2000-0506-P4-03), CICYT 2001-2004.
- “Nuevos materiales nanocomposites con propiedades bioelectrocatalíticas obtenidos mediante química combinatoria para aplicaciones en el campo de biosensores” (BIO2003-06087), MCYT, 2003-2006.

Expreso aquí mi sincero agradecimiento al Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació (DURSI) por la concesión de una beca predoctoral de cuatro años, así como la concesión de dos bolsas de viaje para realizar estancias de tres meses en el *Institut für Chemie*, del *GKSS Forschungszentrum* de Geesthacht (Alemania) y en el *Institut Européen des Membranes* de Montpellier (Francia). Asimismo quiero agradecer su excelente acogida al *Grupo de Superficies y Materiales Porosos* del *Departamento de Física* de la *Universidad de Valladolid* durante mi breve estancia en sus laboratorios.

Quod scripsi, scripsi.

ÍNDICE GENERAL

Índice General	IX
Índice de Tablas	XII
Índice de Figuras	XIII

AGRADECIMIENTOS	XV
------------------------	-----------

SUMMARY	XVII
----------------	-------------

ABREVIATURAS	XIX
---------------------	------------

1. INTRODUCCIÓN GENERAL	1
1.1. Procesos de separación con membranas	4
1.2. Membranas	5
1.2.1. Membranas Inorgánicas	7
1.2.2. Membranas Poliméricas	8
1.2.2.1. Polímeros	10
1.2.2.2. Polímeros funcionalizados: Membranas de Intercambio Iónico	12
1.2.2.3. Métodos de preparación de membranas poliméricas	15
1.2.3. Membranas Líquidas	17
1.2.3.1. Membranas Líquidas Soportadas	20
1.2.4. Membranas Compuestas	23
1.2.4.1. Técnicas de preparación de Membranas y Materiales Compuestas	24
1.2.4.2. Membranas Compuestas Activadas	26
1.3. Fenómenos de transporte en membranas	27
1.3.1. Mecanismos de transporte de SLM: transporte facilitado	30
1.4. Aplicaciones de las Membranas	31
1.4.1. Membranas para aplicaciones de separación	33
1.4.1.1. Filtración	33
1.4.1.2. Separación de gases y pervaporación	34
1.4.1.3. Electrodialisis	34
1.4.1.4. Liberación controlada	35
1.4.2. Membranas reactoras	36
1.4.2.1. Bioreactores de membrana	37
1.4.2.2. Membranas para pilas de combustible	37
1.4.3. Membranas sensoras	40

1.4.3.1. Sensores potenciométricos	40
1.4.3.2. Sensores y biosensores amperométricos	43
1.5. Nanopartículas	44
1.6. Bibliografía	46
<hr/>	
2. OBJETIVOS	55
<hr/>	
3. METODOLOGÍA	59
3.1. Reactivos	61
3.1.1. Preparación del ácido di-(2-etilhexil)ditiofosfórico	62
3.1.2. Preparación de SPEEK	63
3.2. Técnicas analíticas y de caracterización	64
3.2.1. Técnicas de caracterización de materiales y membranas	67
3.2.1.1. Adsorción-Desorción de Gases	69
3.2.1.2. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	71
3.2.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	72
3.2.1.4. Espectroscopia de Energía Dispersiva	73
3.2.1.5. Microscopia de Fuerza Atómica	73
3.2.1.5.1. Análisis de Fractales	76
3.3. Instrumentación	77
3.3.1. Electroodos Composite de Grafito-Epóxido	78
3.4. Estudio de Membranas Compuestas Activadas con ácido di-(2-etilhexil) ditiofosfórico	78
3.4.1. Preparación de ACMs	78
3.4.2. Caracterización morfológica de ACM	81
3.4.2.1. Caracterización por SEM	81
3.4.2.2. Caracterización por EDS	82
3.4.2.3. Caracterización por AFM	82
3.4.3. Evaluación del transporte de iones con ACM	83
3.5. Preparación de materiales compuestos con nanopartículas metálicas.	84
3.5.1. Preparación de PSMNP en matrices poliméricas no funcionalizadas.	86
3.5.2. Preparación de PSMNP en matrices poliméricas funcionalizadas.	86
3.5.2.1. PSMNP de cargas sucesivas y estructura core-shell.	88
3.5.3. Caracterización de materiales compuestos con PSMNP.	89
3.5.3.1. Caracterización microscópica (TEM, SEM y EDS).	89
3.5.3.2. Caracterización electroquímica.	89
3.5.3.3. Porosidad	90
3.5.3.4. Reactividad química.	90
3.6. Bibliografía	91
<hr/>	

4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	95
4.1.	Estudio de Membranas Compuestas Activadas	97
4.1.1.	Descripción morfológica general de las ACM	97
4.1.2.	Evaluación de las propiedades de transporte	104
4.1.2.1.	Transporte de sistemas monocomponentes	105
4.1.2.2.	Acumulación en la membrana	108
4.1.2.3.	Mecanismo de transporte	109
4.1.3.	Influencia de K_{ex} en el transporte	111
4.1.4.	Selectividad	116
4.1.5.	Estabilidad	121
4.2.	Estudio de materiales compuestos con nanopartículas.	123
4.3.	Estudio de PSMNP en matrices poliméricas no funcionalizadas	126
4.3.1.	Caracterización microscópica.	126
4.3.2.	Caracterización electroquímica.	129
4.4.	Estudio de PSMNP en matrices poliméricas funcionalizadas	131
4.4.1.	Caracterización morfológica.	135
4.4.2.	Cambios en la morfología del polímero.	139
4.4.3.	Caracterización electroquímica.	145
4.5.	Bibliografía	148
<hr/>		
5.	CONCLUSIONES	151
<hr/>		
	ANEXOS	157
	Anexo I	161
	Anexo II	171
	Anexo III	181
	Anexo IV	207
	Anexo V	217
	Anexo VI	229

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1: Homopolímeros y sus aplicaciones en Tecnología de Membranas.	11
Tabla 1-2: Polímeros utilizados en la preparación de membranas de intercambio iónico homogéneas.	14
Tabla 1-3: Sistemas de ACM estudiados hasta el momento.	26
Tabla 1-4: Resumen de las ecuaciones de transporte según la sistematización que imita la Ley de Ohm.	29
Tabla 1-5: Ecuaciones prácticas para la cuantificación del transporte.	30
Tabla 1-6: Tabla de procesos de membrana comercializados.	32
Tabla 1-7: Procesos de filtración o espectro de filtración.	33
Tabla 1-8: Aplicaciones industriales comerciales de la electrodiálisis.	34
Tabla 1-9: Tipos de pilas de combustible.	38
Tabla 1-10: Reacciones químicas implicadas en PEFC y DMFC.	39
Tabla 1-11: Tipos de electrodos de membrana selectivos a iones.	42
Tabla 3-1: Listado de los reactivos específicos y los polímeros utilizados.	62
Tabla 3-2: Longitudes de onda y principales interferencias para los elementos analizados por ICP-AES.	65
Tabla 3-3: Reseña de algunas de las técnicas AFM más ampliamente usadas.	75
Tabla 3-4: Resumen de las técnicas y equipos utilizados y su ubicación.	77
Tabla 4-1: Parámetros de la correlación lineal.	112
Tabla 4-2: Purezas iniciales y finales de diferentes sistemas binarios.	119
Tabla 4-3: Valores de flujo de extracción (J_{Feed}) y re-extracción (J_{Strip}) de bismuto en experimentos sucesivos (141 horas/ciclo).	121
Tabla 4-4: Fórmulas deducidas para el cálculo de G_n , S_n e I_n en diferentes sistemas cristalinos.	124
Tabla 4-5: Estudio teórico de la estructura cristalina bcc mediante la técnica “cheese slicing”.	124
Tabla 4-6: Intensidades de pico catódicas (i_{pc}) y anódicas (i_{pa}) y potenciales (E_{pc} , E_{pa}) para diferentes PS-Pt-PSMNP-GECE.	130
Tabla 4-7: Fracción de cobre en las cargas sucesivas de una matriz de SPEEK.	131
Tabla 4-8: Áreas superficiales experimentales y calculadas en función de la carga de cobre en materiales compuestos Cu-PSMNP-SPEEK.	144
Tabla 4-9: Parámetros relacionados con las curvas de calibración de los electrodos GECE de la Figura 4-35.	146
Tabla 4-10: Tabla comparativa de las dos técnicas de preparación de PSMNP estudiadas.	147

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1: Clasificación de las membranas en función de los criterios Naturaleza, Estructura y Tipo de Transporte que realizan.	6
Figura 1-2: Diferentes tipos de poros de membranas simétricas (arriba) o asimétricas (abajo).	9
Figura 1-3: Imágenes de microscopia electrónica de una membrana Nuclepore N0015 preparada por revelado de trazas: a) superficie de la membrana y boca de los poros, b) corte transversal en el que se ven poros de tipo recto no paralelos.	9
Figura 1-4: Métodos de preparación de membranas poliméricas.	15
Figura 1 5: Herramienta para la deposición de capas finas de polímero (izquierda). Diagrama ternario de un polímero, un disolvente y un no-solvente.	16
Figura 1-6: Diferentes tipos de membranas líquidas (ML): a) ML de volumen tipo H, b) ML de volumen tipo U, c) ML de emulsión W/O/W y d) ML soportada plana (SLM).	19
Figura 1-7: Investigación sobre membranas líquidas.	20
Figura 1-8: Mecanismos de transporte para transporte facilitado no acoplado (a), acoplado con cotransporte (b) y acoplado con contratransporte (c).	31
Figura 1-9: Estado de la investigación de algunas aplicaciones de membrana.	32
Figura 1-10: Esquema de un ensamblaje membrana-electrodo.	39
Figura 3-1: Reacción de síntesis de D2EHDTPA a partir de pentasulfuro de fósforo y 2-etilhexanol.	63
Figura 3-2: Fórmula de la polieterétercetona monosulfonada (SPEEK).	64
Figura 3-3: Fotografías del aplicador micrométrico RK Print Applicator utilizado para preparar láminas de SPEEK por inversión de fase por evaporación.	64
Figura 3-4: Esquemas teóricos de una voltamperometría cíclica (izq.) y una cronoamperometría (der.).	65
Figura 3-5: Esquema del proceso de Adsorción-Desorción .	70
Figura 3-6 Esquema del funcionamiento del Microscopio de Fuerza Atómica.	73
Figura 3-7: Esquema de la curva de fuerzas de Van der Waals que permite identificar los diferentes modos de operación en AFM: modo contacto, modo no contacto y modo intermitente.	74
Figura 3-8: Esquema general de la preparación de las ACM con D2EHDTPA y de las caracterizaciones realizadas.	79
Figura 3-9: Representación esquemática de la preparación por precipitación por inversión de fase de una membrana porosa plana de polisulfona soportada sobre un no-tejido.	80
Figura 3-10: Proceso multietapa para la producción de ACMs.	81
Figura 3-11: Fotografías de la celda utilizada para los experimentos de transporte. Las soluciones coloreadas permiten diferenciar entre la fase de alimentación y la de recuperación.	83
Figura 3-12: Esquema de la preparación y caracterización de PSMNP en matrices no funcionalizadas.	85
Figura 3-13: Esquema de la preparación de diferentes PSMNP en una matriz de SPEEK	87
Figura 3-14: Preparación de nanopartículas de cobre en SPEEK (1ª carga).	88
Figura 3-15: Preparación de diferentes tipos de PSMNP a partir de Cu-PSMNP mediante cargas sucesivas. MNP con estructura core-shell (Pt@Cu) (arriba) y Cu-PSMNP con doble carga (abajo).	88
Figura 4-1: Imágenes SEM de la superficie de PSf-Com (a) y secciones transversales de PSf-GTS (b) y PSf-Com (c).	98
Figura 4-2: Imágenes SEM de las secciones transversales de ACM preparadas a partir de PSf-GTS (a y b) y Psf-Com (c).	99
Figura 4-3: Caracterización de Psf-GTS (a) y Psf-Com (b) por AFM.	100
Figura 4-4: Rugosidad vs. área analizada para diferentes muestras	101
Figura 4-5: Diagrama fractal para ACM-PSf-GTS con diferente cantidad de extractante.	102
Figura 4 6: Defectos de las membranas ACM-0-PSf-GTS: estrías (a) y valles (c).	102
Figura 4 7: Diagrama fractal para membranas frescas y utilizadas para transportar Zn.	103
Figura 4 8: % de extracción y re-extracción de Zn ²⁺ vs. tiempo para ACM-500 preparadas sobre PSf-GTS y PSf-Com.	105
Figura 4-9: Extracción-reextracción de Cd ²⁺ y Cu ²⁺ a través de una membrana ACM 500mM.	106
Figura 4-10: Transporte de Bi ³⁺ a favor (izquierda) y en contra del gradiente de concentración (derecha).	107
Figura 4-11: Representación del porcentaje de re-extracción de Zn ²⁺ y Ni ²⁺ en las mismas condiciones.	107
Figura 4-12: Acumulación de metal en la membrana para zinc, cadmio, cobre y bismuto.	108

Figura 4-13: Mecanismos de transporte: A) salto iónico y B) difusión libre del transportador.	110
Figura 4-14: Representación del flujo a través de la membrana respecto el valor de $\log K_{ex}$.	114
Figura 4-15: Flujo de re-extracción en función de $\log K_{ex}$ y $\log K_{Cl}$ (izq.) y linealización (der.).	116
Figura 4-16: Extracción-Re-extracción en función del tiempo para sistemas binarios Zn-Cd.	117
Figura 4-17: Sistemas binarios de Zn^{2+} y Bi^{3+} : a) ratio 5:1, b) ratio 5:3 y c) ratio 1:1, (Zn:Bi).	118
Figura 4-18: Influencia de la adición de iones parasitarios (cadmio, derecha; bimoto, izquierda) sobre el transporte de Zn.	120
Figura 4-19: Relación entre el % de fracción superficial (Sn/Gn) y el parámetro n y el número de celdas unidad que forman la estructura (n^3).	125
Figura 4-20 Típicas imágenes TEM de Pt-PSMNP.	127
Figura 4-21 Típicas imágenes TEM de Pt-PSMNP en polisulfona a diferentes aumentos.	128
Figura 4-22: Comparación de las CV para diferentes GECE modificados: a) membranas preparadas por evaporación: PVC (rojo), PVC-Pt-PSMNP (azul) y PS-Pt-PSMNP (negro); b) electrodo sin membrana (negro) y membranas preparadas por inversión de fase: PS (azul), PS-Pt-PSMNP (rojo).	129
Figura 4-23: Fotografías de los cambios graduales que experimenta la membrana durante el segundo ciclo de carga con iones de cobre: (a) inicio, (b) tiempo intermedio, (c) final de la carga.	133
Figura 4-24: Cinéticas de corrosión de MNP en medio ácido	134
Figura 4-25: Imágenes TEM de Cu-PSMNP-SPEEK con una carga: a) c) y d) partículas separadas, b) visión singular de la partícula marcada en a), e) partículas de < 10 nm y f) agregaciones de MNP.	135
Figura 4-26: Histograma correspondiente a Cu-PSMNP-SPEEK con una única carga e imagen de difracción de Rayos X que muestra la elevada cristalinidad de las MNP.	136
Figura 4-27: Imágenes TEM de PSMNP bimetalicas preparadas en SPEEK: a), b), c) y d) Cu-Pt-PSMNP, e) y f) Cu-Pd-PSMNP, g) y h) Co-Pt-PSMNP e i) Ni-Pt-PSMNP.	137
Figura 4-28: Histograma correspondiente a Pt@Cu-PSMNP-SPEEK y espectro EDS que indica una composición Cu:Pt 95:5.	138
Figura 4-29: Esquema de la reducción parcial de Cu-PSMNP por iones de platino.	138
Figura 4-30: Imágenes de AFM de los cambios morfológicos de las membranas de SPEEK como consecuencia del incremento de la temperatura. SPEEK sin tratamiento (izquierda), SPEEK-400°C (derecha).	140
Figura 4-31: Reacción de condensación de los grupos sulfónicos de la SPEEK que provoca su entrecruzamiento.	141
Figura 4-32: Imágenes SEM de a) la membrana de SPEEK inicial, b y c) después del primer ciclo de carga, d y e) después del segundo ciclo y f y g) después del tercer ciclo. Las imágenes c), e) y g) muestran una magnificación superior en la que se aprecia mejor la estructura "worm-like".	141
Figura 4-33: Imagen AFM de una membrana Cu-PSMNP-SPEEK con un solo ciclo de carga.	142
Figura 4-34: Variación del volumen de los poros en función del diámetro medio de los mismos para diferentes membranas cargadas con Cu-PSMNP.	144
Figura 4-35: Curvas de calibración para electros GECE modificados con SPEEK, Cu-PSMNP con una carga, dos cargas y Cu-Pt-PSMNP.	145

AGRADECIMIENTOS

Preparar esta tesis ha llevado su tiempo. Ha sido un trabajo duro pero con varias recompensas. Una de ellas es haber tenido la oportunidad de relacionarme con mucha gente a la que tengo muchas cosas que agradecer. Con estas frases quiero reconocer todo el apoyo que he recibido durante la realización de este doctorado.

Ante todo quiero mostrar mi profundo agradecimiento hacia mis directores de tesis. En primer lugar a Maria que ha sabido guiarme a través de la difícil senda de la investigación con buen humor y buenas palabras. Gracias Maria por demostrarme una y otra vez la confianza que tienes en mí.

También quiero agradecer a Dmitri que haya contado conmigo para entrar en el pequeño gran mundo de la Nanotecnología. Gracias por tus conocimientos y por catalizar el proceso de publicación.

Quiero reconocer a Manolo el papel que ha tenido en esta historia ya que fue él quien me llamó hace ya muchos, muchos años para empezar a marranear en un laboratorio científico. Gracias también a Masha que tiene su rincón especial en estos agradecimientos por haber sido la primera persona que me enseñó cómo se dominan las membranas revoltosas.

¿Qué decir de los compañeros de laboratorio? He tenido ya tantos que corro el riesgo de olvidarme alguno. Empecemos por los que ya no están pero que dejaron su impronta: Anna

Gonzalo, Juanan, Xavi, Mupa, Francesc, Tània, Elisenda, Lulú, Larisa y Anna Torrado. Os echo de menos. A otros todavía les puedo dar las gracias en directo porque andan por aquí: Marta, Àngels, Anna Bernaus, Agustí, Marc, Johannes. Al Dr. Gustavo porque me enseñó a descargar la adrenalina, a Jaime por esas pausas tan necesarias, a Montse por estar siempre ahí para todo, a Lluís por darme la oportunidad de hacer de jefecillo, a Aleix por dejarme enseñarle lo que sé... A Amanda y Marinela por su ayuda en este trabajo.

Un saludo especial para las secretarias que han agilizado todos mis papeles: Sílvia, M^a Dolors, Rosa y Faly.

Merece un especial agradecimiento el magnífico Dr. José Antonio con el que he compartido años, amistad y transporte y que siempre ha sido un estímulo para superarme.

Gracias también a los amigos, los que ya tenía (Fernando, Bego, Trini, Mar, Sergio, Arancha, Isa, Ismene) y a los grandes amigos que he ido haciendo por ahí gracias a este doctorado: Jerusa, Marco, Luís, Ethel, Mauricio, Dieter, Marcia, Feina, Christophe... Gracias a los chicos y chicas del NYM (Carles, Carol, César, Marta, Tània) por aquel fantástico congreso.

Y finalmente gracias a mis padres, a mi hermano y a Marta. Gracias por tener paciencia. Ahora ya está.

SUMMARY

The research reported in this is memory deals with the development of new composite membranes and materials with enhanced properties prepared by using the SPHINER technique. This technique consists in the incorporation of reagents in solid phase as a first step to prepare composite materials.

By these means, Activated Composite Membranes (ACM) containing di(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid as a carrier have been prepared. These membranes are bilayer membranes with a microporous support of polysulfone and a thin dense layer of polyamide in the top. Inside, the incorporated reagent is an extracting agent capable to complex metal ions of interest. The ACM have demonstrated their capacity to selective and effective transport several metal ions such as zinc, cadmium, bismuth, copper, tin and indium. From the data collected in the course of the investigations, a semi-quantitative model has been obtained to predict the ion flux for a specific system in function of the equilibrium constant of the involved species. Moreover, an exhaustive morphological characterization has been carried out in order to link the membrane structure parameters with their transport properties. This characterization has revealed that the formation of the polyamide layer onto commercial polysulfone supports yields to unsatisfactory composite membranes without transport properties.

In addition, new materials containing metal nanoparticles (MNP) have been prepared by inter-matrix synthesis in both functionalized and non-functionalized polymers that behave as synthetic nanoreactors. It has been possible to synthesise bulk metal nanoparticles and *core-shell* ones. The formed nanoparticles have been characterized by microscopic techniques in order to know their size, distribution, and crystalline degree. All the parameters have been found satisfactory. In addition, the developed nanoobjects have been incorporated in the sensing membranes of amperometric sensors and, as a results, their efficiency has increased considerably.

ABREVIATURAS

ACM = membrana compuesta activada (*Activated Composite Membrane*)
AD = adsorción-desorción
AEM = membrana de intercambio de aniones (*Anion Exchange Membrane*)
AES = espectroscopia de electrones Auger (*Auger Electron Spectroscopy*)
AFC = pila de combustible alcalina (*Alkaline Fuel Cell*)
AFM = microscopia de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*).
bcc = cúbico centrado en el cuerpo (*body centered cubic*)
BET = Brunauer-Emmett-Teller
BLM = membrana líquida de volumen (*Bulk Liquid Membrane*)
CA = acetato de celulosa (*Cellulose Acetate*)
CEM = membrana de intercambio de cationes (*Cation Exchange Membrane*)
CN = nitrato de celulosa (*Cellulose Nitrate*)
cph = hexagonal compacto (*close-packed hexagonal*)
CTA = triacetato de celulosa (*Cellulose Triacetate*)
CV = voltametría cíclica (*Cyclic Voltametry*)
CVD = deposición química en fase vapor (*Chemical Vapour Deposition*)
D = Diálisis
D2EHDTPA = ácido di(2-etilhexil)ditiofosfórico
D2EHPA = ácido di(2-etilhexil)fosfórico
DMF = Dimetilformamida
DMFC = pila de metanol directo (*Direct Methanol Fuel Cell*)
DR = liberación controlada (*Drug Release*)
ECM = material de extracción cromatográfica (*Extraction Chromatographic Material*)
ED = Electrodiálisis
EDS = espectroscopia de energía dispersiva (*X-Rays Energy Dispersion Spectroscopy*)
EML = membrana líquida de emulsión (*Emulsion Liquid Membrane*)
ESCA = espectroscopia electrónica para análisis químico (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*)
FC = pila de combustible (*Fuel Cell*)
fcc = cúbico centrado en las caras (*face-centered cubic*)
GECE = electrodos composite de grafito-epóxido (*Graphite-Epoxy Composite Electrodes*)
GSB = Grup de Sensors i Biosensors (UAB)
GTS = Grupo de Técnicas de Separación en Química (UAB)
HF-SLM = membranas líquidas soportadas en módulo de fibras huecas (*Hollow-Fiber Supported Liquid Membrane*)
ICMAB = Institut de Ciència de Materials de Barcelona
ICP-AES = espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (*Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry*)
IEM = membrana de intercambio iónico (*Ion-Exchange Membrane*)
IMS = síntesis intermatricial (*Inter-Matrix Synthesis*)
IR-ATR = espectroscopia de infrarrojo por reflexión Total Atenuada (*Infrared-Attenuated Total Reflection*)
IS = espectroscopia de impedancia (*Impedance Spectroscopic*)
ISE = electrodo selectivo a iones (*ion selective electrode*)
MBR = biorreactor de membrana (*Membrane Bioreactor*)
MCFC = pila de combustible de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell*)
MEA = ensamblaje electrodo-membrana (*Membrane Electrode Assembly*)
MF = Microfiltración
MFC = pila de combustible de membrana (*Membrane Fuel Cell*)
MNP = nanopartículas metálicas (*Metal Nanoparticle*)
MWCO = peso molecular nominal límite (*Molecular Weight Cut-Off*)
NMR = resonancia magnética nuclear (*Nuclear Magnetic Resonance*)
NPOE = 2-nitrofeniloctil éter
OI = Ósmosis Inversa
PA = Poliamida

PAFC = pila de combustible de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC*)
 PAI = Poliamidaimida
 PAN = Poliacrilonitrilo
 PBTP = Polibutilenotereftalato
 PC = Policarbonato
 PDMSi = Polidimetilsilano
 PE = Polietileno
 PEA = Poliéteramida
 PEEK = polietétercetona (*Polyetheretherketone*)
 PEFC = pila de combustible de electrolito polimérico (*Polymer Electrolyte Fuel Cell*)
 PEI = Polieterimida
 PES = Poliétersulfona
 PESu = Polietersulfona
 PET = Polietilentereftalato
 PFC = Perfluorocarbono
 PFU = Polifurfural
 PI = Poliimida
 PM = Peso Molecular
 PMMA = Poli(Metil Metacrilato)
 PP = Polipropileno
 PPO = óxido de polipropileno (*PolyPropilene Oxide*)
 PPS = sulfuro poli(fenileno) (*Polyphenylene Sulfide*)
 PSF = Polisulfona
 PSMNP = nanopartícula metálica estabilizada con polímero (*Polymer Stabilized Metal NanoParticle*)
 PSu = Polisulfona
 PTFE = politetrafluoroetileno (*PolyTetraFluoroEthylene*)
 PV = Pervaporación
 PVA = poliálcohol vinílico (*Poly(vinyl alcohol)*)
 PVC = poli(cloruro de vinilo) (*Poly(vinyl chloride)*)
 PVDF = fluoruro de polivinilideno (*PolyVinylidene Fluoride*)
 SEM = microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*)
 SG = Separación de Gases
 SIMS = espectroscopia de masas de iones secundarios (*Secondary Ions Mass Spectroscopy*)
 SIR = resina impregnada (*Solvent Impregnated Resin*)
 SLM = membrana líquida soportada (*Supported Liquid Membrane*)
 SM = Servei de Microscopia (UAB)
 SMAP = Grupo de Superficies y Materiales porosos (UVA)
 SOFC = pila de combustible de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell, SOFC*)
 SPEEK = polietétercetona sulfonada (*Sulfonated PolyEtherEtherKetone*)
 SPEM = membrana de electrolito polimérico sólido (*Solid Polyelectrolyte Membrane*)
 SPHINER = reactivos incorporados en fase sólida (*Solid-Phase-Incorporated Reagents*)
 SPM = microscopía de barrido de sonda (*Scanning Probe Microscopy*)
 SRS = síntesis por reducción en disolución (*solution reduction synthesis*)
 STM = microscopía de efecto túnel (*Scanning Tunneling Microscope*)
 TBPO = óxido de tributilfosfina (*Tributylphospine Oxide*)
 TEM = microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*)
 THF = Tetrahidrofurano
 UAB = Universitat Autònoma de Barcelona
 UF = Ultrafiltración
 UVA = Universidad de Valladolid
 XPS = espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (*X-Rays Photoelectron Spectroscopy*)
 XRD = difracción de rayos X (*X-Rays Diffraction*)

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN GENERAL

*La lectura es de gran utilidad
cuando se medita lo que se lee.*

N. Malebranche

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

En multitud de ocasiones es necesario separar unas especies químicas de otras con el objetivo final de purificarlas, recuperarlas, analizarlas o seleccionarlas para que participen en una reacción química [1]. Estas separaciones, que pueden realizarse a pequeña o gran escala, se fundamentan en diferentes técnicas y sistemas de separación en función de la finalidad última de la separación y de las especies implicadas.

Algunos ejemplos clásicos son: la purificación de los productos fabricados en un proceso productivo que deben separarse de otros subproductos de reacción y de los reactivos iniciales; la recuperación de agentes catalizadores de alto valor añadido o bien la eliminación selectiva de contaminantes más o menos tóxicos. Además, existen también las llamadas separaciones analíticas que son un paso previo a la medida analítica y que permiten utilizar métodos de determinación menos selectivos ya que los analitos se separan de aquellas sustancias que podría actuar como interferentes [2].

El fundamento de la separación depende esencialmente de las diferencias en las propiedades físico-químicas de las sustancias implicadas. Algunas de estas propiedades son el tamaño, la solubilidad, la volatilidad, la densidad, la geometría molecular, la relación carga/masa o la reactividad química, entre otras [3]. Como consecuencia de la gran variedad de propiedades físico-químicas, existe una plétora de métodos de separación disponibles y la elección del método más conveniente en cada caso es crucial para poder reducir tanto los costes de

preparación de un producto concreto como para disminuir el impacto ambiental del mismo. Como ejemplos de técnicas de separación se pueden citar la precipitación diferencial, la extracción con disolvente, la destilación, la pervaporación, los procesos de intercambio iónico, la flotación, la electrodeposición, las técnicas de adsorción-desorción selectiva, los diferentes tipos de filtración, etc. [4,5]. En esta introducción se citarán algunos procesos en los que interviene una membrana como elemento separador.

1.1. Procesos de separación con membranas

Los procesos que utilizan membranas son teóricamente simples ya que idealmente sólo incluyen dos fluidos (*fase de alimentación* y *fase de recuperación* o *permeato*) y un elemento separador (*membrana*). Sin embargo, la creciente complejidad de las operaciones que necesitan un tratamiento de separación hace que los procesos de membranas sean a su vez más complicados [6].

De manera general, algunas de las principales ventajas de los procesos que emplean membranas son [7]:

- la separación se realiza de forma continua,
- el consumo de energía es pequeño,
- los procesos son fácilmente combinables con otros procesos de separación,
- el escalado de los procesos es sencillo,
- las propiedades de las membranas son ajustables y
- no es preciso añadir aditivos.

No obstante, las virtudes expuestas en la lista anterior son generales pero no son estrictamente compartidas por todos y cada uno los procesos que utilizan membranas. Así, existen casos concretos en los que la energía necesaria para llevar a cabo la separación es un obstáculo importante para la extensión industrial del proceso (p.e. en electrodiálisis). Otros procesos implican necesariamente la adición de aditivos para mejorar el funcionamiento del proceso de separación o para evitar el ensuciamiento (*fouling*) que puede mermar las propiedades separadoras de las membranas. Al mismo tiempo, aunque la variedad de

membranas existente es muy amplia y su modificación es sencilla, todavía no se dispone de las membranas ideales para determinados procesos (p.e. para pilas de combustible).

Desde el punto de vista industrial, entre las ventajas citadas destaca claramente la facilidad de combinar los procesos de membrana con otros procesos de separación así como la relativa facilidad de tratar volúmenes diferentes (de mililitros a metros cúbicos de fluido) sin variar demasiado el equipamiento necesario para la separación. Un buen ejemplo de combinación de técnicas de separación es la destilación asistida por membranas [6]. En contraposición, desde el punto de vista científico, la ventaja más interesante de las membranas es la posibilidad de diseñar materiales y procesos para una aplicación concreta jugando con la amplia variedad de materias primas y configuraciones disponibles.

No hay que olvidar, sin embargo, que los procesos de membrana adolecen también de manera general de una serie de inconvenientes intrínsecos que implican la necesidad de la investigación en este campo. Algunas de las principales dificultades son: bloqueo de la membrana por polarización por concentración o ensuciamiento, vida media corta y baja selectividad [6].

A lo largo de esta memoria se recogen diferentes estrategias para el desarrollo de nuevas membranas que puedan solucionar o al menos paliar los citados inconvenientes.

1.2. Membranas

La **Tecnología de Membranas** es una disciplina relativamente joven y dinámica que todavía tiene un componente empírico importante. Aún hoy en día es ciertamente difícil encontrar una definición concluyente de **membrana** que proporcione una idea clara de aquello a lo que nos referimos. Esto deriva de la gran variedad morfológica, estructural y de composición que presentan los distintos materiales o dispositivos agrupados bajo el nombre genérico de membrana. Una definición comúnmente aceptada es la siguiente: “*una membrana es una región material que actúa de barrera entre dos fluidos y que restringe o favorece el movimiento de uno o más componentes de los fluidos a través de ella*” [8,9,10,11]. Para completar esta definición general, comúnmente se opta por escoger ciertos criterios de clasificación para esclarecer al máximo las características y propiedades de las membranas. Algunos de los criterios de clasificación más habituales son la naturaleza, la

estructura o el mecanismo de transferencia tal y como se puede observar en el resumen general presentado en la **Figura 1-1** [9].

Naturaleza	Naturales	Biológicas	Bicapas lipídicas
		No biológicas	Arcillas
	Sintéticas	Inorgánicas	Metálicas Vitreas Cerámicas
		Poliméricas	Polímeros funcionalizados Polímeros no funcionalizados
		Líquidas	De volumen De emulsión Soportadas
Compuestas	Por capas superpuestas Por inclusión Por mezcla de polímeros		
Estructura	Estructura Microscópica	según porosidad	Densas Porosas Microporosas Mesoporosas Macroporosas
		según configuración	Simétricas Asimétricas
	Estructura Macroscópica	Laminares Tubulares Fibras huecas	
Transporte	Membranas Porosas	Difusión de Knudsen Flujo fase líquida Difusión	
	Membranas de intercambio iónico	Intercambio catiónico o aniónico Difusión	
	Membranas Densas	Difusión-Disolución	

Figura 1-1: Clasificación de las membranas en función de los criterios Naturaleza, Estructura y Tipo de Transporte que realizan [9].

Para esta introducción se ha escogido el criterio descriptivo de naturaleza para poder incidir en la importancia de los materiales que forman las membranas, pero también se hará referencia a la clasificación por estructura ya que ésta es fundamental para poder entender que la variabilidad de las membranas (tanto disponibles actualmente como futuras) es fruto de la combinación de diferentes morfologías con diferentes materiales. Esta combinación permite obtener casi infinitas variaciones de membranas de diferente composición química que además presentan diferente espesor, porosidad, asimetría, etc.

En los siguientes apartados, se comentan en detalle las membranas clasificadas según sean inorgánicas, poliméricas, líquidas o compuestas.

1.2.1. Membranas Inorgánicas

Desde el punto de vista del material que las compone, las membranas inorgánicas se pueden dividir en dos amplios grupos: el de las membranas cerámicas basadas en óxidos metálicos y el de las membranas metálicas. Gracias a su composición, las membranas inorgánicas son especialmente estables térmica y químicamente, son resistentes a las diferencias de presión y son inertes frente a la degradación microbiológica [10].

Por su parte, las membranas cerámicas se caracterizan por tener una elevada resistencia a los disolventes, propiedad que, añadida a las anteriormente citadas, las hace especialmente interesantes para procesos de separación de fluidos no acuosos en condiciones extremas. Por lo que se refiere a su preparación, suelen confeccionarse membranas microporosas por la ruta sol-gel de óxidos de aluminio, titanio o silicio seguida de una sinterización a alta temperatura. El proceso de sinterización consiste en aglutinar un material granulado o en forma de polvo por efecto de la presión y la temperatura con objeto de conseguir una lámina sólida de porosidad variable.

Algunos de los inconvenientes más importantes de este tipo de membranas son su fragilidad y su baja relación superficie/volumen. Además, como consecuencia del elevado aporte energético implicado en su preparación, el coste de estas membranas es relativamente alto y no se utilizan ampliamente en la industria a menos de que se trate de aplicaciones específicas en las que el uso de membranas poliméricas no es viable [12]. Un caso especial

son las membranas basadas en zeolitas que gracias a la posibilidad de inmovilizar fácilmente catalizadores en su interior han tenido un importante desarrollo en los últimos años [13,14].

Por otro lado, algunas membranas metálicas densas (p.e. de paladio) tienen como aplicación más característica la separación de hidrógeno. Por ejemplo, mediante el uso de una membrana de paladio de 25 micras de espesor se puede obtener hidrógeno con una pureza del 99.9% en un solo ciclo [15]. Un claro inconveniente de estas membranas es el elevando coste de los metales nobles por lo que se estudia el uso de otros metales como tántalo o vanadio en combinación con paladio [16].

1.2.2. Membranas Poliméricas

Las membranas orgánicas o poliméricas constituyen el campo más amplio y desarrollado de las membranas, tanto desde el punto de vista de volumen de fabricación como desde el campo de las posibles aplicaciones. El motivo principal que ha llevado a esa situación tiene que ver con la característica versatilidad de los polímeros que los ha hecho también imprescindibles en otras aplicaciones tecnológicas e industriales y que se puede resumir en estas tres aportaciones básicas:

- existe la posibilidad de ejercer cierto control sobre las configuraciones moleculares de los polímeros, cosa que incide en la permeabilidad y selectividad de las membranas,
- los polímeros pueden adoptar con facilidad diferentes formas físicas lo cual presenta una ventaja en el plano tecnológico y
- la gran variedad de polímeros existentes permite escoger aquellos más interesantes para diseñar una membrana determinada.

Desde el punto de vista estructural, las membranas poliméricas se dividen clásicamente en dos grupos haciendo referencia a su estructura interna: membranas **porosas** y **no porosas (densas)**. El límite para pertenecer a una u otra categoría viene dado por la resolución de las técnicas de caracterización de materiales porosos. Así, habitualmente se considera que una membrana es porosa si tiene poros con un diámetro superior a 20Å. Por el contrario, si no

existe evidencia de poros de ese tamaño se considera que la membrana es densa, aunque se admite que puede contener “huecos” con diámetros comprendidos entre 10 y 20 Å [9].

Para las membranas porosas, son los parámetros característicos definidos por la estructura porosa y no la naturaleza del polímero los que determinan principalmente el tipo de transporte que pueden ejercer y los que decidirán su grado de selectividad. Algunos de estos parámetros son la medida de los poros, su distribución y su estructura. En la **Figura 1-2** se resumen algunas de las estructuras porosas típicas que a menudo aparecen en las membranas y que vienen determinadas fundamentalmente por el método de preparación utilizado en su fabricación[6]. Por ejemplo, las membranas preparadas por la técnica de revelado de trazas se caracterizan por tener poros tubulares muy rectos (**Figura 1-3**).

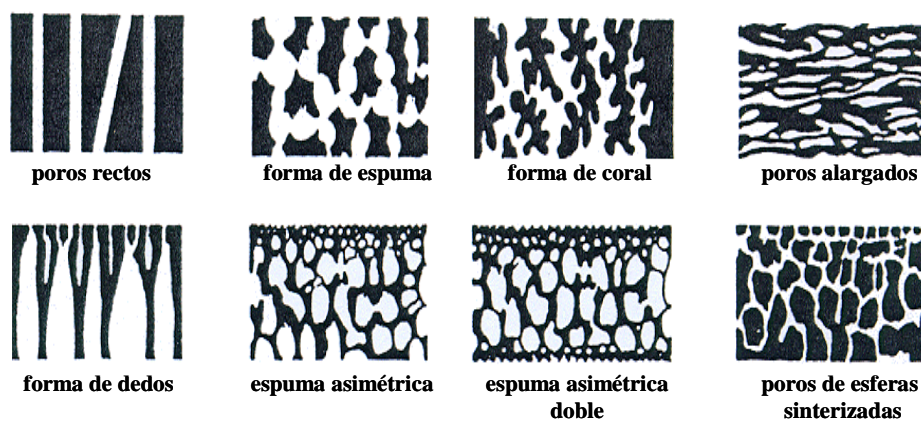


Figura 1-2: Diferentes tipos de poros de membranas simétricas (arriba) o asimétricas (abajo) [6].

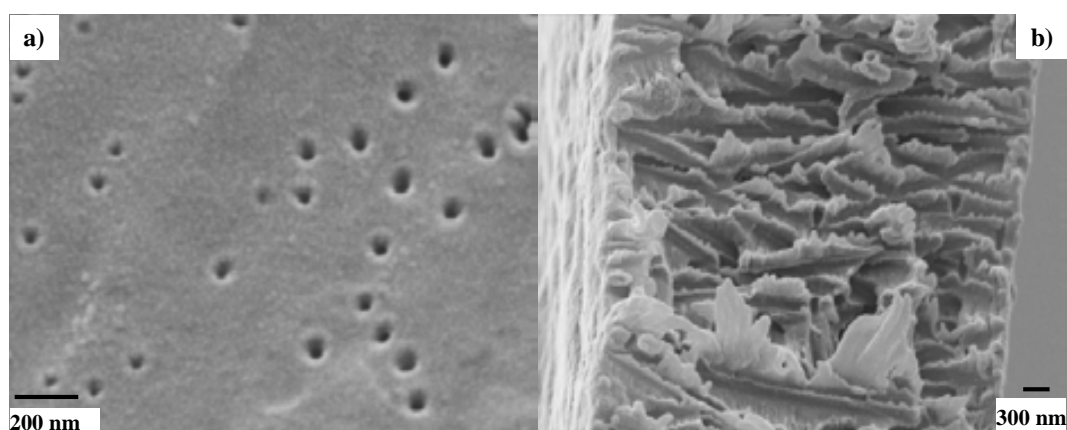


Figura 1-3: Imágenes de microscopía electrónica de una membrana Nuclepore N0015 preparada por revelado de trazas [17]: a) superficie de la membrana y boca de los poros, b) corte transversal en el que se ven poros de tipo recto no paralelos.

De manera contraria, en las membranas densas, la naturaleza del polímero será el aspecto fundamental que regirá el transporte ya que las propiedades de solubilidad y difusividad dependen fundamentalmente del material de la membrana, de la naturaleza de los fluidos en contacto y de las posibles interacciones que pueden tener lugar [7,10].

En definitiva, las propiedades de una membrana polimérica dependerán básicamente de dos factores: i) la naturaleza física y química del polímero y, ii) el método de preparación de la membrana.

1.2.2.1. Polímeros

Los materiales poliméricos utilizados en la preparación de membranas son diversos y su selección no es arbitraria sino que depende de las necesidades de la aplicación para la que éstas están destinadas. Para apreciar la gran diversidad de materiales existentes, en la **Tabla 1-1** se indican algunos de los polímeros que se utilizan habitualmente para la preparación de membranas monocomponentes u homopoliméricas y algunas de las aplicaciones más habituales de los mismos como ejemplo de la variedad de posibilidades que brindan este tipo de materiales [18]. A partir de las diferentes propiedades que tiene el material y teniendo en cuenta la naturaleza del proceso que se quiere realizar se podrá elegir el polímero más adecuado.

Un ejemplo de propiedad característica de los polímeros es la **temperatura de transición vítrea** (*glass transition temperature*, T_g) que se define como la temperatura a partir de la cual un polímero amorfo pasa del estado vítreo al estado elástico en el que la rotación de los grupos laterales de las cadenas poliméricas es más libre y permite conseguir membranas con cierta flexibilidad y con mayor volumen libre [7]. Para valores de T_g inferiores a 25°C, el polímero se encuentra en forma fluida a temperatura ambiente. Tal y como muestra la **Tabla 1-1** existe una gran dispersión de valores que van desde los -113°C para el politetrafluoroetileno (PTFE) hasta los 300°C para la poliimida (PI).

Tabla 1-1: Homopolímeros y sus aplicaciones en *Tecnología de Membranas* [7,10,18].

Polímero	Siglas*	Tg (°C)†	Aplicaciones‡						
			D	MF	UF	OI	SG	PV	ED
Acetato de celulosa	CA	80	✓	✓	✓	✓	✓		
Cloruro de polivinilo	PVC	87		✓					
Fluoruro de polivinilideno	PVDF	-40		✓	✓				✓
Nitrato de celulosa	CN	53			✓				
Óxido de polifenileno	PPO	167			✓		✓		
Perfluorocarbono	PFC (Nafion®)	–							✓
Poliacrilonitrilo	PAN	80-104	✓		✓				
Polialcoholvinílico	PVA	65-85	✓		✓			✓	
Poliamida	PA	50			✓	✓			
Poliamidaimida	PAI	–			✓		✓		
Polibutilenotereftalato	PBTP	–					✓		
Policarbonato	PC	150-155	✓	✓			✓		
Polidimetilsiloxano	PDMSi	-123					✓	✓	
Polieteramida	PEA	–				✓			
Poliétertercetona	PEEK	143					✓		
Poliétertercetona sulfonada	SPEEK	–					✓		✓
Polieterimida	PEI	210					✓		
Poliétersulfona	PESu, PES	225-230			✓				
Polietileno	PE	-60, -90, -120		✓			✓	✓	
Poliétlenotereftalato	PET	69		✓					
Polifurfural	PFU	–				✓			
Poliimida	PI (Kapton®)	300			✓		✓		
Polimetilmetacrilato	PMMA	10	✓						
Polipropileno	PP	-10		✓					
Polisulfona	PSf, PSu	190			✓		✓		
Politetrafluoroetileno	PTFE (Teflón®)	-113		✓					✓
Sulfuro de polifenileno	PPS	85			✓				
Triacetato de celulosa	CTA	187			✓	✓			

* En algunos casos las siglas corresponden al nombre del polímero en inglés. Todas las abreviaturas y su traducción se recogen en la Lista de Abreviaturas.

† T_g = temperatura de transición vítrea.

‡ D = diálisis, MF = microfiltración, UF = ultrafiltración, OI = ósmosis inversa, SG = separación de gases, PV = pervaporación y ED = Electrodialisis.

Otros ejemplo típico de propiedad variable según el polímero es la afinidad por el agua (hidrofilicidad). En las membranas de microfiltración se utilizan generalmente materiales hidrofóbicos como el policarbonato (PC), el polipropileno isotáctico (PP), el fluoruro de polivinilideno (PVDF) o el PTFE. A pesar de sus buenas prestaciones, uno de los problemas más importantes en la aplicación de estos polímeros es la adsorción de solutos que implica una disminución del flujo. Para superar este inconveniente, la tendencia actual es usar membranas hidrofílicas de celulosa o de ésteres de celulosa o bien materiales de mayor estabilidad química como poliamidas (PA), poliimidas (PI) o polisulfonas (PS) [6].

Por otra parte, los polímeros más utilizados para fabricar membranas densas para aplicaciones de separación de gases son: el polidimetilsiloxano (PDMSi o goma de silicona), la poliimida (PI) y la polisulfona (PSf) mientras que para ultrafiltración sobresalen el triacetato de celulosa (CTA) y la poliamida aromática (PA).

Finalmente, es destacable el grupo de los polímeros funcionalizados que se utilizan en la preparación de **membranas de intercambio iónico** (*Ion-Exchange Membranes*, IEM) algunos ejemplos de los cuales son los polímeros perfluorosulfonados (p.e. Nafion®, Selemion®...), los polímeros sulfonados de esqueleto aromático (p.e. polieteretercetona sulfonada, SPEEK) y los copolímeros sulfonados de divinilbenceno y estireno [6,10,19,20,21]. Dadas las especiales características de estos polímeros se tratan con más detalle en el próximo apartado.

1.2.2.2. Polímeros funcionalizados: Membranas de Intercambio Iónico

De manera sencilla se pueden definir las **membranas de intercambio iónico** (IEM) o **membranas de electrolitos poliméricos sólidos** (*Solid Polyelectrolyte Membrane*, SPEM) como membranas sintéticas con grupos funcionales ionizables que son permeables a electrolitos en solución acuosa [18]. Esta propiedad fundamental las hace enormemente atractivas para la industria química porque su uso permite la eliminación, adición, sustitución o concentración de iones en efluentes industriales y aguas de proceso.

Tradicionalmente, las IEM se clasifican de partida en membranas de intercambio catiónico o aniónico según cuáles sean los iones con los que interactúan y, como consecuencia, según cuáles sean los grupos funcionales que contienen [21]. Así, las **membranas de intercambio**

de cationes (*Cation Exchange Membranes*, CEM) contienen grupos cargados negativamente como por ejemplo: $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$, etc, fijados al esqueleto de la membrana. En contraposición, las **membranas de intercambio de aniones** (*Anion Exchange Membranes*, AEM) contienen grupos cargados positivamente del tipo: $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$ ó SR_2^+ .

Aunque la mayoría de las IEM se forman a partir de polímeros funcionalizados, también existen membranas constituidas a partir de materiales inorgánicos como zeolitas o sales de fosfato [22]. Sin embargo, estas membranas todavía presentan ciertas desventajas comparadas con las poliméricas como su elevado coste, sus pobres propiedades electroquímicas y un tamaño medio de poro excesivamente grande. En contraposición, este tipo de membranas puede resistir temperaturas superiores a las que toleran las membranas orgánicas [23].

Por lo que se refiere a las aplicaciones de estas membranas, la más característica es la **Electrodiálisis**, que se detallará más adelante [18]. Con todo, debido al creciente interés en las energías renovables, las IEM han incrementado en gran número las aplicaciones relacionadas con la electrólisis del agua ya sea en los electrolizadores que producen hidrógeno o en las pilas de combustible que lo consumen [24]. En estos equipos es necesaria la presencia de una membrana que permita el transporte constante de cargas para poder cerrar el circuito eléctrico [25]. En este sentido, las propiedades ideales de estas membranas transportadoras de protones son [21]:

- a) estabilidad química y electroquímica en las condiciones de operación,
- b) estabilidad mecánica,
- c) propiedades químicas compatibles con los elementos unidos a la membrana (p.e. catalizadores),
- d) extremadamente baja permeabilidad a las especies que reaccionan con el objetivo de incrementar la eficiencia del proceso,
- e) alto transporte de electrolito para mantener un contenido uniforme y evitar un posible secado,
- f) alta conductividad selectiva a protones y
- g) costes de producción compatibles con su aplicación.

Algunos polímeros comerciales como el Nafion® de DuPont cumplen todos estos requisitos excepto los puntos d) y g) pero presentan un grave problema medioambiental ya que se trata de matrices de perfluorocarbonos, compuestos que han sido declarados muy perjudiciales para la capa de ozono. Por este motivo en los últimos tiempos se han intentado desarrollar nuevas membranas que superen este inconveniente. En la **Tabla 1-2** se indican algunos polímeros que se utilizan en la fabricación de IEM, clasificados en función de si contienen o no flúor en su composición.

Tabla 1-2: Polímeros utilizados en la preparación de membranas de intercambio iónico homogéneas [26].

Tipo	Polímero
Membranas sulfonadas perfluoradas	Nafion®
	Flemion®
	Aciplex®
	Dow®
	Selemión®
	Gore-Select®
Membranas sulfonadas no fluoradas	Poliybenzimidazol
	Estireno/etileno-butadieno/stireno sulfonado
	Poliimididas sulfonadas
	Poliariletersulfonas parcialmente sulfonadas
	Poly(benzylsulphonic acid) siloxane PBS
	Divinilbenceno-estireno sulfonado
	Poliéterétercetona sulfonada (SPEEK)

Otro problema de las IEM es su baja capacidad para discriminar entre diferentes tipos de iones, especialmente si son de la misma carga. Este inconveniente sólo se ha conseguido solventar mediante la preparación de membranas compuestas que incluyen un agente que modifica las propiedades conductoras de la membrana como, por ejemplo, una capa polimérica delgada de carga contraria que permite discriminar entre iones más o menos polarizables [19].

Aunque la mayoría de las membranas de intercambio son del tipo homogéneo, es decir, están formadas únicamente por un polímero [27], también existen membranas heterogéneas donde un material intercambiador microgranulado (o molido) se encuentra distribuido en

una matriz inerte no funcionalizada. Un ejemplo son las membranas de PP, PS, PVC o resina fenólica que incorporan polvo de resinas intercambiadoras de iones y que debido a su estructura resultan más económicas que las membranas homogéneas [6]. Estas membranas heterogéneas pueden entenderse como una membranas compuestas.

1.2.2.3. Métodos de preparación de membranas poliméricas

De la misma manera que la diversidad de polímeros existentes es muy amplia, tal y como se extrae de lo comentado hasta ahora, los métodos de preparación de membranas también son muy abundantes y permiten diseñar una gran variedad de membranas con características muy diferentes. El tipo de técnica empleada dependerá fundamentalmente del material utilizado y de la estructura final deseada que, a su vez depende del tipo de técnica de separación que se va a poner en práctica. Por ejemplo, dependiendo el método de preparación, conseguiremos membranas simétricas o asimétricas, la invención de las cuales supuso una verdadera revolución ya que presentan la ventaja fundamental de proporcionar flujos superiores a los de las membranas simétricas en las mismas condiciones de operación. Por este motivo, la mayoría de las membranas comerciales utilizadas en procesos de filtración presentan una estructura asimétrica.

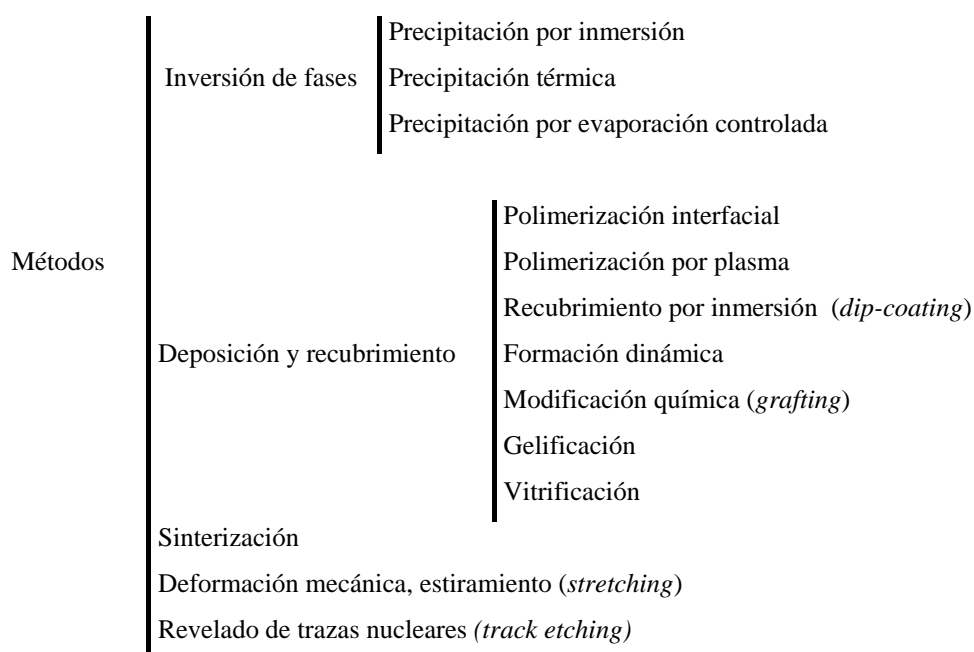


Figura 1-4: Métodos de preparación de membranas poliméricas [9].

Algunos de los diferentes métodos descritos para obtener membranas sintéticas poliméricas [7,9,18] se recogen en la **Figura 1-4**, aunque solamente destacaré dos de ellos que son los utilizados en la preparación de las membranas estudiadas en este trabajo: la inversión de fase y la polimerización interfacial.

La **inversión de fase** es un proceso basado en el cambio de fase de un polímero que pasa de manera controlada de fase líquida a estado sólido. Existen diferentes razones por las cuales una disolución de un polímero puede precipitar: presencia de un no-solvente, evaporación del disolvente o cambios de temperatura (congelación). Regulando las condiciones de precipitación, la morfología de la membrana puede ser controlada.

Dentro de las técnicas de inversión de fase, la *precipitación por evaporación del disolvente* es la más simple de todas. En este caso, el polímero se disuelve en un disolvente apropiado y la solución obtenida se distribuye sobre un soporte. Para realizar correctamente la deposición del film de solución polimérica se suelen utilizar instrumentos como el de la **Figura 1-5**. Una vez depositada la solución de polímero se deja evaporar el disolvente en una atmósfera adecuada, preferiblemente inerte. Esta técnica de preparación puede modificarse si se desea aplicando una temperatura superior a la temperatura ambiente para acelerar la evaporación en el caso de disolventes poco volátiles.

A veces se recurre a una mezcla de líquidos tales que uno de ellos pueda disolver el polímero y el otro no. Partiendo de una proporción adecuada en la que el polímero sea soluble, la evaporación progresiva del disolvente provocará su precipitación [7,28].

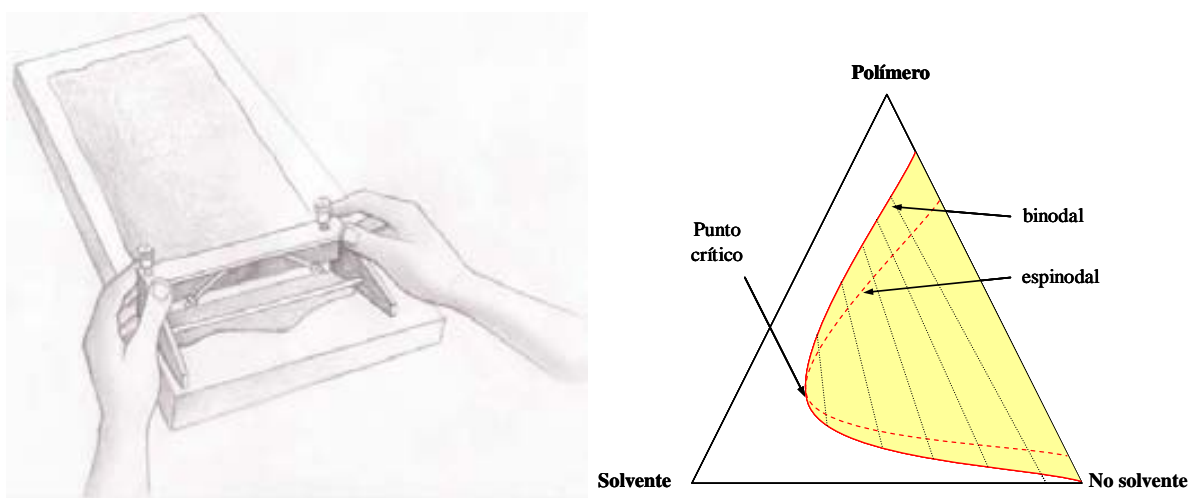


Figura 1-5: Herramienta para la deposición de capas finas de polímero (izquierda). Diagrama ternario de un polímero, un disolvente y un no-solvente.

No obstante, el proceso más habitual de inversión de fase es la *precipitación por inmersión*. Este proceso de solidificación se produce al cambiar el entorno del polímero desde una disolución a una mezcla de dos disolventes miscibles uno de los cuales hace precipitar el polímero ya que no puede disolverlo [7,9]. Al introducir una solución distribuida uniformemente sobre un soporte en un baño de coagulación, se forma la membrana. A menudo se utilizan diagramas ternarios como el de la figura **Figura 1-5** para determinar la composición de la solución inicial y del baño de precipitación. Las líneas binodales y espinodales indican la solubilidad del polímero.

Por su parte, la técnica de **polimerización interfacial** permite la deposición de una capa polimérica delgada sobre un soporte poroso. En este caso la polimerización tiene lugar a través de una reacción de dos monómeros muy reactivos en la interfase de dos disolventes inmiscibles. La capa que ejerce de soporte se impregna, habitualmente por inmersión, de una solución acuosa que contiene uno de los monómeros (frecuentemente del tipo amina). A continuación el soporte se pone en contacto con una solución del otro monómero en un disolvente inmiscible en agua (p.e. hexano). Como resultado de la reacción entre los dos monómeros, se forma una capa polimérica densa allí donde el contacto es posible, es decir, en la interfase. La ventaja principal de esta reacción es que está autocontrolada debido al acceso limitado de los reactivos que se encuentran en el seno de la disolución hacia la interfase. De esta manera se pueden obtener capas muy finas (cercanas a las 50 nm en algunos casos) [7,18].

1.2.3. Membranas Líquidas

Las membranas líquidas constituyen una familia especial de membranas debido a que el material que ejerce de barrera entre dos fluidos es otro fluido. Son comparables a los sistemas tradicionales de extracción líquido-líquido pero con la ventaja de que los procesos de extracción y re-extracción se producen simultáneamente y no es necesario que se alcance el equilibrio [29]. Además, como consecuencia del estado físico de la membrana, los fenómenos de transferencia de masa suelen ser más rápidos ya que se facilitan los procesos de permeación, disolución y difusión.

Imitando los procesos de extracción líquido-líquido modernos que utilizan agentes extractantes, se han desarrollado membranas líquidas en las que la adición de un agente extractante o transportador (*carrier*) soluble en la fase membrana aumenta la selectividad del transporte por sus interacciones específicas y reversibles con las especies a transportar. El pequeño volumen de solución orgánica consumido permite que se utilicen sustancias que resultarían demasiado caras para un sistema de extracción líquido-líquido convencional.

Existen diferentes configuraciones de membranas líquidas (**Figura 1-6**) entre las que destacan las **membranas líquidas de volumen** (*Bulk Liquid Membranes*, BLM), las **membranas líquidas de emulsión** (*Emulsion Liquid Membranes*, EML) y las **membranas líquidas soportadas** (*Supported Liquid Membranes*, SLM) aunque éstas últimas pueden entenderse en cierta manera como membranas compuestas ya que se forman a partir de la combinación de un soporte microporoso inerte y una disolución orgánica que se mantiene gracias a las fuerzas capilares generadas en los poros del soporte. Sin embargo, como el elemento que realmente separa las dos fases es el líquido que constituye la membrana, es más adecuado clasificarlas como membranas líquidas.

Aunque los sistemas basados en BLM son muy sencillos de preparar ya que sólo es necesario disponer de un receptáculo con la forma deseada (concéntrico, tipo H o tipo U en función de los disolventes implicados) sólo se han utilizado en aplicaciones a escala de laboratorio para realizar estudios de caracterización y modelización de procesos de separación en sistemas de transportadores selectivos y no en procesos industriales probablemente por la gran cantidad de disolventes necesaria para llevar a cabo aplicaciones de mayor dimensión [29].

Una cosa parecida sucede en el caso de las EML. Estas membranas se forman cuando una fase acuosa suspendida en una fase orgánica gracias a un tensoactivo (emulsión *water-in-oil*, W/O) se suspende a su vez en otra fase acuosa dando lugar a un sistema de tres fases (emulsión *water-in-oil-in-water*, W/O/W) donde la fase acuosa externa ejerce de fase de alimentación mientras que la fase acuosa atrapada ejerce de fase de recuperación [30,31]. El mismo esquema podría darse intercambiando las soluciones acuosas y orgánicas. Debido a su naturaleza, estas membranas son extremadamente finas y tienen un área superficial inmensa, factores que incrementan considerablemente sus propiedades de transporte [32]. A

pesar de que este tipo de membranas son relativamente sencillas de preparar, sufren de una gran irreproducibilidad en su manufactura [18] y presentan grandes dificultades a la hora de recuperar la fase atrapada por lo que su implementación industrial es casi nula aunque existe una patente para desalinización basada en ELM [33] y en 1986 se construyó la primera planta a escala comercial que utilizaba ELM para la recuperación de zinc [34].

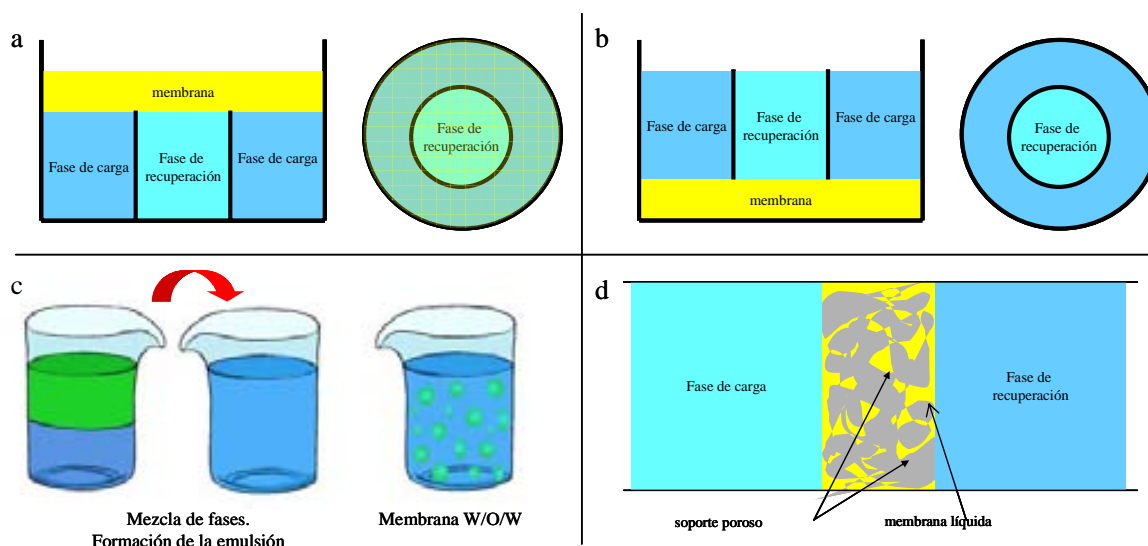


Figura 1-6: Diferentes tipos de membranas líquidas (ML): a) ML de volumen tipo H, b) ML de volumen tipo U, c) ML de emulsión W/O/W y d) ML soportada plana (SLM).

De forma similar, la configuración de SLM plana es la disposición clásica de las membranas líquidas soportadas para el estudio en el laboratorio donde ofrecen excelentes resultados [20, 35, 36] pero su aplicación práctica está limitada por su baja relación *área de membrana/volumen de solución tratada* que hace que el transporte sea lento aunque la membrana sea muy delgada [35]. Debido a su amplio desarrollo, este tipo de membranas líquidas se desarrollará más profundamente en el próximo apartado.

Las membranas líquidas soportadas en módulo de fibras huecas (*hollow-fiber supported liquid membrane*, HF-SLM) son en todo similares a las SLM planas con la excepción que en este caso, el soporte polimérico que constituye el cuerpo de la membrana es una fibra hueca con paredes porosas que retienen la fase líquida. Estas fibras pueden agruparse dentro de una carcasa para formar módulos de fibras huecas que aunque aumentan el coste del equipo presentan la ventaja de permitir una introducción y recuperación de las fases líquidas mucho más sencillas en comparación con otro tipo de membranas líquidas.

En la **Figura 1-7** se muestra la evolución de las publicaciones científicas internacionales referentes a algunos tipos de membranas líquidas de los últimos 30 años con la intención de pulsar el estado de la investigación en este campo. Se observa que mientras el número de publicaciones que hacen referencia a SLM y ELM aumenta linealmente con el paso de los años, las publicaciones referentes a ELM empiezan a disminuir la cual cosa esta relacionada con un estancamiento en la investigación de este campo, debido principalmente a las limitaciones de reproducibilidad antes comentadas.

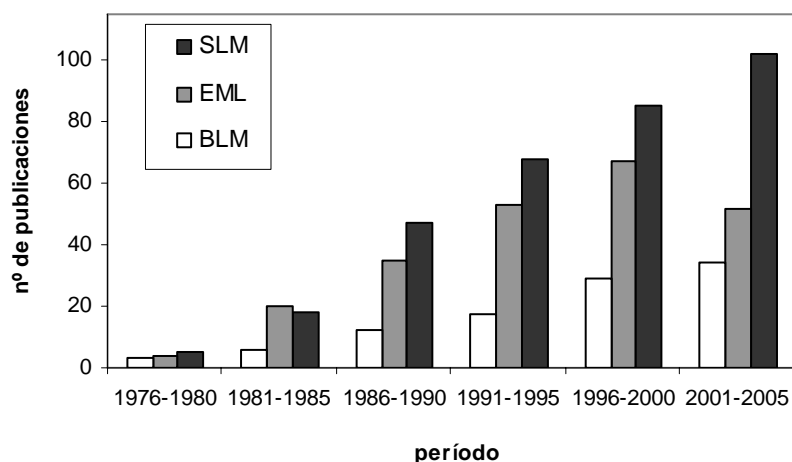


Figura 1-7: Investigación sobre membranas líquidas. Resultados de la búsqueda bibliográfica de los términos *supported liquid membrane* (SLM), *emulsion liquid membrane* (ELM), *bulk liquid membrane* (BLM) con *SciFinder Scholar*, limitando el campo publicación a *Journal* o *Review*. El número de publicaciones corresponde al promedio de cada período de cinco años.

1.2.3.1. Membranas Líquidas Soportadas

En una membrana líquida soportada existen tres componentes básicos la combinación de los cuales determina sus propiedades separadoras: (i) el soporte, (ii) el disolvente y (iii) el extractante o agente transportador.

- i. La mayoría de los soportes utilizados en SLM son membranas de microfiltración con un tamaño de poro de entre 0,1 y 1 micras. A lo largo de la historia de estas membranas se han utilizado tanto soportes hidrofílicos (nitrato de celulosa) como hidrofóbicos (PVDF). La elección del soporte no es trivial, si no que depende fundamentalmente del disolvente que se quiere inmovilizar.

- ii. El disolvente, que constituye la parte fundamental de las SLM en tanto que es el medio en el que se disolverá el agente transportador y que separará las fases acuosas de carga y recuperación, debe cumplir la condición básica de ser altamente inmiscible en las fase acuosas.
- iii. Finalmente, por lo que se refiere al extractante, se han utilizado gran variedad de moléculas de diferente naturaleza para preparar SLM pero una clasificación sencilla diferencia entre compuestos ácidos, básicos y neutros. Estos últimos pueden ser, a su vez, agentes solvatantes (como el fosfato de tributilo) o quelatantes (como los éteres corona o los calixarenos).

Muchos de los agentes transportadores utilizados se usaban previamente en sistemas de extracción líquido-líquido pero, dada la necesidad de realizar separaciones cada vez más selectivas, también se han sintetizado nuevos extractantes con la estructura más adecuada para interactuar con la especie de interés.

De la gran variedad de extractantes existentes, destacan los ésteres derivados del ácido fosfórico y de su variante sulfurada como el ácido di(2-etilhexil)ditiofosfórico (D2EHDTPA) que se utilizan habitualmente para la separación selectiva de mezclas de metales [37, 38]. Dichos compuestos se estudiaron previamente en sistemas de extracción líquido-líquido durante los años 70, especialmente por investigadores rusos [39,40] y después se llevó a cabo su aplicación en sistemas de membranas líquidas [41] y resinas [42] para la recuperación de iones metálicos.

Dicho todo esto, no hay que olvidar el principal protagonista del proceso de separación con SLM: la especie transportada. En general, las membranas líquidas soportadas constituyen un sistema de separación muy apropiado para aminoácidos, ácidos, productos farmacéuticos, enantiómeros [35,43], etc. pero entre todas las posibles especies transportables destacan los iones metálicos a los que se dedica la mayor parte de las publicaciones relativas a SLM [44,45,46,47,48,49,50,51,52,53].

El principal inconveniente de este tipo de membranas líquidas es la pérdida gradual de la fase orgánica hacia las soluciones debido a la formación de emulsiones que se originan en las interfases entre la membrana y las fases acuosas. En este proceso de degradación,

también puede influir la diferencia de presión osmótica entre las disoluciones que separa la membrana que desplaza la solución orgánica de los microporos del soporte. La pérdida del extractante orgánico es un inconveniente no sólo por el gasto económico que supone sino también porque puede llegar a producir una contaminación cruzada de las soluciones acuosas [54].

Se han dedicado muchos esfuerzos en las últimas décadas para solucionar el principal problema de las membranas líquidas soportadas. Fundamentalmente se han utilizado tres estrategias principales para estabilizar este tipo de membranas [55]:

- a) Selección precisa del soporte y de la fase orgánica (disolvente) para minimizar la tendencia de la fase orgánica a abandonar los poros mientras la membrana actúa. Cabe indicar que la estabilidad de las membranas SLM depende del tamaño de poro del soporte, de las afinidades relativas de la fase orgánica y el soporte y de diversas propiedades físico-químicas del extractante u otros compuestos presentes en la fase orgánica. Esta aproximación, sin embargo, tiene una eficacia limitada debido a que el número de soportes y fases está muy restringido por la solubilidad de los extractantes y los materiales disponibles comercialmente.
- b) Enlace irreversible de grupos capaces de interactuar con las especies de interés en la membrana mediante reacción química. Esta técnica convierte el soporte inerte en una membrana de afinidad o una membrana de intercambio iónico, en función de los grupos añadidos. Aunque esta técnica evita la pérdida de los grupos funcionales a lo largo del tiempo, el transporte de masa que experimentan las especies de interés se ve claramente disminuido por la inmovilidad de los grupos y, al mismo tiempo, el transporte de especies no deseadas es más difícil de controlar, reduciéndose así la selectividad. Todo ello hace que la separación sea menos efectiva en conjunto.
- c) La gelificación de las membranas por incorporación de geles en la fase orgánica o sobre la membrana ya preparada ha demostrado ser una técnica útil en algunos casos pero la irreproducibilidad en la deposición de estas capas de gel hacen poco fiable este sistema.

1.2.4. Membranas Compuestas

El apelativo general de **membrana compuesta** (*composite membrane*) se refiere según la *International Unit for Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) a las membranas que poseen capas química o estructuralmente diferentes [56]. Quedan excluidas, por tanto, las membranas híbridas, las membranas heterogéneas, las membranas organo-inorgánicas, etc... En este trabajo, no obstante, se ha decidido integrar todos esos tipos de membranas dentro del concepto de membranas compuestas apelando a la “composición” de diferentes elementos que al combinarse dan lugar a un nuevo material con propiedades diferentes a las de los elementos de partida. Así, una definición más pertinente de membrana compuesta sería la de “*una membrana que no está formada por un único material sino que es el resultado de la combinación de diferentes tipos de materiales en un único producto final*”. Podríamos decir que las membranas compuestas están formadas por materiales compuestos que intentan aprovechar las ventajas de los materiales individuales corrigiendo los posibles defectos.

En general las membranas compuestas mejoran las propiedades de las membranas simples [7]. Así, las típicas membranas compuestas de capas superpuestas están formadas por dos estratos poliméricos con distinta porosidad denominadas capa porosa y capa fina o densa. Esta estructura hace que las membranas sean capaces de combinar excelentes características selectivas (proporcionadas por la capa fina) con altas permeabilidades (procuradas por la capa porosa) [7]. Estas membranas se preparan siempre mediante un proceso de múltiples etapas y aunque se puede utilizar una gran variedad de polímeros para prepararlas, la polisulfona y sus derivados se utilizan normalmente para este fin porque combinan una buena resistencia a la compactación con una elevada porosidad superficial que permite secar las membranas sin correr el riesgo de deformarlas.

Otro ejemplo de membranas compuestas de capas superpuestas son las membranas bipolares que están formadas a su vez por una membrana de intercambio catiónico y una membrana de intercambio aniónico combinadas en una única pieza de manera que cada una de las caras de la membrana presenta propiedades muy diferentes. Este tipo de membranas se utiliza como una alternativa a la electrólisis para la descomposición del agua en hidrógeno e iones hidróxido.

1.2.4.1. Técnicas de preparación de Membranas y Materiales Compuestas

Existen diferentes técnicas de preparación de materiales compuestos y muchas de ellas son aplicables a la preparación de membranas compuestas [7, 57]. Algunas de estas técnicas son: recubrimiento por inmersión, recubrimiento por spray, polimerización interfacial, polimerización *in situ*, polimerización por plasma, adición química de grupos funcionales (p.e. sulfonación) y **técnicas de incorporación de reactivos en fase sólida** (*Solid-Phase Incorporated Reagents*, SPHINER) que engloban a su vez la inclusión de material via sol-gel, el crecimiento *in situ* a partir de precursores, la dispersión de compuestos en una fase líquida (pre-casting) y la dispersión de compuestos en una fase líquida (post-casting).

Es importante destacar que buena parte de estas técnicas implican una etapa de polimerización que genera una nueva capa polimérica muy delgada. Igualmente, algunas técnicas aplicadas a la preparación de membranas simples (véase la **Figura 1-4**) también se pueden aplicar a la confección de membranas compuestas como es el caso de la polimerización interfacial.

Mediante las técnicas SPHINER, un reactivo, habitualmente líquido, se añade a una matriz que ejerce de soporte. Esta metodología general engloba diferentes técnicas de preparación que comparten la etapa básica descrita. Los materiales preparados por técnica SPHINER más conocidos son los materiales de extracción cromatográfica [58, 59] (*Extraction Chromatographic Materials*, ECM), las resinas impregnadas [60, 61, 62, 63] (*Solvent Impregnated Resins*, SIR) y los materiales intercalados [64,65]. Las diferencias entre estos tipos de materiales vienen dadas por la situación del reactivo inmovilizado. Así, éste se puede retener sobre la superficie de un soporte sólido (caso de ECM), dentro de un polímero orgánico (caso de las SIR) o en una matriz inorgánica estratificada (caso de los intercalados). Como se puede observar, la mayoría de los soportes conocidos utilizados en este tipo de técnicas son matrices preformadas de diferentes formas físicas que, normalmente, son insolubles tanto en agua como en disolventes orgánicos. Esto hace bastante difícil el cambio de su forma física que habitualmente es una necesidad básica para su aplicación eficiente.

Este problema puede solucionarse utilizando polímeros no entrecruzados que por un lado son solubles en disolventes orgánicos y, por otro insolubles en agua, medio en el que se llevan a cabo la mayoría de las aplicaciones de los materiales SPHINER. Un ejemplo claro

es el PVC que ya se utiliza habitualmente para la inmovilización de ionóforos y enzimas en la construcción de electrodos selectivos a iones (*ion selective electrodes*, ISE) [66,67].

Gracias a esta técnica se pueden preparar, por ejemplo, membranas compuestas con reactivos que interaccionan con cationes metálicos (extractantes) dispersadas en un polímero inerte dando como resultado una membrana que se pueden utilizar directamente para procesos de separación basados en transporte facilitado [57]. De la misma forma, las SLM también pueden entenderse como un material del tipo SPHINER. Además, esta técnica puede ser una estrategia para la preparación de membranas similares a las SLM pero más estables basadas en una matriz de triacetato de celulosa que contiene plastificantes (p.e. el 2-nitrofenil octil éter (2-nitrophenyl octyl ether, NPOE). Algunos estudios indican que las membranas preparadas de esta manera tiene una mejor eficiencia en el transporte que las correspondientes SLM clásicas [68,69]. También se pueden preparar mediante esta técnica Membranas Compuestas Activadas (activated composite membranes, ACM) que se comentarán más adelante.

Considerando las membranas compuestas que no se estructuran en capas y que contienen materiales particulados en su interior, cabe decir que las técnicas SPHINER también son útiles para prepararlas. Así, un complejo metálico del extractante se puede incorporar en la mezcla precursora de la membrana para después reducir el catión metálico por vía química o electroquímica, obteniéndose como resultado partículas metálicas estabilizadas por un matriz polimérica. Esta idea se desarrollará más a fondo a lo largo de este trabajo ya que este material con partículas puede disolverse posteriormente dando lugar a una suspensión (“tinta”) que puede ser utilizada en la preparación de membranas catalíticas o membranas sensoras.

Finalmente, la aplicación de las técnicas SPHINER no se limita a lo descrito si no que también puede utilizarse esta metodología con polímeros funcionalizados en los que se pueden incorporar reactivos (sales metálicas) que quedan inmovilizados por interacción con los grupos funcionales existentes en la matriz (p.e. con grupos sulfónicos). Después de un tratamiento pertinente (p.e. reducción química o electroquímica) el material compuesto puede disolverse para darle la forma final deseada.

1.2.4.2. Membranas Compuestas Activadas

Las Membranas Compuestas Activadas (*activated composite membrane*, ACM) han sido desarrolladas por el Grupo de Técnicas de Separación en Química (GTS) de la Universidad Autónoma de Barcelona con el objetivo de obtener nuevas membranas con características mixtas entre las membranas líquidas soportadas y las membranas poliméricas [70, 71]. Las ACM surgen como una alternativa a las SLM con la intención de subsanar los inconvenientes de éstas últimas.

El diseño de estas membranas se fundamenta en la idea de introducir un agente extractante en el interior de una membrana compuesta sólida formada por un soporte microporoso (polisulfona) y una capa polimérica densa sintetizada por polimerización interfacial. De esta manera se intenta conseguir la selectividad de las SLM gracias a la acción del agente transportador y la estabilidad y permeabilidad de las membranas compuestas de capas superpuestas gracias a su estructura reforzada y su distribución en “sandwich” atrapando la fase orgánica. El agente extractante introducido varía tanto en función de las especies que se quieren separar como del medio en el que se encuentran.

Tabla 1-3: Sistemas de ACM estudiados hasta el momento. D2EHPA = ácido di(2-etilhexil)fosfórico, D2EHDTPA = ácido di(2-etilhexil)ditiofosfórico.

#	Transportador	Analito(s)	Ref.
I	D2EHPA	Aminoácidos aromáticos	81
II	D2EHDTPA	Hg(II)	77,78
III	D2EHPA	Cu(II), Zn(II)	72
IV	D2EHPA	Ho(III), Pr(III)	80
V	D2EHPA	Pb(II), Cd(II)	82
VI	D2EHDTPA	Zn(II), Cu(II), Ni(II)	83
VII	D2EHPA	NaNO ₃	84
VIII	D2EHDTPA	Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Sn(II), In(III)	85
IX	N-hexadecil-L-hidroxiprolina	Propanolol	86
X	Aliquat 336	Pt(IV), Pd (IV)	73
XI	Aliquat 336	Cr(VI)	74
XII	D2EHDTPA	Zn(II), Bi(III)	75

A día de hoy, se han desarrollado membranas compuestas para el transporte de iones metálicos [70,76] y moléculas orgánicas de bajo peso molecular como los aminoácidos [71]. Un resumen de las investigaciones realizadas se encuentra en la **Tabla 1-3**. El grado de conocimiento de este tipo de membranas es amplio ya que a parte de analizarse el transporte de una gran variedad de especies [77,78,79,80,81,82,,83,84,85], también se han llevado a cabo diversas caracterizaciones morfológicas [86,87,88,89,90,91,92,93]. Sin embargo, todavía es necesario un estudio profundo que intente modelar las propiedades de transporte y las relacione con su estructura.

Para dilucidar si este tipo de membranas son sólidas o líquidas, se puede argumentar que las membranas sólidas utilizadas típicamente para procesos de filtración (en las diferentes escalas) se pueden entender como barreras físicas que fundamentan la separación en procesos de retención o de exclusión por tamaños. En contraposición, las membranas líquidas constituyen una barrera química que discrimina entre los diferentes elementos presentes en la mezcla a partir de las diferencias de afinidad y difusión entre unos y otros. Así como membrana líquida soportada se asimila claramente a una membrana líquida de volumen por su similitud estructural ya que no deja de ser una porción de disolución orgánica confinada en un espacio y retenida por fuerzas capilares, una ACM también se puede entender como una membrana líquida teniendo en cuenta que el comportamiento del transporte facilitado a través de ella se rige por los mismos parámetros que las membranas líquidas de volumen o las membranas líquidas soportadas. De esta manera, aún siendo una membrana sólida que podría ser utilizada en un típico proceso de filtración, es el comportamiento como barrera química y no física el que caracteriza a este tipo de membranas.

1.3. Fenómenos de transporte en membranas

Después de hablar de la morfología de la membranas, nos centraremos en su principal característica práctica: su habilidad para controlar el paso de sustancias diferentes. Existen dos modelos principales para explicar este fenómeno: el modelo de disolución-difusión y el modelo de flujo a través de los poros [10]. Actualmente, el modelo aceptado para el transporte a través de membranas densas es el primero el cual considera que las especies

permeables se disuelven en el material que forma la membrana y difunden a través de ella siguiendo un gradiente de potencial químico como fuerza impulsora [94]. El gradiente de potencial químico se manifiesta como consecuencia de una fuerza impulsora (p.e. presión) que induce a las moléculas a moverse de un lado a otro de la barrera semipermeable. En el caso de las membranas porosas, la utilización del modelo de flujo a través de los poros resulta más evidente.

Según el modelo de disolución-difusión, se pueden escribir ciertas ecuaciones fenomenológicas en las que el flujo de una especie “i” a través de la membrana viene descrito por la fórmula general:

$$J_i = -u_i \cdot c_i \cdot \frac{d\mu_i}{dx} \quad (1-1)$$

donde u_i es un coeficiente de proporcionalidad denominado “movilidad absoluta”, c_i la concentración de la especie “i” y μ_i el potencial electroquímico de la especie “i” en una posición dada. El signo negativo indica que el flujo va en sentido contrario a este gradiente.

Teniendo en cuenta que la expresión general del potencial electroquímico es:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P^*) + V_i \cdot dP + RT \ln(a_i) + z_i F \phi + \sum_{k=1}^m X_k \quad (1-2)$$

donde $\mu_i^*(T, P^*)$ es el potencial químico de la especie i a la temperatura de trabajo y a la presión de referencia P^* , V_i es el volumen molar, a_i es la actividad, F es la constante de Faraday, z_i es la carga de la especie y ϕ es el potencial eléctrico. El último término corresponde a otras posibles fuerzas existentes (p.e. X_k = fuerza magnética) que influirían en el valor del potencial. Substituyendo en la ecuación general de flujo difusivo y considerando que no existen fuerzas adicionales tenemos:

$$J_i = -u_i \cdot c_i \left(V_i \frac{dP}{dx} + RT \frac{d \ln(a_i)}{dx} + z_i F \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (1-3)$$

Esta fórmula permite identificar tres tipos de fuerza impulsora: **gradiente de presión** (dP/dx), **gradiente de actividades** o **de concentraciones** si $a_i=c_i$ (dC_i/dx) y **gradiente de potencial eléctrico** o de campo eléctrico ($d\phi/dx$).

Los fenómenos de transporte explicados también se pueden entender a través de una descripción integrada que utiliza ecuaciones similares a la *ley de Ohm* en las que se conecta el valor del flujo (J) con la fuerza impulsora (F_d):

$$J = -F_d/R_m = -F_d \cdot P_m \quad (1-4)$$

donde R_m y P_m son la resistencia y permeabilidad de la membrana respectivamente (Tabla 1-4).

Tabla 1-4: Resumen de las ecuaciones de transporte según la sistematización que imita la ley de Ohm.

Fuerza impulsora	F_d	P_m	R_m
Gradiente de presión	$\frac{dP}{dx}$	$u_i c_i V_i$	$\frac{1}{u_i c_i V_i}$
Gradiente de concentración	$\frac{dc_i}{dx}, \frac{\Delta c_i}{\ell}$	$D_i = u_i RT$	$\frac{1}{D_i} = \frac{1}{u_i RT}$
Gradiente de campo eléctrico	$\frac{d\phi}{dx}, \frac{\Delta\phi}{\ell}$	$z_i u_i c_i F$	$\frac{1}{z_i u_i c_i F}$

A pesar de esta descripción relativamente simple, en la práctica se utilizan otras ecuaciones más sencillas para cuantificar el transporte a través de las membranas y su selectividad como las que se muestran en la **Tabla 1-5** donde C , C_i , C_A y C_B representan la concentración de una determinada especie, el subíndice “0” corresponde al tiempo inicial, el subíndice “t” corresponde a un determinado tiempo y los superíndices “s” y “f” corresponden respectivamente a la fase de recuperación y a la fase de alimentación:

Tabla 1-5: Ecuaciones prácticas para la cuantificación del transporte

Parámetro	Ecuación
Porcentaje de extracción (%E)	$E = 100 \cdot \left(\frac{C_{t,i}^f}{C_{0,i}^f} \right) \quad (1-5)$
Porcentaje de reextracción (%R)	$R = 100 \cdot \left(\frac{C_{t,i}^s}{C_{0,i}^f} \right) \quad (1-6)$
Retención (R_t)	$R_t = \frac{(C_i^f - C_i^s)}{C_i^f} = 1 - \left(\frac{C_i^s}{C_i^f} \right) \quad (1-7)$
Factor de separación (α)	$\alpha_{A/B} = \frac{(C_{t,A}^s - C_{t,B}^s)}{(C_{0,A}^f - C_{0,B}^f)} \quad (1-8)$

1.3.1. Mecanismos de transporte de SLM: transporte facilitado

Los procesos de transporte en Membranas Líquidas Soportadas han sido ampliamente estudiados y se comparan con los fenómenos de transporte de las membranas biológicas [95,96]. En un principio, los procesos de transporte se pueden clasificar en facilitados o no facilitados según esté presente o no un agente transportador (*carrier*, C). En el caso del transporte no facilitado, las especies se mueven de la fase de carga a la receptora por simple difusión a través de la fase orgánica de la membrana.

Existen dos variedades de transporte facilitado: el transporte acoplado y el no acoplado. En el segundo, únicamente el analito (A) se transporta a través de la membrana mediante la acción del agente transportador mientras que en el transporte acoplado existe otra especie (B) que también se transporta simultáneamente en la misma dirección que el analito (cotransporte o *symport*) o bien en dirección contraria (contratransporte o *antiport*). Este último tipo de mecanismo, pueden aparecer simultáneamente un gradiente de concentración y un gradiente de campo eléctrico ya que especies iónicas de diferente movilidad pueden provocar un campo eléctrico local que permite el transporte contra gradiente de concentración. Esto es lo que en algunos casos se ha llamado transporte activo secundario [29]. Los mecanismos de transporte más habituales para SLM se recogen en la **Figura 1-8**.

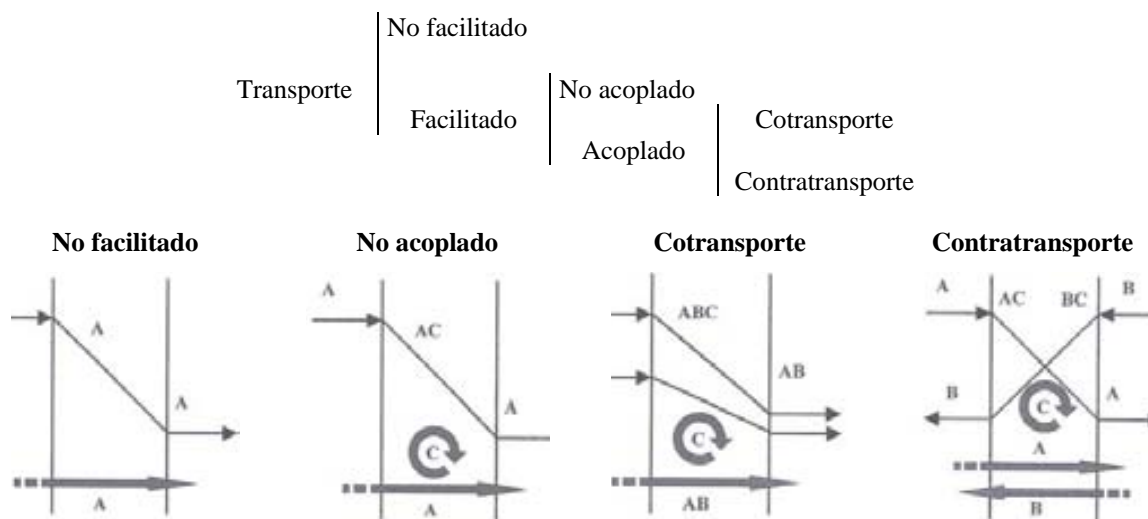


Figura 1-8: Mecanismos de transporte para transporte facilitado no acoplado (a), acoplado con cotransporte (b) y acoplado con contratransporte (c).

1.4. Aplicaciones de las Membranas

Las aplicaciones que involucran membranas están ampliamente extendidas en el sector industrial. Tan sólo las ventas anuales de equipos para hemodiálisis superan los 250 millones de euros. Por otro lado, si tenemos en cuenta de manera conjunta los procesos de filtración la cifra asciende a 2000 millones de euros. Son inversiones muy elevadas que dan fe de la importancia del sector [18]. En la **Tabla 1-6** se pueden encontrar algunas de las numerosas aplicaciones de las membranas así como la fuerza impulsora que permite la separación y las especies transportadas o separadas [20].

A pesar de estar ampliamente reconocidas, algunas aplicaciones encuentran todavía hoy problemas para instalarse en procesos industriales concretos. Para considerar los esfuerzos realizados para mejorar las aplicaciones de membranas se ha analizado el estado de la investigación de algunas de ellas en los últimos 30 años (**Figura 1-9**). Considerando los datos obtenidos, se aprecia que la investigación en aplicaciones de membranas ha crecido constantemente pero de manera irregular desde 1975. Algunas aplicaciones han visto incrementado el número de publicaciones relativas de manera lineal mientras que otras (especialmente las relacionadas con membranas para pilas de combustible) han experimentado un crecimiento exponencial. Por consiguiente parece ser que el desarrollo general de la Tecnología de Membranas tiene el futuro asegurado.

Tabla 1-6: Tabla de procesos de membrana comercializados

Proceso de separación	Fuerza impulsora (gradiente)	Especies transportadas
Permeación de gases	Presión	Gases
	Concentración	
Pervaporación	Concentración	Volátiles
	Temperatura	
Diálisis	Concentración	Solutos
Electrodiálisis	Potencial eléctrico	Especies iónicas
Electrofiltración	Potencial eléctrico	Especies iónicas
Ósmosis inversa	Presión	Disolventes (agua)
	Concentración	
Ultrafiltración	Presión	Soluciones
Microfiltración	Presión	Soluciones
Nanofiltración	Presión	Soluciones
Destilación con membranas	Temperatura	Volátiles
Membranas líquidas (fibra hueca)	Concentración	Solutos
	pH	
Transporte facilitado	Concentración	Solutos
	pH	

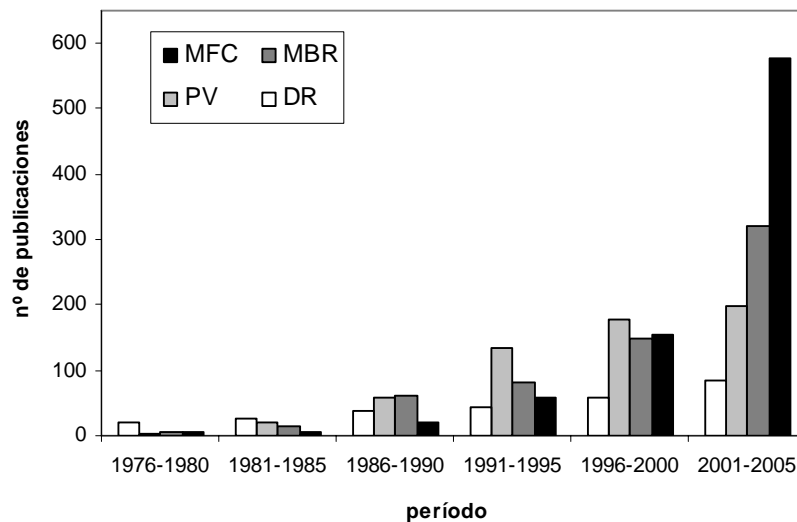


Figura 1-9: Estado de la investigación de algunas aplicaciones de membrana. Resultados de la búsqueda bibliográfica de los términos *membrane bioreactor* (MBR), *membrane fuel cell* (MFC), *membrane pervaporation* (PV) y *drug release membrane* (DR) con *SciFinder Scholar*, limitando el campo publicación a *Journal o Review*. El número de publicaciones corresponde al promedio de cada período de cinco años.

A continuación se clasifican las aplicaciones haciendo referencia a las funciones que las membranas pueden realizar:

- membranas para aplicaciones de separación,
- membranas reactoras,
- membranas sensoras.

1.4.1. Membranas para aplicaciones de separación

Seguidamente se citan algunas aplicaciones clásicas en las que el papel de la membrana se centra en la separación independientemente de la fuerza impulsora del proceso. La mayoría de estas aplicaciones son comerciales desde hace varios años y los mecanismos implicados han sido descritos en profundidad [4,6,7,9,10,11,18]. Algunas de estas aplicaciones ampliamente extendidas son la separación por filtración (en sus diferentes modalidades), la separación de gases, la pervaporación y la electrodiálisis que se comentan a continuación. Además, se ha realizado un especial énfasis en las aplicaciones de las membranas para liberación controlada de sustancias debido al importante auge que ha experimentado este tipo de proceso en las últimas décadas [10,18].

1.4.1.1. Filtración

En las técnicas de filtración y en la ósmosis inversa, la fuerza impulsora es la diferencia de presión [7,18,20]. El proceso de selección de los solutos que atraviesan la membrana viene determinado únicamente por el tamaño de poro de la membrana. Tamaños diferentes de poro implican rangos de presión distintos y permeación de diferentes solutos tal y como se refleja en la **Tabla 1-7**.

Tabla 1-7: Procesos de filtración o espectro de filtración

Técnica	Siglas	Tamaño de poro	Rango de Presión	Especies que permean
Microfiltración	MF	0,1 a 10 μm	< 2 bares	Moléculas de peso molecular (PM) medio
Ultrafiltración	UF	0,01 a 1 μm	2-10 bares	Disolventes, iones, moléculas de bajo PM
Nanofiltración	NF	< 0,1 μm	10-60 bares	Solutos de bajo PM
Ósmosis inversa	OI	Membranas densas	10-100 bares	Disolventes

1.4.1.2. Separación de gases y pervaporación

En los procesos de separación de gases se utilizan membranas homogéneas asimétricas y membranas compuestas [18]. Algunas de las aplicaciones más destacables son la separación de los componentes del aire (enriquecimiento en O₂), reajuste de proporciones en el gas de síntesis, deshumidificación del aire y separación de CO₂ de gas natural [7,10,18].

Por su parte, la pervaporación es un proceso en el cual un componente líquido de una mezcla permea selectivamente a través de una membrana densa debido a un gradiente de presión de vapor a los dos lados de la membrana. Mediante la pervaporación se pueden realizar separaciones de mezclas azeotrópicas que una destilación sencilla no permitiría resolver. Una aplicación muy extendida es la deshidratación de disolventes [18].

1.4.1.3. Electrodialisis

En electrodialisis se emplean membranas de intercambio iónico con carga fija para obtener por ejemplo agua pura de una solución salina. El campo eléctrico aplicado, pone los iones salinos (solutos) en movimiento hacia el electrodo de signo contrario. Como las membranas resultan impermeables a los iones con carga de igual signo que la membrana, se produce un rechazo que finalmente proporciona una solución salina altamente concentrada y otra solución desalada.

Como se puede apreciar en la **Tabla 1-8** existe un gran número de aplicaciones industriales concretas de la electrodialisis pero en todas ellas uno de los principales problemas que restringen su aplicabilidad son los costes de la energía eléctrica necesaria para llevar a cabo la separación [6,10,18].

Tabla 1-8: Aplicaciones industriales comerciales de la electrodialisis [97]

Aplicación industrial	Principal problema
Desalinización de agua salobre	Concentración de la fase de alimentación y costes
Producción de agua para alimentación de calderas	Calidad del agua producida y costes
Tratamiento de aguas residuales	Propiedades de la membrana y costes
Producción de agua ultrapura	Calidad del agua producida y costes
Desmineralización de productos alimenticios	Selectividad de la membrana y costes
Producción de sal de mesa	Costes
Concentración de salmuera de ósmosis inversa	Costes

1.4.1.4. Liberación controlada

La liberación controlada de fármacos (*controlled drug release* o *controlled drug delivery*) se fundamenta en la necesidad de dosificar determinadas sustancias, habitualmente productos farmacéuticos, de una manera constante a lo largo del tiempo teniendo en cuenta que es necesario evitar una sobredosis perjudicial y una dosis insuficiente que no llegara a producir la respuesta terapéutica deseada [11]. Los sistemas básicos de liberación controlada ininterrumpida se resumen a continuación [10]:

- sistemas controlados por la difusión, ya sea a través de una membrana o de una matriz polimérica que contenga la sustancia de interés;
- sistemas de membrana biodegradable, en los que la liberación está afectada por la degradación progresiva del polímero que constituye el dispositivo [98];
- sistemas de bomba osmótica (Rose-Nelson, Higuchi-Leeper, Higuchi-Theeuwes...), que utilizan la presión osmótica derivada de la difusión del agua a través de una membrana semipermeable para liberar la solución que contiene el fármaco.

El uso de membranas para esta aplicación biomédica experimentó un importante avance gracias a las investigaciones realizadas por la corporación Alza [99] que fue la primera en comercializar un producto de liberación controlada avanzada: el Ocusert[®], en 1974. Desde ese momento se han producido aproximaciones multidisciplinares muy interesantes dando lugar, por ejemplo, a dispositivos intrauterinos (DIU) con hormonas anticonceptivas [100], collares antiparásitos para mascotas y marcapasos con cortisona para evitar el rechazo. No obstante, los dispositivos más conocidos son los parches transdérmicos multicapa [101] diseñados para liberar a través de la piel sustancias como la nicotina para controlar la adicción al tabaco o como la nitroglicerina para controlar enfermedades cardíacas.

Las líneas de investigación actuales, no obstante, se centran en el diseño de sistemas complejos capaces de realizar una liberación pulsátil como respuesta a unas condiciones fisiológicas concretas. Así, existen sistemas que liberan insulina cuando hay una elevada a concentración de glucosa en sangre [102], sistemas de liberación de vitamina B₁₂ basados en hidrogeles térmicamente reversibles u otros sistemas sensibles a estímulos capaces de liberar un determinado compuesto en función de variaciones de temperatura, pH, o fuerza iónica [11].

Finalmente, los principios de la liberación controlada no se limitan a los fármacos sino que estrategias similares se han utilizado, por ejemplo, en la liberación de fertilizantes y pesticidas.

1.4.2. Membranas reactoras

Entendemos membranas reactoras aquellas cuyo papel fundamental dentro de un proceso es acoger una reacción química [103]. La combinación de separación y reacción química permite realizar en un solo paso una gran variedad de operaciones. En los últimos años este tema ha sido objeto de una profunda investigación y se ha generado gran número de publicaciones muy interesantes que demuestran las ventajas de las membranas reactoras o, de los reactores que incorporan membranas sobre los procesos secuenciales [18,104] como son:

- el incremento de las tasas de reacción,
- la minimización de productos secundarios y
- los menores requerimientos energéticos.

Sucintamente, las funciones básicas que llevan a cabo las membranas de este tipo son tres: i) adición de reactivos, ii) recuperación de productos y iii) retención de los catalizadores. Además, a menudo se da el caso de procesos que combinan dos o incluso las tres funciones en la misma membrana [105,106]. Así, por un lado existen los reactores de tipo extractivo en los cuales al menos uno de los productos generados en la reacción química puede atravesar la membrana y ser separado [107]. En oposición a los extractores, existen otros reactores de membrana que son catalíticos por sí mismos. En este caso las membranas utilizadas no tienen ninguna propiedad especial de separación sino que facilitan el contacto de los reactivos separados en los “sitios” catalíticos en el interior de la membrana. Un ejemplo son las membranas catalíticas de microfiltración (tamaño de poro $\sim 0,1-1 \mu\text{m}$) de poliestireno sulfonado que han demostrado su potencial como catalizadores heterogéneos ácidos [108] ya que los sitios activos ácidos del polímero son muy accesibles a las especies reaccionantes.

1.4.2.1. Bioreactores de membrana

Los **bioreactores de membrana** (*membrane bioreactor*, MBR) son un tipo especial de membranas biocatalíticas que han evolucionado ampliamente desde que se comenzara a investigar este tipo de tecnología hace 30 años [106]. De una forma general, los MBR consisten en un cultivo biológico integrado en un sistema de membrana de microfiltración que reemplaza, en el proceso de separación de sólidos, a un clarificador secundario y un lecho de arena de un sistema de fangos activos convencional.

Hasta el momento los MBR han sido principalmente utilizados para el tratamiento de aguas residuales industriales, aguas comunes y en algunas aguas municipales con necesidades específicas de eliminación de la materia orgánica. Sin embargo, es posible que se apliquen en un ámbito más amplio a medida que las normativas legales se hagan más severas [109]. En algunos casos, la combinación de MBR y otros tratamientos (por ejemplo nanofiltración y adsorción sobre carbón activo) se ha mostrado más efectiva que técnicas ampliamente aplicadas como la ósmosis inversa [110].

1.4.2.2. Membranas para pilas de combustible

Una pila de combustible (*fuel cell*, FC) es una celda electroquímica que puede convertir continuamente y de forma directa la energía química de un combustible y un oxidante (o comburente) en energía eléctrica [26]. En resumidas cuentas es una simple reacción de combustión que tiene lugar no directamente sino a través de un circuito eléctrico. La transferencia de electrones desde la especie reducida a la oxidada es la que establece el flujo eléctrico que genera la corriente.

Las ventajas de las pilas de combustible respecto a los sistemas convencionales de producción de energía pueden resumirse en lo siguiente:

- emisiones poco nocivas (vapor de agua, CO₂),
- sistemas silenciosos,
- sistemas sin partes móviles,
- superior eficiencia de la producción de energía (comparado con el ciclo de Otto),
- producción simultánea de corriente y de calor y
- fuentes de energía autónomas.

Las posibles aplicaciones de estos dispositivos son francamente amplias ya que pueden alimentar todo tipo de equipos eléctricos que utilicen una tensión no excesiva.

De los diferentes tipos de pilas de combustible recogidos en la **Tabla 1-9** destacan las **pilas de hidrógeno de electrolito polimérico** (*Polymer Electrolyte Fuel Cell*, PEFC) y las de **pilas de metanol directo** (*Direct Methanol Fuel Cell*, DMFC) que utilizan como electrolito membranas de intercambio iónico simples o compuestas. Este tipo de FC trabajan a temperaturas relativamente bajas (50-90°C) y eso las hace especialmente interesantes para el desarrollo de sistemas autónomos para pequeños equipos electrónicos (como teléfonos móviles u ordenadores portátiles). Las ecuaciones que rigen estos dispositivos se muestran en la **Tabla 1-10**:

Tabla 1-9: Tipos de pilas de combustible [111]

Tipo de pila de combustible	Electrolito	Membrana	Y*	T (°C)	Eficiencia
Alcalina (<i>Alkaline Fuel Cell</i> , AFC)	35% KOH	Matriz de asbesto	OH ⁻	60-90	50-60%
De electrolito polimérico (<i>Polymer Electrolyte Fuel Cell</i> , PEFC)	Polímero	SPEM	H ⁺	50-90	50-60%
De ácido fosfórico (<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i> , PAFC)	Ácido Fosfórico	Matriz de SiC	H ⁺	160-220	50-60%
De carbonato fundido (<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i> , MCFC)	Li ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃	Matriz de LiAlO ₂	CO ₃ ²⁻	620-660	60-65%
De óxido sólido (<i>Solid Oxide Fuel Cell</i> , SOFC)	Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	O ²⁻	800-1000	55-65%
De methanol directo (<i>Direct Methanol Fuel Cell</i> , DMFC)	Polímero	SPEM	H+	50-90	50-60%

* Y = especie transportada

Tabla 1-10: Reacciones químicas implicadas en PEFC y DMFC.

Tipo	Lugar	Reacción	
PEFC	Ánodo	$H_{2(g)} \rightarrow 4H^+ + 4e^-$	(1-9)
	Cátodo	$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	(1-10)
	Reacción global:	$2 H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O$	(1-11)
DMFC	Ánodo	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	(1-12)
	Cátodo	$1.5 O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	(1-13)
	Reacción global:	$CH_3OH_{(l)} + 1.5 O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$	(1-14)

Desde el punto de vista técnico, el elemento fundamental de las pilas de combustible es el **ensamblaje electrodo-membrana** (*Membrane Electrode Assembly*, MEA) que realiza a la vez las funciones de separación de reactivos (combustible y comburente) y soporte de los catalizadores necesarios para que la reacción de combustión tenga lugar (**Figura 1-10**).

En los últimos tiempos se han desarrollado una gran cantidad de nuevos polímeros intercambiadores de iones [24] y nuevas membranas compuestas orgánicas-inorgánicas para su aplicación en pilas de combustible, en especial del tipo DMFC [112,113,114,115].

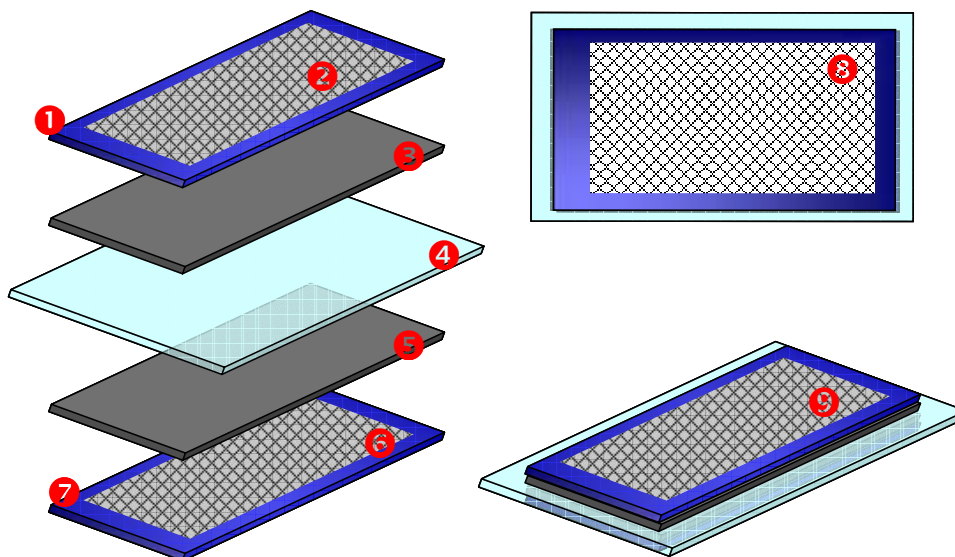


Figura 1-10: Esquema de un ensamblaje membrana-electrodo (*membrane-electrode assembly*, MEA): 1 y 7, junta elástica del sistema de cierre; 2 y 6 capa de difusión de gas y colector de corriente; 3, ánodo con capa de catalizador; 4, membrana intercambiadora de protones y 5 cátodo, con capa de catalizador; 8 vista superior, 9 vista lateral.

1.4.3. Membranas sensoras

El desarrollo de sensores para la detección y la determinación cuantitativa de diversas especies orgánicas e inorgánicas tiene una gran aplicación en campos como el clínico, biomédico o mediambiental. Un buen sensor químico debe tener buena sensibilidad, selectividad, reversibilidad, velocidad de medida y longevidad para que se analice de manera sencilla con un mínimo de gasto energético y de muestra. Muchos de los sensores químicos y biosensores desarrollados hasta el momento se basan en membranas sensoras.

Entendemos como membranas sensoras aquellas que participan en el reconocimiento o en la detección de una determinada sustancia dentro de un sistema analítico (p.e. un sensor). Las membranas sensoras cumplen dos funciones básicas: inmovilización y separación. Por un lado, la matriz de la membrana debe alojar y retener en su interior tanto aquellos elementos sensibles (ionóforos, enzimas, anticuerpos, ácidos nucleicos...) como otros elementos necesarios (coenzimas, nanopartículas, plastificantes...) que ejercen de mediadores en la reacción de reconocimiento, facilitan la transferencia de electrones, modifican la hidrofobicidad de los polímeros empleados o, en definitiva, realizan alguna modificación beneficiosa para el correcto funcionamiento del sensor. Por otro lado, las membranas sensoras ejercen de barrera fisico-química contra las posibles interferencias que podrían modificar la señal analítica. Estas barreras pueden actuar como simples barreras de exclusión (efecto tamiz) o pueden repeler determinadas especies en función de su carga (membranas aniónicas o catiónicas).

Se describen a continuación dos tipos de sensores que se caracterizan por la importancia de sus membranas: sensores potenciométricos y sensores amperométricos. Además, se hará especial hincapié en aquellos sensores que incorporan nanopartículas.

1.4.3.1. Sensores potenciométricos

Los sensores potenciométricos basan su funcionamiento en el potencial eléctrico que se genera entre las paredes de la doble capa formada como resultado de la interacción entre el sensor y la disolución en ausencia de corriente [116]. Sin embargo, para que estos dispositivos generen una información analítica válida es necesario que la respuesta del electrodo sea selectiva a una especie en concreto como en el caso de los electrodos selectivos de iones (*ion selective electrodes*, ISE). Para estos elementos de detección, la

relación entre la señal de potencial eléctrico y la actividad de la especie de interés se puede expresar con la *ecuación de Nikolskyi* (1-15) que incluye un término que considera el efecto que las posibles interferencias pueden tener en el potencial medido [117]:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(a_i + \sum_{j=1}^{j=m} K_{i,j}^{pot} a_j^{\frac{z_i}{z_j}} \right) \quad (1-15)$$

donde E es el potencial de la membrana, E° es una constante que depende de las características físicas de la membrana, R es la constante de los gases, T es la temperatura, n es la carga del ión, F es la constante de Faraday, a_i es la actividad de la especie de interés, a_j es la actividad de un posible interferente, z_i y z_j son las respectivas cargas de los iones i y j y, finalmente, K^{pot} es la constante de selectividad potenciométrica que da idea del peso de la interferencia de los iones j sobre el ion de interés i .

Desde el punto de vista estructural, existen dos variantes fundamentales de ISE: los electrodos metálicos (de 1ª, 2ª, 3ª especie o redox) y los electrodos de membrana que a su vez se pueden clasificar en función de la composición tal y como se resume en la **Tabla 1-11**. Según esta clasificación concurren tres tipos básicos de membranas para sensores potenciométricos: vítrea, cristalina y líquida. Cualquiera que sea su naturaleza, las membranas deben cumplir, idealmente, las propiedades de mínima solubilidad, conductividad eléctrica, y reactividad selectiva al analito.

El electrodo de membrana de vidrio fue el primero en desarrollarse y el ejemplo más representativo es el electrodo selectivo a H^+ o electrodo de pH en el que se utiliza como membrana una matriz de silicatos con una composición específica. El fenómeno que permite la medida es el equilibrio que se establece entre la membrana y dos soluciones (una interna y otra externa) para la actividad del ion de interés. La solución externa es la muestra en la que se quiere determinar la concentración el analito y la solución interna es una solución de referencia que contiene ese ion a una concentración conocida e invariable.

Los electrodos de membrana sólida cristalina tienen un funcionamiento muy similar al electrodo de vidrio, pero en este caso la membrana es un compuesto iónico monocristalino o

una mezcla homogénea de compuestos iónicos. Un paradigma de este tipo de electrodos es el electrodo sensible a ion fluoruro que tiene un comportamiento casi ideal ya que el único ion que interfiere directamente en las medidas es el ion hidróxido y esto sólo sucede a pH superior a 8 unidades.

Tabla 1-11: Tipos de electrodos de membrana selectivos a iones [116].

Membrana	Descripción	Ejemplo
cristalina	Electrodos con una membrana cristalina conductora que establece un equilibrio del ion $X^{n\pm}$ entre una solución interna y otra externa.	Membrana de LaF_3 dopado con EuF_2 para determinar ion fluoruro. $E_{ind} = L - 0,0592 \log a_{F^-}$ $L = -0,0592 a_{F^- \text{ solución interna}} + E_{referencia \text{ interna}} + E_{asimetría}$
vítrea	Electrodos con una matriz de silicatos que establece un equilibrio del ion $X^{n\pm}$ entre una solución interna y otra externa.	Electrodo de pH con vidrio Corning. $E_{ind} = L + 0,0592 \log a_{H^+} = L + 0,0592 pH$ $L = -0,0592 a_{H^+ \text{ solución interna}} + E_{referencia \text{ interna}} + E_{asimetría}$
líquida	Electrodos con una membrana plástica formada por polímero, plastificante y un agente complejante establece un equilibrio del ion $X^{n\pm}$ entre una solución interna y otra externa.	Electrodo de calcio con dialquifosfato de calcio inmovilizado en PVC. $E_{ind} = L + \frac{0,0592}{2} \log a_{Ca^{2+}}$ $L = -0,0592 a_{Ca^{2+} \text{ solución interna}} + E_{referencia \text{ interna}} + E_{asimetría}$

E_{ind} = potencial del electrodo indicador, E_{Cu}^o potencial estándar de reducción de Cu^{2+} , E_{AgCl}^o potencial estándar de reducción de $AgCl$, a_i = actividad de la especie i , K_{fi} = constante de formación del compuesto i .

El caso de los electrodos de membrana líquida es bastante diferente ya que se trata de sensores con líquidos inmiscibles retenidos, impregnados o inmovilizados en un soporte polimérico que interaccionan químicamente con la especie que se quiere determinar por medio de la formación de complejos. Las sustancias activas en estas membranas se denominan ionóforos y la amplia variedad existente permite construir una amplia gama de electrodos selectivos a iones [118].

El sistema más utilizado actualmente para la inmovilización de los ionóforos es una metodología del tipo SPHINER: se prepara una mezcla del ionóforo, PVC y un plastificante en un disolvente orgánico volátil que después de homogeneizar se dejará evaporar, dando lugar a una membrana flexible. Aunque el principal polímero utilizado para la construcción

de ISE sigue siendo el PVC [119] ya se han utilizado algunas alternativas como goma de silicona o epoxi poliuretanos para mejorar la adherencia de la membrana al cuerpo del electrodo o para reducir la adsorción de macromoléculas sobre la superficie sensora [120,121]. El conocimiento de nuevos materiales y la aplicación de nuevas matrices poliméricas como membranas selectivas de iones ofrecen grandes posibilidades para la fabricación de ISE. Un claro ejemplo de esto es el uso de polisulfona [122], un material que permite expandir las posibilidades de construcción de sensores potenciométricos ya que es biocompatible y permite diseñar electrodos que incluyan una gran variedad de ionóforos y compuestos orgánicos y biológicos [123].

1.4.3.2. Sensores y biosensores amperométricos

Los dispositivos sensores amperométricos se fundamentan en la medida de la corriente que circula por una celda electroquímica que contiene especies electroactivas redox. La generación de esta corriente primaria proviene de la aplicación de un potencial externo capaz de provocar la transferencia electrónica entre el electrodo de trabajo y una especie en disolución, que será oxidada o reducida.

La expresión general de la intensidad de corriente que incluye todos los parámetros involucrados en el proceso (difusión, convección, movilidad...) es [124]:

$$i = \frac{nFADC_a}{\delta} \quad (1-16)$$

donde n es el número de electrones que intervienen en la reacción electroquímica, F es la constante de Faraday, A es el área del electrodo de trabajo, D es el coeficiente de difusión, C_a es la concentración de la especie electroactiva y δ es el grueso de la capa de difusión.

El principal problema de estos dispositivos es que su selectividad está limitada por el potencial aplicado ya que, a parte de las especies de interés, pueden oxidarse o reducirse todas aquellas especies que tengan un potencial de oxidación o de reducción inferior al aplicado. Es por eso que se utiliza la modificación biológica de los sensores amperométricos

para aumentar la selectividad de las reacciones y disminuir los potenciales aplicados de manera que se reduzca el número de posibles interferencias. La estrategia más común es la inclusión de material biológico (típicamente enzimas) en una matriz biocompatible porque, por un lado, este material tiene un elevado grado de especificidad y, por otro, puede realizar reacciones catalíticas con subproductos de la reacción principal generando electrones adicionales que incrementen la señal.

Algunas de las estrategias utilizadas para la incorporación de las especies sensibles (especialmente el material biológico) son la retención física en membrana inerte, la adsorción sobre el transductor, el atrapamiento o el entrecruzamiento en una matriz polimérica y la formación de enlaces covalentes [125, 126]. Sin embargo, como consecuencia de la inmovilización, a veces los enzimas experimentan un cierto grado de desnaturalización y disminuye su actividad.

Una alternativa son los sensores que incorporan nanopartículas metálicas que actúan como catalizadores de diferentes reacciones y que superan el inconveniente que presentan los mediadores monomoleculares que sufren lixiviación directa debido a su pequeño tamaño.

1.5. Nanopartículas

Las partículas metálicas de tamaño nanométrico o **nanopartículas metálicas** (*Metal Nanoparticles*, MNP) pueden considerarse como una situación intermedia entre los metales y los átomos que los componen. Debido a sus dimensiones, las MNP presentan propiedades (eléctricas, magnéticas, ópticas y especialmente catalíticas) diferentes tanto a las metal macroscópico como a las de los átomos aislados. Un ejemplo de la capacidad catalítica de estos materiales es el de las nanopartículas de cobre que llevan a cabo la catálisis en reacciones como las siguientes: oxidación de fenol con oxígeno molecular [127], oxidación de alquenotioles [128], acoplamiento de epoxialquilhaluros [129], reacción Ullman [130], sensores de carbohidratos [131], biosensores de glucosa [132,133,134].

Sin embargo estas propiedades son efímeras si tenemos en cuenta la inestabilidad de este tipo de partículas. La estabilización de MNP es necesaria por una serie de razones [57]:

- a) para evitar un crecimiento incontrolado de las partículas,

- b) para evitar la agregación de las partículas,
- c) para controlar la tasa de crecimiento de las partículas,
- d) para controlar el tamaño de partícula final,
- e) para permitir la solubilidad de las partículas en varios disolventes.

Todas estas razones se resumen en la necesidad de controlar la formación para obtener las MNP deseadas.

Los diferentes métodos de preparación de nanopartículas se pueden clasificar en primera instancia en físicos y químicos. Los primeros suelen necesitar equipos especiales para generar las MNP y eso incrementa el coste de la producción. Algunos ejemplos son los métodos instrumentales como la deposición química en fase vapor (*chemical vapour deposition*, CVD) [135], la ablación láser [136], los métodos sonoquímicos [137], la electrodeposición [138], el grabado [139], la polimerización por plasma, y síntesis laminar tipo Langmuir–Blodgett [140]. Por el contrario, los métodos químicos suelen ser mucho más sencillos y económicos siendo el más característico la síntesis por reducción en disolución (*solution reduction synthesis*, SRS) utilizando alcoholes, hidracina, borohidruros de sodio y potasio y citrato de sodio [141].

También pueden prepararse MNP por vía química a través de los métodos basados en “nanoreactores” que utilizan surfactantes [141], dendrímeros [142] y polímeros [143]. Esta última aproximación, la de la síntesis en reactores poliméricos es de particular importancia y forma parte de los trabajos recogidos en esta memoria.

1.6. Bibliografía

- [1] C.J. KING, Procesos de separación, Ed. Reverté, (1980).
- [2] M. VALCÁRCEL, A. GÓMEZ-HENS, Técnicas analíticas de separación, Ed. Reverté, (1990).
- [3] J.A. DEAN, Chemical Separation Methods, Van Nostrand Reinhold Co., (1969).
- [4] J. S. WATSON, Separation methods for waste and environmental applications, Marcel Dekker, (1999).
- [5] E.W. BERG, Physical & Chemical Methods of Separation McGraw Hill Inc, (1963).
- [6] K. SCOTT, Handbook of Industrial Membranes, Elsevier, (1995).
- [7] M. MULDER, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer A.P., (1991).
- [8] H.K.; LONSDALE. Editorial. *J. Memb. Sci.*, 34, 125-126, (1987).
- [9] A. HERNÁNDEZ, F. TEJERINA, J.I. ARRIBAS, L. MARTÍNEZ, F. MARTÍNEZ, Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa, Universidad de Murcia, (1990).
- [10] R.W. BAKER, Membrane Technology and Applications, Wiley, (2004).
- [11] Y. OSADA, T. NAKAGAWA, Membrane Science and Technology, Marcel Dekker Inc., (1992).
- [12] R.R. BHAVE, Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications, Van Nostrand Reinhold, (1991).
- [13] E.E. MCLEARY, J.C. JANSEN, F. KAPTEIJN. Zeolite based films, membranes and membrane reactors: Progress and prospects. *Micropor. Mesopor. Mat.* 90, 198-220, (2006).
- [14] S. AGUADO, Eliminación de compuestos orgánicos volátiles del ambiente interior de edificios mediante membranas zeolíticas, Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, (2004).
- [15] G. ALEFELD, J. VÖLKL, Hydrogen in Metals—Basic properties, Springer-Verlag, (1978).
- [16] D.J. EDLUND, D. FRIESEN, B. JOHNSON AND W. PLEDGER. Hydrogen-permeable Metal Membranes for High-temperature Gas Separations. *Gas. Sep. Purif.* 8, 131-136, (1994).
- [17] P. PRÁDANOS, M.L. RODRIGUEZ, J.I. CALVO, A. HERNÁNDEZ, F. TEJERINA, J.A. de SAJA, Structural characterization of an UF membrane by gas adsorption-desorption and AFM measurements, *J. Memb. Sci.* 117, 291-302, (1996).
- [18] S.P. NUNES, K.V. PEINEMANN; Membrane Technology in the Chemical Industry, Wiley-VCH, (2001).
- [19] T. SATA, T. SATA, W. YANG, Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis, *J. Membr. Sci.* 206, 31-60, (2002).
- [20] W.W.S. HO, K.K. SIRKAR; *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, (1992).
- [21] T. XU. Ion exchange membranes: State of their development and perspective, *J. Memb. Sci.* 263, 1–29, (2005).
- [22] K. SRIVASTAVA, A.K. JAIN, S. AGRAWAL, R.P. SINGH. Studies with inorganic ion exchange membranes. *Talanta.* 25, 157-159, (1978).
- [23] H. OHYA, R. PATERSON, T. NOMURA, S. MCFADZEAN, T. SUZUKI, M.KOGURE. Properties of new inorganic membranes prepared by metalalkoxide methods. Part I. A new permselective cation exchange membrane based on oxides. *J. Membr. Sci.* 105, 103-112, (1995).

- [24] O. SAVADOGO, Emerging membranes for electrochemical systems: (I) solid polymer electrolyte membranes for fuel cells systems, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 1, 47-66 (1998).
- [25] A.B. YAROSLAVTSEV, V.V. NIKONENKO, V.I. ZABOLOTSKY. Ion transfer in ion-exchange and membrane materials. *Russ. Chem. Rev.* 72, 393-421, (2003).
- [26] C.H. BRIAN, A.H. STEELE, Materials for fuel-cell technologies, *Nature* 414, 345-352, (2001).
- [27] S. SCHUCK, Ionomers—Characterization, Theory and Applications, CRC Press, (1996).
- [28] A. CONESA, Preparació de membranes polimèriques per a separacions químiques. Caracterització mitjançant tècniques microscòpiques i espectroscòpia d'infraroig proper (NIR), Treball de recerca, Universitat Autònoma de Barcelona, (2005).
- [29] T. ARAKI, H. TSUKUBE, Liquid Membranes: Chemical Applications, CRC Press, (1990).
- [30] J.M.T. VASCONCELOS, J.M.R. CARVALHO. Extraction of Zinc by Alkyl Thiophosphoric Acids with Emulsion Liquid Membranes. *Chem. Eng. Technol.* 16, 213-217, (1993).
- [31] M.T.A. REIS, J.M.R. CARVALHO. Swelling phenomena of emulsion liquid membranes with dihydroxyacetone as carrier. *Chem. Eng. Technol.* 17, 242-248, (1994).
- [32] R.M. IZATT, J.S. BRADSHAW, S.A. NIELSEN, J.D. LAMB, J.J. CHRISTENSEN, D. SEN. Comparison of bulk, emulsion, thin sheet supported, and hollow fiber supported liquid membranes in macrocycle-mediated cation separation. *Sep. Sci. Technol.*, 23, 1645-1658, (1988).
- [33] N.N. Li, Desalination process, Patente US3454489 (1969).
- [34] R. MARR, A. KOPP. Liquid membrane technology – a survey of phenomena, mechanism and models. *Int. Chem. Eng.*, 22, 44-60, (1982).
- [35] J. de Gyves, E. Rodríguez-de San Miguel, Metal ion separations by supported liquid membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 2182-2203, (1999).
- [36] E.L. CUSSLER E.L.; Membrane which pump, *J. AIChE* 17 (1971) 1300-1303 CUSSLER E.L. Membranes which pump. *AIChE J.* 17, 1300-1303, (1971)
- [37] T.H. HANDLEY, J.A. DEAN, O,O-Dialkyl Phosphorodithioic Acids as Extractants for Metals, *Anal. Chem.* 34, 1312-1315, (1962).
- [38] I.S. LEVIN, V.V. SERGEEVA, V.A. TARASOVA, V.I. VARENTSOVA, T.F. RODINA, I.A. VORSINA, N.E. KOZLOVA, B.I. KOGAN, Extraction of metals by alkyl dithiophosphoric acids, *Zh. Neorg. Khimii* 18, 1643-1649, (1973).
- [39] I.P. ALIMARIN, T.V. RODIONOVA, V.M. IVANOV, Extraction with thio and dithiophosphorus acids, *Russ. Chem. Rev.* 58, 863-878, (1989).
- [40] V.V. DENISOV, U.P. SKVORTSOVA, V.T. YATSENKO, G.V. VEREVKIN, Solvent extraction-atomic absorption determination of silver, lead, zinc, bismuth, and tin in products of the copper-nickel industry, *Zh. Anal. Khim.* 42, 95-99, (1987).
- [41] L. BROMBERG, I. LEWIN, A. WARSHAWSKY, Membrane extraction of mercury(II) and silver(I) by bis(di(2-ethylhexyloxy)thiophosphoryl)disulfide, *Hydrometallurgy* 33, 59-71, (1993).
- [42] D. MURAVIEV, M. OLENIKOVA, M. VALIENTE, *Langmuir* 13, 4915-4923, (1997).
- [43] C. CIANETTI, P.R. DANESI. Facilitated transport of nitric acid through a supported liquid membrane containing a tertiary amine as carrier. *Solv. Extr. Ion Exc.* 1, 565-583, (1983).

- [44] L. BROMBERG, G. LEVIN, O. KEDEM. Transport of metals through gelled supported liquid membranes containing carrier. *J. Memb. Sci.* 71, 41-50, (1992).
- [45] L. BROMBERG, I. LEWIN, A. WARSHAWSKY. Membrane extraction of silver by di(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid. *J. Memb. Sci.* 70, 31-39, (1992).
- [46] I. VAN DE VOORDE, L. PINOY, R.F. DE KETELAERE. Recovery of nickel ions by supported liquid membrane (SLM) extraction. *J. Memb. Sci.* 234, 11-21, (2004).
- [47] O.N. ATA, A.V. BESE, S. ÇOLAK, B. DÖNMEZ, A. ÇAKICI. Effect of parameters on the transport of zinc ion through supported liquid membrane. *Chem. Eng. Process.* 43, 895-903, (2004).
- [48] A. HRDLICKA, I. FIALOVÁ, J. DOLEZALOVA, Dialkylphosphoric acids as carriers in separation of lanthanides and thorium on supported liquid membranes, *Talanta* 43, 649-657, (1996).
- [49] R. TAYEB, C. FONTAS, M. DHAHBI, S. TINGRY, P. SETA. Cd(II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A. *Sep. Purif. Technol.* 42, 189-193, (2005).
- [50] S.S. MADAENI, H.R.K. ZAND, Selective transport of bismuth ions through Supported Liquid Membrane, *Chem. Eng. Technol.* 28, 892-898 (2005).
- [51] C. FONTÀS, F. TAYEB, S. TINGRY, M. HIDALGO, P. SETA, Transport of platinum (V) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM), *J. Memb. Sci.* 263, 96-102, (2005).
- [52] C. FONTÀS, V. SALVADÓ, M. HIDALGO, Selective enrichment of palladium from spent automotive catalysts by using a liquid membrane system, *J. Memb. Sci.* 223, 39-48, (2003).
- [53] J. VANDER LINDEN, R.F. DE KETELAERE, Selective recuperation of copper by supported liquid membrane (SLM) extraction, *J. Memb. Sci.* 139, 125-135, (1998).
- [54] P.R. DANESI, Separation of metal species by supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.* 19 857-894, (1984).
- [55] Y. WANG, Y.S. THIO, F.M. DOYLE, Formation of semi-permeable polyamide skin layers on the surface of supported liquid membranes, *J. Memb. Sci.* 147, 109-116, (1998).
- [56] A.D. McNAUGHT, A. WILKINSON, Compendium of Chemical Terminology, Blackwell, (1997).
- [57] D.N. MURAVIEV, Inter-matrix synthesis of polymer stabilized metal nanoparticles for sensor applications, *Contributions to Science* 3, 19-32, (2005).
- [58] H. BERONOVA, M. NOVAK, Partition chromatography of uranium and fission products on aporous styrene-divinyl benzene copolymer swollen in tributylphosphate solution, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 30, 1073-1785, (1965).
- [59] K.L. NASH, A review of the basic chemistry and recent developments in trivalent f-elements separations, *Solv. Extr. Ion Exch.* 11, 729-768, (1993).
- [60] D.N. MURAVIEV, Application of extraction and ion exchange chromatographic techniques for the separation of metal ion mixtures: problems and perspectives, *Solv. Extr. Ion Exch.* 18, 753-778, (2000).
- [61] A. WARSHAWSKY, Polystyrene impregnated with betadiphenylglyoxime, a selective reagent for palladium, *Talanta* 21, 624-626, (1974).

- [62] D.N. MURAVIEV, L. GHANTOUS, M. VALIENTE, Stabilization of solvent-impregnated resin capacities by different techniques, *React. Func. Polym.* 38, 259-268, (1998).
- [63] D.N. MURAVIEV, Surface impregnated sulfonate ion exchanger: preparation, properties and application, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 16, 381-457, (1998).
- [64] E.L. CREPALDI, P.C. PAVAN, J.B. VALIM, A new method of intercalation by anion exchange in layered double hydroxides, *Chem. Comun.* 21, 155-156, (1999).
- [65] M. COX, J.R. RUS-ROMERO, T.S. SHERIFF, The application of monmorillonite clays impregnated with organic extractants for the removal of metals from aqueous solution. Part II. The preparation of clays impregnated with commercial solvent extraction reagents and their use for the removal of copper (II), *React. Func. Polym.* 60, 215-222, (2004).
- [66] S.M. REDDY, P.M. VADGAMA, Surfactant-modified poly(vinyl chloride) membranes as biocompatible interfaces for amperometric enzyme electrodes, *Anal. Chim. Acta*, 350, 77-89, (1997).
- [67] S.M. REDDY, P.M. VADGAMA, Entrapment of glucose oxidase in non-porous poly(vinyl chloride), *Anal. Chim. Acta*, 461, 57-64, (2002).
- [68] M.F. PAUGAM, J. BUFFLE, Comparison of carrier-facilitated copper(II) ion transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *J. Membr. Sci.* 147, 207-215, (1998).
- [69] J.A. RIGGS, B.D. SMITH, Facilitated transport of small carbohydrates through plasticized cellulose triacetate membranes. Evidence for fixed-site jumping transport mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 2765-2766, (1997).
- [70] M. OLENIKOVA, Preparation and Characterisation of Activated Composite Membranes Containing Organophosphorous Compounds for Separation of Polyvalent Metal Ions, Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (2000).
- [71] J.A. CALZADO, Separació de Compostos Aniònics i Neutres amb Membranes de Transport Facilitat. Millors en la Selectivitat, Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (2001).
- [72] L. MELITA, M. POPESCU, F. GUMRAH, Industrial wastewater treatment containing heavy metals Cd(II) and Zn(II), using activated composite membranes. The experimental model study. *Science and Technology of Environmental Protection* 11, 18-26, (2004).
- [73] M. RESINA, C. FONTÀS, C. PALET, M. MUÑOZ, Selective transport of Platinum (IV) and Palladium (II) by activated composite membranes containing tricaprylmethylammonium chloride, Aliquat 336, as carrier, Congreso de CITEM, Valencia (2005).
- [74] F. RAMON, Síntesi i avaluació de les propietats de transport de membranes compostes activades per a l'extracció de Cr(VI). Trabajo de investigación, Universitat Autònoma de Barcelona, (2004).
- [75] J. MACANÁS, D.N. MURAVIEV, M. OLENIKOVA, M. MUÑOZ, Separation of Zinc and Bismuth by Facilitated Transport through Activated Composite Membranes, *Solv. Extr. Ion Exc.* 24, 1-23 (2006).
- [76] T. GUMÍ, Estudi del comportament de membranes compostes activades amb l'àcid di(2-etilhexil)fosfòric en el transport facilitat dels metalls pesants plom (II) i cadmi (II), Treball de Recerca, Universitat Autònoma de Barcelona, (1999).

- [77] M.E. PÁEZ-HERNÁNDEZ, K. AGUILAR-ARTEAGA, C.A. GALÁN-VIDAL, M. PALOMAR-PARDAVÉ, M. ROMERO-ROMO, M.T. RAMÍREZ-SILVA, Mercury Ions Renoval from Aqueous Solution Using an Activated Composite Membrana, *Environ. Sci. Technol.* 39, 7667-7670, (2005).
- [78] M.E. PAEZ-HERNANDEZ, K. AGUILAR-ARTEAGA, M. VALIENTE, M.T. RAMIREZ-SILVA, M. ROMERO-ROMO, M. PALOMAR-PARDAVE, Facilitated transport of Hg(II) through novel activated composite membranas, *Anal. Bioanal. Chem.* 380, 690-697, (2004).
- [79] L. MELITA, M. OLENIKOVA, J. DE GYVES, M. MUÑOZ, A. MEGHEA. Removal of Cu (II) and Zn (II) from waste waters using activated composite membranes, *Science and Technology of Environmental Protection* 8, 26-33, (2001).
- [80] M. OLENIKOVA, M. MUÑOZ, Transport of rare Herat metal ions through activated composite membranes containing DEHPA, *Solvent Extr. Ion Exc.* 8, 401-419, (2000).
- [81] J.A. CALZADO, C. PALET, M. VALIENTE, Facilitated transport and separation of aromatic amino acids through activated composite membranas, *Anal. Chim. Acta* 431, 59-67, (2001).
- [82] T. GUMI, OLENIKOVA, M.; PALET, C.; VALIENTE, M.; MUÑOZ, M. Facilitated transport of lead(II) and cadmium(II) through novel activated composite membranes containing di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid as carrier, *Anal. Chim. Acta.* 408, 65-74, (2000).
- [83] M. OLENIKOVA, C. GONZÁLEZ, M. VALIENTE, M. MUÑOZ. Selective transport of zinc through activated composite membranas containing di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid as a carrier, *Polyhedron* 18, 3353-3359, (1999).
- [84] J. BENAVENTE, A. CAÑAS, Transport of NaNO₃ solutions across an activated composite membrane: electrochemical and chemical surface characterizations, *J. Membr. Sci.* 156, 241-250, (1999).
- [85] J. MACANÁS, M. MUÑOZ. Mass transfer determining parameter in facilitated transport through di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid activated composite membranas, *Anal. Chim. Acta*, 534, 101-108, (2005).
- [86] T. GUMÍ, C. TORRAS, R. GARCIA-VALLS, C. PALET, Activated Composite Membranas Containing the Charal Carrier N-hexadecyl-L-hydroxyproline. Description of Morphology and Performance, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 7696-7700, (2005).
- [87] M.J. ARIZA, P. PRÁDANOS, R. RICO, E. RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, J. BENAVENTE, X-ray action on polymeric membrana surfaces: A chemical and morphological characterization, *Surf. Interf. Anal.* 35, 360-368, (2003).
- [88] M.J. ARIZA, E. RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, R. RICO, J. BENAVENTE, M. MUÑOZ, M. OLENIKOVA, Surface characterization of di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid-activated composite membranes by x-ray photoelectron spectroscopy, *Surf. Interf. Anal* 30, 430-433, (2000).
- [89] M.J. ARIZA, E. RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, R. RICO, J. BENAVENTE, M. MUÑOZ, M. OLENIKOVA, X-ray photoelectron spectroscopy análisis of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid activated membranes, *J. Colloid. Interf. Sci.* 226, 151-158, (2000).
- [90] E. RODRÍGUEZ-CASTELLON, M.J. ARIZA, D. LEINEN, J. BENAVENTE, A. CAÑAS, M. MUÑOZ, M. OLENIKOVA, Surface characterization of an experimental activated membrane by X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Advances in Science and Technology* 16, 515-519, (1999).

- [91] T. GUMÍ, M. VALIENTE, K.C. KHULBE, C. PALET, Characterization of activated composite membranes by solute transport, contact angle measurement, AFM and ESR. *J. Membr. Sci.* 212, 123-134, (2003).
- [92] M. OLEINIKOVA, M. MUÑOZ, J. BENAVENTE, M. VALIENTE, Determination of structural and electrical parameters for activated composite membranes containing di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid as carrier, *Anal. Chim. Acta* 403, 91-99, (2000).
- [93] M. OLEINIKOVA, M. MUÑOZ, J. BENAVENTE, M. VALIENTE, Evaluation of Structural Properties of Novel Activated Composite Membranes Containing Organophosphorous Extractants as Carriers, *Langmuir* 16, 716-721, (2000).
- [94] J.G. WIJMANS, R.W. BAKER, The solution-diffusion model: a review, *J. Membr. Sci.* 107, 1-21, (1995).
- [95] P.R. DANESI, L. REICHLEY-YINGER, P.G. RIKERT, Lifetime of supported liquid membranes: the influence of interfacial properties, chemical composition and water transport on the long-term stability of the membranes, *J. Membr. Sci.* 31, 117-145, (1987).
- [96] P.R. DANESI, A simplified model for the coupled transport of metal ions through hollow-fiber supported liquid membranes, *J. Membr. Sci.* 20, 231-248, (1984).
- [97] H. STRATHMANN, Ion Exchange Membrane Separation Processes, Elsevier, (2004).
- [98] J. HELLER, Controlled release of biologically active compounds from bioerodible polymers, *Biomaterials* 1, 51-57, (1980).
- [99] A. ZAFFARONI, Applications of Polymers in Rate-controlled Drug Delivery, *Polym. Sci. Tech.* 14, 293-313, (1981).
- [100] A. SCOMMEGNA, G.N. PANDYA, M. CHRIST, A.W.LEE, M.R. COHEN, Intrauterine Administration of Progesterone by a Slow Releasing Device, *Fet. Steril.* 21, 201-210, (1970).
- [101] J. SHAW, Development of Transdermal Therapeutic Systems, *Drug Dev. Ind. Pharm.* 9, 579-603, (1983).
- [102] K. ISHIHARA, K. MATSUI, Glucose-responsive insulin release from polymer capsule, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* 24, 413-417, (1986).
- [103] T.N. SHAH, S.M.C. RITCHIE, Esterification catalysis using functionalized membranes, *Applied Catalysis A: General* 296, 12-20, (2005).
- [104] K.K. SIRKAR, P.V. SHANBHAG, A.S. KOVVALI, Membrane in a Reactor: A Functional Perspective, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 3715-3737, (1999).
- [105] S.M.C. RITCHIE, K.E. KISSICK, L.G. BACHAS, S.K. SIKDAR, C. PARIKH, D.BHATTACHARYYA, Polycysteine and Other Polyamino Acid Functionalized Microfiltration Membranes for Heavy Metal Capture, *Environ. Sci. Technol.* 35, 3252-3258, (2001).
- [106] W. YANG, N. CICEK, J. ILG, State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America, *J. Membr. Sci.* 270, 201-211, (2006).
- [107] I.F.J. VANKELECOM, Polymeric Membranes in Catalytic Reactors, *Chem. Rev.* 102, 3779-3810, (2002).
- [108] T.N. SHAH, J.C. GOODWIN, S.M.C. RITCHIE, Development and characterization of a microfiltration membrane catalyst containing sulfonated polystyrene grafts, *J. Membr. Sci.* 251, 81-89, (2005).

- [109] T. STEPHENSON, S. JUDD, B. JEFFERSON, K. BRINDLE, Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment, IWA Publishing, (2000).
- [110] T. WINTGENS, M. GALLENKEMPER, T. MELIN, Occurrence and removal of endocrine disrupters in landfill leachate treatment plants, *Water Sci. Technol.* 48, 127-134, (2003).
- [111] P. CABOT, Les piles de combustible com a sistemes electroquímics per a les alternatives energètiques, *Revista SCQ* 3, 49-61, (2002).
- [112] Z. GAOWEN, Z. ZHENTAO, Organic/inorganic composite membranas for application in DMFC, *J. Membr. Sci* 261, 107-113, (2005).
- [113] A. HEINZEL, V.M. BARRAGÁN, A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells, *J. Power Sources* 84, 70-74, (1999).
- [114] K.D. KREUER, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *J. Membr. Sci* 185, 29-39, (2001).
- [115] J.A. KERRES, Development of ionomer membranes for fuel cells, *J. Membr. Sci* 185, 3-27, (2001).
- [116] D.A. SKOOG, J.J. LEARY, Análisis Instrumental, Mc Graw Hill, (1994).
- [117] E. MARTÍNEZ-FÀBREGAS, S. ALEGRET, A practical approach to chemical sensors through potentiometric transducers: determination of urea in serum by means of a biosensor. *J. Chem. Education*, 71, A67-A70, (1994).
- [118] A.K. COVINGTON, Ion-Selective Methodology, CRC Press, (1979).
- [119] G.J. MOODY, R. OKE, J.D.R. THOMAS, A calcium-sensitive electrode based on a liquid ion exchanger in a poly(vinyl chloride) matrix, *Analyst* 95, 910-918, (1970).
- [120] G.J. MOODY, B. SAAD, J.D.R. THOMAS, Glass transition temperatures of poly (vinyl chloride) and polyacrylate materials and calcium ion-selective electrode properties, *Analyst* 112, 1143-1147, (1987).
- [121] L.F. DÜRLSELEN, D. WEGMAN, K. MAY, U. OESCH, W. SIMON, Elimination of the asymmetry in neutral-carrier based solvent polymeric membranes introduced by proteins, *Anal. Chem.* 60, 1455-1458, (1988).
- [122] A. GONZÁLEZ-BELLAVISTA, J. MACANÁS, M. MUÑOZ, E. FÁBREGAS, Polysulfone as an alternative material to PVC in the design of ion-selective electrodes. *Sens. Actuat. B-Chem.* 115, 691-696, (2006).
- [123] Y. BENMAKROHA, I. CHRISTIE, M. DESAI, P. VADGAMA, Poly(vinyl chloride), PS and sulfonated polyether-ether sulfone composite membranes for glucose and hydrogen peroxide permselectivity in amperometric biosensors, *Analyst* 121, 521-526, (1996).
- [124] A. SHARMA, K.R. ROGERS, Biosensors, *Meas. Sci. Technol.* 5, 461-472, (1994).
- [125] B. PRIETO-SIMON, Desenvolupament de biosensors amb enzims oxidoreductases basats en transductors amperomètrics modificats químicament, Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (2005).
- [126] S. SÁNCHEZ ORDÓÑEZ, Desarrollo de inmunosensores amperométricos basados en inmunocompuestos conductores de grafito-polisulfona, Trabajo de investigación, Universitat Autònoma de Barcelona, (2005).

- [127] G. VITULLI, M. BERNINI, S. BERTOZZI, E. PITZALIS, P. SALVADORI, S. COLUCCIA, G. MARTRA, Nanoscale Copper Particles Derived from Solvated Cu Atoms in the Activation of Molecular Oxygen, *Chem. Mater.* 14, 1183-1186, (2002).
- [128] T. CHEN, S. CHEN, H. SHEU, C. YEH, Reactivity of Laser-Prepared Copper Nanoparticles: Oxidation of Thiols to Disulfides, *J. Phys. Chem. B* 106, 9717-9722, (2002).
- [129] R.D. RIEKE, R.M. WEHMEYER, T.C. WU, G.W. EBERT, New organocopper reagents prepared utilizing highly reactive copper, *Tetrahedron* 45, 443-454, (1989).
- [130] A.A. PONCE, K.J. KLABUNDE, Chemical and catalytic activity of copper nanoparticles prepared via metal vapor synthesis, *J. Mol. Catal. A: Chem* 225, 1-6, (2005).
- [131] K.B. MALE, S. HRAPOVIC, Y. LIU, D. WANG, J.H.T. LUONG, Electrochemical detection of carbohydrates using copper nanoparticles and carbon nanotubes, *Anal. Chim. Acta* 516, 35-41, (2004).
- [132] S.A. MISCORIA, G.D. BARRERA, G.A. RIVAS, Glucose biosensors based on the immobilization of glucose oxidase and polytyramine on rodhized glassy carbon and screen printed electrodes, *Electroanalysis*, 14, 981 (2002).
- [133] D. PAN, J. CHEN, S. YAO, L. NIE, J. XIA, W. TAO, Amperometric glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase in electropolymerized o-aminophenol film at copper-modified gold electrode, *Sens. Actuators B* 104, 68-74, (2005).
- [134] M.V. RODRIGUEZ, G.A. RIVAS, Highly selective first generation glucose biosensor based on carbon paste containing copper and glucose oxidase, *Electroanal.* 13, 1179-1184, (2001).
- [135] R.P. ANDRES, J.D. BIELEFELD, J.I. HENDERSON, D.B. JANES, V.R. KOLAGUNTA, C.P. KUBIAK, W.J. MAHONEY, R.G. OSIFCHIN. Self-assembly of a two-dimensional superlattice of molecularly linked metal clusters, *Science* 273, 1690-1693, (1996).
- [136] J. BOSBACH, D. MARTIN, F. STIETZ, T. WENZEL, F. TRAGER. Laser-based method for fabricating monodisperse metallic nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2605-2607, (1999).
- [137] N.A. DHAS, C.P. RAJ, A. GEDANKEN. Synthesis, characterization, and properties of metallic copper nanoparticles, *Chem. Mater.* (1998), 10(5), 1446-1452.
- [138] D.L. DA, K.I. TANAKA, Gold Particles Deposited on Electrodes in Salt Solutions under Different Potentials, *J. Phys. Chem.* 100, 1833-1837, (1996).
- [139] T.R. JENSEN, G.C. SCHATZ, R.P. Van Duyne, Nanosphere Lithography: Surface Plasmon Resonance Spectrum of a Periodic Array of Silver Nanoparticles by Ultraviolet-Visible Extinction Spectroscopy and Electrodynamics Modeling, *J. Phys. Chem. B* 103, 2394-2401, (1999).
- [140] D.J. ELLIOT, D.N. FURLONG, F. GRIESER, P. MULVANEY, M. GIERSIG, Preparation and spectral characteristics of gold particles in Langmuir-Blodgett films, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 129-130, 141-150, (1997).
- [141] D.V. GOIA, E. MATIJEVIC, Preparation of monodispersed metal particles, *New J. Chem* 22, 1203-1215, (1998).
- [142] M. ZHAO, L. SUN, R.M. CROOKS, Preparation of Cu Nanoclusters within Dendrimer Templates. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 4877-4878, (1998).

[143] Y. ZHOU, H. ITOH, T. UEMURA, K. Naka, Y. Chujo. Preparation of π -conjugated polymer-protected gold nanoparticles in stable colloidal form, *Chem. Comm.* 7, 613-614, (2001).

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

El progreso es la realización de utopías

O. Wilde

2. OBJETIVOS

Las investigaciones recogidas en esta memoria tienen como finalidad última el desarrollo de nuevas membranas compuestas con propiedades mejoradas que permitan llevar a cabo aplicaciones de interés como el transporte selectivo de iones metálicos o el soporte de catalizadores.

De manera más concreta, los objetivos pueden resumirse de la siguiente manera:

1. Desarrollo de Membranas Compuestas Activadas (ACM) con ácido di-(2-etilhexil)ditiofosfórico mediante la técnica de Reactivos Incorporados en Fase Sólida (*Solid Phase Incorporated Reagents*, SPHINER) para el transporte selectivo y facilitado de iones metálicos
2. Caracterización morfológica de las membranas preparadas utilizando técnicas microscópicas complementarias y estudio de la influencia de dicha morfología en el transporte facilitado.
3. Descripción del transporte de los iones de interés en función de parámetros cinéticos y termodinámicos para conseguir una cierta capacidad de predicción a través de un modelo empírico.
4. Desarrollo y optimización de una metodología novedosa para la incorporación de nanopartículas metálicas (*Metal Nanoparticles*, MNPs) en matrices poliméricas

funcionalizadas y no funcionalizadas mediante la técnica SPHINER para la preparación de nuevos materiales compuestos orgánico-metálicos.

5. Caracterización morfológica, físico-química y electroquímica de los materiales compuestos orgánico-metálicos mediante técnicas microscópicas y electroquímicas.
6. Evaluación de las propiedades catalíticas de los nuevos materiales preparados para su posible aplicación en la construcción de sensores electroquímicos.

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA

*Son vanas y están plagadas de errores las ciencias que no
han nacido del experimento, madre de toda certidumbre.*

L. Da Vinci

3. METODOLOGÍA

A continuación se presenta la metodología experimental utilizada para llevar a cabo los diferentes estudios presentados en esta memoria. Dicha metodología incluye una breve descripción de los reactivos, instrumentos y técnicas utilizadas así como los diferentes procedimientos que han permitido la preparación de las diferentes membranas compuestas. En los Anexos I-VI y en las referencias que contienen puede encontrarse más información al respecto.

3.1. Reactivos

La gran mayoría de los reactivos químicos utilizados eran del tipo “reactivo analítico” y fueron utilizados directamente sin modificación ni purificación adicional. En la **Tabla 3.1** se indican aquellos reactivos específicos y poco habituales, así como los diferentes polímeros utilizados. Los reactivos de uso común en los laboratorios científicos (ácidos, bases, sales inorgánicas y disolventes) no se detallan en este punto. Todas las disoluciones acuosas utilizadas se prepararon a partir de agua bidestilada.

No obstante, en los siguientes apartados se indican los métodos sintéticos utilizados para preparar algunos reactivos específicos

Tabla 3.1 Listado de los reactivos específicos y los polímeros utilizados.

Reactivo	Fórmula
1,3,5-tricloruro de tricarbonilbenceno	
1,3-fenildiamina	
2-etilhexanol	
Cloruro de polivinilo (<i>Polivinyll chloride</i> , PVC)	
Nitrofeniloctiléter (<i>Nitrophenyloctylether</i> , NPOE)	
Óxido de tributilfosfina (<i>Tributylphosphine oxide</i> , TBPO)	
Polieterétercetona (<i>Polietheretherketone</i> , PEEK)	
Polisulfona (<i>Polysulfone</i> , Psf)	
Nitrato de tetraaminpaladio (II)	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$
Nitrato de tetraaminplatino (II)	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$

3.1.1. Preparación del ácido di-(2-etilhexil)ditioposfórico

El ácido di-(2-etilhexil)ditioposfórico (*di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid*, D2EHDTPA), utilizado como agente transportador extractante o “*carrier*” en el desarrollo de Membranas Compuestas Activadas (*Activated Composite Membranes*, ACM), es un compuesto utilizado industrialmente como lubricante [1] que, sin embargo, ha demostrado unas extraordinarias propiedades para la extracción selectiva de metales [2].

Para este estudio el D2EHDTPA se preparó y purificó siguiendo las indicaciones descritas en la bibliografía [3]. Los reactivos de partida son el 2-etilhexanol y el pentasulfuro de fósforo que se mezclan lentamente a 60°C y bajo agitación magnética. La reacción se esquematiza en la **Figura 3.1**. Aunque la relación estequiométrica es 4:1, durante la

preparación se añade un 10% de exceso de alcohol a la mezcla sintética para mejorar el rendimiento. Además, durante el proceso de síntesis es necesario el control de la temperatura del medio de reacción para evitar pérdidas del alcohol alifático por evaporación.

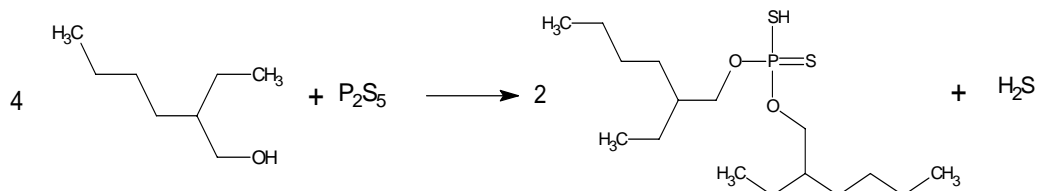


Figura 3.1 Reacción de síntesis de D2EHDTPA a partir de pentasulfuro de fósforo y 2-etilhexanol.

El producto resultante se filtra por gravedad y se purifica mediante un proceso de extracción ácido-base en dos etapas [3]. La pureza final del D2EHDTPA se determinó por valoración con una solución de NaOH estandarizada con biftalato potásico en medio etanólico con fenolftaleína como indicador [4]. En todos los casos se obtuvieron productos con una pureza del 90-95%.

3.1.2. Preparación de SPEEK

La reacción de sulfonación del polímero polieterétercetona (*polyetheretherketone*, PEEK), cuya estructura se muestra en la **Figura 3.2**, se llevó a cabo por la acción de ácido sulfúrico, único medio en el que se disuelve este polímero altamente inerte [5]. De esta manera se obtiene la polieterétercetona sulfonada (*sulfonated polyetheretherketone*, SPEEK) ampliamente utilizada en la preparación de membranas intercambiadoras de iones y membranas para pilas de combustible [6,7,8].

El polímero precursor seco se disolvió en ácido sulfúrico concentrado hasta llegar a una concentración de 20g/l. La mezcla rojiza obtenida se deja reaccionar bajo agitación magnética durante 100 horas para llegar al grado de sulfonación deseado (~40%). La excesiva sulfonación resulta en la obtención de un polímero soluble en agua caliente que no es adecuado para la preparación de membranas [9]. Una vez transcurrido el tiempo indicado, se precipitó el polímero en 10 litros de agua helada, bajo agitación continua. Después de diversas operaciones de decantación y resuspensión, el polímero resultante se secó en la estufa a 40°C.

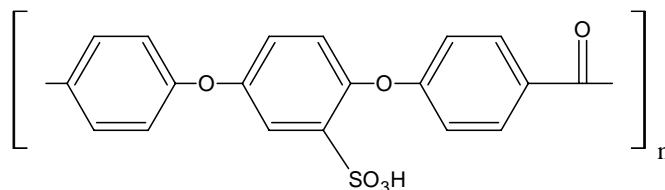


Figura 3.2 Fórmula de la polieterétercetona monosulfonada (SPEEK).



Figura 3.3 Fotografías del aplicador micrométrico RK Print Applicator utilizado para preparar láminas de SPEEK por inversión de fase por evaporación.

Las láminas o membranas de SPEEK se prepararon evaporando soluciones del polímero en dimetilformamida (DMF). Las soluciones se depositaron sobre placas de vidrio utilizando un aplicador de pinturas con regulación micrométrica (**Figura 3.3**). Con este instrumento se puede seleccionar el grueso de la película de solución polimérica que al evaporarse permite obtener un lámina de polímero uniforme con espesor constante. Tal y como se aprecia en la figura, la deposición puede realizarse manual o mecánicamente. La evaporación del disolvente se realizó manteniendo el soporte termostatzado a 50°C.

3.2. Técnicas analíticas y de caracterización

En esta investigación se utilizaron técnicas analíticas de distinta naturaleza para la determinación de la concentración de algunas sustancias. La más utilizada fue la **Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente** (*Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry*, ICP-AES) para la determinación de iones metálicos en solución acuosa aprovechando la radiación singular que emiten los átomos al excitarse como consecuencia de la elevada temperatura del plasma [10,11,12]. En la **Tabla 3.2**

se muestran las líneas de emisión utilizadas en el análisis por ICP y las interferencias principales que presentan. Para estas determinaciones, se aceptó un error máximo del 2%.

Tabla 3.2 Longitudes de onda y principales interferencias para los elementos analizados por ICP-AES.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Interferencias
Zn	206,200	Al, Cr, Fe, Ni, Ti
	213.856	Al, Cu, Fe, Ni, Ti, V
Cd	214.438	Al, Fe
	223.061	Cu, Ti
Bi	306.772	Fe, V
	189.989	
Sn	189.989	
Cu	324.754	Ca, Cr, Fe, Ti
Ni	221.647	Cu, Fe, V
In	230.606	Fe, Mn, Ni, Ti
P	253.565	Cr, Fe, Mn, Ti

Por otro lado, también se utilizaron técnicas electroquímicas como la **voltamperometría** cíclica y la **cronoamperometría** [10] para evaluar la eficiencia de los sensores químicos preparados a partir de materiales poliméricos modificados. Los resultados típicos de estas técnicas se muestran en la **Figura 3.4**.

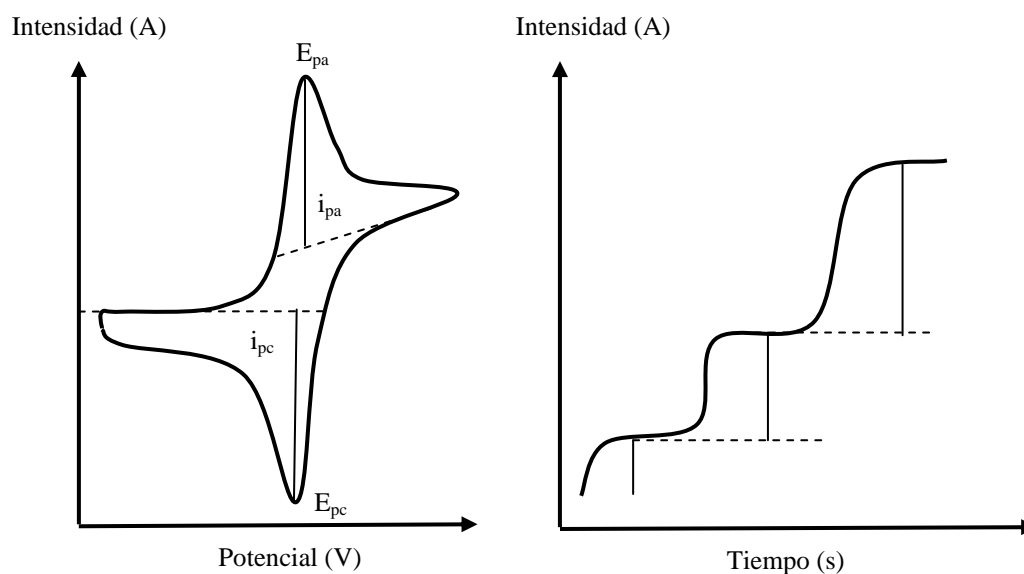


Figura 3.4: Esquemas teóricos de una voltamperometría cíclica (izq.) y una cronoamperometría (der.).

Habitualmente, la voltamperometría cíclica se utiliza en los estudios previos de viabilidad de dispositivos electroanalíticos ya que permite caracterizar el comportamiento del elemento transductor y de las especies electroactivas en un intervalo de potencial amplio. En esta técnica se mide la intensidad de corriente cuando se aplica un potencial que varía linealmente en una dirección (p.e. hacia potenciales más elevados) hasta llegar a un potencial máximo a partir del cual se invierte la dirección del barrido y se vuelve paulatinamente hasta el potencial de partida. Al dirigirse hacia potenciales positivos, el electrodo se convierte en un agente oxidante de manera que la especie electroactiva presente en la disolución analizada se oxida sobre el electrodo aumentando así la intensidad anódica. Como las medidas se realizan sin agitación, esta intensidad deja de aumentar cuando se agota el reactivo cercano al electrodo y sólo llegan nuevas moléculas por medio de la difusión. En este momento aparece un pico de intensidad. Al invertir el sentido del barrido de potencial se obtiene la situación inversa (la reducción de la especie) dando lugar a otro pico de similares características. En la ilustración (**Figura 3.4**, izquierda) se pueden observar los parámetros importantes de esta técnica: los potenciales de pico catódico y anódico (E_{pc} y E_{pa} respectivamente) que indican el momento en que se obtienen el máximo y el mínimo relativos de intensidad (i_{pa} e i_{pc}). Si tenemos un sistema redox sencillo y completamente reversible debe cumplirse lo indicado por las ecuaciones (3-1) y (3-2). Cualquier desviación de este sistema ideal indica que la reacción redox no es perfectamente reversible o bien que existen reacciones secundarias que implican las especies oxidadas o reducidas generadas durante el análisis [13].

$$\Delta E = E_{pa} - E_{pc} = 0,059/n \quad (3-1)$$

$$i_{pa}/i_{pc} = 1 \quad (3-2)$$

De manera diferente, en la cronoamperometría se registra el valor de intensidad en función del tiempo a potencial constante y se evalúan los cambios que sufre esta intensidad como consecuencia de la adición del reactivo analizado. La intensidad de corriente es una medida directa de la velocidad de la reacción electroquímica y por tanto, según la ley de Faraday, es también función de la concentración de la especie electroactiva que se oxida o se reduce. La altura de los picos que se obtiene en el cronoamperograma puede utilizarse posteriormente para la construcción de rectas de calibrado.

3.2.1. Técnicas de caracterización de materiales y membranas

Para poder mejorar las aplicaciones de las membranas es imprescindible conocer la relación existente entre su morfología y su comportamiento [14,15]. Muchos procesos químicos importantes ocurren en las interfases sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-gas, líquido-líquido y líquido-gas. Por eso, la destreza para caracterizar superficies e interfases es esencial para una mejor comprensión de una gran variedad de procesos química y tecnológicamente importantes [16].

La caracterización morfológica de membranas y otros materiales implica, por un lado, estudiar ciertos parámetros que configuran su morfología general y por otro, relacionarlos con las posibles prestaciones de estos materiales frente a un proceso dado.

En el caso de las membranas porosas, los parámetros más habitualmente estudiados son: i) la distribución estadística de tamaños de poro, ii) su morfología y tamaño medio, iii) la fracción del volumen total de la membrana ocupada por poros o huecos, y iv) la tortuosidad, parámetro que relaciona el volumen con el área para poros no cilíndricos. Por el contrario, en el caso de las membranas densas, el parámetro habitualmente considerado más importante es la rugosidad, que pone de manifiesto las diferencias de altura existentes entre diferentes puntos de la superficie.

Para determinar estos parámetros, se deben considerar las propiedades físico-químicas del material estudiado. Como existen multitud de características diferentes, la variedad de técnicas existentes también es asombrosa. Además, la complejidad de la textura de los materiales es tal que para su descripción es a menudo necesario admitir ciertas simplificaciones [17]. Hoy en día se dispone de una amplia serie de técnicas experimentales de caracterización más o menos complejas que ofrecen información de diferente naturaleza [18], pero como no existe ningún método que ofrezca valores absolutos de los parámetros estudiados, se considera que cada método aporta un valor característico. Así, no se puede separar de manera simple el valor obtenido de la técnica utilizada. En consecuencia, a menudo es necesario emplear más de una técnica para conseguir una información global representativa del sistema estudiado [18].

A continuación se presenta una lista de las técnicas más relevantes algunas de las cuales se detallaran más ampliamente en los siguientes subapartados:

- a. **Ángulo de contacto:** permite obtener información sobre el carácter hidrofóbico o hidrofílico de la superficie de la membrana en función de la curvatura de una gota depositada sobre ella.
- b. **Calorimetría de adsorción de gases:** la variación en la entalpía de adsorción de gases (Ar, N₂, ...) como el argón o el nitrógeno permite determinar la microporosidad del material. A su vez, la **Calorimetría de adsorción de líquidos** se basa en la variación de la entalpía de desplazamiento de un líquido por otro (p.e. n-heptano por n-butanol) y aunque presenta una menor precisión que su homóloga de gases, permite calcular de manera sencilla la porosidad de la superficie del material mediante una calibración con una muestra similar de área superficial conocida.
- c. **Cromatografía de exclusión:** es la técnica más utilizada para determinar el peso molecular nominal límite (*Molecular Weight Cut-Off*, MWCO) de las membranas, es decir, el peso molecular del soluto que es rechazado en un 90% por la membrana [19]. A su vez, el tamaño y distribución de los poros se puede determinar a partir del valor de MWCO [20].
- d. **Determinación ultrasónica:** permite la determinación de la porosidad basándose en la atenuación y la velocidad de propagación de los ultrasonidos en los sólidos porosos ya que estos parámetros dependen del tamaño de poro y de la porosidad del material [17].
- e. **Métodos de adsorción-desorción:** se mide la isoterma de adsorción-desorción de un gas y se relaciona la curvatura de los poros con la presión de vapor reducida del gas, mediante la ecuación de Kelvin [21].
- f. **Métodos del punto de burbuja:** estos métodos sencillos permiten hacer una estimación del tamaño de poro medio basándose en la medida de la presión necesaria para hacer fluir a través de una membrana el líquido en que se encuentra empapada [22]. En la **Porosimetría de mercurio** el líquido que impregna la membrana seca es mercurio.
- g. **Métodos Espectroscópicos** [16]: existen múltiples técnicas analíticas de naturaleza espectroscópica útiles para caracterizar materiales porosos. Se basan en la excitación de la superficie del material mediante radiación o bombardeo de partículas y la posterior detección e identificación de las emisiones asociadas. Gracias a estas emisiones se puede analizar la presencia de átomos, enlaces o grupos funcionales. Algunas de las más importantes son [16,18,23]:

- la **Resonancia Magnética Nuclear** (*Nuclear Magnetic Resonance*, NMR),
 - la **Difracción de Rayos X** (*X-Rays Diffraction*, XRD),
 - la **Espectroscopia de Impedancia** (*Impedance Spectroscopic*, IS) [24,25],
 - la **Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico** (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, ESCA),
 - la **Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X** (*X-Rays Photoelectron Spectroscopy*, XPS) [26],
 - la **Espectroscopia de Masas de Iones Secundarios** (*Secondary Ions Mass Spectroscopy*, SIMS),
 - la **Espectroscopia de Electrones Auger** (*Auger Electron Spectroscopy*, AES),
 - la **Espectroscopia de Energía Dispersiva** (*X-Rays Energy Dispersion Spectroscopy*, EDS) y
 - la **Espectroscopia de Infrarrojo por Reflexión Total Atenuada** (*Infrared-Attenuated Total Reflection*, IR-ATR).
- h. **Métodos Microscópicos:** por un lado existen las técnicas electrónicas como **Microscopia Electrónica de Barrido** (*Scanning Electron Microscopy*, SEM), y la **Microscopia Electrónica de Transmisión** (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) y por otro lado los **Métodos Microscópicos de Barrido de Sonda** (*Scanning Probe Microscopy*, SPM) como la **Microscopia de Efecto Túnel** (*Scanning Tunneling Microscope*, STM) y la **Microscopia de Fuerza Atómica** (*Atomic Force Microscopy*, AFM).
- i. **Permoporometría:** se basa en la condensación capilar de un gas atrapado en los poros del material. Se determina el flujo del gas condensable y el de otro gas en función de sus presiones relativas. Esta técnica permite diferenciar entre poros abiertos y cerrados [27].
- j. **Termoporosimetría:** se basa en el descenso del punto de fusión de un fluido por el hecho de encontrarse atrapado en un poro. Esta técnica permite determinar la mesoporosidad [17].

3.2.1.1. Adsorción-Desorción de Gases

Las medidas de adsorción-desorción (AD) de gases son ampliamente utilizadas para la caracterización de materiales porosos ya que se ha demostrado que existe una relación de proporcionalidad directa entre la cantidad de gas adsorbido y el área superficial del material

estudiado. Las moléculas de gas pueden adsorberse por diferentes tipos de interacciones pero habitualmente se diferencia entre fisisorción (producida por fuerzas de Van der Waals) y quimisorción (debida a fuerzas de enlace). El primer tipo es la que predomina cuando se utilizan gases inertes (i.e. Ar, N₂...) a una temperatura inferior a la de su punto crítico. Una representación sencilla del proceso puede observarse en la **Figura 3.5**:

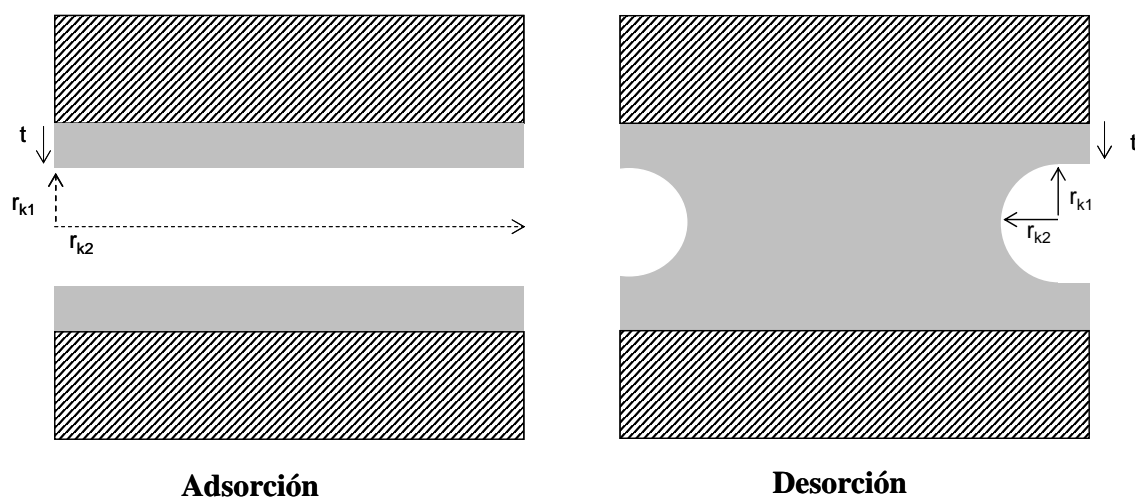


Figura 3.5 Esquema del proceso de Adsorción-Desorción .

Uno de los métodos más utilizados es el de Brunauer-Emmett-Teller (BET) con el que se pueden determinar tanto el área superficial como la distribución de tamaño de poro. Se trata de un método basado en un modelo cinético de adsorción que asume ciertas simplificaciones [18] que permiten llegar a la siguiente expresión:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \Gamma} + \frac{\Gamma - 1}{V_m \Gamma} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (3-3)$$

donde p es la presión del gas, p_0 es la presión de saturación a la temperatura de trabajo, V_m el volumen adsorbido en una monocapa por unidad de masa de la muestra, V es el volumen total por unidad de masa de la muestra y Γ es un parámetro relacionado con la entalpía molar de adsorción [28]. Mediante la representación gráfica adecuada se pueden determinar los parámetros Γ y V_m que junto al tamaño de la molécula de gas adsorbida (A_m), el número de Avogadro (N_A) y el volumen molar del gas a presión y temperatura estándar (v_g) permiten calcular el área superficial a través de la fórmula siguiente:

$$S = \left(\frac{V_m}{v_g} \right) N_A A_m \quad (3-4)$$

Por otro lado, gracias a la aplicación de ciertas aproximaciones a la ecuación de Kelvin [18] se pueden relacionar los datos de presión (p) con el radio de los poros del material (r_p) obteniéndose así la distribución de tamaño de los poros:

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \left(- \frac{\gamma v_l}{RT} \right) \cos \theta \left(\frac{1}{r_{k1}} + \frac{1}{r_{k2}} \right) \quad (3-5)$$

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \left(- \frac{a \gamma v_l}{RT r_k} \right) \quad (3-6)$$

$$t = 0.354 \left(\frac{5}{\ln \left(\frac{p_0}{p} \right)} \right)^{(1/3)} \quad (3-7)$$

$$r_p = r_k + t \quad (3-8)$$

donde γ es la tensión superficial; v_l es el volumen molar del líquido; θ es el ángulo de contacto del líquido con la superficie; r_{k1} y r_{k2} son los radios principales de Kelvin [29]; R es la constante de los gases; T es la temperatura; a es un parámetro que varía entre 1 (para la adsorción, $r_k = r_{k1}$) y 2 (para la desorción, $r_k = r_{k1} = r_{k2}$); r_p es el radio del poro y t es el grueso de la capa adsorbida calculado en Amstrongs a partir de la correlación de Hasley (3-7) [18].

3.2.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El primer microscopio electrónico de transmisión que se comercializó se creó en los años 40 del siglo XX cuando se demostró que se podía obtener una resolución mejorada al sustituir en un microscopio óptico la luz por un haz de electrones [30]. No obstante, este tipo de técnica implica trabajar con un alto vacío y requiere especímenes ultrafinos que puedan ser atravesados por el haz de electrones. En consecuencia, son necesarias técnicas de preparación especializadas para asegurar que los detalles estructurales de las muestras se mantienen durante las etapas de preparación.

El funcionamiento de este tipo de microscopios es teóricamente sencillo pero las condiciones de trabajo son extremadamente delicadas. Un filamento delgado de tungsteno actúa como fuente de electrones al calentarse bajo el efecto de un vacío extremo. La nube de electrones generada se acelera y enfoca mediante lentes electromagnéticas para que pasa a través de la muestra analizada generándose así la imagen. Hoy en día es posible obtener resoluciones de hasta 0,2 nm con este tipo de instrumentos.

3.2.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

De manera similar al microscopio TEM, un microscopio electrónico de barrido usa un haz de electrones enfocado con precisión para revelar las características detalladas de la superficie de un espécimen y aportar información referente a su estructura tridimensional [31].

Cuando el haz de electrones se enfoca sobre la superficie de la muestra tienen lugar diferentes interacciones entre las que destaca la emisión de electrones secundarios y de electrones primarios rechazados (*backscattered primary electrons*). Si estos electrones se recogen y amplifican pueden utilizarse para crear una imagen correspondiente a la topografía de la superficie de la muestra. El haz de electrones recorre la muestra repetidamente al tiempo que un tubo catódico recoge los electrones emitidos y permite digitalizar la imagen.

Para que la muestra ofrezca imágenes con una resolución adecuada es necesario prepararla convenientemente. La manera más sencilla es colocar la muestra sobre un soporte metálico y recubrirla con una capa fina de material conductor (un metal). El recubrimiento es necesario para evitar la acumulación de cargas sobre el espécimen cuando es bombardeado con el haz electrónico y para incrementar la cantidad de electrones secundarios emitidos. Este recubrimiento (~10 nm) se prepara mediante evaporación de un metal (oro, plata, platino, tungsteno...) en alto vacío.

Las imágenes obtenidas permiten determinar la estructura superficial e interna de las membranas y estimar la porosidad y distribución de tamaño de los poros del material. Esta estimación se puede conseguir utilizando programas de tratamiento estadístico de las imágenes.

3.2.1.4. Espectroscopia de Energía Dispersiva

El principio de esta técnica está relacionado con la emisión de Rayos X de un espécimen después de la interacción con un haz de electrones. Como cada elemento tiene un espectro de Rayos X único, la composición elemental de un material se puede determinar en función de la radiación detectada. Con la ayuda de soportes informáticos y la combinación con las técnicas SEM o TEM, es posible establecer una distribución de los diferentes elementos de la muestra en forma de mapa.

3.2.1.5. Microscopia de Fuerza Atómica

La Microscopia de Fuerza Atómica, AFM, es una variante de las técnicas microscópicas de barrido de sonda (SPM) que fueron desarrolladas a partir de 1980 por Binnig y Rohrer y que han experimentado un enorme crecimiento en los últimos tiempos. Esta técnica permite el estudio de materiales (tanto conductores como aislantes) en condiciones atmosféricas [19] llegando hasta la escala nanométrica [32,33]. Las principales ventajas de esta técnica son su elevada resolución (< 1 nm) y el hecho de que la muestra no necesita ningún pre-tratamiento para ser analizada.

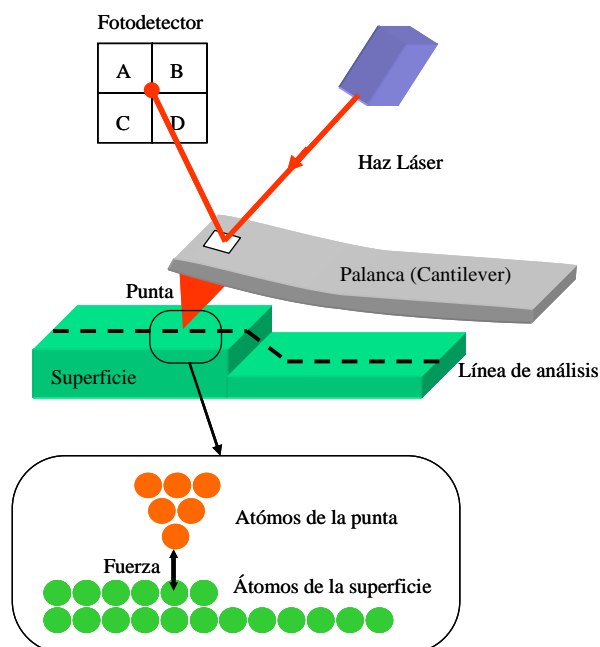


Figura 3.6 Esquema del funcionamiento del Microscopio de Fuerza Atómica. Las interacciones de los átomos de la punta con los átomos de la superficie puede ser monitorizada controlando las oscilaciones del *cantilever* a través de la desviación de un haz láser cuya reflexión incide en un fotodetector.

En la **Figura 3.6** se muestra como una punta afilada (*tip*) de pocas micras de largo y que acaba en un extremo de menos de 10 nm se encuentra fijada a una palanca (*cantilever*) de unos cuantos cientos de micras de longitud. Dicha punta recorre la superficie de la muestra e interacciona con la superficie de la misma a través de las fuerzas de Van der Waals. Estas fuerzas provocan un desplazamiento en la punta que genera una curvatura en el *cantilever* que es posible cuantificar y que sirve para la generación de las imágenes topográficas.

Tal y como muestra la **Figura 3.7**, la relación de las fuerzas de Van der Waals con la distancia permite utilizar esta técnica en diferentes modos de operación. En el modo contacto, la punta toca físicamente la muestra y sufre una repulsión debida a la interacción con los átomos de la superficie. En el modo no-contacto, la interacción es mucho menor y se generan fuerzas atractivas entre la muestra y la punta. Finalmente, en el modo de operación oscilatorio conocido como *tapping*, el *cantilever* en el que se aloja la punta se encuentra en vibración constante a una frecuencia cercana a su frecuencia de resonancia y toca la superficie sólo de manera intermitente. En ese momento se produce una variación en la amplitud de oscilación del *cantilever* que puede traducirse en la imagen topográfica después de ser debidamente filtrado informáticamente. Este tercer modo de operación es especialmente interesante porque evita la posible destrucción o alteración de la muestra como consecuencia del contacto directo con la punta sensora.

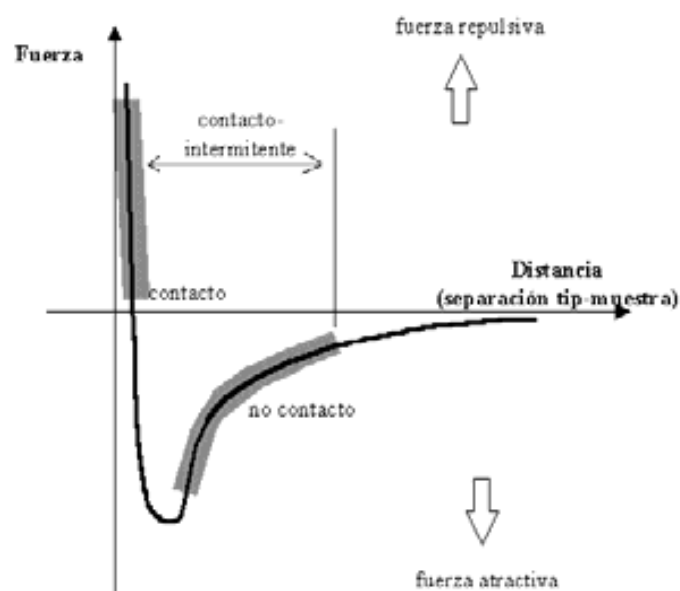


Figura 3.7: Esquema de la curva de fuerzas de Van der Waals que permite identificar los diferentes modos de operación en AFM: modo contacto, modo no contacto y modo intermitente.

Junto con el modo *tapping* puede utilizarse la técnica de “contraste de fase” que permite caracterizar las interacciones entre la superficie analizada y la sonda midiendo el desfase de la oscilación [34,35,36]. Este tipo de análisis permite acotar zonas con variaciones de composición, adhesión, fricción, viscoelasticidad y otras propiedades de los materiales.

En la actualidad se han desarrollado una gran serie de técnicas derivadas de la AFM que combinan lo expuesto con interacciones eléctricas o magnéticas, incrementando así la versatilidad de la técnica [37]. Algunas de estas técnicas derivadas se muestran en la **Tabla 3.3**:

Tabla 3.3 Reseña de algunas de las técnicas AFM más ampliamente usadas [37]. * = punta oscilante.

Tipo de AFM	Parámetros y propiedades medidas
modo Contacto	Deflexión vertical del <i>cantilever</i> (fuerzas de repulsión)
modo Intermitente (*)	Cambio en la amplitud de oscilación del <i>tip</i> (fuerzas de atracción-repulsión)
modo No-Contacto (*)	Cambio en la amplitud o en la frecuencia de oscilación del <i>tip</i> (fuerzas de atracción)
modo de Fuerzas Laterales	Deflexión lateral del <i>cantilever</i> (fuerzas de fricción, composición de la superficie)
modo Contraste de Fase (*)	Cambio de fase (fuerzas de atracción-repulsión, composición de la superficie)
modo de Modulación de Fuerza (*)	Cambios en la deflexión vertical media del <i>cantilever</i> (propiedades mecánicas)
modo de Fuerza Electrostática (*)	Cambio de fase (fuerzas electrostáticas, densidad de carga, ...)
modo de Fuerza Magnética (*)	Cambio de fase (fuerzas magnéticas)
modo de Barrido Térmico	Temperatura (distribución de la conductividad térmica)

Por lo que se refiere a la irregularidad de las muestras, mediante AFM se puede determinar un parámetro conocido como rugosidad media (R_a) a partir de la siguiente expresión:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n [Z_i - Z_m] \quad (3-9)$$

donde Z_m es el valor medio de las alturas de la punta en cada punto de la imagen (Z_i) respecto a la línea base de referencia [38]. Es importante considerar que la rugosidad superficial tiene una gran incidencia en diversas propiedades y fenómenos físicos que se producen en la superficie de los sólidos.

3.2.1.5.1. Análisis de Fractales

La caracterización de superficies rugosas implica dos pasos: la medida instrumental y la cuantificación de la rugosidad [39]. Este último paso es difícil de llevar a cabo ya que es difícil describir la rugosidad matemáticamente. La cuantificación incluye dos atributos básicos: las alturas rugosas y las dimensiones laterales [40] si bien habitualmente se representa la rugosidad del material teniendo en cuenta solamente los valores de las alturas de rugosidad representados por la rugosidad media, la raíz de la rugosidad media, la altura media entre picos y valles, etc... [41]. Tales métodos pueden ser útiles para medidas cualitativas o relativas pero representan pobremente la rugosidad superficial ya que están condicionados a la escala, es decir, la resolución instrumental influencia fuertemente los valores medidos [42].

En contraposición, las dimensiones laterales representan la frecuencia con la que las alturas de la superficie varían. Esta idea es conceptualmente simple pero también es difícil encontrar una buena representación que sea clara y práctica. Una posibilidad es el uso de la teoría de la dimensión fractal desarrollada por Mandelbrot [43]. El análisis de fractales de una superficie tridimensional permite obtener la dimensión fractal (d) que es un valor decimal entre 2 y 3 que describe la capacidad de la superficie para rellenar el espacio. En una analogía sencilla, si consideramos una superficie accidentada como una situación intermedia entre un estrato plano y un cubo relleno, el valor de la dimensión fractal ofrece una indicación fiable de la rugosidad: a mayor valor, mayor rugosidad. Como la dimensión fractal es una característica intrínseca del objeto analizado, el análisis de la misma es una herramienta ideal para caracterizar la dimensión lateral y se ha tornado en una metodología ampliamente aceptada para la evaluación de la rugosidad de superficies cuando se utilizan datos obtenidos por AFM [44].

3.3. Instrumentación

Los equipos y dispositivos utilizados en el desarrollo de esta investigación así como su ubicación y la técnica instrumental en la que se basa su funcionamiento se recogen en la

Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Resumen de las técnicas y equipos utilizados y su ubicación.

Técnica	Instrumento	Ubicación*
ICP-AES	Espectrómetro ARL Model 3410 (Fisons, Beverly, MA)	GTS
ICP-AES	Espectrómetro Iris Intrepid II XSP (Thermo Electron Co.)	GTS
SEM	Microscopio JEOL JSM-6300 (Jeol Ltd)	GTS
TEM	Microscopio JEOL 2011 (Jeol Ltd., UK)	SM
EDS	Espectrómetro LINK ISIS-200 (Oxford Ins.)	SM
AFM	Nanoscope IIIA (Digital Instruments)	SMAP
BET	Analizador de área superficial ASAP 2000 (Micrometrics Inc. Co.).	ICMAB
Técnicas electroquímicas	Potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT 10 (Eco Chimie)	GSB
Técnicas electroquímicas	Analizador electroquímico Modelo 800B (CH Instruments, USA).	GSB
Técnicas electroquímicas	Electrodo auxiliar de platino 52-671 (Crison)	GSB
Técnicas electroquímicas	Electrodo de referencia de Ag/AgCl 900200 (ORION)	GSB
Técnicas electroquímicas	Electrodos GEC	GSB
Técnicas electroquímicas	pH-metro Crison 507 con electrodo de vidrio	GTS
Preparación de membranas	RK Paint Applicator de K Print Coat Instruments Ltd.	GTS

* GTS = *Grup de Tècniques de Separació*, (UAB); GSB = *Grup de Sensors i Biosensors*, (UAB); SMAP = *Grup de Superfícies y Materiales porosos* (UVA); SM = *Servei de Microscopia* (UAB); ICMAB = *Institut de Ciència de Materials de Barcelona* (CSIC,UAB).

3.3.1. Electroodos Composite de Grafito-Epóxido

Los Electroodos de Composite de Grafito-Epóxido (*Graphite-Epoxy Composite Electrodes*, GEC *electrodes*, GECE) han sido largamente utilizados en el *Grup de Sensors y Biosensors* de la Universitat Autònoma de Barcelona y su confección está ampliamente documentada [45,46,47,48,49].

El primer paso para la elaboración de estos electroodos consiste en la preparación de una pasta compuesta por polvo de grafito (con un tamaño de partícula de 50 μm), una resina epóxido (Epotek H77) y un agente endurecedor. La pasta resultante se introduce en un cuerpo cilíndrico de PVC que contiene un contacto eléctrico de cobre. Después de un proceso de curado de una semana a 40°C, los electroodos se lavan y se pule su superficie con papel abrasivo hasta dejarla lo más lisa posible.

3.4. Estudio de Membranas Compuestas Activadas con ácido di-(2-etilhexil) ditiofosfórico*

A continuación se resume la metodología experimental seguida para la preparación de Membranas Compuestas Activadas (ACM) cargadas con D2EHDTPA para su aplicación en procesos de recuperación selectiva de metales.

3.4.1. Preparación de ACMs

Los pasos seguidos para la preparación y la caracterización de los diferentes tipos de membranas ACM estudiadas se esquematizan en la **Figura 3.8**. La ruta sintética seguida se encuadra dentro de la metodología general de la técnica SPHINER ya que se incorpora un reactivo (el agente transportador, D2EHDTPA) en una matriz polimérica de manera similar a cómo se realiza en otros sistemas SPHINER [50]. En este caso la estrategia seguida para la inmovilización del reactivo es atraparlo en la red tridimensional de poliamida que se forma mediante la técnica de polimerización interfacial.

Para investigar el efecto del soporte poroso en la morfología global de la membrana y en sus propiedades extractivas, se utilizaron dos tipos de base microporosa: una polisulfona asimétrica preparada en el laboratorio (citada como PSf-GTS) y una membrana de

* Este estudio está recogido en los Anexos I, III y IV de la memoria.

polisulfona comercial para procesos de ultrafiltración (citada como PSf-Com) amablemente suministrada por la empresa PRIDESA (España). La PSf-GTS se preparó disolviendo cierta cantidad del polímero DMF hasta llegar a una concentración final del 15% en peso. La formación de la membrana se realizó por el método de inversión de fase sobre un soporte no tejido de fibras de poliestireno calandradas (Hollytex, USA) utilizando el sistema DMF-agua. El grosor de la película se controla haciendo pasar un rodillo estriado de paso conocido que permite repartir la solución del polímero y eliminar el exceso (**Figura 3.9**)

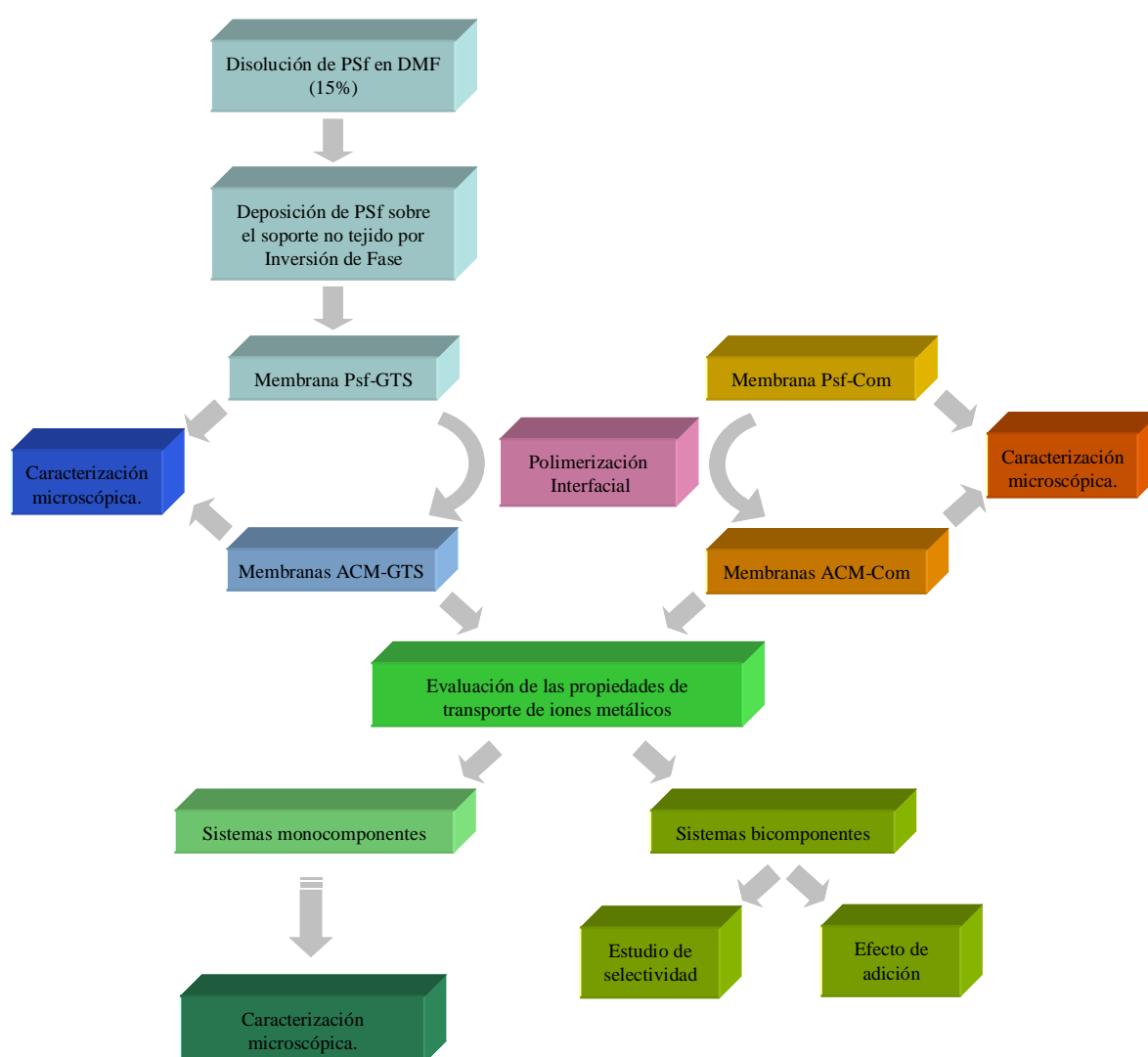


Figura 3.8. Esquema general de la preparación de las ACM con D2EHDTPA y de las caracterizaciones realizadas.

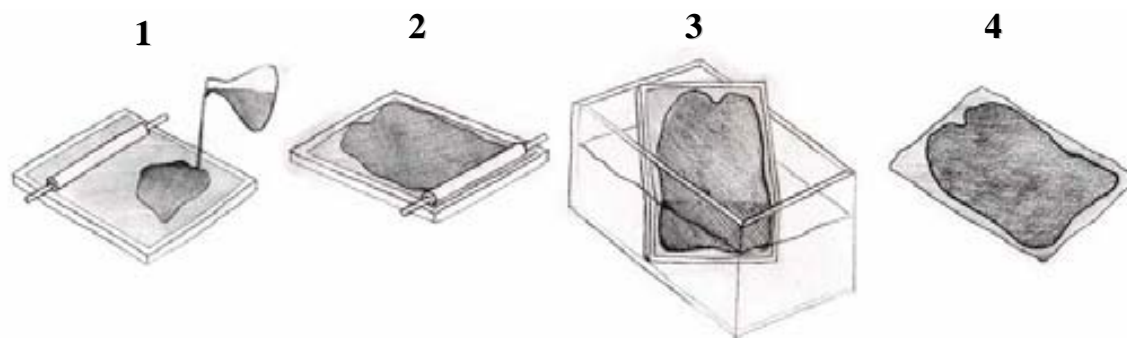


Figura 3.9 Representación esquemática de la preparación por precipitación por inversión de fase de una membrana porosa plana de polisulfona soportada sobre un no-tejido. Es un proceso de pasos sucesivos: 1) se vierte la solución de polímero sobre el soporte no-tejido, 2) se pasa un rodillo estriado para conseguir una capa uniforme y eliminar el exceso de solución, 3) se introduce el soporte impregnado en un baño coagulante que contiene el no-solvente y finalmente se obtiene la membrana deseada.

En el segundo paso del proceso, se depositó mediante la técnica de polimerización interfacial una capa densa y delgada de poliamida aromática sobre los soportes microporosos para formar ACM con diferentes cantidades de agente extractante [51]. Los reactivos utilizados para la polimerización interfacial fueron una solución acuosa de 1,3-fenildiamina (estabilizada con dodecilsulfato sódico) y una solución de tricloruro de 1,3,5-bencentricarbonilo en hexano, reactivos escogidos entre las diversas posibilidades que se pueden encontrar en la bibliografía para la formación de capas densas de poliamida [19,52] ya que la reacción entre ambos genera una red tridimensional de poliamida con una porosidad tan baja que puede considerarse una capa densa [53]. Las diferentes etapas del proceso se representan en la **Figura 3.10**.

Al mismo tiempo que se preparó la capa de poliamida aromática, se “activó” la membrana introduciendo el agente transportador (D2EHDTPA). Como el transportador utilizado no es soluble en agua, se incluye en la solución orgánica a diferente concentración (0-1000 mM) para obtener una serie de membranas activadas con diferente actividad. Estas membranas se identifican como ACM-X donde X es la concentración (en mM) de agente transportador en la solución orgánica de partida. Posteriormente, se secó la membrana obtenida en la estufa a unos 70°C durante 30 minutos, ya que así aumenta el grado de entrecruzamiento de la poliamida formada.

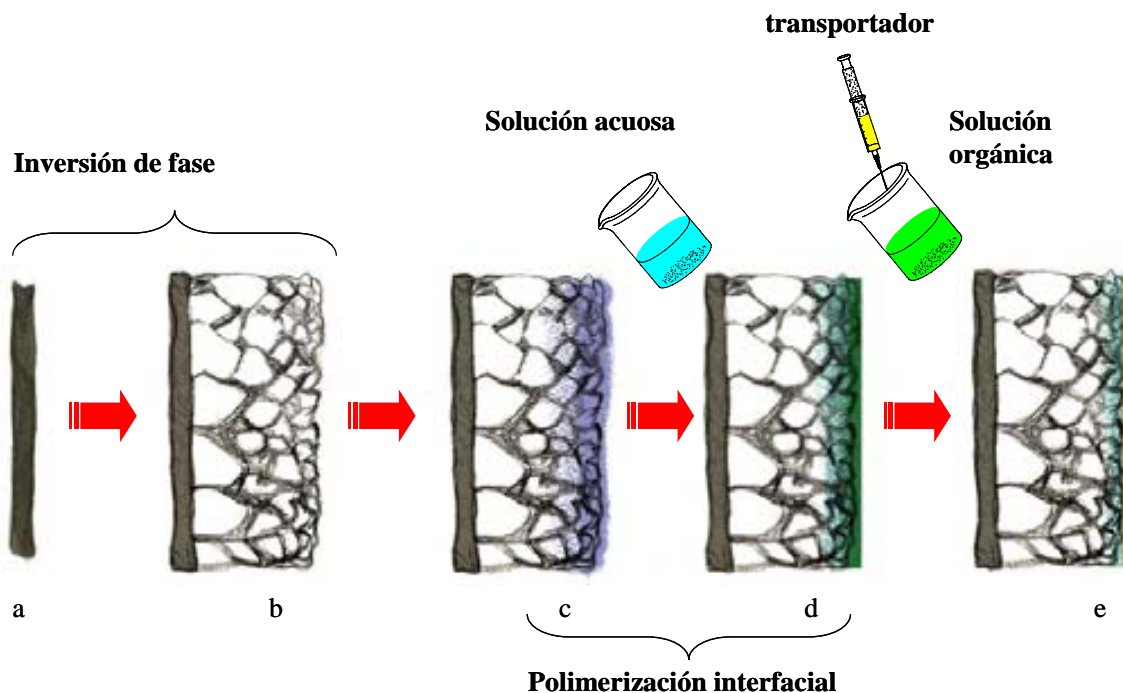


Figura 3.10 Proceso multietapa para la producción de ACMs.

Se parte del soporte no tejido (a) al cual se le añade la capa asimétrica y microporosa de polisulfona (b). A continuación se impregna la polisulfona con la solución acuosa que contiene la diamina aromática (c). Después de eliminar el exceso, se produce la polimerización interfacial al añadir el segundo reactivo (1,3,5 tricloruro de tricarbonilbenceno) que se encuentra en la solución orgánica (d). En esta etapa, tiene lugar el atrapamiento del agente extractante en la red tridimensional de poliamida. Finalmente, después de un proceso de secado con temperatura, se obtiene la membrana compuesta definitiva (e).

3.4.2. Caracterización morfológica de ACM

La caracterización morfológica de las ACM (y de los soportes microporosos de polisulfona utilizados) se llevó a cabo mediante las técnicas SEM, EDS y AFM que ofrecen una información complementaria. A continuación se detallan los procedimientos de preparación de muestra.

3.4.2.1. Caracterización por SEM

En principio, el análisis por esta técnica nos permite estudiar solamente la superficie de la membrana. Con el estudio superficial se puede observar el grado de ensuciamiento que presenta la membrana después de ser utilizada en una experiencia de transporte o bien, reconocer posibles defectos de la membrana, así como su estructura básica.

Para conseguir una visión transversal de las membranas que permitiera identificar los diferentes materiales que la componen, se realizaron observaciones de cortes de las

membranas. Por un lado se cortaron pequeñas muestras de las membranas utilizando unas tijeras y por otro, las muestras se fragmentaron estando sumergidas en nitrógeno líquido a cuya temperatura son suficientemente frágiles para romperlas sin doblar las capas sucesivas. El recubrimiento de las muestras se realizó depositando una capa fina de grafito o de oro, según el caso.

3.4.2.2. Caracterización por EDS

Con la intención de investigar el contenido de agente extractante o “*carrier*” y su distribución se realizó un microanálisis de rayos X por la técnica EDS de las membranas recubiertas de carbón u oro observadas por SEM. Es importante comentar la coincidencia en algunas energías de emisión de los elementos azufre (presente en la polisulfona y en el agente transportador) y oro (del recubrimiento). Es por eso que, en este caso, es preferible metalizar con grafito. La precisión relativa del análisis de rayos X es de aproximadamente un 1% y depende del tiempo de captura del espectro.

3.4.2.3. Caracterización por AFM

El análisis topográfico de las membranas por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) se llevó a cabo principalmente por *tapping* y *contraste de fase* a temperatura ambiente. Esta técnica es especialmente útil para analizar capas delgadas de poliamida porque reduce los posibles daños sufridos tanto por la muestra como por la punta sensora ya que el contacto entre ambas es intermitente y se reducen los típicos artefactos del modo de operación de contacto [38].

Las muestras que se pueden tratar con este tipo de microscopia deben tener una medida inferior a la del escáner sobre el que se sostienen ($\sim 4 \text{ cm}^2$) y deben ser de menos de 8 mm de espesor. Con los instrumentos adecuados se coloca una cinta adhesiva de doble cara sobre una placa circular metálica y posteriormente, se coloca la muestra sobre esta cinta adhesiva. La placa metálica se sostiene sobre el escáner magnetizado. No es necesario metalizar ni ningún otro tipo de tratamiento previo y gracias a eso la información que se obtiene está libre de los artefactos producidos por recubrimiento típicos de la técnica SEM.

En todos los casos se utilizaron puntas de silicio con un radio de curvatura inferior a 5 nm montados sobre un *cantilever* de 125 nm con una frecuencia de vibración resonante de 350 KHz

3.4.3. Evaluación del transporte de iones con ACM

Los experimentos para evaluar las propiedades de transporte de las membranas preparadas se llevaron a cabo utilizando una celda para membrana de configuración plana con dos compartimentos de 200 ml cada uno como la que se presenta en la **Figura 3.11**. Las membranas compuestas evaluadas se colocaron en la ventana circular central (de 12cm²) que separa los compartimentos. Las soluciones de alimentación y recuperación se situaron en los respectivos compartimentos y eran agitadas vigorosamente a velocidad constante (1600 rpm) mediante agitadores mecánicos.

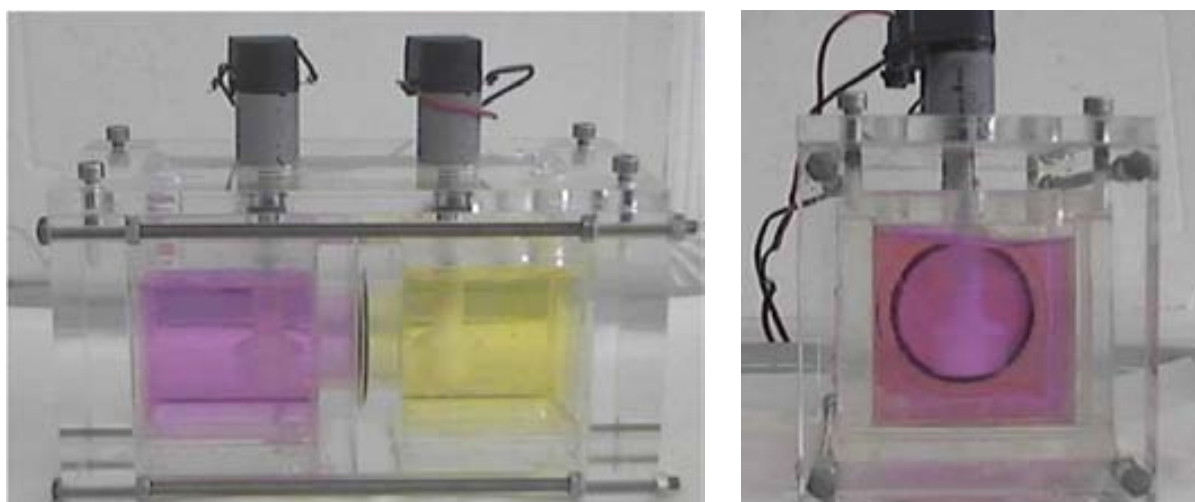


Figura 3.11 Fotografías de la celda utilizada para los experimentos de transporte. Las soluciones coloreadas permiten diferenciar entre la fase de alimentación y la de recuperación.

La concentración de iones metálicos en ambos compartimentos se determinó analizando por la técnica de ICP-AES alícuotas extraídas periódicamente. Los resultados obtenidos se expresan representando gráficamente el tanto por ciento (%) de extracción (de la fase de alimentación hacia la membrana) y el tanto por ciento (%) de re-extracción (de la membrana a la fase de recuperación) en función del tiempo.

El flujo de iones a través de la membrana se evaluó determinando el valor de las pendientes iniciales de los respectivos gráficos concentración-tiempo gracias al ajuste de mínimos cuadrados de la siguiente ecuación:

$$J = \left(\frac{V_{f,s}}{S_m} \right) \frac{dC}{dt} \quad (3-10)$$

donde, J es el flujo del ión metálico, $V_{f,s}$ es el volumen de la fase de alimentación (f) o de la fase de recuperación (s); S_m es el área efectiva de la membrana; C es la concentración de ion metálico y t es el tiempo [54].

Por lo que se refiere a la composición de las soluciones, en todos los experimentos realizados se utilizó una solución de recuperación de HCl de concentración de 2,2 M mientras que la fase de alimentación contenía NaCl 2,2 M a pH 2,0 con el objeto de mantener constante la fuerza iónica. Al mismo tiempo, se fijó una concentración de 0,75 mM para los experimentos con un único ion metálico transportable y relaciones del tipo 1:1, 5:3 y 5:1 para el caso de mezclas binarias de elementos susceptibles de combinarse con el agente extractante (D2EHDTPA).

3.5. Preparación de materiales compuestos con nanopartículas metálicas.

En este apartado se resume el procedimiento experimental seguido para la preparación de materiales compuestos que incluyen en su composición **nanopartículas metálicas estabilizadas en polímeros** (*Polymer-Stabilized Metal Nanoparticles*, PSMNPs)*. Para la preparación de las nanopartículas, y con el objeto de controlar su crecimiento, se ha escogido la estrategia “*bottom up*” que se ha llevado a cabo usando métodos químicos de síntesis debido a su mayor simplicidad y economía en comparación con los métodos físicos [55].

Además, se han seguido dos aproximaciones diferentes de **síntesis intermatricial** (*Inter-Matrix Synthesis*, IMS) la diferencia fundamental de las cuales estriba en que en una se funcionaliza una matriz polimérica añadiéndole grupos funcionales capaces de coordinarse con los iones metálicos (en este caso por sulfonación), y en la otra se modifica el polímero inerte añadiéndole sustancias dotadas de los citados grupos funcionales que se incorporan e inmovilizan físicamente en la matriz sin que tenga lugar reacción química alguna (técnica SPHINER). La principal ventaja de la metodología seguida es que se pueden preparar nanopartículas en una matriz polimérica soluble en disolventes orgánicos, la cual cosa

* Los resultados de este estudio se incluyen en los Anexos II, V y VI de la memoria.

permite la manipulación posterior del material compuesto mediante procedimientos sencillos. Este punto es de suma importancia para la aplicación de las PSMNP en el desarrollo de nuevos dispositivos como, por ejemplo, sensores electroquímicos.

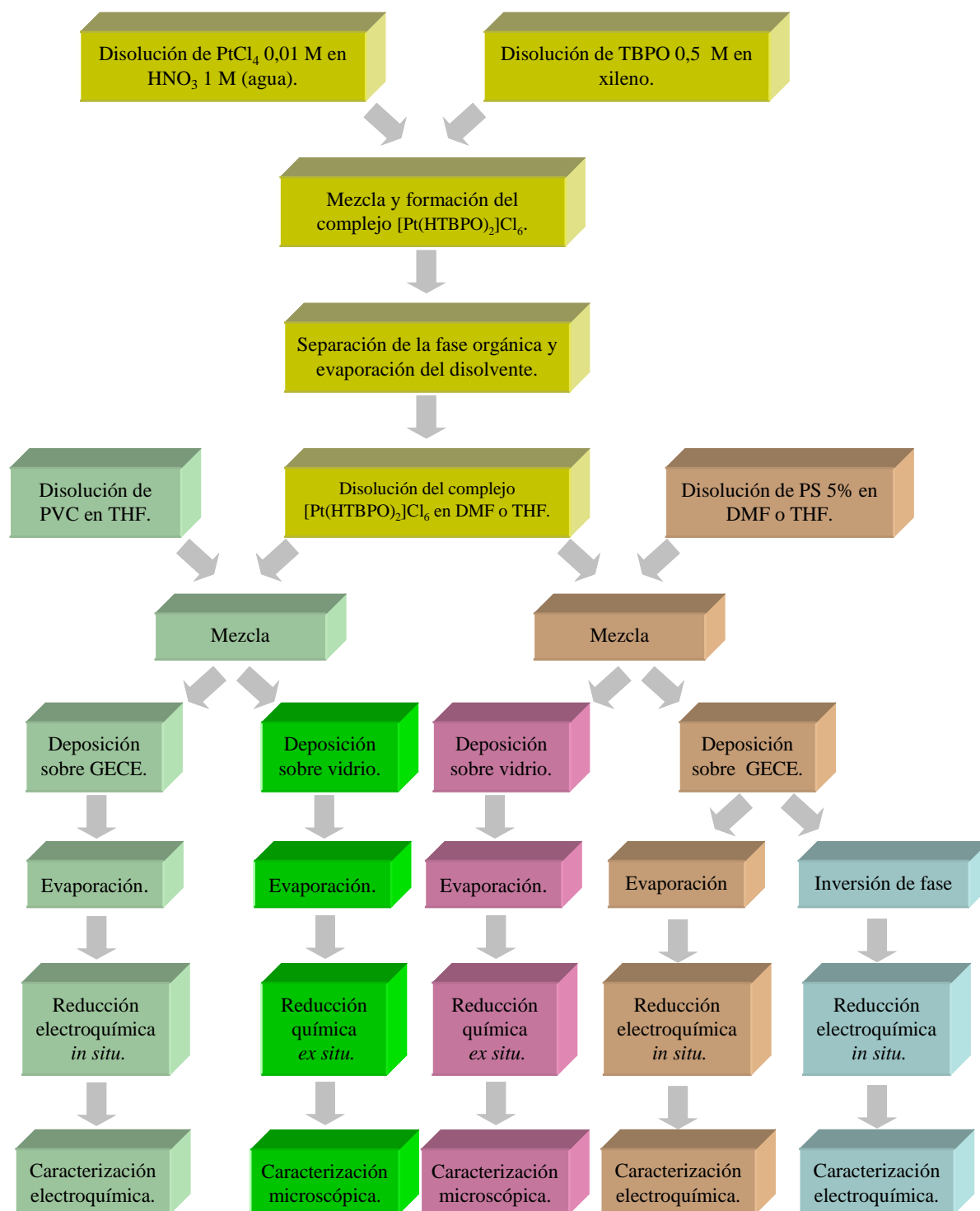


Figura 3.12. Esquema de la preparación y caracterización de PSMNP en matrices no funcionalizadas.

3.5.1. Preparación de PSMNP en matrices poliméricas no funcionalizadas.

En el diagrama de la **Figura 3.12** se ilustra el procedimiento para la preparación de PSMNP de platino en matrices poliméricas no funcionalizadas de cloruro de polivinilo (PVC) y polisulfona (PSf).

El primer paso consiste en la preparación del complejo $[\text{Pt}(\text{HTBPO})_2]\text{Cl}_6$ a partir de la mezcla de una solución acuosa del ion $\text{Pt}(\text{IV})$ y otra orgánica que contiene TBPO [56]. Después de la separación de las fases y de la purificación del complejo, éste se añade a una solución de PVC o de PSf para llegar a la concentración final de platino deseada. En el mismo esquema se indica que el proceso de deposición de la membrana varía según si se desea llevar a cabo una caracterización microscópica (por TEM) o bien una caracterización electroquímica. Así, la membrana puede prepararse, por un lado, por evaporación o por inversión de fase [19,57] y por otro, sobre una placa de vidrio o sobre un electrodo GEC. Asimismo, en la figura **Figura 3.12** también se diferencia entre las PSMNP preparadas por reducción química del ion metálico (sumergiendo la membrana en una solución de NaBH_4 de concentración 0,1 M) y las preparadas por reducción electroquímica mediante la aplicación de un potencial negativo constante al electrodo GEC modificado (-1,6 V durante 10 minutos).

3.5.2. Preparación de PSMNP en matrices poliméricas funcionalizadas.

La preparación de PSMNP en matrices funcionalizadas sigue una metodología similar en muchos aspectos a la anteriormente descrita con la salvedad de que en este caso no es necesario preparar ningún combinado de reactivos ya que la matriz dispone de los grupos funcionales necesarios. El proceso de preparación de las nanopartículas se muestra en la **Figura 3.13** y se puede resumir como un procedimiento secuencial de carga-reducción. La fase de carga se inicia con la inmersión de un fragmento de SPEEK en una solución de sulfato de cobre 0,1 M. Así, los grupos sulfónicos del polímero se cargan con iones de cobre siguiendo una simple reacción de intercambio iónico. Después de enjuagar ligeramente la membrana con agua bidestilada se procede a la reducción *ex situ* de los iones metálicos por inmersión en una solución reductora (NaBH_4 0,1 M). Como resultado, los iones Cu^{2+} pasan a Cu^0 y se forman las nanopartículas. En la **Figura 3.14** se muestra un esquema sencillo de las transformaciones que tienen lugar y se explicitan las reacciones químicas implicadas.

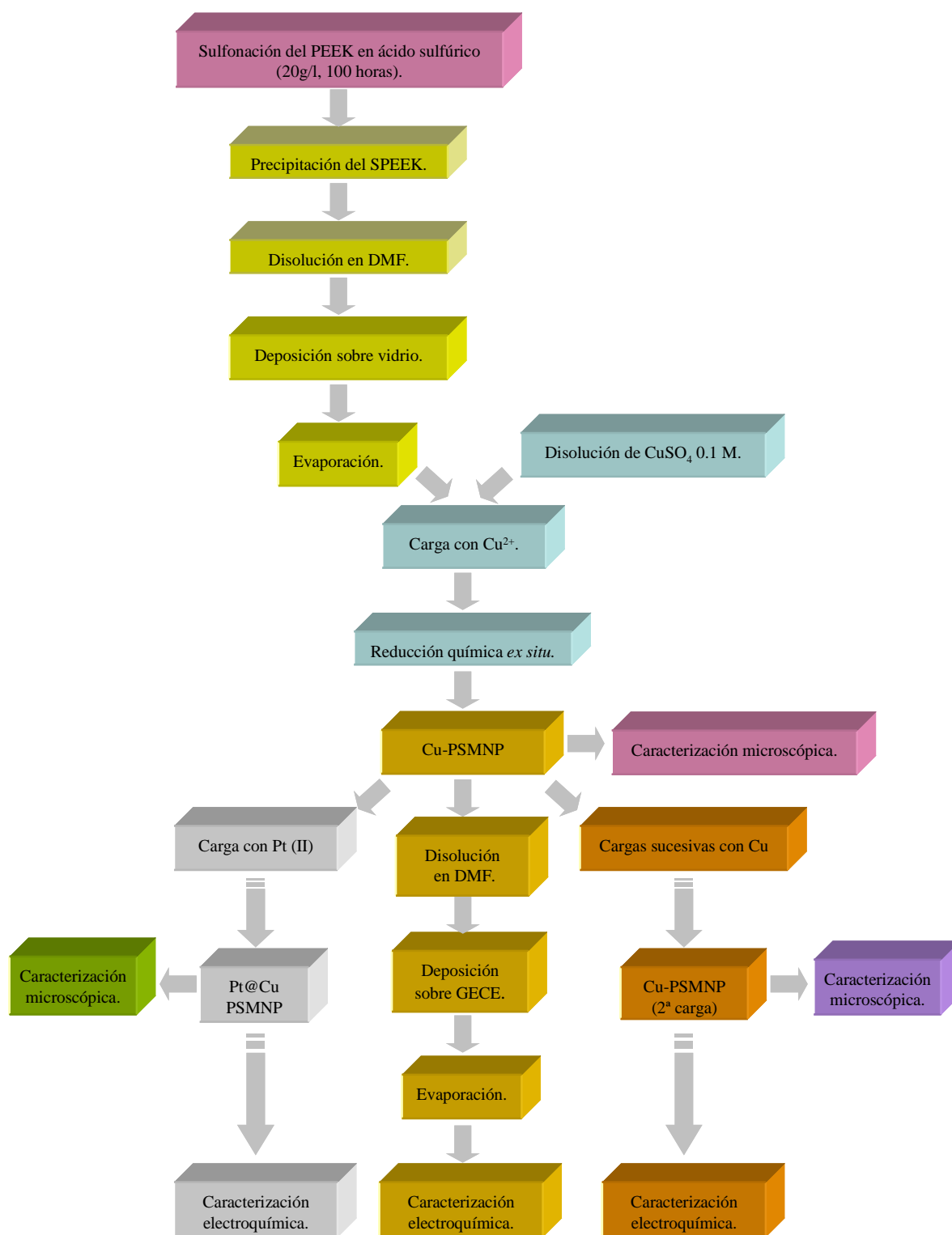


Figura 3.13 Esquema de la preparación de diferentes PSMNP en una matriz de SPEEK

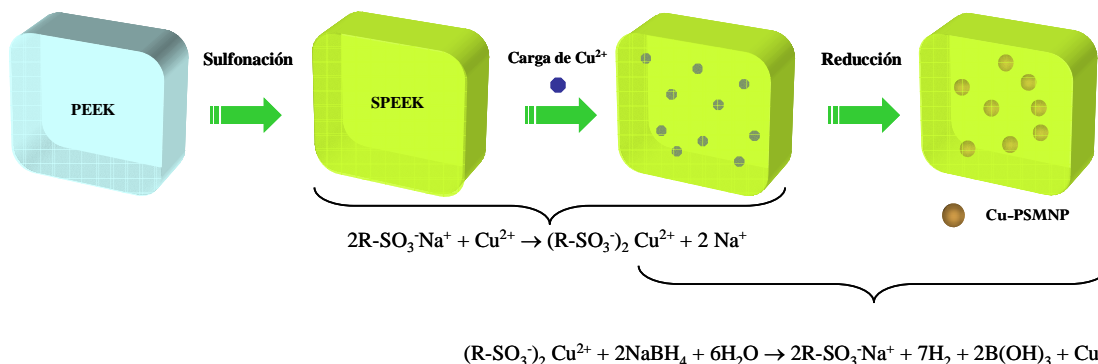


Figura 3.14 Preparación de nanopartículas de cobre en SPEEK (1ª carga).

3.5.2.1. PSMNP de cargas sucesivas y estructura *core-shell*.

Durante la fase de reducción, los grupos sulfónicos de la matriz polimérica se liberan de los iones Cu^{2+} y pasan a estar ocupados por iones de sodio, es decir, la matriz se regenera. Este hecho permite incrementar el tamaño y la cantidad de PSMNP dentro de la membrana por medio de ciclos sucesivos de carga-reducción. Además, si se utiliza un ion diferente para realizar las cargas sucesivas se pueden obtener nanopartículas metálicas cuyo núcleo sea de un metal diferente al de su superficie. Este tipo de estructura se conoce habitualmente como estructura “*core-shell*” y presenta grandes ventajas si se tiene en cuenta que de esta manera pueden prepararse nanopartículas con un metal noble de elevada actividad catalítica (p.e. del grupo del platino) pero con un núcleo formado por un metal mucho más económico (p.e. cobre, níquel, hierro...).

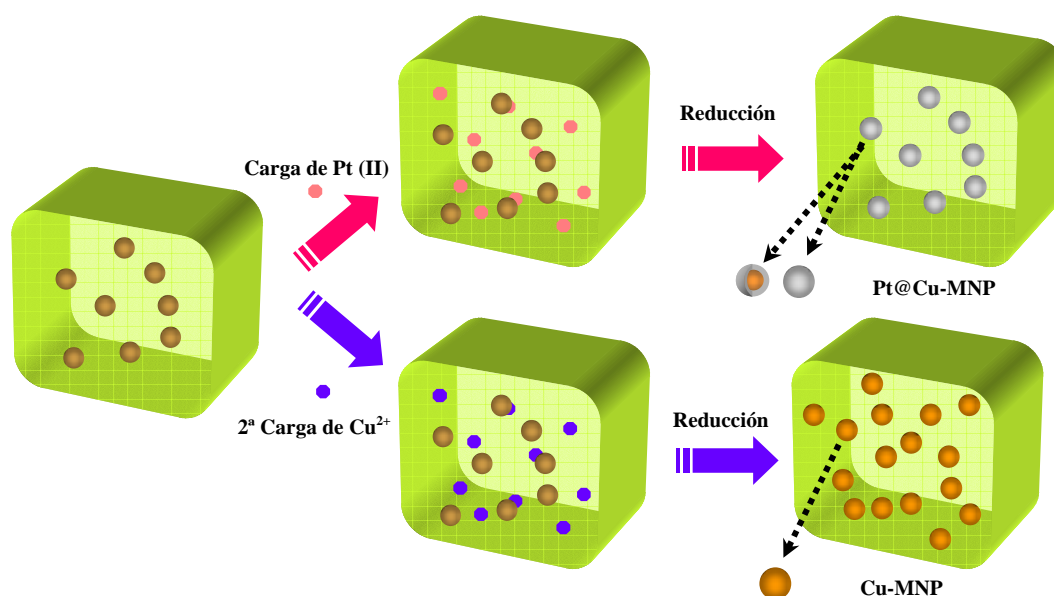


Figura 3.15 Preparación de diferentes tipos de PSMNP a partir de Cu-PSMNP mediante cargas sucesivas. MNP con estructura *core-shell* (Pt@Cu) (arriba) y Cu-PSMNP con doble carga (abajo).

En la **Figura 3.15** se representa gráficamente el proceso de carga sucesiva que permite obtener nanopartículas homometálicas o nanopartículas de estructura *core-shell*.

Con ambos tipos de partículas se prepararon electrodos GEC modificados siguiendo el procedimiento de reducción *ex situ* descrito en el apartado 3.5.1.

3.5.3. Caracterización de materiales compuestos con PSMNP.

Tanto la morfología de las PSMNP preparadas como su actividad catalítica y su aplicabilidad en dispositivos sensores se evaluó utilizando las técnicas de caracterización comentadas anteriormente. A continuación se describe de manera sencilla cómo se realizó la preparación de muestra necesaria para cada técnica.

3.5.3.1. Caracterización microscópica (TEM, SEM y EDS).

Para llevar a cabo la caracterización microscópica de los PSMNP y determinar su tamaño y distribución se disolvió una porción del material compuesto preparado en el mínimo volumen de disolvente (DMF o THF) para preparar una “tinta” de PSMNPs de la que se depositaron unas gotas sobre una rejilla de cobre o de titanio, previamente preparada para su observación por TEM. La técnica acoplada TEM-EDS permitió establecer la composición de las partículas observadas así como la obtención de difractogramas. La caracterización por SEM se utilizó para observar los cambios en la morfología de las membranas de SPEEK cargadas con PSMNP de diferente composición. Como antes, la preparación de muestra consistió en fijar la muestra sobre un soporte especial y recubrirla con oro por electrodeposición al vacío.

3.5.3.2. Caracterización electroquímica.

En el caso de las PSMNP preparadas por técnica SPHINER, la caracterización electroquímica se realizó mediante el registro de voltamperometrías cíclicas utilizando el electrodo GEC modificado como electrodo de trabajo en una típica configuración de tres electrodos [10]. Se usó el sistema redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ como modelo de estudio y las condiciones de operación fueron las siguientes: velocidad de análisis 3mV/s, concentración de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5 mM, tampón acetato de pH 5 y KCl 0,1 M.

En contraposición, para caracterizar los electrodos GEC modificados con PSMNP de cobre y de platino-cobre preparadas en SPEEK se utilizó la determinación amperométrica de

peróxido de hidrógeno según lo descrito por Somasundaran y colaboradores [58]. Esta determinación se fundamenta en las siguientes reacciones:

a) reducción catalítica de H_2O_2 sobre las nanopartículas de cobre



b) reducción electrocatalítica de Cu(I) a Cu(0) sobre el electrodo



Es necesario indicar que la elección de este analito no es casual sino que se ha escogido voluntariamente porque se puede usar para la determinación indirecta de glucosa [59,60].

3.5.3.3. Porosidad

Tanto la porosidad como la superficie activa de los materiales nanocompuestos polímero-metal se determinó por la técnica de adsorción de gases siguiendo el modelo de adsorción multicapa (BET). El equipo utilizado fue un analizador de área superficial ASAP 2000 (Micrometrics Inc. Co.) que operaba con nitrógeno.

3.5.3.4. Reactividad química.

La carga total de metal en los materiales compuestos se determinó tratando diferentes fragmentos de peso conocido con disoluciones ácidas (HCl 0,01 M y HNO_3 0,01 M). La concentración de metal en estas soluciones fue determinada por la técnica de ICP-AES. La carga total de cobre (Q^{Metal}) se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$Q^{\text{Metal}} = (V - n \cdot v) \cdot C_\infty + \sum_i^n v \cdot c_i = 0.021 \cdot C_\infty + 0.0005 \cdot \sum_i^n c_i \quad (3-11)$$

donde V es el volumen original de la muestra (25 ml), n es el número de alícuotas analizadas ($n=8$), v es el volumen de cada alícuota (0,5 ml), C_∞ es la concentración determinada en la última alícuota tomada y c_i es la concentración que corresponde a un tiempo i .

3.6. Bibliografía

- [1] E. MORITA, Lubricating oil composition for automatic transmission, Patente WO2003031544 A1 (2003).
- [2] I.P. ALIMARIN, T.V. RODIONOVA, V.M. IVANOV, Extraction with thio and dithiophosphorus acids, *Russ. Chem. Rev.* 58, 863-878, (1989).
- [3] L. BROMBERG, I. LEWIN, H. GOTTLIEB, A. WARSHAWSKY. Interaction of mercury(II) and silver(I) with bis[di(2-ethylhexyloxy)-thiophosphoryl]disulfide. *Inorg. Chim. Acta* 197, 95-99, (1992).
- [4] L. BROMBERG, I. LEWIN, A. WARSHAWSKY, Membrane extraction of mercury(II) and silver(I) by bis(di(2-ethylhexyloxy)thiophosphoryl)disulfide, *Hydrometallurgy* 33, 59-71, (1993).
- [5] C.A. LINKOUS, H.R. ANDERSON, R.W. KOPITZKE, G.L. NELSON, Development of new proton Exchange Membrane Electrolytes for water electrolysis at higher temperatures, *Int. J. Hydrogen Energy* 23, 525-529, (1998).
- [6] G.S. GOHIL, R.K. NAGARALE, V.V. BINSU, V.K. SHAHI, Preparation and characterization of monovalent cation selective sulfonated poly(etheretherketone) and poly(ethersulfone) composite membranes, *J. Colloid Interf. Sci.* 298, 845-853, (2006).
- [7] A. LINARES, J.L. ACOSTA, S. RODRIGUEZ, Proton conducting blends based on polysulfones and elastomers. *J. Appl. Polym. Sci.* 100, 3474-3482, (2006).
- [8] V.S. SILVA, B. RUFFMANN, S. VETTER, M. BOAVENTURA, A.M. MENDES, L.M. MADEIRA, S.P. NUNES, Mass transport of direct methanol fuel cell species in sulfonated poly(etheretherketone) membranes, *Electrochim. Acta* 51, 3699-3706, (2006).
- [9] R.Y.M. HUANG, P. SHAO, C.M. BURNS, X. FENG, Sulfonation of poly(ether ether ketone) (PEEK): kinetic study and characterization, *J. Appl. Polym. Sci.* 82, 2651-2660, (2001).
- [10] D.A. SKOOG, J.J. LEARY, Análisis Instrumental, Mc Graw Hill, (1994).
- [11] A. VARMA, CRC Handbook of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, CRC Press, (1990).
- [12] Manual Intrepid II XLS, TEVATM Software User's Manual. ThermoElemental, (2001).
- [13] J. WANG, Electroanalytical Techniques in Clinical Chemistry and Laboratory Medicine, VCH, (1988).
- [14] L. PALACIO, Caracterización Estructural y superficial de membranas microporosas, Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, (1998).
- [15] R.E. KESTING, The Four Tiers of Structure in Integrally Skinned Phase Inversion Membranes and Their Relevance to the Various Separation Regimes, *J. Appl. Polym. Sci.* 41, 2739-2752, (1990).
- [16] J.E. PEMBERTON, Surface and interface analysis, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons Inc, 1-38 (1998).
- [17] J. ROUQUEROL, D. AVNIR, C.W. FAIRBRIDGE, D. H. EVERETT, J.H. HAYNES, N. PERNICONE, J.D.F. RAMSAY, K.S.W. SING, K.K. UNGER, Recommendations for the characterization of porous solids, *Pure & Appl. Chem.* 66, 1739-1758, (1994).
- [18] T. SMITH SØRENSEN., *Surface Chemistry and Electrochemistry of Membranes*, Surfactant Science Series 79, Marcel Dekker, (1999).

- [19] M. MULDER, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, (2000).
- [20] A.S. MICHAELS, Analysis and prediction of sieving curves for ultrafiltration membranes: A universal correlation?, *Sep. Sci. Technol.* 15, 1305-1322, (1980).
- [21] D. DOLLIMORE, G.R. HEAL, An improved method for the calculation of pore-size distribution from adsorption data, *J. Appl. Chem.* 14, 109-114, (1964).
- [22] G. REICHELDT, Bubble point measurement on large areas of microporous membranes, *J. Memb. Sci.* 60, 253-259, (1991).
- [23] A. HERNÁNDEZ, F. TEJERINA, J.I. ARRIBAS, L. MARTÍNEZ, F. MARTÍNEZ, Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa, Serie Procesos de transporte y separación en membranas, Universidad de Murcia, (1990).
- [24] R. McDONALD, *Impedance Spectroscopy*, Ed. John Wiley, (1987).
- [25] J. BENAVENTE, M. OLENIKOVA, M. MUÑOZ, M. VALIENTE, Characterization of novel activated composite membranes by impedance spectroscopy, *J. Electroanalytical Chem.* 451, 173-180, (1998).
- [26] M.J. ARIZA, E. RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, R. RICO, J. BENAVENTE, M. MUÑOZ, M. OLENIKOVA, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy Análisis of Di-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid Activated Membranes". *J. Colloid Interf. Sci.* 226, 151-158, (2000).
- [27] A. MEY-MAROM, M.G. KATZ, Measurement of active pore size distribution of microporous membranes - a new approach, *J. Memb. Sci.* 27, 119-130, (1986).
- [28] P. PRÁDANOS, M.L. RODRIGUEZ, J.I. CALVO, A. HERNÁNDEZ, F. TEJERINA, J.A. de SAJA, Structural characterization of an UF membrane by gas adsorption-desorption and AFM measurements, *J. Memb. Sci.* 117, 291-302, (1996).
- [29] S.J. GREGG, K.S.W. SING, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, (1982).
- [30] J.H. HOLGATE, J. WEBB, Transmission Electron Microscopy, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, 3928-3934, (2003).
- [31] J. WEBB, J.H. HOLGATE, Scanning Electron Microscopy, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, 3922-3928, (2003).
- [32] S. SINGH, K.C. KHULBE, T. MATSUURA, P. RAMAMURTHY, Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy. *J. Membr. Sci.* 142, 111-127, (1998).
- [33] J.I. CALVO, P. PRÁDANOS, A. HERNÁNDEZ, W.R. BOWEN, N. HILAL, R.W. LOVITT, P.M. WILLIAMS, Bulk and surface characterization of composite UF membranes, *J. Membr. Sci.* 128, 7-21, (1997).
- [34] Y. KIM, C.M. LIEBER, Machining oxide thin films with an atomic force microscope: pattern and object formation on the nanometer scale, *Science* 257, 375-377, (1992).
- [35] L. PALACIO P. PRÁDANOS, A. HERNÁNDEZ, M.J. ARIZA, J. BENAVENTE, M. NYSTRÖM, Phase-contrast scanning force microscopy and chemical heterogeneity of GR polysulfone ultrafiltration membranes, *Appl. Phys. A.* 73, 555-560, (2001).
- [36] S. LOWELL, J.E. SHIELDS, Powder Surface Area and Porosity (Powder Technol. Ser.), Wiley, (1987).
- [37] M.J. ESPLANDIU, Scanning probe microscopies for analytical studies at the nanometer scale, *Contributions to Science* 3, 33-46, (2005).
- [38] MultiMode™ Scanning Probe Microscope Instruction Manual, Digital Instruments, Santa Barbara,

(1996/97).

- [39] T. LI, K. PARK, Fractal analysis of pharmaceutical particles by Atomic Force Microscopy, *Pharm. Res.* 15, 1222-32, (1998).
- [40] J.M. BENNETT, Recent developments in surface roughness characterization, *Meas. Sci. Technol.* 3, 1119-1127 (1992).
- [41] R.M. HALL, A. UNSWORTH, P. SINEY, B.M. WROBLEWSKI, The surface topography of retrieved femoral heads, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 7, 739-744 (1996).
- [42] N. ALMQVIST, Fractal analysis of scanning probe microscopy images, *Surf. Sci.* 355, 221-228 (1996).
- [43] B.B. MANDELBROT, *Fractals: Form, Chance, and Dimension*, W. H. Freeman, (1977).
- [44] Y.H. LEE, J.R. CARR, D.J. BARR, C.J. HAAS, The fractal dimension as a measure of the roughness of rock discontinuity profiles, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. Geomech. Abstr.* 27, 453-464, (1990).
- [45] F. CÉSPEDES, E. MARTINEZ-FABREGAS, S. ALEGRET. New materials for electrochemical sensing. I. Rigid conducting composites, *Trends Anal. Chem.* 15, 296-304, (1996).
- [46] A. GUTÉS, *Llengües Electròniques Voltamperomètriques*, Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (2006).
- [47] B. PRIETO-SIMÓN, *Desenvolupament de biosensors amb enzims oxidoreductases basats en transductors amperomètrics modificats químicament*, Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (2005).
- [48] A. GONZÁLEZ-BELLAVISTA, J. MACANÁS, M. MUÑOZ, E. FÀBREGAS, Polysulfone as an alternative material to PVC in the design of ion-selective electrodes, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 115, 691-696, (2006).
- [49] F. CÉSPEDES, *Desarrollo de materiales compuestos grafito-epoxy de matriz modificada química y biológicamente, y su utilización en la construcción de biosensores amperométricos de glucosa*, Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (1997).
- [50] D.N. MURAVIEV, Inter-matrix synthesis of polymer stabilized metal nanoparticles for sensor applications, *Contributions to Science* 3, 19-32, (2005).
- [51] M. OLEINIKOVA, R. GARCIA, M. VALIENTE, M. MUÑOZ: Procedimiento para la Obtención de Membranas Compuestas para el Transporte de Especies Químicas. Patente ES2180368, (2003).
- [52] R.W. BAKER, *Membrane Technology and Applications*, Wiley, (2004).
- [53] W.W.S. HO, K.K. SIRKAR, *Membrane Handbook*, Reinhold, (1992).
- [54] P.R. DANESI, Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes, *Sep. Sci. Technol.* 19, 857-909, (1984-85).
- [55] J.H. FENDLER, *Nanoparticles and Nanostructured films*, Wiley-VCH, (1998).
- [56] J.S. PRESTON, A.C. DU PREEZ, Solvent extraction of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions by dialkyl sulphoxides *Solv. Extr. Ion Exch.* 20, 359-374, (2002).
- [57] C. BARTH, M.C. GONÇALVES, A.T.N. PIRES, J. ROEDER, B.A. WOLF, Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effect of thermodynamic conditions during formation on their performance, *J. Membr. Sci.* 169, 287-299, (2000).
- [58] M.V. RODRIGUEZ, G.A. RIVAS, Highly selective first generation glucose biosensor based on carbon paste containing copper and glucose oxidase, *Electroanal.* 13, 1179-1184 (2001).

[59] P.C. PANDEY, H.H. WEETALL, Peroxidase- and tetracyanoquinodimethane-modified graphite paste electrode for the measurement of glucose /lactate/glutamate using enzyme-packed bed reactor, *Anal. Biochem.* 224, 428-433, (1995).

[60] L. DORETTI, D. FERRARA, P. GATTOLIN, S. LORA, Covalently immobilized enzymes on biocompatible polymers for amperometric sensor applications, *Biosens. Bioelectron.* 11, 365-373, (1996).

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La experiencia del mundo no consiste en el número de cosas que se han visto, sino en el número de cosas sobre las que se ha reflexionado con fruto.

G.W. Leibniz

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se describen los resultados obtenidos al estudiar diferentes materiales preparados por la técnica SPHINER: Membranas Compuestas Activadas (4.1) y Materiales Compuestos con Nanopartículas Metálicas Estabilizadas en Polímeros tanto no funcionalizados (4.3) como funcionalizados (4.4).

4.1. Estudio de Membranas Compuestas Activadas*

4.1.1. Descripción morfológica general de las ACM

La caracterización superficial de la polisulfona preparada en el laboratorio (PSf-GTS) y de la polisulfona comercial (PSf-Com) mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) ofrece imágenes planas que aportan información únicamente sobre los defectos de la estructura de las muestras (**Figura 4-1a**). Esta técnica resulta útil para comparar las imágenes de los respectivos cortes transversales realizados en nitrógeno líquido donde sí se aprecian diferencias como la aparición de algunos *macrovoids* de hasta 25 μm de tamaño en las muestras comerciales (**Figura 4-1**). Estas estructuras se crean cuando se produce una brusca

* Los resultados aquí recogidos se encuentran en los Anexos I, III y IV.

separación de los líquidos durante el momento preciso de la precipitación por inmersión [1]. Aparte de la miscibilidad de los disolventes (DMF y agua) existen otros parámetros operacionales que afectan la formación de los *macrovoids* como la temperatura del baño de precipitación. Este puede ser el motivo de la diferencia entre las dos polisulfonas ya que las muestras de PSf-GTS fueron precipitadas en agua a temperatura ambiente, mientras que el proceso del industrial tiene lugar a una temperatura inferior (ca. 15 °C) [2].

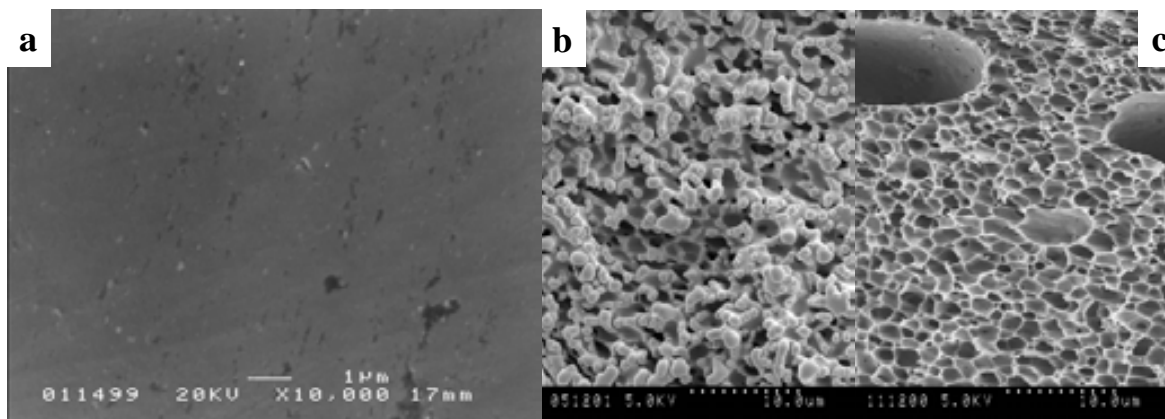


Figura 4-1: Imágenes SEM de la superficie de PSf-Com (a) y secciones transversales de PSf-GTS (b) PSf-Com (c).

Por otro lado, la estructura asimétrica de las polisulfonas utilizadas para la preparación de Membranas Compuestas Activadas puede observarse gracias al análisis por SEM de la sección transversal de dos membranas compuestas con capa de poliamida pero sin extractante preparadas con cada una de las polisulfonas (ACM-0-PSf-GTs y ACM-0-PSf-Com) que se muestra en la **Figura 4-2**. En la imagen **2a** se puede ver esta asimetría con una clara disminución del tamaño de los poros que va desde el soporte no tejido (abajo, no mostrado en la imagen) hasta la capa de poliamida (arriba). En las imágenes **2b** y **2c** es posible identificar la capa densa de poliamida aunque es más difícil percibir esta capa sobre la muestra comercial (**2c**). Para PSf-GTS se ve claramente una capa densa relativamente gruesa (**2b**).

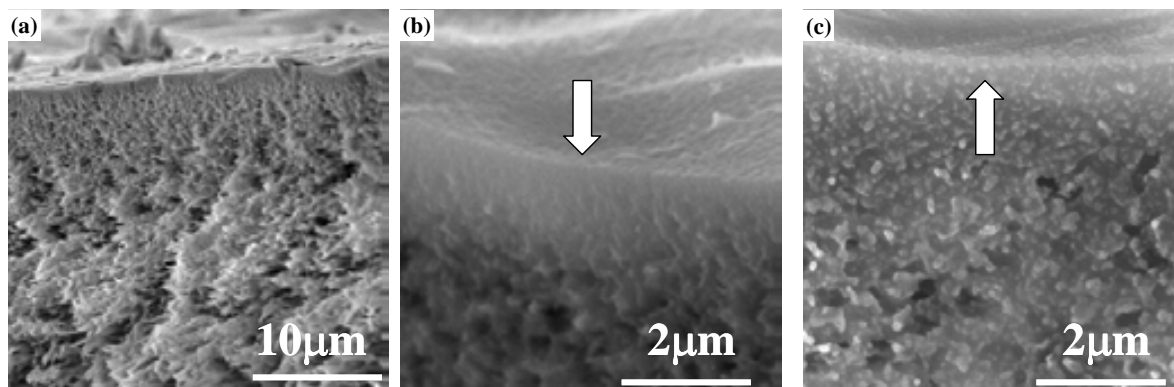


Figura 4-2: Imágenes SEM de las secciones transversales de ACM preparadas a partir de PSf-GTS (a y b) y Psf-Com (c).

A diferencia de lo obtenido por SEM, en la caracterización por AFM de la superficie de las polisulfonas se observa claramente una estructura porosa con formas redondeadas para ambas muestras (**Figura 4-3**). Se pone así de manifiesto la complementariedad de las técnicas de caracterización estructural que permiten la obtención de una información más completa del sistema estudiado. Además, las representaciones del contraste fase que aparecen casi monocromas (*derecha*) indican que toda el área analizada tiene las mismas propiedades viscoelásticas y por lo tanto se trata del mismo material, con excepción de ciertos puntos situados en la parte superior de las imágenes que posiblemente son partículas de polvo ya que son arrastradas por la punta sensora del microscopio.

Al medir la rugosidad de ambas polisulfonas se obtienen valores similares lo que en un principio indica que se trata de materiales similares. Sin embargo, para cuantificar en detalle esta similitud utilizamos la representación de la rugosidad en función del área analizada en un gráfico con escala doble logarítmica (**Figura 4-4**) que define una característica propia del material llamada *exponente de rugosidad* (α) que corresponde a la pendiente del gráfico [3]. Este parámetro está relacionado a su vez con *la dimensión fractal* (d) que se define como:

$$d = 3 - \alpha \quad (4-1)$$

Tal como se indicó en el capítulo correspondiente a la Metodología, un valor de d próximo a 2 indica que la superficie es muy plana mientras que un valor cercano a 3 significa que la superficie casi llena la tercera dimensión y parece más un volumen que una superficie real [4,5].

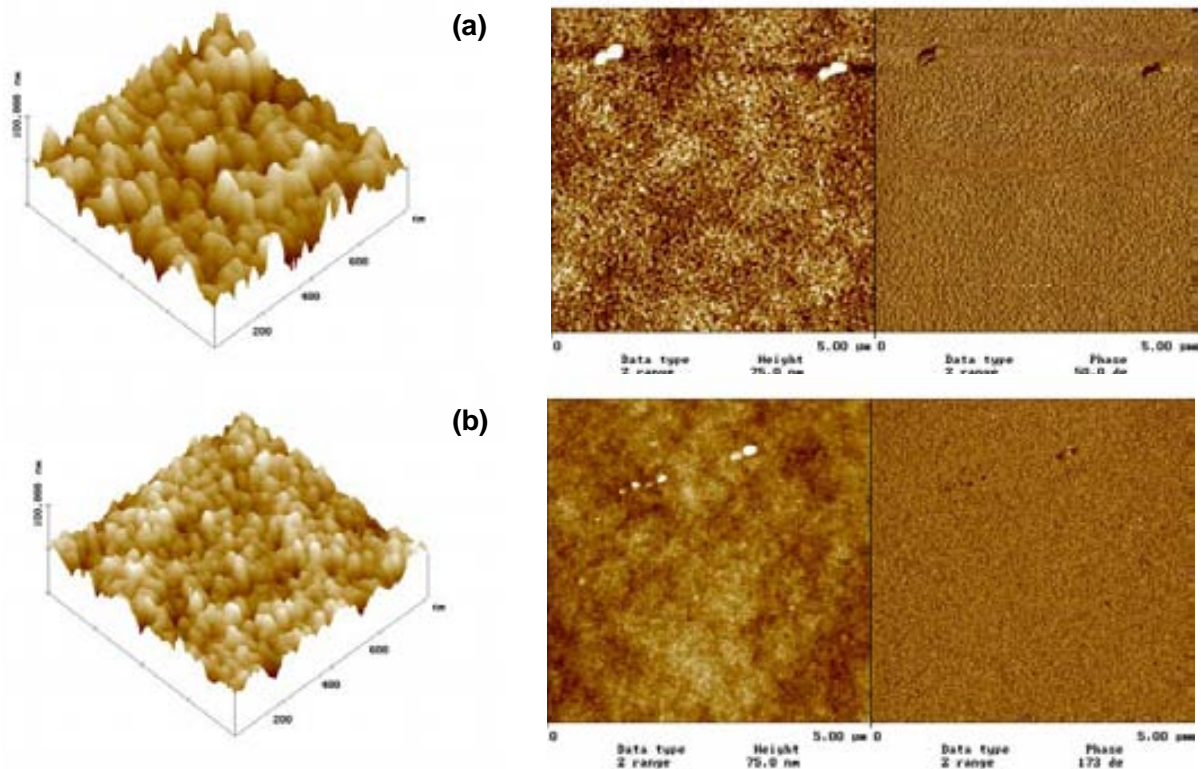


Figura 4-3: Caracterización de Psf-GTS (a) y Psf-Com (b) por AFM. Representación 3D (izquierda), imagen topográfica (centro) e imagen de contraste de fase (derecha).

En la representación de la **Figura 4-4** se comprueba que ambas polisulfonas tienen características muy similares para áreas analizadas cuadradas de menos de 10 micras de lado. Además, las pendientes obtenidas por regresión lineal son idénticas y el valor de la dimensión fractal asociado a ambos materiales es de 2.82 ± 0.01 . En todo caso, queda claro que la PSf-GTS presenta superficies más rugosas que la comercial y además presenta un “plateau” de rugosidad en el rango de 2 a 10 μm de tamaño analizado que se asocia a una microestructura y es seguido por un incremento monótono de la rugosidad hasta áreas más grandes.

En la misma figura se aprecia que la preparación de la capa de poliamida sobre polisulfona comercial (■) sigue el patrón de la correspondiente capa microporosa (□) dado que tanto la rugosidad y la dimensión fractal son similares por lo menos hasta un tamaño de análisis de 2-3 micras.

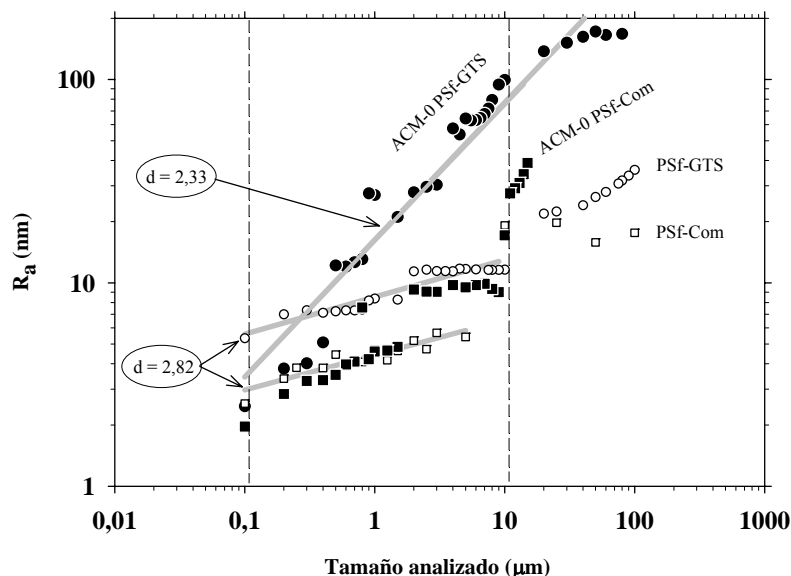


Figura 4-4: Rugosidad vs. área analizada para diferentes muestras: PSf-GTS (○), PSf-Com (□), ACM-0-PSf-GTS (●) y ACM-0-PSf-Com (■).

Esto indica que la estructura correspondiente es fundamentalmente la del soporte. Una situación muy diferente se observa al preparar la capa densa sobre PSf-GTS (●) ya que los valores de rugosidad obtenidos son superiores. Esto se atribuye a fluctuaciones en la interfase entre las fases acuosas y orgánicas durante la reacción de policondensación interfacial [6]. La presencia de poliamida conduce también a un estructura muy diferente con una dimensión fractal de 2.33 ± 0.1 . Estos datos parecen estar relacionados con una capa de recubrimiento más gruesa de poliamida cuando se utiliza PSf-GTS. Por lo tanto, si bien los dos tipos de polisulfona son muy parecidos, las membranas compuestas obtenidas utilizando uno u otro tipo se diferencian claramente. Esto puede deberse a una falta de adherencia provocada por la incorporación de aditivos al preparar la polisulfona comercial.

Por otro lado, en la **Figura 4-5**, se estudia la influencia que tiene la incorporación del extractante en la rugosidad de las membranas. Tanto la dimensión fractal como la rugosidad se mantienen inalteradas al añadir el extractante. No obstante, resultados previos [7] indicaron que la incorporación del extractante provoca una reducción del número de zonas relativamente profundas. Algunos autores consideran que esto se produce por la influencia que dicha adición tiene en la miscibilidad de las soluciones acuosas y orgánicas utilizadas en el proceso de polimerización interfacial [8]. Esto puede deberse a la especial naturaleza del D2EHDTA que tiene una parte polar soluble en agua y otra alifática apolar. Además,

también puede influir el comportamiento de plastificante del D2EHDTPA que tiene los mismos grupos alifáticos que el di(2-etilhexil)ftalato y el di(2-etilhexil)sebacato, dos moléculas utilizadas habitualmente como plastificantes [9]. Ambos factores pueden contribuir a una disminución de la rugosidad medida.

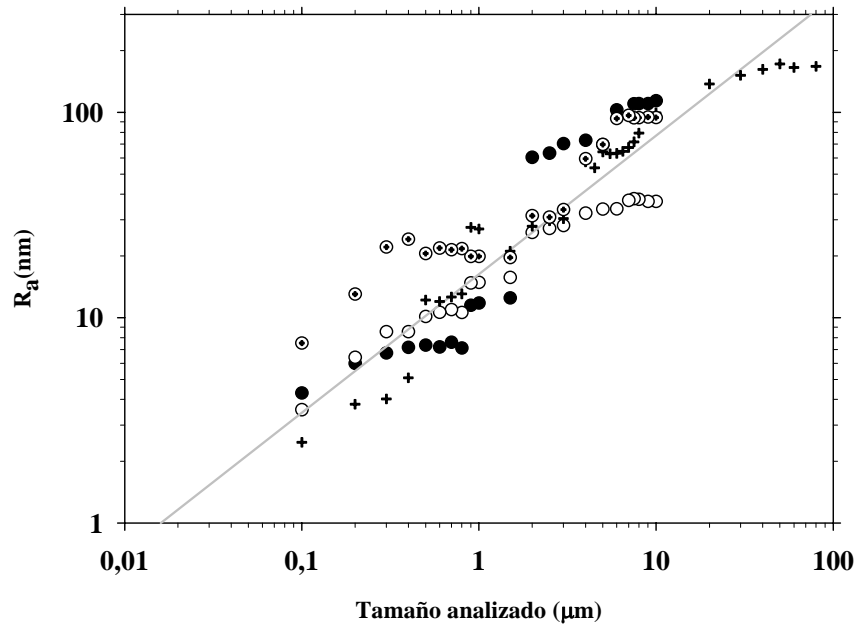


Figura 4-5: Diagrama fractal para ACM-PSf-GTS con diferente cantidad de extractante: 0 mM, (+), 200 mM (○), 500 mM (⊙) y 1000 mM (●).

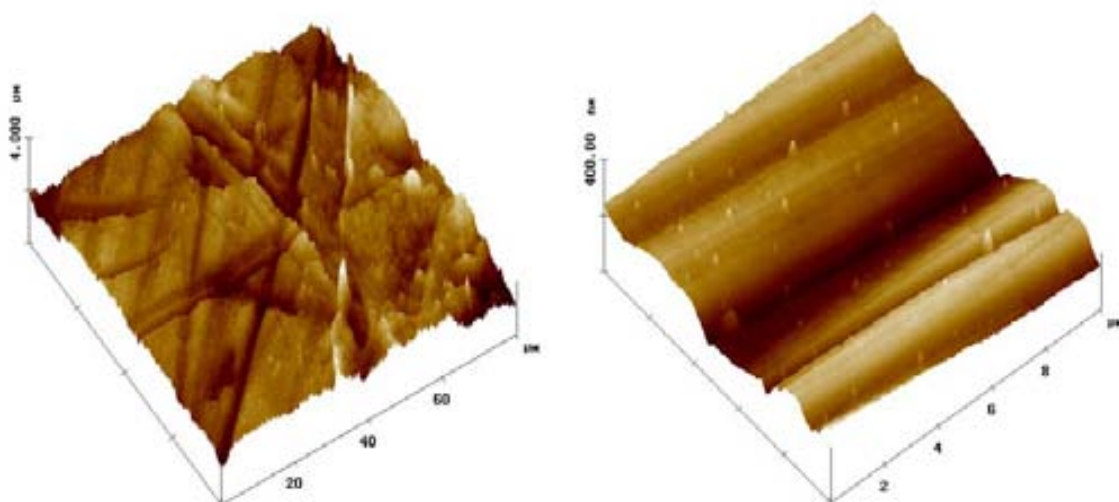


Figura 4-6: Defectos de las membranas ACM-0-PSf-GTS: estrías (a) y valles (c).

Para concluir este análisis morfológico, debe indicarse que en la mayoría de las muestras analizadas se aprecian zonas del recubrimiento de poliamida con defectos superficiales marcados. Estos defectos se aprecian de forma muy clara en las representaciones tridimensionales de las imágenes de AFM y pueden clasificarse en tres grupos principales: estrías, valles y punciones (**Figura 4-6**). Asumimos que estos defectos se generan durante la preparación de la capa densa como consecuencia de las fuerzas de fricción producidas al eliminar el exceso de solución acuosa. Sin embargo, como se verá más adelante, la presencia de estas imperfecciones no comporta ningún problema para las membranas a la hora de realizar un transporte selectivo.

Para evaluar el efecto del transporte en la morfología, se analizaron por AFM membranas usadas en experimentos de transporte (p.e. Zn-Bi) y se compararon los valores de rugosidad obtenidos. Si observamos los datos mostrados en la **Figura 4-7** vemos que el diagrama fractal es completamente diferente para antes y después del experimento de transporte obteniéndose una dimensión fractal de 3 para áreas analizadas superiores a $1 \times 1 \mu\text{m}$ para la membrana usada. Esto indica una alteración de la superficie seguramente debida su completa colmatación.

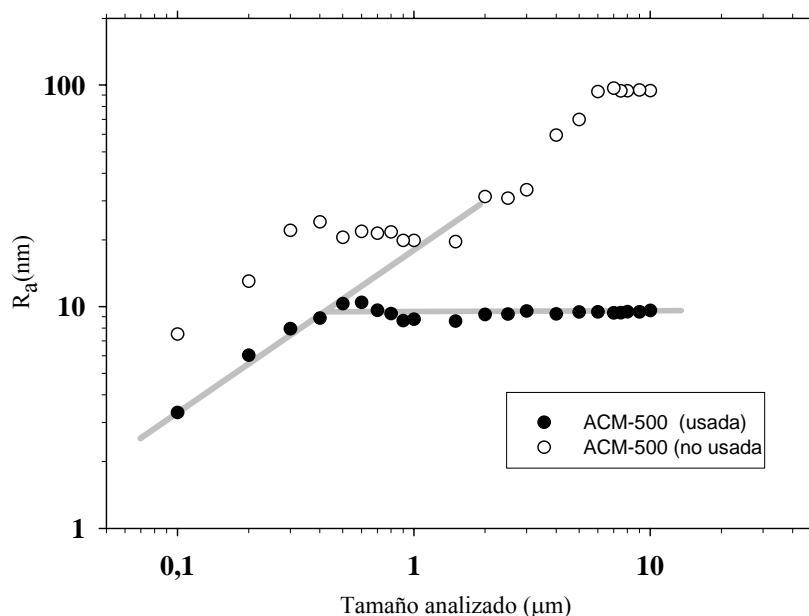


Figura 4-7: Diagrama fractal para membranas frescas (○) y utilizadas para transportar Zn (●).

Al analizar por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) la superficie de una membrana después de utilizarla, junto a los típicos picos de azufre y fósforo que corresponden a la matriz de polisulfona (S) y al agente transportador (P y S) aparecen nuevos picos correspondientes a cloruro y sodio (en una proporción cercana a 1:1). Esto indica que hay cloruro sódico acumulado sobre la membrana aunque no es posible discernir si este compuesto se encuentra únicamente adherido a la superficie o también está presente en el interior. Además, en las membranas utilizadas para el transporte de metales se obtiene una señal residual que indica que existe una pequeña cantidad de los metales transportados en su interior.

4.1.2. Evaluación de las propiedades de transporte

Para evaluar las propiedades de transporte de las membranas compuestas activadas preparadas, se llevaron a cabo experimentos de transporte facilitado de diversos iones metálicos según lo descrito en el capítulo de Metodología.

El primer paso realizado fue comparar las capacidades de separación de las membranas preparadas con diferentes polisulfonas. En la **Figura 4-8** se muestran los valores de tanto por ciento de extracción y tanto por ciento de re-extracción en función del tiempo para ACM preparadas a partir de una concentración 500mM de D2EHDTPA utilizando como soportes PSf-GTS y Psf-Com. En el gráfico se aprecia claramente que la membrana con base de PSf-GTS es capaz de llevar a cabo un transporte facilitado de Zn^{2+} desde la fase de alimentación hasta la fase de recuperación. Por el contrario, la membrana preparada a partir de PSf-Com no muestra propiedades de transporte activo significativas sino que los iones metálicos fluyen a través de ella hasta igualar sus concentraciones siguiendo la tendencia natural marcada por el potencial químico del sistema. Una vez igualadas las concentraciones, se establece un equilibrio dinámico y la membrana deja de transportar efectivamente. Además, el análisis de la solución de recuperación desveló la presencia de altas concentraciones de sodio en esta fase por lo que se deduce que la migración de especies de un lado a otro de la celda de membrana se debe únicamente a la difusión no selectiva.

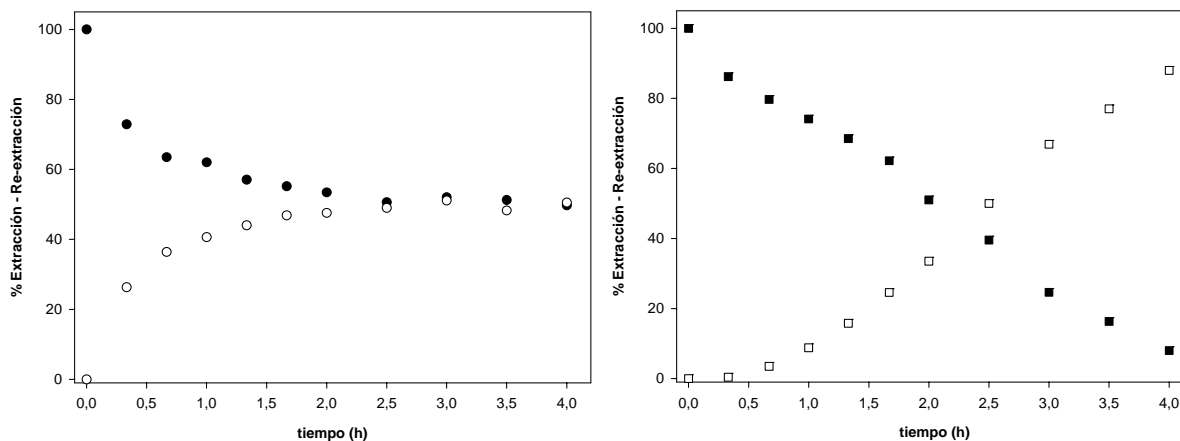


Figura 4-8: % de extracción y re-extracción de Zn^{2+} vs. tiempo para ACM-500 preparadas sobre PSf-GTS (●,○) y PSf-Com (■,□).

Estos resultados pueden relacionarse con la deficiente formación de la capa densa de poliamida sobre la PSf-Com tal y como se determinó gracias al análisis de rugosidad de las imágenes de AFM. Si la capa densa no se forma correctamente, la membrana se comporta simplemente como un material microporoso que deja pasar libremente las especies en solución sin ejercer ningún tipo de efecto barrera selectiva. A tenor de estos resultados se descartó el uso de ACM-PSf-Com para el estudio avanzado de las propiedades de transporte.

4.1.2.1. Transporte de sistemas monocomponentes

Algunos ejemplos de los resultados de transporte obtenidos para varias especies metálicas a través de ACM se muestran en la **Figura 4-8b** (Zn^{2+}), y en la **Figura 4-9** (Cd^{2+} y Cu^{2+}). Como puede observarse, la máxima velocidad de transporte se alcanza para el transporte de zinc cuya concentración en la fase de recuperación alcanza el 30% después de tan sólo dos horas. El transporte de Cu^{2+} y Cd^{2+} es bastante más lento como muestra la **Figura 4-9** en la que se aprecia que los iones de cadmio en la fase de recuperación alcanzan el 20% después de cuatro horas.

Estos resultados pueden entenderse en términos de la selectividad del D2EHDTPA hacia los diferentes iones metálicos. Así, teniendo en cuenta que los valores de las constantes de extracción ($\log K_{ex}$) para zinc, cadmio y cobre son respectivamente 2,25, 7,01 y 12,30, se aprecia la tendencia siguiente: a mayor valor de constante de extracción, menor transporte de metal a través de la membrana.

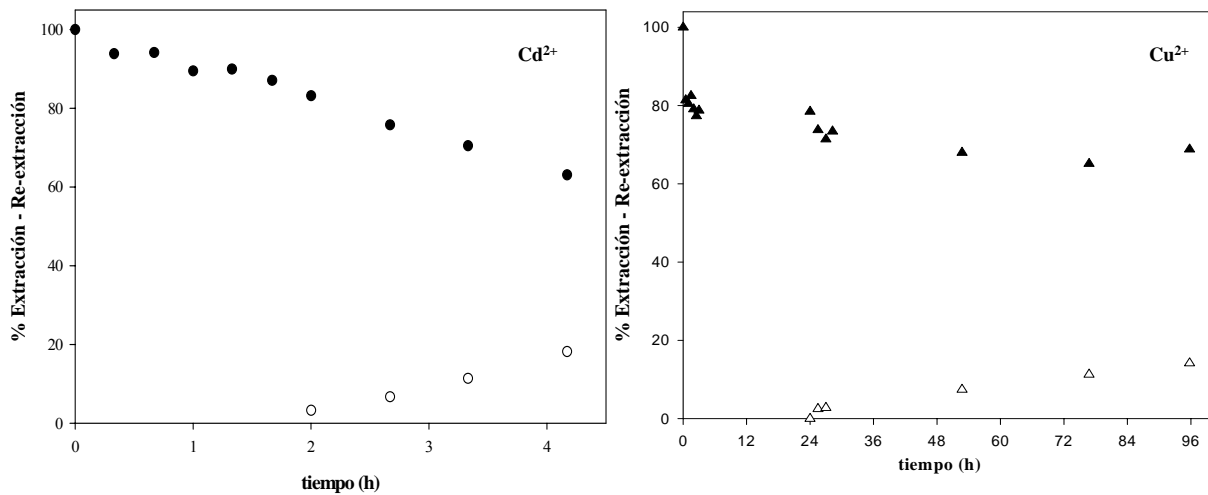


Figura 4-9: Extracción-reextracción de Cd²⁺ (●,○) y Cu²⁺ (▲,△) a través de una membrana ACM-D2EHDTPA 500mM. Concentración inicial de metal 0,75 mM.

Si bien estos valores de recuperación de metal no mejoran los valores que se pueden obtener mediante el uso de membranas del tipo SLM, sí se aprecia un resultado interesante si consideramos que estudios previos mostraban que el transporte de cobre no era posible a través de ACM [10]. Según estos estudios, la complejación con el D2EHDTPA es tan estable que no permite la descomplejación necesaria para que el transporte tenga lugar. Se demuestra aquí que el problema era el tiempo ya que son necesarios más de 4 días para conseguir una re-extracción del 20%.

En esta dirección, todavía es más destacable la capacidad de transporte de las ACM respecto al ion Bi³⁺ cuya constante de extracción tiene incluso un valor superior ($\log K_{\text{ex}} = 20,1$). Varios estudios de extracción líquido-líquido para la recuperación de bismuto indicaban que la estabilidad del complejo Bi(D2EHDTPA)₃ era tan elevada que la única manera de recuperar el ion libre era destruir el complejo oxidando el agente transportador [11]. Sin embargo, tal como muestra la **Figura 4-10** mediante el uso de membranas compuestas activas es posible recuperar este ion e, incluso, se demuestra que es posible transportarlo en contra de su gradiente de concentración (“*up-hill transport*”) cuando se parte de una solución de alimentación y una solución de recuperación que contienen bismuto en la misma concentración. Por consiguiente, la efectividad del transporte de las membranas estudiadas es alta y apta para la recuperación de determinadas especies iónicas.

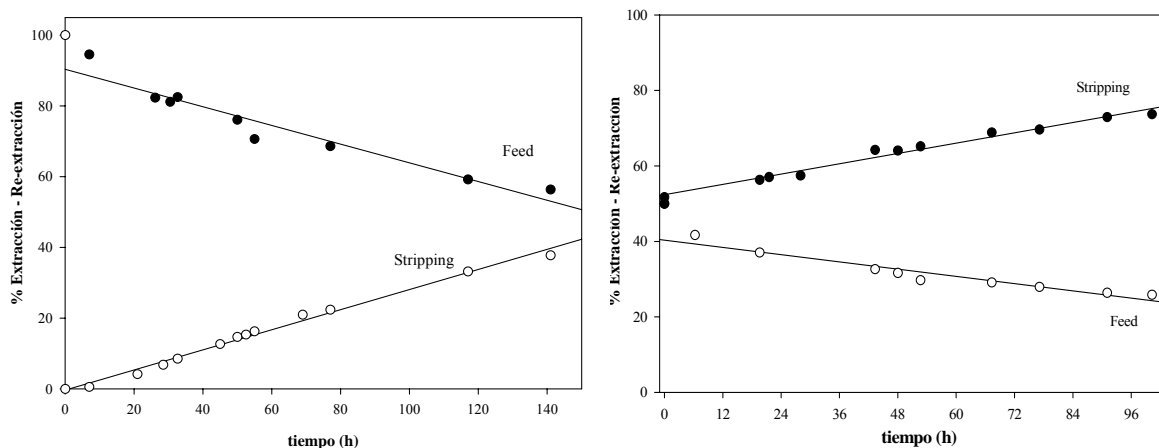


Figura 4-10: Transporte de Bi^{3+} (●,○) a favor (izquierda) y en contra del gradiente de concentración (derecha). Concentración inicial en la fase de alimentación 0,75 mM Bi^{3+} (izquierda) y 0,375 mM Bi^{3+} (derecha). Concentración inicial en la fase de recuperación 0 mM (izquierda) y 0,375 mM Bi^{3+} (derecha) en HCl 2,2 M.

A pesar de estos resultados favorables obtenidos para zinc, cadmio, cobre, estaño e indio, todos los iones estudiados no se comportan de la misma manera. Así, en la **Figura 4-11** se representan los porcentajes de re-extracción para zinc y níquel. Aunque estos metales tienen constantes de extracción cercanas (2,25 y 3,14 respectivamente) sus flujos son muy diferentes como se puede comprobar teniendo en cuenta la escala del gráfico. Esta diferencia en el transporte se explicará más adelante.

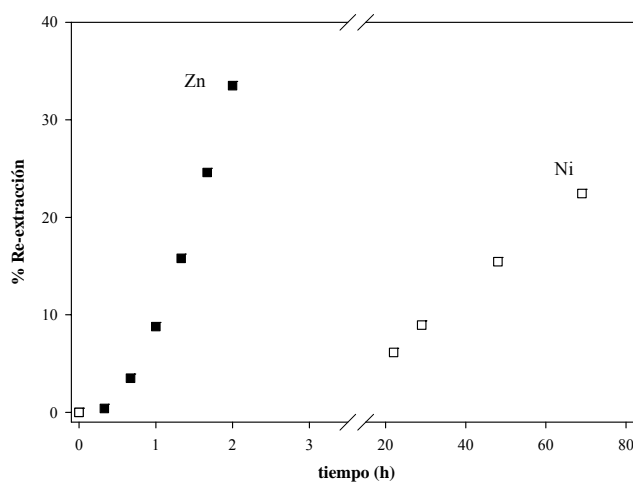


Figura 4-11: Representación del porcentaje de re-extracción de Zn^{2+} y Ni^{2+} en las mismas condiciones: concentración inicial en la fase de alimentación 0,75 mM, pH = 2; 2,2 HCl en la fase de recuperación.

4.1.2.2. Acumulación en la membrana

La comparación de los valores de tanto por ciento de extracción y re-extracción en función del tiempo señalan que no todos los iones de metal pasan a través de la membrana de una fase a otra. Como en todos los casos el sistema está cerrado (en el sentido termodinámico) y la diferencia de flujos (J_{feed} y J_{strip}) no es cero, se deduce que parte de los iones metálicos quedan retenidos temporalmente en el interior de la membrana. La cantidad de metal dentro de la membrana en cada instante ($m_{membrana}$) se calculó sustrayendo los moles de iones en las soluciones de alimentación (m_{feed}) y de recuperación ($m_{stripping}$) de la cantidad original (m_{total}), correspondiente a la solución de alimentación al iniciar el experimento.

$$m_{membrana} = m_{total} - m_{feed} - m_{stripping} \quad (4-2)$$

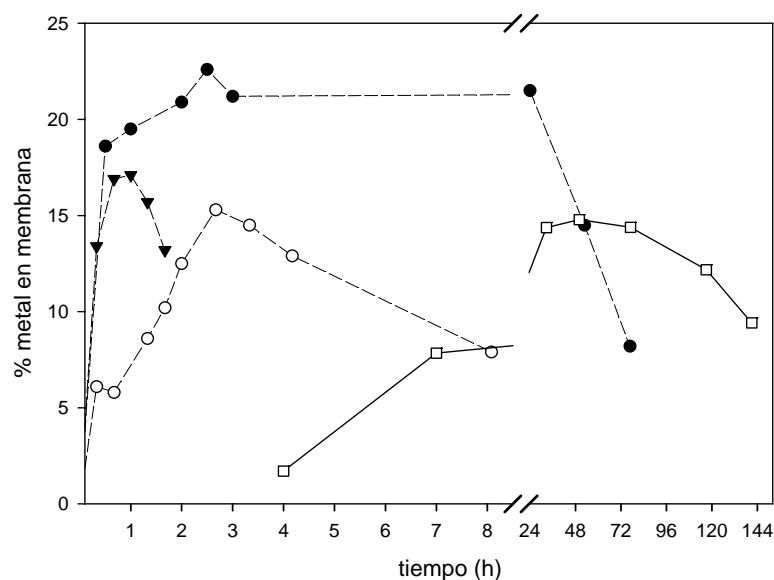


Figura 4-12: Acumulación de metal en la membrana para zinc (▼), cadmio (○), cobre (●) y bismuto (□).

Para todos los metales estudiados, se observa la misma tendencia: la cantidad del ion metálico en la membrana aumenta al principio del test, luego alcanza un “plateau” y finalmente decrece como puede observarse en la **Figura 4-12** para zinc, cobre, cadmio y bismuto. La primera parte de la curva es propia de la carga de la membrana, la segunda corresponde a un proceso dinámico estacionario y la última parte indica la descarga progresiva.

De manera opuesta a lo que sucede en otros procesos [12], la tendencia observada apunta que a mayor constante de estabilidad del complejo, mayor retención y como consecuencia, menor flujo. Por lo tanto parece que el paso limitante de todo el transporte puede atribuirse a la reacción de destrucción del complejo D2EHDTPA-metal y la consiguiente reacción de intercambio iónico en la fase de recuperación. Podemos concluir entonces que la reacción química de formación y destrucción del complejo metal-D2EHDTPA en el interior de las ACM es el factor que controla la transferencia de masa a través de la membrana, al menos para metales como Zn, Cu, Sn, In, Bi y Cd.

4.1.2.3. Mecanismo de transporte

Para poder determinar el mecanismo de transporte que tiene lugar a través de la membrana es necesario conocer el estado en el que se encuentra el agente transportador en el interior de la matriz polimérica. Como no reacciona directamente con los polímeros de la membrana, puede considerarse que no está covalentemente enlazado a la matriz [13]. No obstante, según lo expuesto por Ariza et al. [14,15], sí puede estar parcialmente retenido en la matriz polimérica debido a la interacción iónica entre los grupos negativamente cargados del transportador ($-S^-$) y la capa de poliamida protonada. Esta hipótesis se apoya en los resultados de caracterización de ACM mediante Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X (XPS).

Así pues, si el agente transportador está presente en el interior de la membrana tanto en la forma libre como iónicamente enlazado a la matriz, el transporte facilitado a través de la membrana puede proceder por dos mecanismos diferentes que pueden darse simultáneamente (**Figura 4-13**):

- En la **Figura 4-13A** se muestra el diagrama del mecanismo de transporte de “salto iónico” (*ion hopping*) que es típico del transporte a través de matrices con sitios activos fijos, como es el caso de las membranas de intercambio iónico [16]. En este caso, las reacciones de complejación y de descomplejación tienen lugar de manera sucesiva entre diferentes moléculas de agente transportador en la interfase alimentación/membrana (i), en la interfase membrana/recuperación y en el interior de la membrana (iii). Las reacciones de intercambio entre iones metálicos y protones se repiten x veces dentro de la membrana hasta que la especie transportada llega a la fase que le corresponde.

- En la **Figura 4-13B** se esquematiza el mecanismo de difusión libre del transportador. En este caso se supone que la molécula de agente extractante en forma ácida (HL) puede difundir desde la interfase membrana/recuperación (ii) hasta la interfase alimentación/membrana (i) donde se produce el intercambio entre el ión metálico y el protón (de acuerdo con la relación estequiométrica). Entonces, el complejo transportador-metal (ML_n) difunde hasta la interfase contraria. En este caso, tanto el transporte de ML_n como el de HL van a favor del gradiente de concentración.

Con todo, el tamaño relativamente grande de la molécula del transportador y la ausencia de plastificantes dentro de la matriz polimérica (que pudieran incrementar la difusión del transportador por una disminución de la viscosidad efectiva) provocan que la libertad de movimiento (la difusión) del transportador sea considerablemente menor dentro de la membrana. Esto hace el segundo mecanismo menos probable que el primer o al menos reduce su contribución en el transporte total del ion.

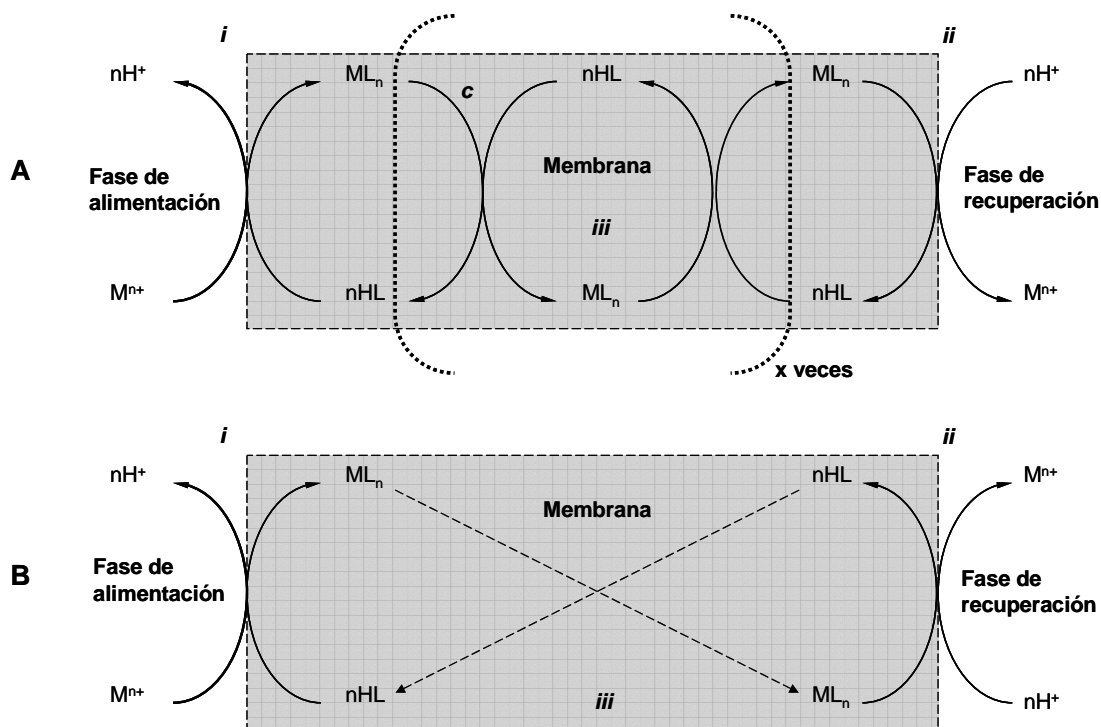
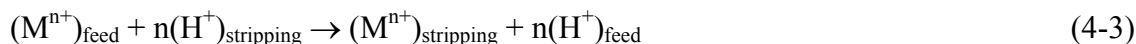
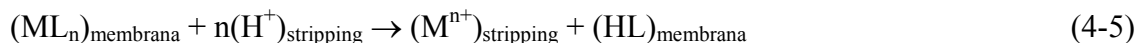
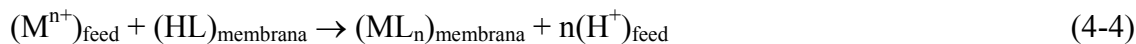


Figura 4-13: Mecanismos de transporte: A) salto iónico y B) difusión libre del transportador.

Así pues, el transporte a través de las membranas puede resumirse como:



Pero hay que tener en cuenta que se produce en dos etapas:



En todo caso, al tiempo que se produce el transporte de iones metálicos, debería tener lugar un transporte de protones en sentido contrario para lograr la reacción de complejación. Los valores de pH medidos al final del experimento de transporte del ion son inferiores a los iniciales, lo que da fe del transporte de H^+ en dirección opuesta para todos los sistemas estudiados.

4.1.3. Influencia de K_{ex} en el transporte

Tal y como se comentó anteriormente, la comparación cualitativa de las constantes de extracción con los flujos de recuperación (J_{strip}) obtenidos experimentalmente da como resultado una tendencia clara: a menor constante de extracción, mayor flujo catiónico a través de la ACM.

Para cuantificar convenientemente este resultado se representaron los valores de flujo para Zn^{2+} , Cd^{2+} y Cu^{2+} en función de diferentes valores de $\log K_{ex}$ encontrados en la bibliografía. Para un mismo ion metálico, estos valores varían en función del sistema de extracción líquido-líquido. El motivo es la diferente difusión del extractante y de los complejos formados en cada uno de los disolventes utilizados [17,18]. En la **Tabla 4-1** se observa que existe una buena correlación entre estos valores tal y como indican los elevados coeficientes obtenidos en las correspondientes regresiones lineales (r^2).

Es importante resaltar que los valores de las pendientes obtenidas (γ) son casi iguales con independencia del disolvente considerado. Para explicar este hecho es necesario discutir el significado de la pendiente y la ordenada al origen así como el de la constante de extracción (K_{ex}).

Tabla 4-1: Parámetros de la correlación lineal: $J_{strip} = \gamma \cdot \log K_{ex} + \epsilon$.

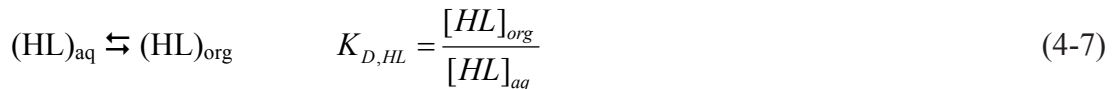
Disolvente	Pendiente (γ) ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	Ordenada (ϵ) ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	r^2
Octanol	-0,497	3,52	0,995
Metilisobutilcetona	-0,497	4,41	0,995
Cloroformo	-0,497	5,26	0,995
Tetracloruro de carbono	-0,468	5,37	0,988
Octano (calculado)	-0,497	6,03	0,995
Octano (experimental)	-0,492	5,98	0,974

La extracción de un ion metálico M^{n+} , desde la fase acuosa a la fase orgánica mediante reacción con el ligando HL para formar un complejo ML_n , sigue una expresión global como la siguiente:

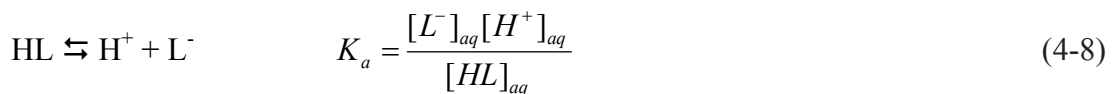


No obstante, este proceso implica una serie de etapas simples que se indican a continuación [19]:

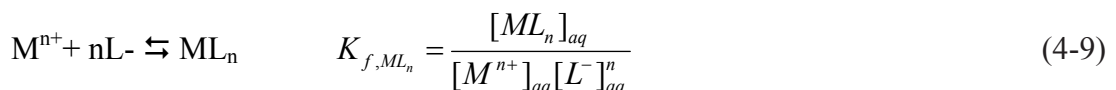
- a) transferencia del ligando HL desde la fase orgánica a la acuosa (regido por la constante de distribución $K_{D,HL}$):



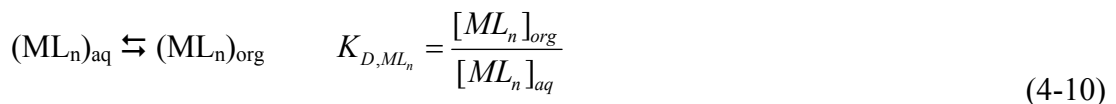
- b) disociación del ligando en fase acuosa, según su constante de acidez (K_a):



- c) formación del complejo neutro en la fase acuosa (regido por la constante de formación del complejo K_{f,ML_n}):



- d) transferencia del complejo neutro a la fase orgánica (determinado por la constante de distribución del complejo, K_{D,ML_n})



Teniendo todo esto en cuenta, se puede construir una expresión sencilla para K_{ex} en función de las otras constantes presentadas.

$$K_{ex} = \frac{[ML_n]_{org}[H^+]_{aq}^n}{[M^{n+}]_{aq}[HL]_{org}^n} \quad (4-11)$$

$$K_{ex} = K_{f,ML_n} \cdot \left(\frac{K_{D,ML_n} \cdot K_a^n}{K_{D,HL}^n} \right) = \alpha \cdot K_{f,ML_n} \quad (4-12)$$

$$\log K_{ex} = \log K_{f,ML_n} + (\log K_{D,ML_n} + n \log K_a - n \log K_{D,HL}) \quad (4-13)$$

$$\log \alpha = (\log K_{D,ML_n} + n \log K_a - n \log K_{D,HL}) \quad (4-14)$$

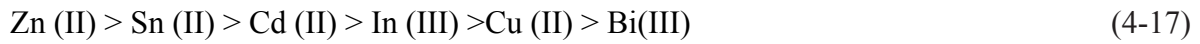
$$\log K_{ex} = \log K_{f,ML_n} + \log \alpha \quad (4-15)$$

Así pues, se observa que la constante de extracción es proporcional a la constante de formación del complejo extractante-metal (K_{f,ML_n}) y también lo es a otras constantes que dependen del disolvente (K_{D,ML_n} y K_{D,HL_n}) y del extractante (K_{D,ML_n} , K_{D,HL_n} y K_{a,HL_n}). Teniendo en cuenta que en el sistema experimental descrito se utiliza siempre el mismo agente complejante, las variaciones en K_{ex} sólo se deben a los diferentes valores de $\log K_{f,ML_n}$ y K_{D,ML_n} para cada metal y cada disolvente. Pero como las pendientes de las regresiones de la **Tabla 4-1** convergen en un mismo valor independientemente del disolvente utilizado para calcular K_{ex} , podemos asumir que el valor de K_{D,ML_n} no afecta significativamente al transporte de materia. Por lo tanto, el flujo está relacionado con la estabilidad del complejo ML_n : a mayor constante de extracción, mayor es la fuerza del enlace entre el ion metálico y el D2EHDTPA y menor es el flujo.

Al extender estos resultados a los otros iones metálicos estudiados se obtiene un gráfico que si bien sigue la tendencia (excepto para níquel), no cumple la linealidad observada para la tríada Zn, Cd y Cu. La serie más aceptada de series de extracción encontrada en la bibliografía [20] es :

$$Bi(III) > Ag(I) > Cu(II) > In(III) > Pb(II) > Cd(II) > Sn(II) > Ni(II) \approx Zn(II) \gg Ca \quad (4-16)$$

El inverso de esta serie encaja con el orden de extracción observado en nuestros experimentos excepto para el caso del Ni(II) cuyo flujo correspondería a una constante situada entre la del Cu(II) y la del In(III):



Si consideramos en detalle el caso anómalo del níquel podemos ver que aunque los valores de las constantes de extracción para níquel y zinc son próximos (3.14 y 2.25 respectivamente) [17], el flujo a través de la membrana es unas 30 veces más lento para níquel que para zinc en las mismas condiciones (**Figura 4-14**). Para entender este comportamiento del Ni^{2+} es menester considerar la particular cinética de la reacción de extracción del níquel con diferentes agentes complejantes, incluidos los ácidos dialquilditiofosfóricos [21,22]. Esta cinética es especialmente lenta debido a que el paso de deshidratación del níquel solvatado es el paso limitante del proceso de extracción.

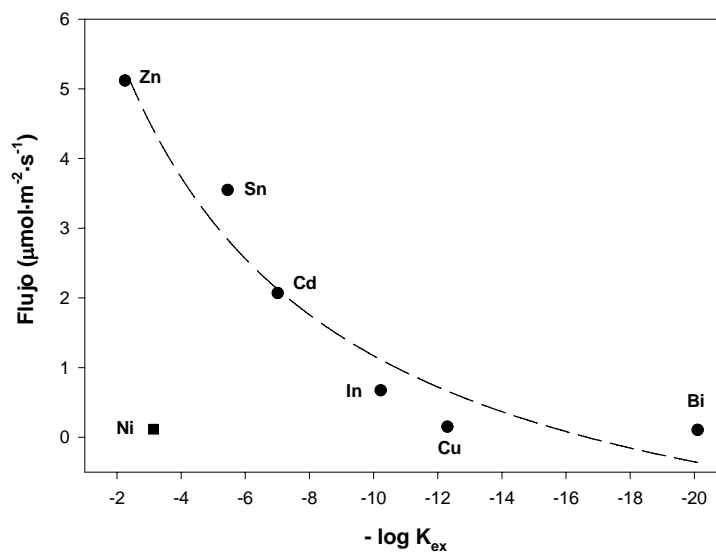


Figura 4-14: Representación del flujo a través de la membrana respecto el valor de $\log K_{ex}$.

Esta situación es muy interesante porque gracias a las diferentes cinéticas es posible separar zinc y níquel utilizando un sistema de separación dinámico como las membranas cosa que no se podría lograr mediante extracción líquido-líquido porque en ese proceso se rige por el equilibrio termodinámico que marcan las constantes.

A pesar de los buenos resultados de correlación entre flujo y constante de extracción que muestra la **Figura 4-14**, el modelo obtenido no es plenamente satisfactorio. Según lo visto, la retención de los iones metálicos a través de las ACM tiene lugar como consecuencia de la interacción de los iones con el transportador. Así, para poder transportarse, los iones tienen que superar un “pozo de potencial” que les permita librarse del agente extractante inmovilizado para poder acceder a la fase de recuperación. Dicho “pozo de potencial” viene determinado por la estabilidad del complejo ion-D2EHDTPA. Es por eso que el flujo debería ser inversamente proporcional al valor de la constante $K_{f(ML_n)}$, como parece vislumbrarse a partir de la **Figura 4-14**. Sin embargo, es necesario considerar también que la reacción de descomplejación que permite a los iones acceder a la fase de recuperación está acoplada con una nueva reacción de complejación, en este caso con los iones cloruro de esta fase. Así pues, es necesario considerar una nueva constante de complejación con cloruros (K_{Cl}) e introducirla en el modelo para llegar a las siguientes expresiones:

$$K_{eq} = \left(\frac{K_{f(ML_n)}}{K_{Cl}} \right) = \left(\frac{K_{ex}}{K_{Cl}} \right) \cdot \left(\frac{K_{D(HL_n)}^n}{K_{D(ML_n)} \cdot K_{a(HL_n)}^n} \right) = \frac{1}{\alpha} \cdot \left(\frac{K_{ex}}{K_{Cl}} \right) = \beta \cdot \left(\frac{K_{ex}}{K_{Cl}} \right) \quad (4-18)$$

$$\log K_{eq} = \log K_{ex} - \log K_{Cl} + \log \beta \quad (4-19)$$

Si consideramos la reacción de equilibrio contraria, entonces K_{eq} se convierte en K_{eq}' y los términos que suman se deben restar:

$$\log K_{eq}' = \log(1/K_{eq}) = \log K_{Cl} - \log K_{ex} - \log \beta \quad (4-20)$$

Al representar el flujo de cada ion en función de $(\log K_{Cl} - \log K_{ex})$ obtenemos una buena correlación (**Figura 4-15**, izquierda) que puede observarse mejor si linealizamos la expresión representando J en función de $1/(\log K_{ex} - \log K_{Cl})$ (**Figura 4-15**, derecha).

Como conclusión se puede decir que para el transporte de determinados iones metálicos a través D2EHDTPA-ACM en estas condiciones de trabajo, existe una interconexión entre parámetros de equilibrio (constantes de extracción y de complejación) y parámetros de no-equilibrio (flujos iónicos) que da la posibilidad de predecir las propiedades de transporte, al menos a nivel semi-cuantitativo.

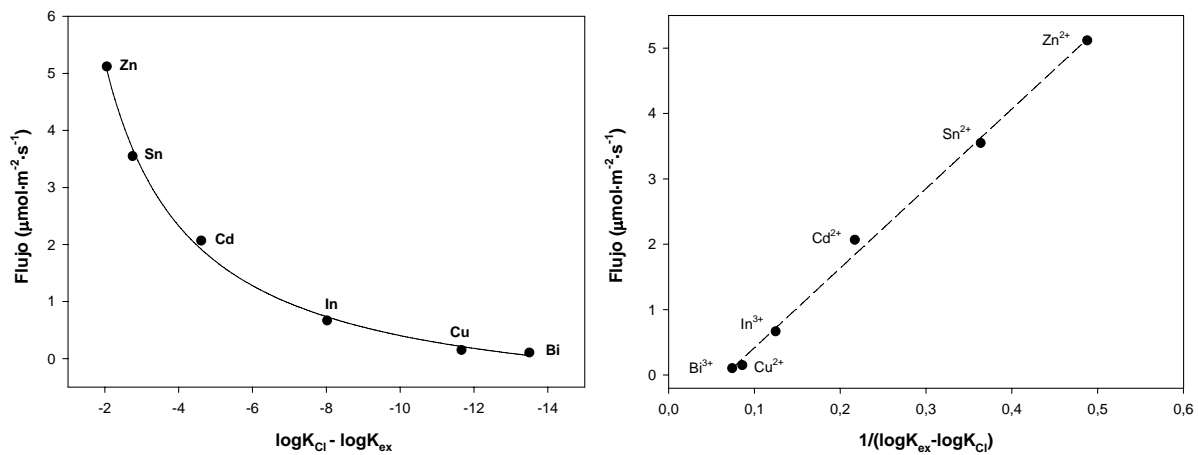


Figura 4-15: Flujo de re-extracción en función de $\log K_{ex}$ y $\log K_{Cl}$ (izq.) y linealización (der.). Los parámetros de la recta de regresión son: pendiente = $10,17 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, ordenada al origen = $-0,80 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ y coeficiente $r^2 = 0,9992$.

4.1.4. Selectividad

Dentro de los estudios para caracterizar el transporte con este tipo de membranas, se incluyeron experimentos con mezclas binarias para evaluar la selectividad que ofrecían las membranas compuestas con D2EHDTPA.

Antes sin embargo, es necesario recordar que en la fase de alimentación de todos los experimentos existía una elevada concentración de cloruro de sodio, de manera que los experimentos monocomponentes son, en realidad mezclas binarias si bien uno de los elementos tiene muy poca afinidad por el extractante. El contenido de sodio fue analizado en la fase de recuperación sin que su presencia fuera detectada (excepto en el caso de las membranas preparadas con PSf-Com, que se descartaron por este motivo). Tal resultado señala que el transporte de la membrana es selectivo porque los iones de metal de interés son recuperados puros aunque la concentración sódica en la fase de alimentación sea 3000 veces superior. Esto se debe al bajo valor de la constante de extracción de D2EHDTPA para sodio. Esta situación permite la separación de determinados cationes de mezclas que contengan iones de aluminio, calcio o magnesio que no son extraídos significativamente por D2EHDTPA [18].

Por lo que se refiere a las mezclas binarias Zn-Cd, en la **Figura 4-16** se observa que en una mezcla equimolar (1:1) el transporte de los metales varía considerablemente si lo comparamos con los experimentos de transporte monocomponentes ya que todos los flujos

disminuyen. Así, el flujo de cadmio se reduce de $3,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ cuando se encuentra solo a $1,4 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ al coexistir con zinc en la fase de alimentación. El flujo de extracción de zinc es todavía menor y para ambos metales la velocidad de re-extracción tan solo llega a valores cercanos a $10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. En contraposición, para una mezcla enriquecida en zinc (ratio 5:1), el transporte de ambos metales es posible aunque las velocidades de recuperación se reducen sensiblemente: el flujo de zinc experimenta una reducción en un factor de 2,5 respecto al sistema monocomponente mientras que para el cadmio el factor de reducción es de 5. Curiosamente, la relación entre los flujos de extracción ($J_{\text{Zn}} = 2,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ y $J_{\text{Cd}} = 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) coincide con la proporción inicial: 5:1.

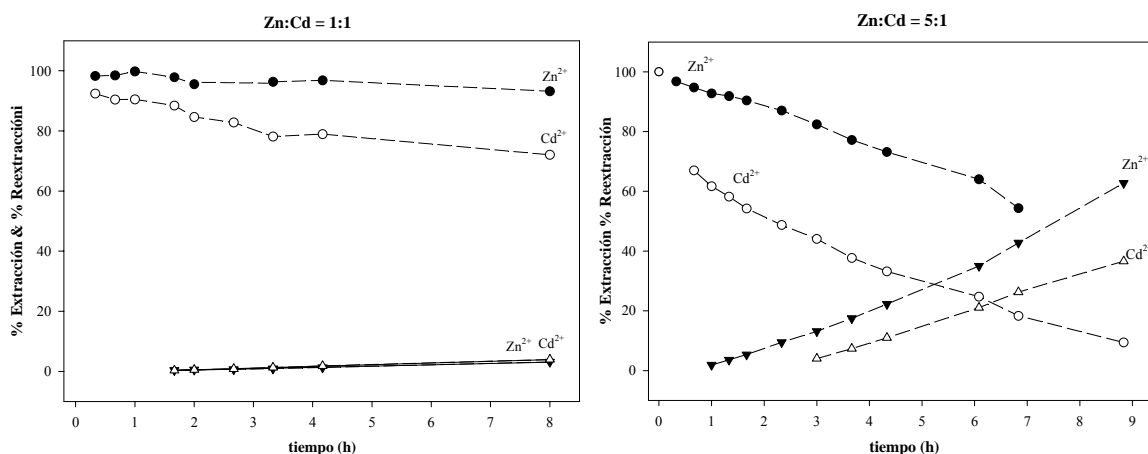


Figura 4-16: Extracción-Re-extracción en función del tiempo para sistemas binarios Zn-Cd. Concentración inicial de Zn = 0,75 mM.

De manera similar, se llevaron a cabo experimentos con mezclas binarias Zn-Bi. Los resultados obtenidos para relaciones iniciales 5:1, 5:3 y 1:1 se muestran en la **Figura 4-17**. Sin embargo en este caso los resultados son bastante diferentes. En estos sistemas no se aprecia recuperación de zinc en ningún caso aunque sí que es extraído parcialmente de la fase de alimentación hacia la fase membrana. Por su parte, el máximo transporte de bismuto se obtiene para la mezcla con relación Zn:Bi inicial 5:1 mientras que para el sistema 1:1 representado en la **Figura 4-17c**, la eficiencia del transporte casi se anula. Como resultado, zinc y bismuto se separan durante el experimento de manera que cada uno de ellos queda en una fase enriquecida ya sea la fase de alimentación (Zn) o la de recuperación (Bi).

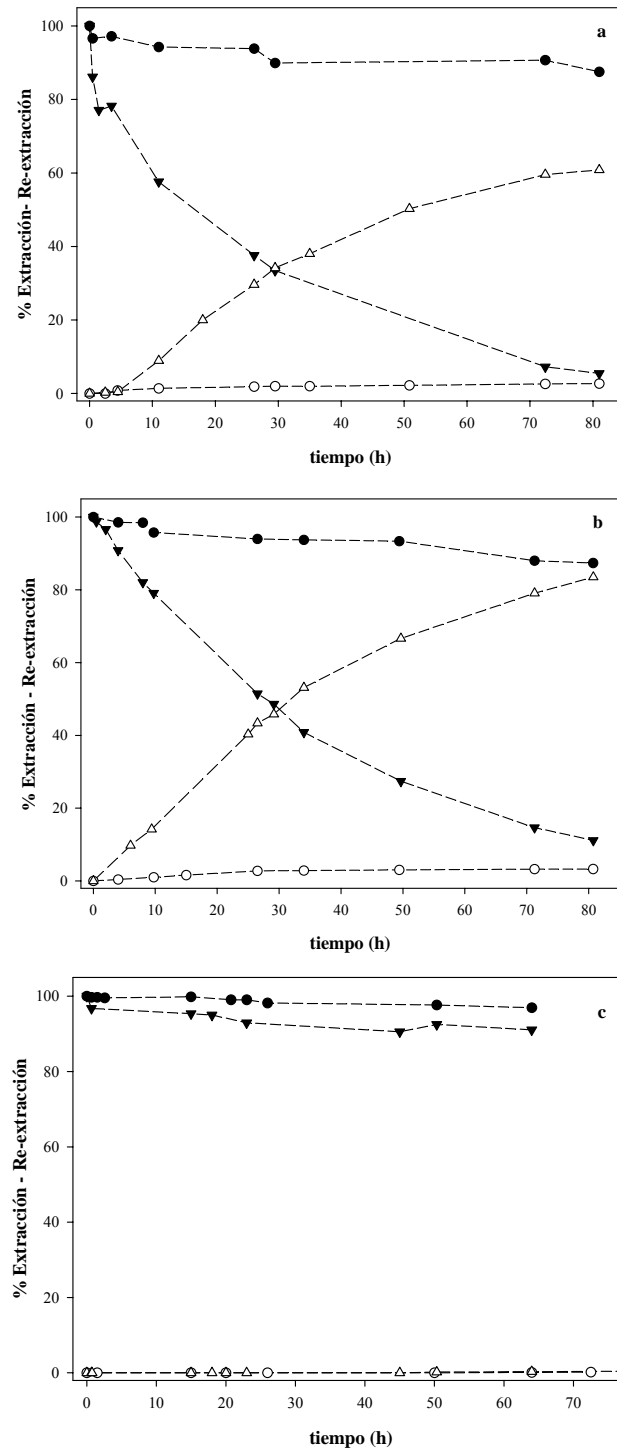


Figura 4-17: Sistemas binarios de Zn²⁺ (●,○) y Bi³⁺ (▼,▽): a) ratio 5:1, b) ratio 5:3 y c) ratio 1:1, (Zn:Bi).

En la **Tabla 4-2** se recogen los valores de este enriquecimiento para ambos sistemas binarios (Zn-Cd y Zn-Bi). Mientras que para la mezcla Zn-Cd, sólo es posible recuperar zinc de alta

pureza, para Zn-Bi puede recuperarse tanto soluciones de 99% o 98% de pureza en zinc en la fase de alimentación como soluciones de > 80% de pureza de bismuto en la fase de recuperación. Se demuestra así que el resultado final del enriquecimiento depende de la proximidad de las constantes de extracción (K_{ex}) ya que es más efectivo separar zinc de bismuto que zinc de cadmio. En contraposición, la separación es mucho más lenta. Estas tendencias siguen la regla general ampliamente aceptada de que a mayor selectividad, menor flujo.

Tabla 4-2: Purezas iniciales y finales de diferentes sistemas binarios. (f.a.) = fase de alimentación, (f.r.) = fase de recuperación. $t_1 = 6,8$ h, $t_2 = 81$ h, $t_3 = 64$ h.

Mezcla	Metal	% $t_{inicial}$ (f.a.)	% t_{final}
Zn-Cd, 5:1	Zn	83,3	93,8 (f.a., t_1)
	Cd	16,7	38,5(f.r., t_1)
Zn-Bi, 5:1	Zn	83,3	98,8 (f.a., t_2)
	Bi	16,7	81,8 (f.r., t_2)
Zn-Bi, 5:3	Zn	63,0	97,5 (f.a., t_2)
	Bi	37,0	83,6 (f.r., t_2)
Zn-Bi, 1:1	Zn	50,0	51,6 (f.a., t_3)
	Bi	50,0	75,0 (f.r., t_3)

Finalmente se estudió el efecto de la adición de un metal con constante de extracción superior (p.e. Cd^{2+} , Bi^{3+}) a una fase de alimentación que contenía zinc. El protocolo seguido consistió en preparar un experimento de transporte de zinc, dejarlo funcionar durante un período de tiempo corto (aproximadamente 1,5 horas) y a continuación añadir una pequeña alícuota de una solución que contuviera el segundo metal hasta llegar a una proporción final de Zn:M de 5:3.

En la **Figura 4-18** se muestran para los valores de porcentaje de extracción y re-extracción obtenidos para la adición de Cd^{2+} (a) y Bi^{3+} (b). Como muestra la figura, antes de la adición del segundo metal, el comportamiento de transporte Zn^{2+} concuerda con el obtenido previamente en un sistema monocomponente: el zinc desaparece de la fase *feed* y aparece más lentamente en la fase *stripping*, dando lugar a la acumulación del metal en el interior de la membrana.

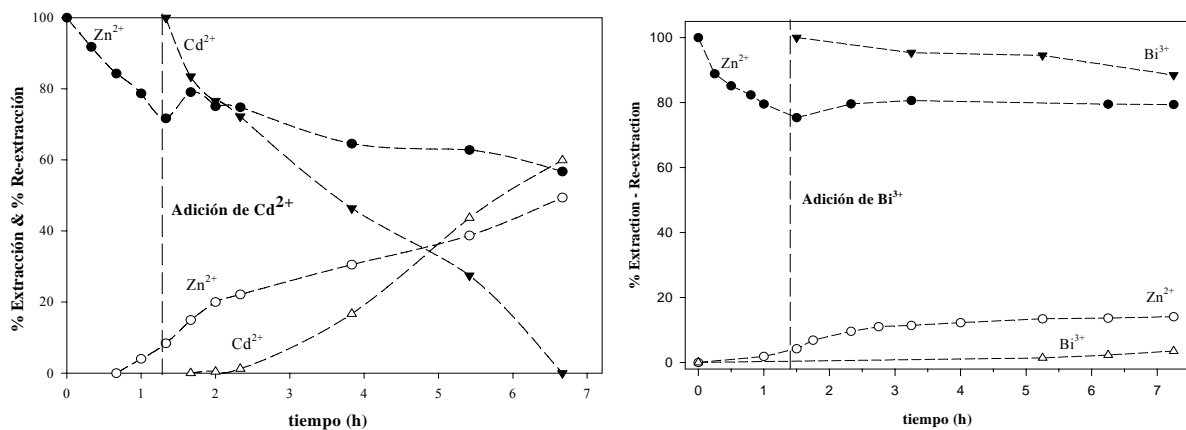


Figura 4-18: Influencia de la adición de iones parasitarios (cadmio, derecha; bismuto, izquierda) sobre el transporte de Zn. Condiciones experimentales: 0,75 mM de Zn^{2+} , concentración final de Cd^{2+} 0,45 mM; concentración final de Bi^{3+} 0,45 mM. Adiciones después de 90 minutos.

Por el contrario, al añadir los iones “parásitos” el transporte de zinc se altera notablemente aunque no de la misma forma. En los dos casos la adición provoca un aumento inicial de la concentración de iones de zinc en la fase de alimentación como consecuencia de la reacción de desplazamiento que tiene lugar en las moléculas de extractante situadas más cerca de la superficie de la membrana. Como las constantes de extracción para Cd^{2+} y Bi^{3+} son superiores a las de Zn^{2+} , y por tanto, la estabilidad del compuesto de M-D2EHDTPA es más alta que la del complejo con zinc [17], las moléculas del agente transportador interactúan preferentemente con Cd^{2+} o Bi^{3+} desplazando los iones Zn^{2+} hacia la fase *feed*.

Ahora bien, mientras que para el par Zn/Bi el transporte de zinc se anula completamente y su concentración en la fase de alimentación permanece constante, los iones Zn^{2+} son efectivamente transportados en el sistema binario Zn/Cd aunque con un flujo menor que el que tenían inicialmente. De hecho, el flujo de re-extracción del zinc se reduce hasta $2,1 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, valor que coincide con el flujo de Zn en el experimento de mezcla binaria Zn/Cd de relación inicial 5:1. Estas observaciones concuerdan con los resultados previos publicados sobre los sistemas Zn-Cu [23].

Así pues, para dos elementos con valores de constante relativamente cercanos como el zinc y el cadmio el efecto parasitario del segundo sobre el primero no es suficientemente elevado como para impedir el transporte de zinc. De manera contraria, el valor de la constante de extracción del bismuto ($\log K_{\text{ex}} = 20.1$) es tan superior a la del zinc que éste ya no puede acceder a las moléculas de agente extractante libres y en lo sucesivo no se transporta.

Es importante, sin embargo, diferenciar esta situación del efecto “*switch off*” también descrito previamente [23]. Tal efecto es observado cuando se agrega un agente oxidante (p.e. Fe^{3+}) a la solución de alimentación que produce la oxidación del transportador dando como resultado unos compuestos que ya no pueden complejar más iones metálicos tal y como lo hace el D2EHDTPA. En este caso, el paro en el transporte no está directamente relacionado con la saturación o colapso de los sitios activos del transportador sino con su destrucción.

4.1.5. Estabilidad

La estabilidad en el transporte a través de ACM con D2EHDTPA como extractante se evaluó a partir de experimentos sucesivos de transporte de bismuto. Después de un ciclo de transporte, las soluciones de alimentación y de recuperación fueron cambiadas por soluciones nuevas y, de esta manera, se simuló un proceso en continuo. Los valores de los flujos de extracción y re-extracción se muestran en la **Tabla 4-3**. Como se observa, ambos flujos disminuyen después del primer ciclo y se mantienen constantes en el segundo y tercero. La explicación más plausible de este hecho es que parte del agente transportador se escapa de la membrana en el transcurso del primer ciclo de transporte.

Tabla 4-3: Valores de flujo de extracción (J_{Feed}) y re-extracción (J_{Strip}) de bismuto en experimentos sucesivos (141 horas/ciclo).

Ciclo	$J_{\text{Feed}} (\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$	$J_{\text{Strip}} (\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$
1	-0,11±0,03	0,106±0,006
2	-0,042±0,008	0,048±0,006
3	-0,043±0,008	0,042±0,002

En las ACM, como en otros sistemas SPHINER, el reactivo inmovilizado puede encontrarse en diferentes estados (más o menos estables) dentro del material compuesto [24]. Es posible que la parte menos estabilizada se elimine en el primer ciclo mientras que aquella más retenida continúa en el interior de la ACM. La verificación de esta hipótesis se realizó analizando el contenido de fósforo (elemento presente en el D2EHDTPA) de las soluciones acuosas. Los resultados mostraron una concentración cercana al límite de detección por ICP-AES (≤ 1 ppm) para las soluciones cambiadas después del primer ciclo, pero no se detectó en las siguientes. En consecuencia, aunque una parte del *carrier* se pierde, otra permanece

constante durante un período de tres semanas. Esto puede relacionarse con los dos mecanismos de transporte postulados inicialmente: el agente transportador más libre que es capaz de transportar por difusión tiene una alta probabilidad de perderse, mientras que el más retenido posiblemente transporte a través de un mecanismo del tipo “*ion hopping*”.

Aunque son necesarios más estudios de estabilidad, estos resultados son una clara confirmación de la superior estabilidad de las ACM respecto a las membranas líquidas soportadas y, a pesar de que en general, los flujos de éstas últimas son superiores, la mayor estabilidad permite evitar problemas como la contaminación cruzada.

4.2. Estudio de materiales compuestos con nanopartículas.

Como primera aproximación al estudio de las Nanopartículas Metálicas Estabilizadas en Matrices Poliméricas (PSMNP) preparadas en este trabajo consideraremos los sistemas cristalinos que las forman ya que la comprensión básica de las estructuras moleculares y electrónicas de los clústeres es básica para su estudio químico y físico [25]. Un primer paso hacia tal comprensión es determinar el número de átomos (y su ordenación) presentes en un clúster de forma y tamaño determinados. En el caso concreto de las nanopartículas el número de átomos en la superficie tiene gran importancia ya que son estos átomos los que generan la mayoría de las propiedades especiales de los objetos nanoscópicos. Con este fin, Teo y Sloane [26] propusieron una serie de ecuaciones que permiten el cálculo del número total de átomos (G_n), el número de átomos de la superficie (S_n) y el número de átomos internos (I_n) en algunos clústeres. Sin embargo, su estudio se limitó a desarrollar las ecuaciones que permiten calcular estos “números mágicos” ligados a las figuras de dos dimensiones y los cuerpos tridimensionales más comunes, la mayoría de las cuales no tiene un significado químico o cristalográfico directo [27]. Este es el caso de la celda cúbica simple que no corresponde a la cristalización habitual de ningún metal. Las estructuras de los sistemas cristalinos típicos de los metales estudiados son las siguientes [28]:

- **cúbico centrado en las caras** (*face-centered cubic*, fcc) que es el sistema natural de Ni, Cu, Ir, Rh, Pt, Ag, Pd y Au;
- **cúbico centrado en el cuerpo** (*body centered cubic*, bcc), típico de metales férricos como Cr, Mn, Fe, Mo, V y W;
- y **hexagonal compacto** (*close-packed hexagonal*, cph), que corresponde a Co, Zn y Cd.

Mediante el estudio geométrico de las celdas unidad y la aplicación de la técnica iterativa de análisis de capas (conocida como “*cheese slicing*” [26]) ha sido posible deducir una serie de fórmulas que ofrecen los valores de G_n , S_n e I_n en función de “ n ” que es el número de filas que se proyectan tridimensionalmente y que se corresponde con la raíz cúbica del número de celdas unidad de la estructura. Por ejemplo, a $n=2$ le corresponde un conjunto de 8 celdas unidad, a $n=3$ de 27 celdas y así sucesivamente. Tanto las fórmulas como las estructuras se muestran en la **Tabla 4-4** y en la **Tabla 4-5** se representa un ejemplo de cómo se pueden deducir estas fórmulas para la estructura *bcc*.

Tabla 4-4: Fórmulas deducidas para el cálculo de G_n , S_n e I_n en diferentes sistemas cristalinos.

Celda unidad	Cúbica [26]	bcc	fcc	cph
G_n	$(n+1)^3$	$(n+1)^3 + n^3$	$(n+1)^3 + 3n^3 + 3n^2$	$n \cdot (6n^2 + 7n + 4)$
S_n	$2 \cdot (3n^2 + 1)$	$2 \cdot (3n^2 + 1)$	$2 \cdot (3n^2 + 1) + 6n^2$	$2 \cdot (7n^2 - 1n + 1)$
I_n	$(n^3 - 3n^2 + 3n - 1)$	$(n^3 - 3n^2 + 3n - 1) + n^3$	$(n^3 - 3n^2 + 3n - 1) + 3n^3 - 3n^2$	$6n^3 - 7n^2 + 6n - 2$
$\lim_{n \rightarrow \infty} G_n/n^3$	1	2	4	6

Tabla 4-5: Estudio teórico de la estructura cristalina *bcc* mediante la técnica “cheese slicing”. Los átomos de diferente color corresponden a capas diferentes de la estructura.

n	Clúster	Análisis de capas	Átomos por capa/ G_n
1			4 1 4 $2 \cdot 2^2 + 1 \cdot 1^2$
2			9 4 9 4 9 $3 \cdot 3^2 + 2 \cdot 2^2$
3			16 9 16 9 16 9 16 $4 \cdot 4^2 + 3 \cdot 3^2$
n	[...]	[...]	$(n+1)^3 + n^3$

Gracias a estas fórmulas generales notablemente simples se puede calcular la relación S_n/G_n existente en clústeres atómicos que sí tienen un sentido químico claro. Como era de esperar, a medida que aumenta el número de celdas que forman el clúster la fracción S_n/G_n se hace cada vez más pequeña (**Figura 4-19**) y la estructura cristalina se parece cada vez más a un material continuo en el que todos los átomos son átomos internos ($G_n \rightarrow I_n$). Las estructuras reales *bcc* y *fcc* siguen una relación S_n/G_n casi idéntica mientras que para *cph* la relación siempre es menor y para la forma cúbica es muy superior ya que no existen átomos internos en la celda unidad. Para valores de n muy altos, el número total de átomos por celda (G_n/n^3) tiende a 1, 2, 4 y 6 para las estructuras cúbica, *bcc*, *fcc* y *cph*, respectivamente. Estos valores se corresponden con los que se deducen tradicionalmente para cada una de las estructuras comentadas partiendo de la idea de que los átomos de los vértices y de las caras de una celda unidad se comparten entre las diferentes celdas contiguas. Por ejemplo, en la estructura *fcc* tenemos 8 átomos en los vértices compartidos entre 8 celdas y 6 átomos en las caras compartidos entre 2 celdas. En conjunto tendríamos $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ átomos por celda que es lo que nos indica la relación G_n/n^3 cuando n tiende a infinito (**Tabla 4-4**). Se confirma así la validez de las fórmulas teóricas si bien es necesario apuntar que no se han considerado en ningún momento los defectos en las estructuras que habitualmente existen [28].

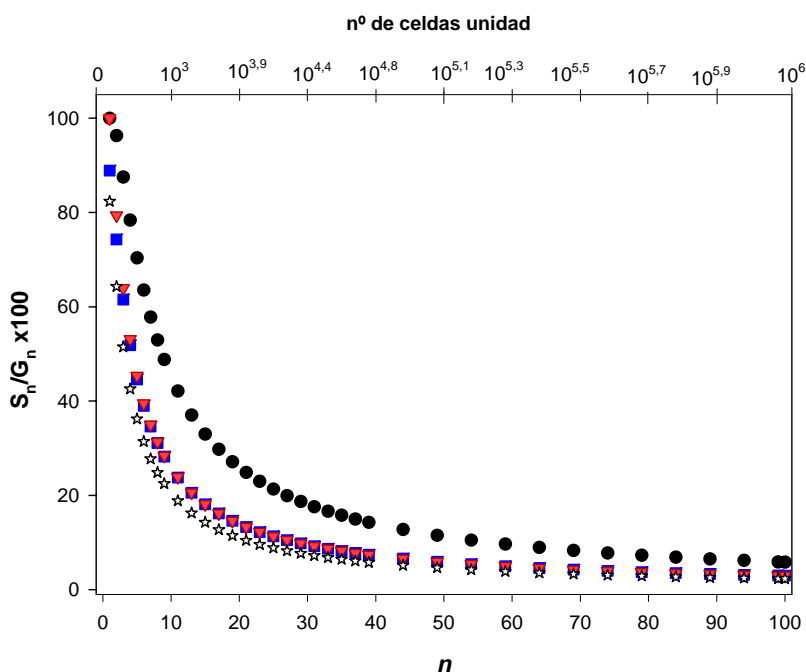


Figura 4-19: Relación entre el % de fracción superficial (S_n/G_n) y el parámetro n y el número de celdas unidad que forman la estructura (n^3). Estructuras cúbica (●), *bcc* (■), *fcc* (▼) y *cph* (★).

4.3. Estudio de PSMNP en matrices poliméricas no funcionalizadas*

4.3.1. Caracterización microscópica.

Mediante la técnica microscópica TEM se estudió el tamaño de las MNP preparadas en una matriz de PVC por reducción química *ex situ*. Tal y como se observa en la **Figura 4-20**, por este método se forman tanto partículas pequeñas de alta cristalinidad y de aproximadamente 5 nm de diámetro (**Figura 4-20a**) como agrupaciones mayores con un diámetro total de entre 20 y 30 nm (**Figura 4-20b**). A tenor de la dispersión de tamaños, parece que la estabilización de las nanopartículas en esta matriz es sólo parcial. Una posible explicación es la insuficiente homogeneidad de la mezcla entre el polímero y el complejo ión metálico-extractante debida a su limitada miscibilidad cuando el disolvente se evapora. En este punto, la falta de una compatibilidad total entre el complejo y el polímero puede favorecer la aparición de “dominios” ricos en complejo que, después de la reducción química, se materializan en agregaciones de partículas.

Sin embargo, también es probable que la agregación de las nanopartículas no se produzca durante la preparación de la membrana sino al confeccionar la “tinta” de PSMNP para su observación microscópica. Tal y como se comenta en el apartado de *Metodología*, para esta preparación es necesario disolver una porción de la membrana en un volumen de disolvente reducido pero suficiente como para preparar una dispersión muy diluida ya que de otra manera no podría realizarse la observación. Tanto durante la disolución de la matriz polimérica como en la deposición sobre la rejilla de observación pueden darse las condiciones necesarias para la coalescencia de las MNP. A pesar de todo, el grado de agregación es muy inferior al que se da al preparar MNP sin matriz estabilizadora como se observa en las partículas de platino de la **Figura 4-20c** que se prepararon en solución y utilizando formaldehído como agente reductor. La gran agregación de partículas pequeñas llega en este caso a conformar grandes partículas micrométricas, seguramente siguiendo el efecto descrito como “*Ostwald ripening*”, mecanismo por el cual las partículas pequeñas se disuelven y son consumidas por las grandes [29].

* Parte de los resultados referidos a la preparación de MNP estabilizadas en matrices de polisulfona o de PVC que se presentan en este apartado están contenidos en los Anexos II y VI.

Las dos posibles explicaciones propuestas más arriba permiten explicar también las imágenes obtenidas al observar las MNP estabilizadas por polisulfona que se muestran en la **Figura 4-21**. En este caso, es muy significativo que la agregación de las partículas aumenta considerablemente al aumentar la concentración del complejo en el cóctel inicial. Así, mientras que las pequeñas PSMNP preparadas con un 10% de complejo metálico se pueden reconocer fácilmente dentro de una agregación con estructura fractal que recuerda a un racimo de uva (**Figura 4-21b**), al aumentar el contenido hasta el 30%, la morfología varía y se observa un cúmulo de partículas superpuestas (**Figura 4-21e**). Esta situación refuerza la primera idea de una posible formación de dominios locales ricos en precursor que, como consecuencia de una alta concentración de ión metálico, promueven el crecimiento de las partículas durante la etapa de reducción.

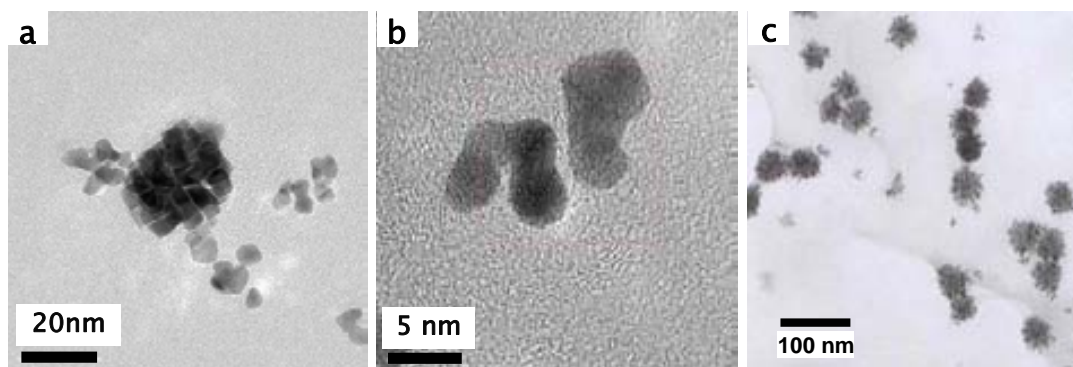


Figura 4-20 Típicas imágenes TEM de Pt-PSMNP. Dentro de la matriz de PVC se observan tanto agregados (a) como nanopartículas de platino de pequeño tamaño (<5 nm) (b). En la solución acuosa se observan grandes agregaciones (c).

Por otro lado, es necesario remarcar que incluso en aquellos casos en los que existe una agregación manifiesta de las MNP, éstas conservan un elevado grado de cristalinidad como se puede apreciar por la observación de los planos cristalinos en las imágenes de mayor resolución (**Figura 4-20b**, **Figura 4-21b**, **d** y **f**). En el caso concreto de los cúmulos, se aprecia que están formados por la fusión de partículas con diferentes orientaciones.

Dada la imposibilidad de analizar directamente las membranas sensoras, la caracterización de las MNP preparadas por reducción química *ex situ* resulta útil para conocer *grosso modo* la estructura de las nanopartículas preparadas por reducción electroquímica *in situ*. De todas formas, es posible que existan variaciones en la morfología en función del método utilizado

ya que los procesos de reducción difieren sensiblemente. Cabe decir, que si la agregación de las MNP es fruto de la preparación de muestras para el TEM, en el caso de la reducción *in situ* este fenómeno no tendría lugar.

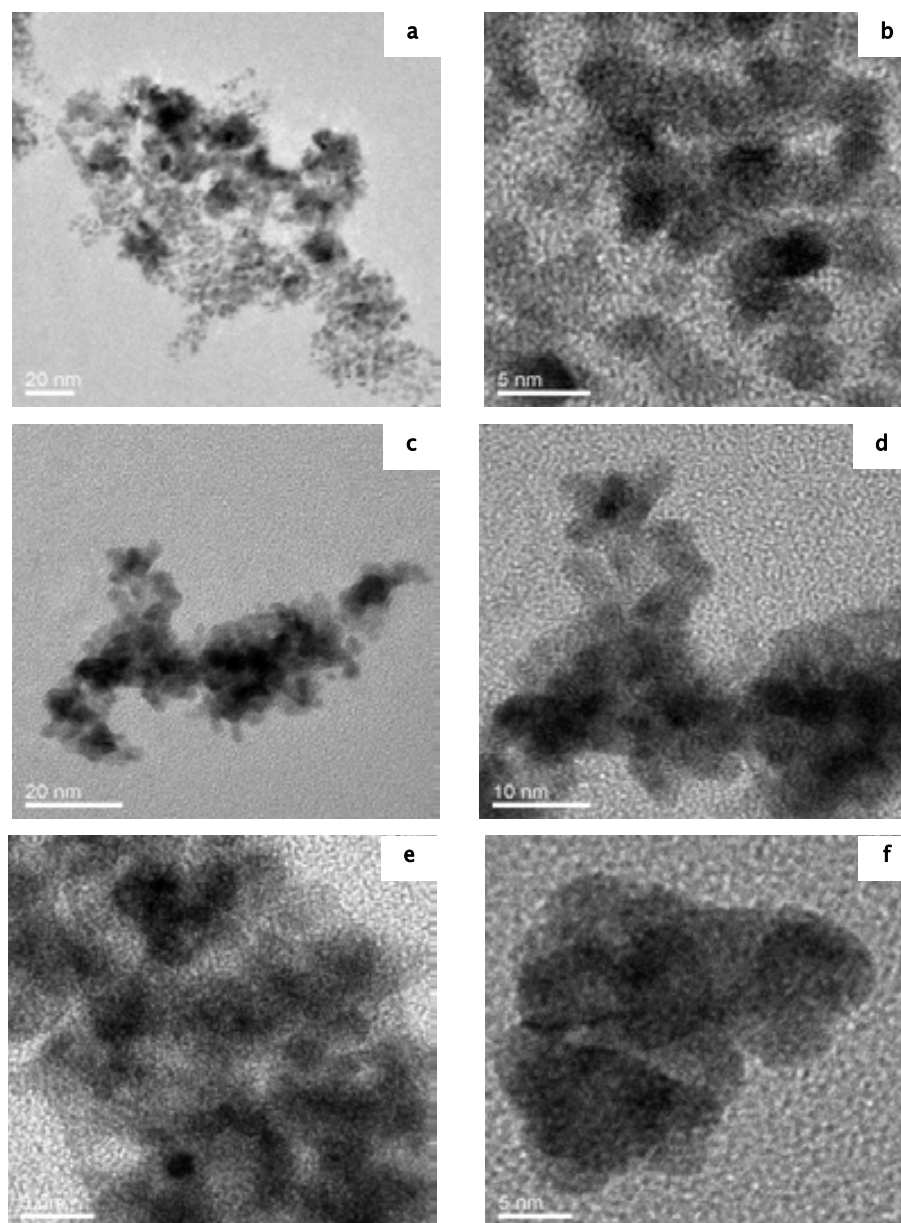


Figura 4-21 Típicas imágenes TEM de Pt-PSMNP en polisulfona a diferentes aumentos. Las pequeñas nanopartículas cristalinas (<5nm) se encuentran agregadas en *clusters*. El aumento del contenido de complejo Pt-TBPO provoca mayores agregaciones: 10% (a,b), 20% (c,d) y 30% (e,f).

4.3.2. Caracterización electroquímica.

Los resultados más significativos de la caracterización electroquímica de los diferentes electrodos GEC modificados con membranas sensoras que incluyen nanopartículas preparadas por la técnica SPHINER con reducción *in situ* se muestran en la **Figura 4-22**. Las voltamperometrías cíclicas (CV) representadas en el gráfico “a” de esta figura corresponden al sistema modelo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ aplicado únicamente a membranas preparadas por la técnica de evaporación. Si bien la presencia de PSMNP produce un marcado efecto en el comportamiento de los electrodos en comparación con la simple membrana de PVC puro dando lugar una señal electroquímica que antes no existía, resulta evidente que este efecto no es suficiente para utilizar el dispositivo como sensor dada la ausencia de picos nítidos y medibles correspondientes a las reacciones de oxidación-reducción del analito.

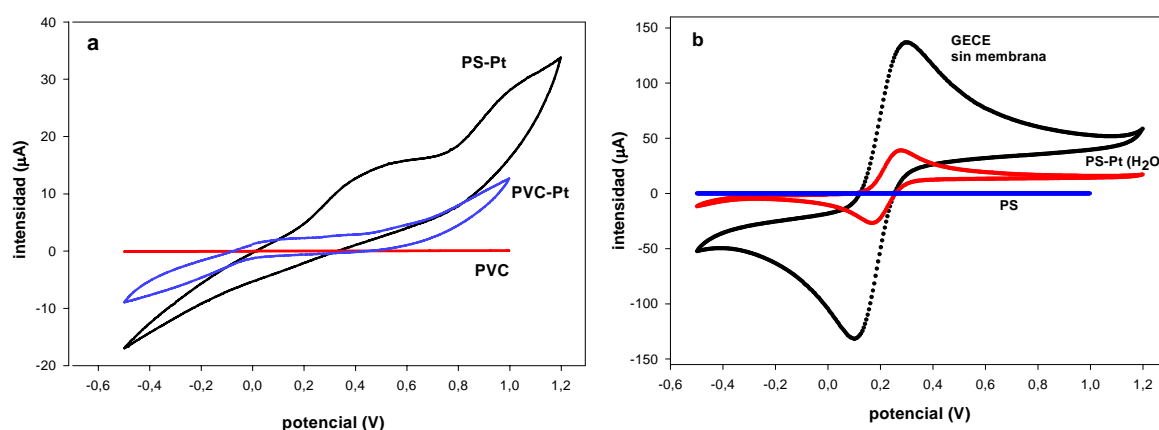


Figura 4-22: Comparación de las CV para diferentes GECE modificados: a) membranas preparadas por evaporación: PVC (rojo), PVC-Pt-PSMNP (azul) y PS-Pt-PSMNP (negro); b) electrodo sin membrana (negro) y membranas preparadas por inversión de fase: PS (azul), PS-Pt-PSMNP (rojo). Condiciones: velocidad 3 mV/s, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5 mM en tampón acetato pH 5, KCl 0.1 M.

Esta situación puede mejorarse para las membranas de polisulfona con Pt-PSMNP ya que es posible utilizar un método alternativo para la deposición del material nanocompuesto sobre los electrodos: la precipitación por inversión de fase. Los resultados obtenidos por este procedimiento (**Figura 4-22b**) son mucho mejores que los logrados por evaporación porque en este caso sí se observan claramente los picos correspondientes a las reacciones redox y además, la simetría de las CV es elevada. De nuevo, la membrana formada solamente por el polímero no ofrece ninguna respuesta ya que actúa como aislante del electrodo pero, en contraposición, cuando la membrana incorpora Pt-PSMNP en la matriz polimérica se

obtienen unos picos simétricos bien definidos cuya intensidad depende del “no solvente” utilizado para provocar la precipitación del polímero. Así, cuando se utiliza una mezcla 1:1 de agua y DMF se obtienen unos valores absolutos de intensidad (catódica/anódica) de aproximadamente 3 μA mientras que al utilizar agua destilada (con mayor carácter de “no solvente”) estos valores se incrementan unas 8 veces (Tabla 4-6). La explicación para una diferencia de comportamiento tan notable entre las diferentes membranas obtenidas se encuentra en su morfología. Tal y como se apuntó anteriormente, el método de evaporación produce normalmente membranas densas mientras que la inversión de fase por precipitación en un “no solvente” genera estructuras macroporosas [1]. La presencia de estos poros facilita considerablemente el transporte de masa y por este motivo la especie de interés accede más fácilmente a los sitios activos para reducirse u oxidarse, según el potencial aplicado [30]. Paralelamente, los productos generados abandonan más rápidamente la membrana evitándose así la polarización por concentración. Se puede establecer así una relación directa entre la porosidad de la membrana y su respuesta electroquímica.

Por otro lado, cuando se considera la diferencia entre la señal correspondiente al electrodo que no tiene ninguna membrana sensora en su superficie (Figura 4-22b, negro) y la que corresponde al electrodo con membrana preparada por inversión de fase en agua, se observa que la intensidad de los picos se reduce solamente en cuatro veces la cual cosa es destacable considerando que la mayor parte del material de la membrana es aislante y que la carga de PSMNP es muy reducida. También se aprecia un cierto desplazamiento en la posición de los picos cuya explicación necesitará de nuevas investigaciones.

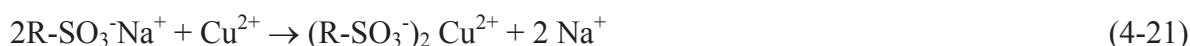
Tabla 4-6: Intensidades de pico catódicas (i_{pc}) y anódicas (i_{pa}) y potenciales (E_{pc} , E_{pa}) para diferentes PS-Pt-PSMNP-GECE.

Tipo de membrana	Máximo de intensidad		Mínimo de intensidad	
	i_{pc} (μA)	E_{pc} (mV)	i_{pa} (μA)	E_{pa} (mV)
Con membrana sin platino.	–	–	–	–
Con membrana por inversión de fase (H ₂ O-DMF).	3,2	259	3,4	149
Con membrana por inversión de fase (H ₂ O).	26,0	277	26.8	169
Sin membrana.	115	300	114	101

Teniendo todo esto en cuenta, es posible afirmar que las membranas sensoras basadas en polisulfona que incorporan PSMNP y preparadas según este segundo procedimiento parecen suficientemente adecuadas para su utilización en algunos sistemas de sensores o biosensores que también usan este polímero [31,32]. Desafortunadamente, la metodología de inversión de fase no es aplicable a los electrodos con membrana sensora de PVC porque este polímero no presenta las condiciones necesarias para obtener una membrana con la estructura, morfología y estabilidad adecuadas.

4.4. Estudio de PSMNP en matrices poliméricas funcionalizadas[†]

La síntesis intermatricial de nanopartículas de cobre en una matriz sulfonada (SPEEK) se lleva a cabo mediante las siguientes reacciones sucesivas:



La primera reacción corresponde al proceso de carga mientras que la segunda se relaciona con la reducción de los iones y la formación definitiva de Cu-PSMNP. Queda patente que los grupos sulfónicos se “regeneran” después de la reducción y esto permite realizar nuevas etapas de carga y de reducción. Este hecho permite preparar membranas compuestas con una mayor fracción másica de cobre por medio de ciclos sucesivos (en números romanos) tal y como se indica en la **Tabla 4-7**.

Tabla 4-7: Fracción de cobre en las cargas sucesivas de una matriz de SPEEK.

Membrana	Fracción cobre/membrana [‡]		
	mg/g	mmol/g	% masa
SPEEK	0	0	0
Cu-PSMNP-SPEEK I	29,3	0,56	2,9
Cu-PSMNP-SPEEK II	68,2	1,07	6,8
Cu-PSMNP-SPEEK III	102,4	1,61	10,2

[†] Los resultados de este apartado están contenidos en los Anexos V y VI.

[‡] Los valores de carga se determinaron por disolución de una porción de membrana en ácido nítrico 0,01 M y posterior determinación por ICP-AES (ver *Metodología*).

Sin embargo, el mecanismo de las cargas sucesivas resulta menos sencillo de lo que puede parecer inicialmente, si tenemos en cuenta las fotografías mostradas en la **Figura 4-23** que corresponden al segundo ciclo de carga/reducción con cobre. En ellas se observa que al introducir la membrana cargada con cobre (ciclo I) en una solución de sulfato de cobre 0,1 M, el color metálico del material compuesto desaparece y por tanto, puede suponerse que también desaparecen las PSMNP.

Este aparentemente extraño fenómeno puede explicarse si tenemos en cuenta la especial reactividad de las nanopartículas inmovilizadas en la matriz polimérica que pueden reducir su potencial redox en comparación con el cobre metálico macroscópico [33]. El potencial redox de los clústeres atómicos se altera de manera que la reactividad aumenta debido a la insaturación electrónica de los átomos periféricos. Una fórmula aproximada para calcular la diferencia entre el potencial redox del material continuo macroscópico y el asociado con una partícula pequeña muestra la relación entre esta variación ($\Delta\varepsilon$) con la tensión superficial del metal (γ), con su volumen molar (V_M), con el radio de la partícula (r), con el número de electrones intercambiados en la reacción redox (z) y con la constante de Faraday (F):

$$\Delta\varepsilon = -\left(\frac{2\gamma V_M}{zF}\right) \cdot \frac{1}{r} \quad (4-23)$$

Como se aprecia, la reducción del potencial redox es inversamente proporcional al radio de la partícula dejando claro la gran influencia que tiene el tamaño en ciertas propiedades químicas. Teniendo en cuenta que los valores de γ oscilan entre 1 y 3 J·m⁻² y los de V_M entre 5·10⁻⁶ y 10·10⁻⁶ mol/m³ para los metales bivalentes estudiados [34] la variación del potencial redox puede aproximarse a $\Delta\varepsilon = 10^{-1}/r$ (V) donde el radio de la partícula se expresa en nanómetros.

Podemos suponer entonces que lo que sucede se debe a que el cobre metálico (Cu⁰) y el cobre iónico (Cu²⁺) sufren una coproporción para dar lugar a iones Cu⁺ siguiendo las reacciones que se muestran a continuación:



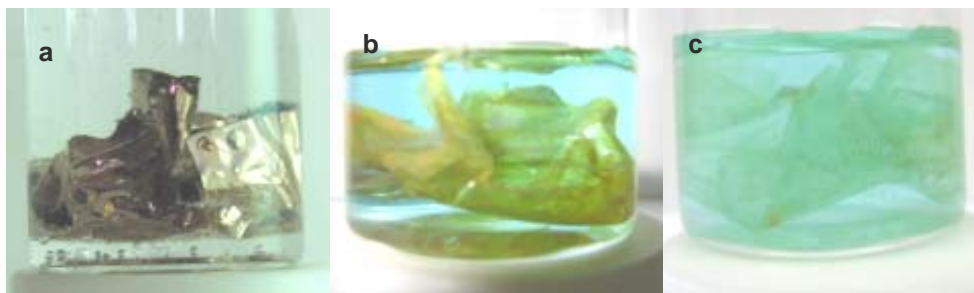


Figura 4-23: Fotografías de los cambios graduales que experimenta la membrana durante el segundo ciclo de carga con iones de cobre: (a) inicio, (b) tiempo intermedio, (c) final de la carga.

Según estas reacciones, la carga del segundo ciclo debería ser el doble de la del primer ciclo, hecho que se confirma al revisar los valores de la **Tabla 4-7**. Queda comprobado pues, el mecanismo que permite obtener un material con una cantidad cada vez mayor de nanopartículas metálicas por medio de la repetición de ciclos de carga/reducción. Además, la especial reactividad de las nanopartículas metálicas puede comprobarse al estudiar la cinética de disolución de las mismas en medio ácido. Para ello se tomaron diferentes porciones de material compuesto Cu-PSMNP-SPEEK y se introdujeron en diferentes soluciones ácidas tomando alícuotas de las mismas periódicamente y analizándolas por espectroscopia ICP-AES. Los resultados obtenidos (**Figura 4-24**) muestran que las partículas se disuelven rápidamente en disoluciones diluidas tanto de ácido nítrico como de ácido clorhídrico, aunque de manera más lenta para el segundo. Esta reactividad también es ciertamente anómala si consideramos la poca capacidad oxidante del HCl que, sin embargo, es suficiente como para oxidar las partículas formadas. Por otro lado, al analizar las muestras correspondientes a las partículas bimetálicas mixtas de cobre y platino no se observa presencia de ninguno de los iones respectivos. En el caso del platino, este hecho es normal debido a su estabilidad y a su elevado potencial redox ($E_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}} \sim 1,2 \text{ V}$) pero que no se aprecie presencia de cobre en disolución sólo puede explicarse si consideramos que las nanopartículas de este metal se han recubierto del metal noble (estructura *core-shell*), protegiéndolas de la corrosión.

También se estudió la cinética de disolución de las partículas mixtas de cobalto y platino preparadas de forma análoga a las de cobre pero, en este caso, se llevó a cabo una prueba

complementaria, analizando el proceso de corrosión del material compuesto por partículas de cobalto con segunda carga (de platino) pero sin segunda reducción. La presencia de iones de platino en el medio provoca un retardo en la corrosión de las partículas de cobalto en contacto con el ácido.

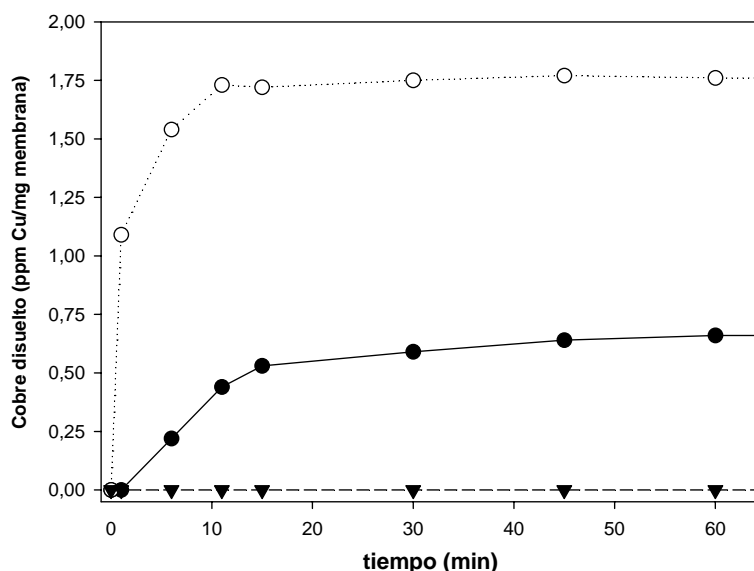


Figura 4-24: Cinéticas de corrosión de MNP en medio ácido: a) corrosión de Cu-PSMNP-SPEEK en HNO₃ 0,01 M (○), HCl 0,01 M (●) y ausencia de corrosión para Cu-Pt-PSMNP-SPEEK en HNO₃ 0,01 M.

El cobalto es un metal electroquímicamente mucho más activo que el cobre en lo que se refiere a su oxidación tal y como pone de manifiesto la diferencia entre sus potenciales estándares de reducción: $E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,277 \text{ V}$; $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0,521 \text{ V}$ y $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,337 \text{ V}$ y por este motivo es posible que la formación de la capa superficial de platino se produzca directamente por reacción entre el cobalto metálico (Co^0) y los iones de platino (Pt^{II}) tal y como apuntan algunas referencias bibliográficas [33]:



Teniendo en cuenta este resultado y la variación del potencial redox que experimentan las nanopartículas, este fenómeno de reducción directa del platino también podría suceder con otros elementos menos activos. Así, es posible que las nanopartículas de cobre también puedan dar la misma reacción.

4.4.1. Caracterización morfológica.

La caracterización morfológica mediante diferentes técnicas complementarias de los materiales compuestos obtenidos con PSMNP preparadas en SPEEK ha permitido la determinación de parámetros propios de las partículas (p.e. diámetro, d_{MNP}) así como la observación de las alteraciones que sufre la matriz polimérica debido a la presencia de las citadas partículas.

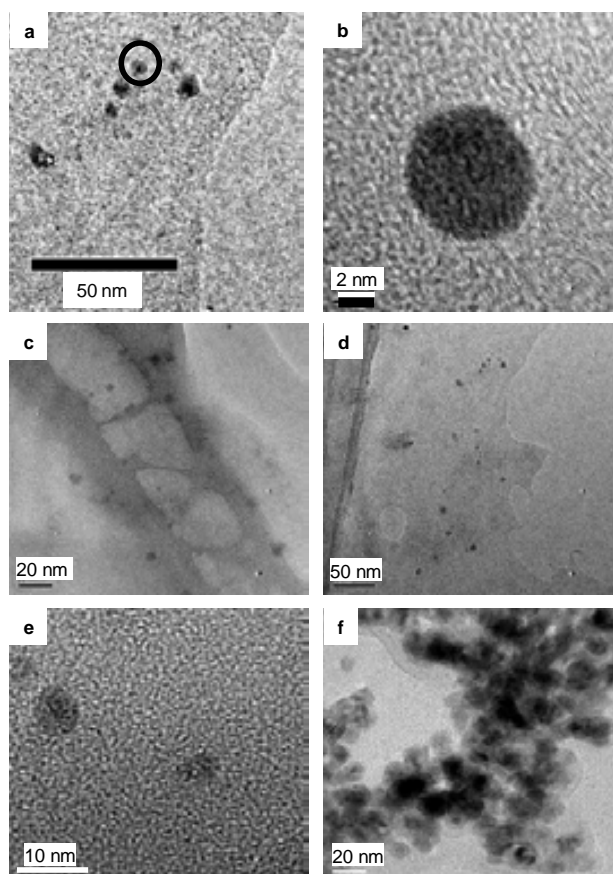


Figura 4-25: Imágenes TEM de Cu-PSMNP-SPEEK con una carga: a) c) y d) partículas separadas, b) visión singular de la partícula marcada en a), e) partículas de < 10 nm y f) agregaciones de MNP.

Por un lado, por medio de la microscopía TEM, se observaron las PSMNP contenidas en la “tinta” preparada por disolución de una fracción del material compuesto en DMF. En la **Figura 4-25** se observa la distribución aleatoria de Cu-PSMNP correspondientes a un solo ciclo de carga/reducción. Las nanopartículas aparecen bastante aisladas unas de las otras lo que demuestra la capacidad estabilizadora de la matriz de SPEEK. El tamaño de las partículas no excede los 5-7 nm tal y como se indica en el histograma presente en la **Figura**

4-26 y tienen una elevada cristalinidad según el estudio de difracción de Rayos X presente en la misma figura.

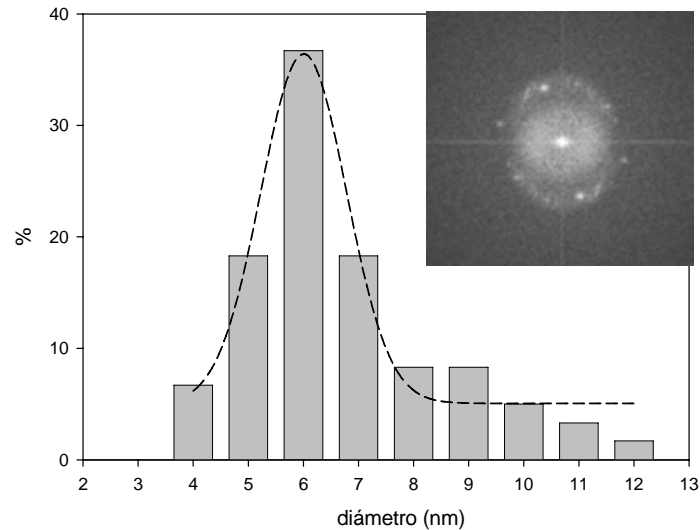


Figura 4-26: Histograma correspondiente a Cu-PSMNP-SPEEK con una única carga e imagen de difracción de Rayos X que muestra la elevada cristalinidad de las MNP.

Estos resultados demuestran claramente la viabilidad de esta metodología sintética para la fabricación de materiales nanoparticulados. Llegados a este punto se decidió ampliar el estudio e intentar fabricar materiales con MNP con una composición diferente. Así, siguiendo la misma ruta de carga y reducción química con borohidruro de sodio, se prepararon materiales compuestos con la misma matriz de SPEEK pero con MNP bimetalicas con estructura *core-shell*. Los resultados se muestran en la **Figura 4-27** en la que se observan partículas de cobre y platino (*a, b, c y d*), de cobre y paladio (*e y f*), de cobalto y platino (*g y h*) y de níquel y platino (*i*).

De nuevo se pone de manifiesto la potencialidad de la metodología de síntesis intermatricial utilizada que permite preparar, en algunos casos, MNP de diferente composición de una manera sencilla, económica y rápida.

Ciertamente no todas las MNP preparadas tienen la calidad de las PSMNP de cobre y en el caso concreto de las preparadas con cobalto y níquel, tanto el tamaño como la forma difieren de lo esperado. En el caso del cobalto, una posible explicación es que los sistemas cristalinos de cobalto y platino son diferentes (cph y bcc, respectivamente). Esto podría dificultar la formación de MNP ya que ambas estructuras no pueden coexistir y es necesario que uno de

los metales cristalice en el sistema del otro. Esta argumentación no es válida para el caso del níquel. Posiblemente, futuras investigaciones permitirán solventar las deficiencias encontradas.

A pesar de todo, las partículas de Cu-Pt y Cu-Pd muestran una distribución de tamaños uniforme, tienen forma esférica y atesoran una elevada cristalinidad (como demuestra la imagen *d*). Como ejemplo, en la **Figura 4-28** se muestra el histograma obtenido a partir de imágenes TEM de una muestra de Pt@Cu-PSMNP-SPEEK.

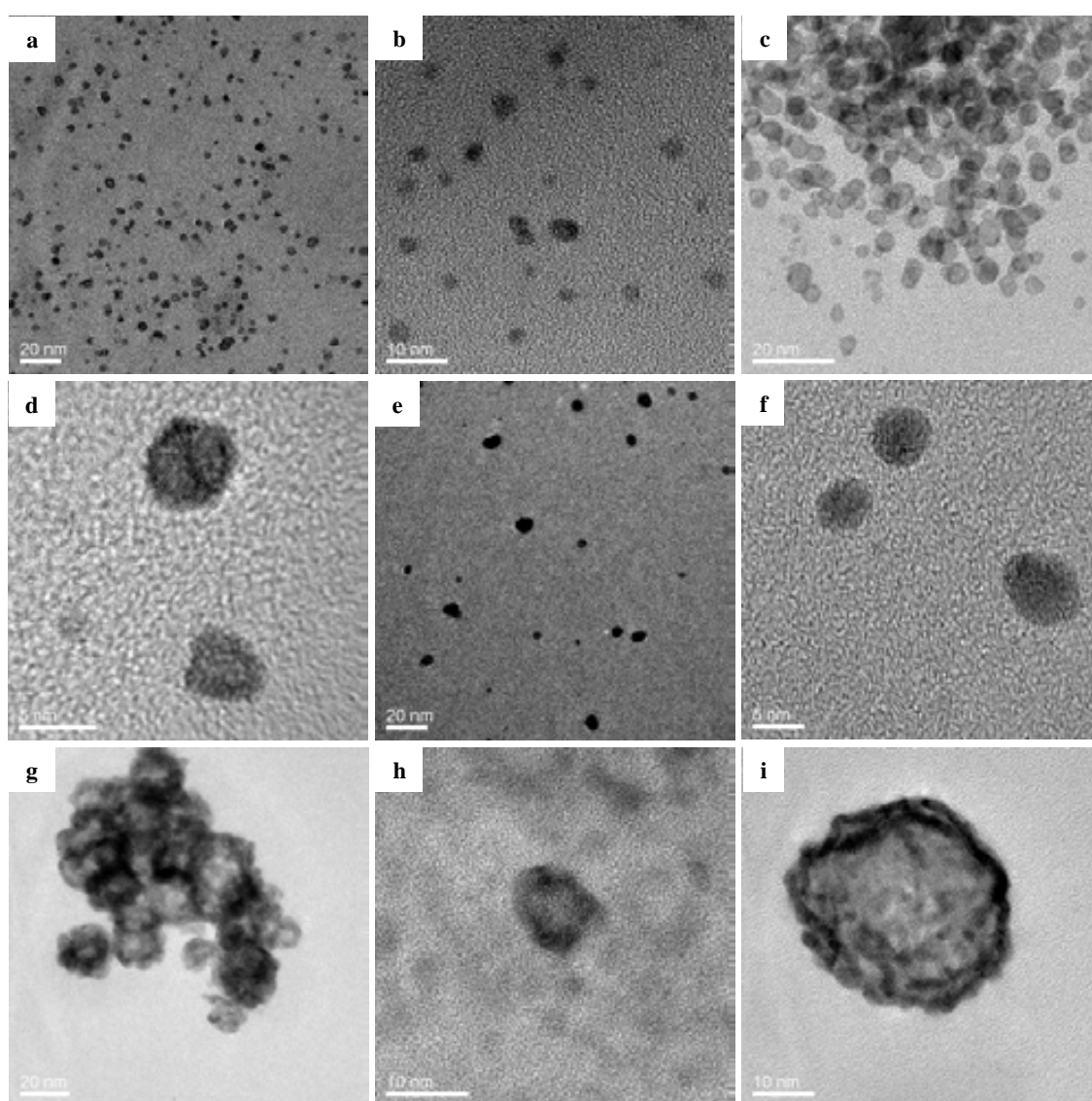


Figura 4-27: Imágenes TEM de PSMNP bimetálicas preparadas en SPEEK: a), b), c) y d) Cu-Pt-PSMNP, e) y f) Cu-Pd-PSMNP, g) y h) Co-Pt-PSMNP e i) Ni-Pt-PSMNP.

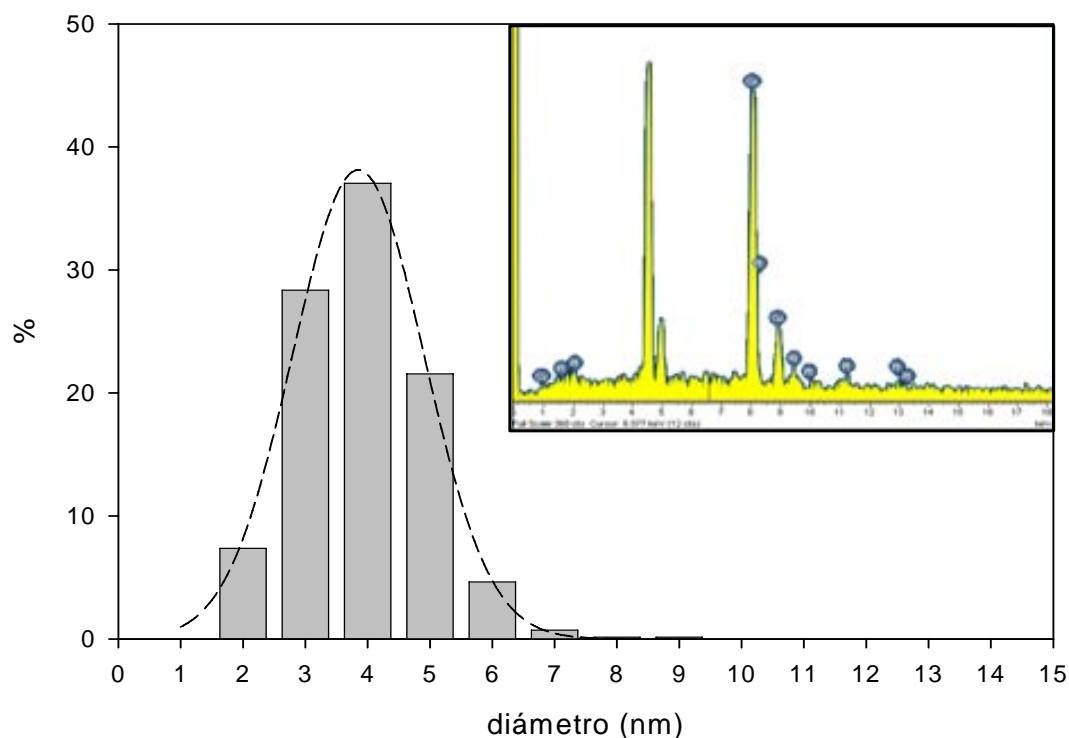


Figura 4-28: Histograma correspondiente a Pt@Cu-PSMNP-SPEEK y espectro EDS que indica una composición Cu:Pt 95:5.

Curiosamente, las partículas con estructura *core-shell* presentan un diámetro medio inferior al de las partículas primigenias de cobre de la primera carga (p.e. para el caso de Pt-Cu, $d_{\text{MNP}} = 4 \text{ nm}$). Esto puede ser debido a la conjunción de dos factores: el desplazamiento redox del segundo metal sobre el primero y el efecto de la tensión superficial (γ).

Tal y como se demostró previamente, algunos iones metálicos como el Pt(II) pueden reaccionar directamente con las PSMNP del núcleo, formándose así una capa protectora que evita parcialmente la corrosión. Durante la reacción, la fracción del metal inicial que se oxida (p.e. Cu), deja de formar parte de la partícula y el volumen de ésta se reduce. Este proceso se esquematiza en la **Figura 4-29** para el caso de partículas bimetalicas Cu-Pt.

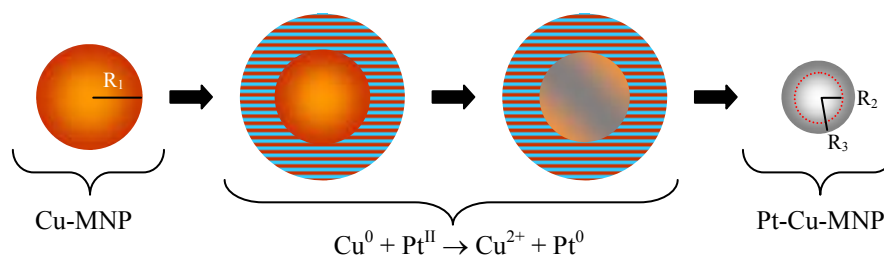


Figura 4-29: Esquema de la reducción parcial de Cu-PSMNP por iones de platino.

Sin embargo, si cuantificamos la reducción de tamaño apreciada (de 7 a 4 nm de diámetro medio) y realizamos la aproximación de considerar una distribución monodispersa, obtenemos que los moles de cobre desaparecidos (n_{Cu}) exceden los moles de platino depositados (n_{Pt}) ya que al operar con las ecuaciones (4-27) y (4-28) considerando $n_{Cu}=n_{Pt}$, se llega a que $R_2 = 11$ nm lo cual no es posible porque $R_2 < R_1 = 7$ nm.

$$n_{Cu} = \frac{4}{3} \cdot \pi \left(\frac{\rho_{Cu}}{M_{Cu}} \right) \cdot (R_1^3 - R_2^3) \quad n_{Pt} = \frac{4}{3} \cdot \pi \left(\frac{\rho_{Pt}}{M_{Pt}} \right) \cdot (R_3^3 - R_2^3) \quad (4-27 \text{ y } 4-28)$$

Existe por tanto otro factor que provoca la disminución de tamaño de las PSMNP. Éste puede ser el efecto de la tensión superficial sobre la presión interna de las partículas que puede expresarse mediante la ecuación de Laplace-Young (4-29) [35]:

$$\Delta P = \gamma/d \quad (4-29)$$

donde ΔP es la diferencia de presión entre el interior y el exterior de la partícula, γ es la tensión superficial y d el diámetro de la partícula. Teniendo en cuenta que la tensión superficial a temperatura ambiente del platino (3,24 J/m²) es superior a la del cobre (2,19 J/m²) [33] podemos suponer que el recubrimiento provoca una compresión en las MNP y por eso el diámetro medio de las mismas se reduce.

Finalmente, también debe tenerse en cuenta la posibilidad de que las PSMNP se oxiden parcialmente en agua por efecto del oxígeno disuelto dando lugar a una capa superficial de óxido de cobre una fracción del cual se disuelve mientras se realiza la segunda carga.

4.4.2. Cambios en la morfología del polímero.

La metodología de síntesis intermatricial descrita hasta ahora no sólo permite la incorporación de nanopartículas metálicas de estructura cristalina dentro del seno del polímero sino que tiene un efecto muy marcado sobre su morfología. Gracias a las técnicas complementarias SEM y AFM, se han podido observar cambios muy notables en la conformación de la superficie de las membranas preparadas.

Al analizar por AFM muestras de SPEEK libre de PSMNP pero tratado con temperatura (entre 120 y 400°C) se observa una clara alteración de la matriz de SPEEK (**Figura 4-30**). Las

muestras de polímero sin nanopartículas y sin tratamiento térmico tienen una superficie muy regular, lisa y sin ninguna estructura definida mientras que se aprecia una estructura muy clara que podríamos denominar del tipo “*worm-like*” en las que han sido calentadas. En el rango de área analizada de 5 a 60 μm^2 el promedio de las rugosidades medias es de $1,4\pm 0,1$ nm para SPEEK a 120°C; $9,6\pm 0,2$ nm para SPEEK a 300°C y $17,2\pm 0,6$ para SPEEK tratado a 400°C. El valor creciente de rugosidad se relaciona con la aparición y consolidación de la estructura *worm-like*.

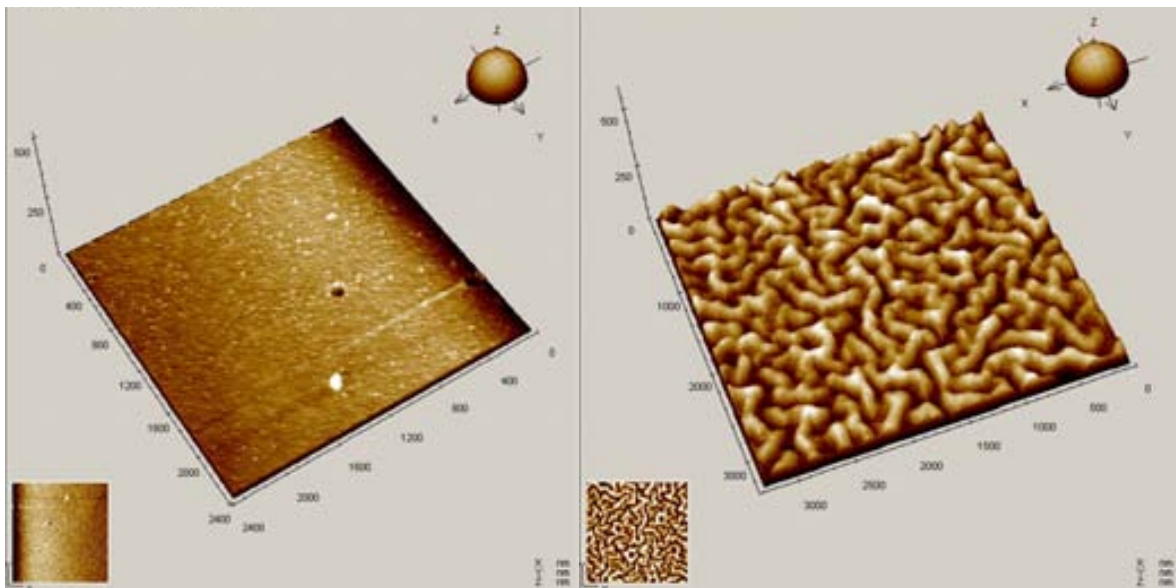


Figura 4-30: Imágenes de AFM de los cambios morfológicos de las membranas de SPEEK como consecuencia del incremento de la temperatura. SPEEK sin tratamiento (izquierda), SPEEK-400°C (derecha).

Este tipo de estructura ya se ha descrito en otros sistemas poliméricos como las capas delgadas de sistemas mixtos poliestireno-polivinilpiridina depositadas sobre superficies planas descritas por Zhao [36] y Potemkin [37] o bien los sistemas multicapa de cloruro de polidialquildimetilamonio y poliestireno sulfonado afectados por la presencia de electrolitos salinos descritos por McAloney [38]. No obstante, a diferencia de los sistemas indicados por estos autores donde las cadenas poliméricas experimentan un proceso de auto-ensamblaje, en este caso lo que probablemente se produce es la deformación de la matriz como resultado de la condensación por deshidratación de los grupos sulfónicos que forman enlaces $-\text{S}-\text{O}-\text{S}-$ como se muestra en la **Figura 4-31**:

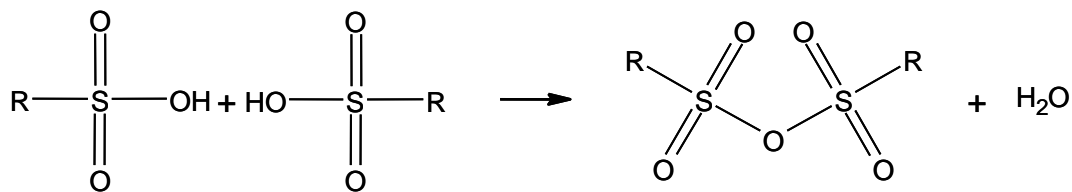


Figura 4-31: Reacción de condensación de los grupos sulfónicos de la SPEEK que provoca su entrecruzamiento.

Esta reacción provoca el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas y este es el motivo por el cual se incrementa el estrés mecánico y el polímero adopta la estructura detectada.

Paralelamente, en las microfotografías de SEM de la **Figura 4-32**, se observa el mismo tipo de estructura para fragmentos de SPEEK que sí contienen nanopartículas. Para estas muestras, el efecto es incluso más pronunciado aunque la estructura básica concuerda perfectamente con lo obtenido por AFM para las mismas muestras (**Figura 4-33**).

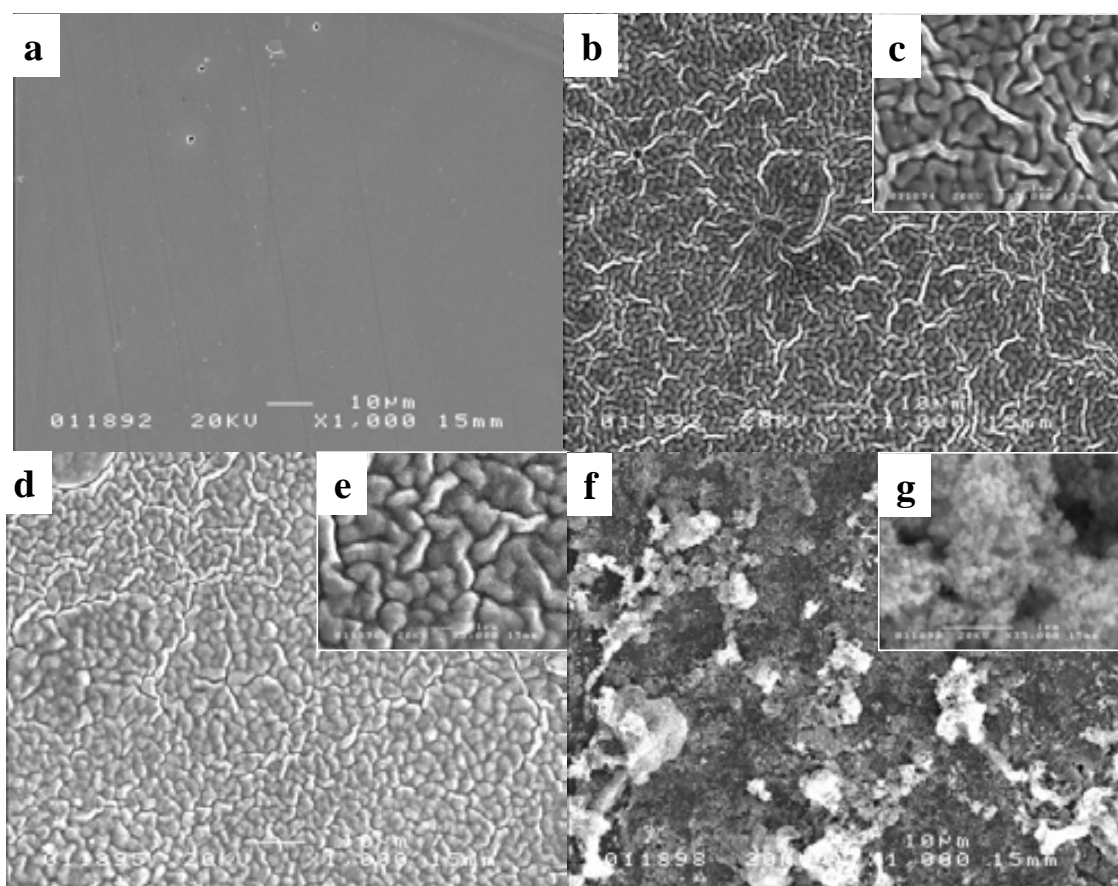


Figura 4-32: Imágenes SEM de a) la membrana de SPEEK inicial, b y c) después del primer ciclo de carga, d y e) después del segundo ciclo y f y g) después del tercer ciclo. Las imágenes c), e) y g) muestran una magnificación superior en la que se aprecia mejor la estructura “worm-like”.

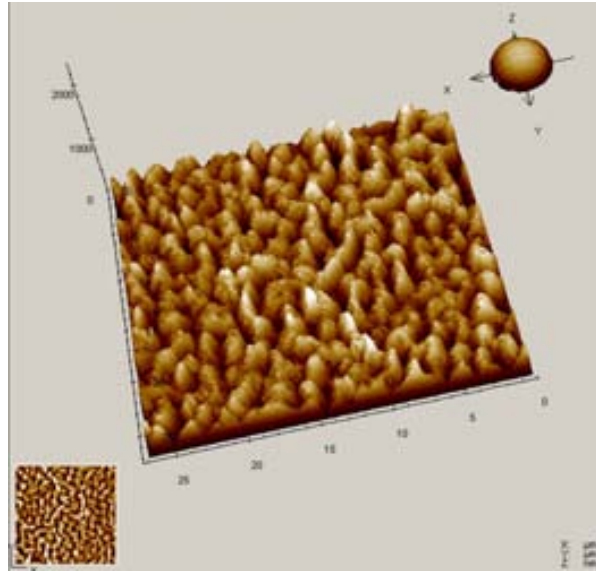


Figura 4-33: Imagen AFM de una membrana Cu-PSMNP-SPEEK con un solo ciclo de carga

En este caso no es posible que se produzca una reacción de deshidratación de los grupos sulfónicos ya que las muestras se manipulan a temperatura ambiente. Existe pues, otra fuente de estrés mecánico debido a la incorporación de las PSMNP en el interior de la matriz polimérica que si bien por un lado ocupan parte del espacio libre, también interaccionan fuertemente con las cadenas poliméricas y provocan nuevamente un cambio de estructura para adquirir la conformación más estable. Ambas estructuras (la provocada por la temperatura y la provocada por las PSMNP) tienen un mismo patrón estructural y, por tanto, parece que el polímero ya tiene unos cambios morfológicos programados que se ven favorecidos y aumentados por la presencia de partículas.

La fuerte interacción polímero-metal puede adscribirse a lo propuesto por Cole et al. [39] para el estudio de la movilidad de las nanopartículas de oro en materiales compuestos oro-politerbutilacrilato. Esta movilidad se reduce 2 o 3 órdenes de magnitud más que lo que predice la ecuación de Stokes-Einstein que relaciona la movilidad con la viscosidad del medio. Los autores explican esta gran diferencia proponiendo que la viscosidad efectiva del polímero se incrementa unas 4 veces porque la presencia de las MNP provoca una especie de entrecruzamiento en la matriz [40]. Una explicación similar se encuentra en Wang et al. [41]. En el caso que nos ocupa, es interesante observar que los filamentos que forman la estructura *worm-like* son más anchos para la muestra con una segunda carga de cobre que para la que tiene una única carga (**Figura 4-32d y e**). Además, un exceso de carga de metal

provoca la aparición de una superestructura desordenada por encima de la estructura *worm-like* (Figura 4-32f y g).

Para investigar más profundamente las modificaciones morfológicas experimentadas por la matriz de SPEEK al introducir las PSMNP, se llevaron a cabo ensayos de adsorción de gases de pequeñas porciones de membrana mediante la técnica BET. En la **Tabla 4-8** se recogen los valores de área superficial experimental así como otros parámetros derivados de ésta que confirman la aparición de una nueva superficie en la matriz polimérica que se debe a la presencia de las partículas pero que es superior al área que ellas mismas tienen y por lo tanto, implica la generación de nanoporos cuando la matriz se distorsiona para llegar finalmente a la estructura *worm-like*. El área superficial de las partículas puede calcularse fácilmente si se sabe el área de una partícula de diámetro conocido (d_{MNP}) y el número de éstas que se encuentran en una fracción de material compuesto (N_{MNP}). Para calcular este número consideramos la razón del volumen total de metal incorporado en la matriz (V_{Metal}) y el volumen de una nanopartícula (V_{MNP}). De esta consideración surgen las siguientes formulas donde M_{Metal} es la fracción másica de metal incorporado respecto a la masa de la membrana (kg/kg) y ρ_{Metal} es la densidad del metal (kg/m³):

$$S_{\Sigma MNP} = N_{MNP} \cdot s_{MNP} \quad s_{MNP} = \pi \cdot d_{MNP}^2 \quad (4-30 \text{ y } 4-31)$$

$$N_{MNP} = \frac{V_{metal}}{V_{MNP}} = \frac{M_{metal} / \rho_{metal}}{\left(\frac{\pi}{6}\right) \cdot d_{MNP}^3} = \left(\frac{6}{\pi}\right) \cdot \left(\frac{M_{metal}}{\rho_{metal}}\right) \cdot \left(\frac{1}{d_{MNP}^3}\right) \quad (4-32)$$

$$S_{\Sigma MNP} = 6 \cdot \left(\frac{M_{metal}}{\rho_{metal}}\right) \cdot \left(\frac{1}{d_{MNP}}\right) \quad (4-33)$$

El área corregida (A_{Cor}), que corresponde al área experimental menos el área de las nanopartículas, disminuye después de la primera carga, posiblemente porque las PSMNP generadas ocupan parcialmente los poros intrínsecos del material. Por el contrario para las siguientes cargas el valor de área superficial se duplica o triplica. Además, en la **Figura 4-34** se observa que la mayor parte de los poros generados por la presencia de las PSMNP se encuentran en el rango nanométrico (< 30 nm).

Tabla 4-8: Áreas superficiales experimentales y calculadas en función de la carga de cobre en materiales compuestos Cu-PSMNP-SPEEK.

Membrana	Cu/membrana (% masa)	A_{BET} (m^2/g)	$S_{\Sigma MNP}$ (m^2/g)	A_{Cor} (m^2/g)	A_{Norm}
SPEEK	0	5,9	0,0	5,9	1
SPEEK-Cu I	2,9	7,5	2,8	4,7	0,8
SPEEK-Cu II	6,8	17,3	3,6	13,7	2,3
SPEEK-Cu III	10,2	31,4	9,8	21,6	3,7

A_{BET} = valor experimental del área superficial.

$S_{\Sigma MNP}$ = área superficial de las MNP, calculada según la ecuación 4-33 para $d_{MNP} = 7$ nm.

A_{Cor} = área corregida = ($A_{BET} - S_{\Sigma MNP}$).

A_{Norm} = área corregida normalizada = ($A_{cor}/A_{BET\ SPEEK}$) = ($A_{cor}/5,9$).

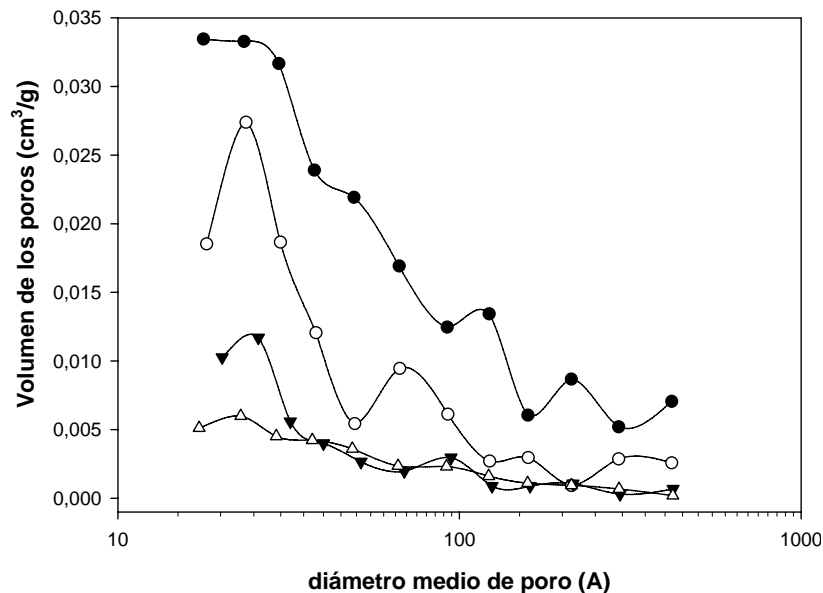


Figura 4-34: Variación del volumen de los poros en función del diámetro medio de los mismos para diferentes membranas cargadas con Cu-PSMNP.

Se puede recordar ahora que un inconveniente general de los catalizadores basados en materiales composite MNP-polímero es que la matriz dificulta la difusión de los substratos y productos hacia y desde los centros catalíticos [42]. En este sentido, el desarrollo de materiales composite que tengan una estructura nanoporosa generada durante el proceso de formación de las MNP es de sumo interés para superar este inconveniente y los estudios presentados parecen ser los primeros que se publican. Habitualmente la estrategia es diferente: preparar una matriz polimérica nanoporosa que sirve de “molde” para la preparación de nanocomposites [43,44].

Tal y como sucedía en el caso de las membranas de polisulfona preparadas por inversión de fase, los cambios morfológicos observados deben mejorar substancialmente las propiedades de transferencia de masa del material compuesto en relación al material que no contiene nanopartículas.

4.4.3. Caracterización electroquímica.

Nuevamente se utilizaron electrodos GEC modificados para determinar las propiedades electroquímicas del nuevo material preparado pero en este caso se utilizó la técnica de la cronoamperometría para construir unos calibrados y poder medir la respuesta de los electrodos a la concentración de peróxido de hidrógeno.

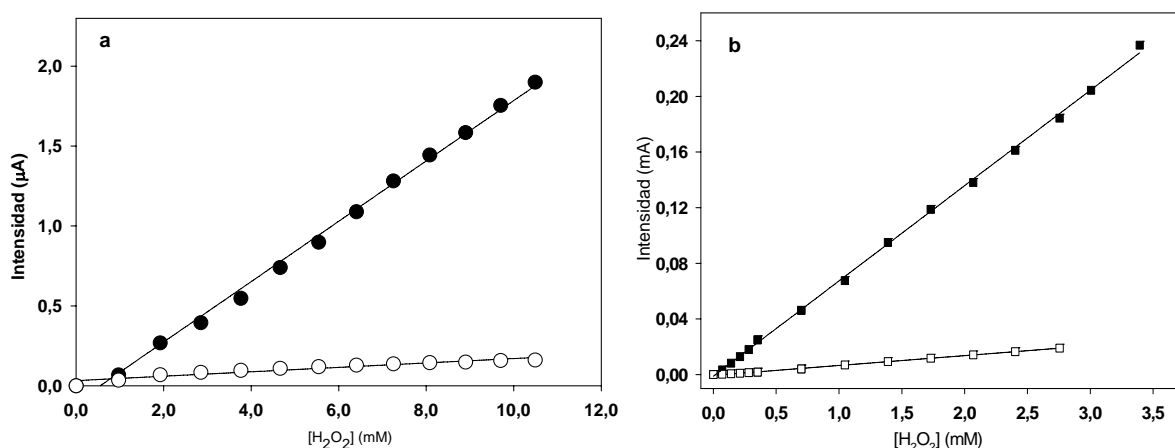


Figura 4-35: Curvas de calibración para electros GECE modificados con SPEEK (○), Cu-PSMMP con una carga (●), dos cargas (□) y Cu-Pt-PSMNP (■). Condiciones experimentales: -100mV para (a) y -250 mV para (b), 0,1 M KCl en tampón acetato de pH 7,0.

Tal y como se observa en la **Figura 4-35**, el sensor con membrana de SPEEK sin PSMNP ofrece una señal muy pobre cercana a 0 que es intrínseca del material y viene dada por la presencia de cargas iónicas que hacen que el material no sea un aislante perfecto, a diferencia de lo que sucedía con los GECE preparados con PVC o PSf. Contrariamente, al utilizar un material composite del tipo Cu-PSMNP-SPEEK fruto de una única carga de metal, se observa un cambio dramático en la respuesta del electrodo. También se observa un notable aumento (la sensibilidad se multiplica aproximadamente por 30) para el caso de la

segunda carga con cobre aunque éste está parcialmente asociado al incremento en el potencial aplicado (Tabla 4-9).

Con todo, el resultado más espectacular corresponde a las partículas bimetálicas Cu-Pt cuya incorporación al electrodo modificado incrementa la sensibilidad unas 350 veces.

Tabla 4-9: Parámetros relacionados con las curvas de calibración de los electrodos GECE de la Figura 4-35.

Membrana	Cu/membrana (% masa)	Potencial aplicado vs Ag/AgCl (mV)	sensibilidad ($\mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)
SPEEK	0	-100	~ 0
SPEEK-Cu I	2,9	-100	0.69
SPEEK-Cu II	6,8	-250	19.1
SPEEK-Cu-Pt	6,8	-250	244.6

Este resultado es francamente interesante porque el aumento de la sensibilidad permite la reducción de los límites de detección hasta valores que anteriormente no se podían diferenciar de la línea base. Además, como el valor de la señal obtenida es superior, podrían utilizarse instrumentos menos sensibles pero más robustos para la determinación *in situ* o *in line*.

En conjunto, todos estos resultados muestran sobradamente la suficiente actividad electrocatalítica de las PSMNP respecto H_2O_2 y podrían utilizarse como mediadores en la preparación de biosensores de glucosa.

Con respecto a la influencia de la morfología, en este caso no es fácil conocer cuál es la aportación de este factor en el funcionamiento de los sensores. Sin embargo, es posible indicar que el tiempo de respuesta a la hora de hacer los calibrados siempre fue inferior a 5 segundos, lo que indica una excelente transferencia de masa para este tipo de membranas compuestas. Esta transferencia está claramente facilitada por la presencia de la estructura porosa que aparece como consecuencia de la carga con PSMNP.

En definitiva, se puede resumir que la matriz de SPEEK puede utilizarse como nanoreactor para preparar membranas compuestas polímero/metal con una cantidad de metal variable a voluntad. Se ha demostrado, asimismo, que aparece una estructura nanoporosa durante el

proceso de carga de la membrana con PSMNP seguramente debida a la fuerte interacción de las nanopartículas de cobre con las cadenas poliméricas de la matriz (SPEEK).

Si comparamos las dos técnicas estudiadas para la preparación de PSMNP, vemos que son bastante complementarias tal y como se indica en la **Tabla 4-10**. La ventaja principal de utilizar matrices funcionalizadas para la preparación de PSMNP en comparación con las no funcionalizadas es que se evita el paso de la homogeneización de la mezcla polímero, extractante, plastificantes, etc y esto favorece claramente la distribución de las MNP dentro de la matriz ya que se evitan los dominios. Por el contrario, también existe una limitación que es la falta de versatilidad de manera que una matriz sólo puede interaccionar con aquellos iones de carga contraria. Así como en el caso de las matrices no funcionalizadas puede añadirse un agente extractante del tipo amonio cuaternario (p.e. Aliquat 336) y utilizar una sal de Pt cargada negativamente para generar las partículas, para el SPEEK sólo se pueden utilizar complejos cargados positivamente.

Tabla 4-10: Tabla comparativa de las dos técnicas de preparación de PSMNP estudiadas.

Técnica	Ventajas	Inconvenientes
SPHINER en PSf	<ul style="list-style-type: none"> • Uso de polímeros sin pretratamiento. • Alta versatilidad de complejación. 	<ul style="list-style-type: none"> • Necesidad de varios pasos para la carga. • Necesaria compatibilidad entre polímero, extractantes y plastificantes.
IMS en SPEEK	<ul style="list-style-type: none"> • Buena distribución de los grupos activos. • Simplicidad de la carga. 	<ul style="list-style-type: none"> • Preparación dificultosa de la matriz • Funcionalizaciones limitadas • Poca versatilidad de complejación

La ventaja fundamental de esta metodología es que se pueden preparar nanopartículas en una matriz polimérica soluble en disolventes orgánicos, la cual cosa permite la manipulación posterior del material compuesto mediante procedimientos sencillos.

Es importante indicar que las aproximaciones propuestas pueden ser extendidas a otros sistemas metal/polímero de características similares y que su aplicación no se limita a la construcción de sensores y/o biosensores sino que es presumible pensar que su aplicación en otros ámbitos (p.e. en la construcción de MEA) pueda dar resultados prometedores.

4.5. Bibliografía

- [1] M. MULDER, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer, (1992).
- [2] A. CONESA, Preparació de membranes polimèriques per a separacions químiques. Caracterització mitjançant tècniques microscòpiques i espectroscòpia d'infraroig proper (NIR), Treball de recerca, Universitat Autònoma de Barcelona, (2005).
- [3] P.A. SHILYAEV, D.A. PAVLOV, Fractal bend approach to characterization of surface Geometry, In Proc. Of Internat. Workshop "Scanning Probe Microscopy - 2004", Institute for Physic of Microstructures, Russian Academy of Sciences, N. Novgorod, (2004).
- [4] Y.H. LEE, J.R. CARR, D.J. BARR, C.J. HAAS, The fractal dimension as a measure of the roughness of rock discontinuity profiles, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. Geomech. Abstr.* 27, 453-464, (1990).
- [5] P.A. SHILYAEV, D.A. PAVLOV, Fractal Based Approach to Characterization of Surface Geometry, In Proc. Int. Workshop "Scanning Probe Microscopy-2004", Inst. Phys. of Microstructures, Russian Acad. Sci., N. Novgorod (2004).
- [6] S.Y. KWAK, S.G. JUNG, S.H. KIM, Structure-Motion-Performance Relationship of Flux-Enhanced Reverse Osmosis (RO) Membranes Composed of Aromatic Polyamide Thin Films, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4334-4340, (2001).
- [7] M. OLENIKOVA, M. MUÑOZ, J. BENAVENTE, M. VALIENTE, Determination of structural and electrical parameters for activated composite membranes containing di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid as carrier, *Anal. Chim. Acta* 403, 91-99, (2000).
- [8] M.J. ARIZA, P. PRÁDANOS, R. RICO, E. RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, J. BENAVENTE, X-ray action on polymeric membrana surfaces: a chemical and morphological characterization., *Surf. Interface Anal.* 35, 360-368, (2003).
- [9] Y. TSUMURA, S. ISHIMITSU, A. KAIHARA, K. YOSHII, Y. TONOGAI, Phthalates, Adipates, Citrate and Some of the Other Plasticizers Detected in Japanese Retail Foods: a Survey, *J. Health Sci.*, 48, 493-502, (2002).
- [10] I.S. LEVIN, V.V. SERGEEVA, V.A. TARASOVA, V.I. VARENTSOVA, T.F. RODINA, I.A. VORSINA, N.E. KOZLOVA, B.I. KOGAN, *Zh. Neorganicheskoi Kim.* 18, 1643 (1973).
- [11] Yu.M. YUKHIN, I.S. LEVIN, G.A. MARINKINA, A.P. KORZHOV, Solvent extraction of bismuth by some cation-exchange extractants. *Zh. Anal. Khim.* 34, 142-147, (1979).
- [12] P.R. DANESI, Separation of metal species by supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.* 19, 857-894, (1984).
- [13] J. BENAVENTE, M. OLENIKOVA, M. MUÑOZ, M. VALIENTE, Characterization of novel activated composite membranes by impedance spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.* 451, 173-180, (1998).
- [14] M.J. ARIZA, E. RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, R. RICO, J. BENAVENTE, M. MUÑOZ, M. OLENIKOVA, X-ray photoelectron spectroscopy análisis of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid activated membranes, *J. Colloid Interf. Sci.* 226, 151-158, (2000).
- [15] M.J. ARIZA, E. RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, R. Rico, J. Benavente, M. Muñoz, M. Oleinikova, Surface characterization of di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid-activated composite membranes by x-ray

- photoelectron spectroscopy, *Surf. Interface Anal.* 30, 430-433, (2000).
- [16] T. XU. Ion exchange membranes: State of their development and perspective, *J. Memb. Sci.* 263, 1-29, (2005).
- [17] I.P. ALIMARIN, T.V. RODIONOVA, V.M. IVANOV, Extraction with thio and dithiophosphorus acids, *Russ. Chem. Rev.* 58, 863-878, (1989).
- [18] I.S. LEVIN, N.A. BALAKIREVA, L.A. NOVOSEL'TSEVA, V.G. PONOMAREVA, Separation of copper from accompanying metals by solvent extraction by bis(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid. *Zh. Anal. Khim.* 30, 1296-1302, (1975).
- [19] M. VALCÁRCEL, *Principios de Química Analítica*, Springer-Verlag Ibérica, (1999).
- [20] I.S. LEVIN, V.V. SERGEEVA, T.F. RODINA, V.A. TARASOVA, YU.M. YUKHIN, V.I. VARENTSOVA, I.A. VORSINA, N.A. BALAKIREVA, I.A.; BYKHOVSKAYA, O.M. FRID, B.I. KOGAN, G.A. MARINKINA, Di-2-ethylhexyldithiophosphoric acid application to rare and nonferrous metal analytical chemistry and hydrometallurgy. Chemistry of extraction and exchange interphase interaction of metals of the copper, zinc, gallium, germanium, and arsenic subgroups. *Proc. Int. Solvent Extr. Conf.* 3, 2137-2148, (1974).
- [21] H. NEDJATE, J.L. SABOT, Selectivity of the nickel(II)-zinc(II) separation during their extraction by bis(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid, *Bull. Soc. Chim. France* 11-12, 1089-1092, (1977).
- [22] J.L. SABOT, D. BAUER, Liquid-liquid extraction of nickel(II) by dialkylphosphorodithioic acids, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40, 1129-1134, (1978).
- [23] M. OLENIKOVA, C. GONZÁLEZ, M. VALIENTE, M. MUÑOZ, Selective transport of zinc through activated composite membranes containing di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid as a carrier, *Polyhedron* 18 3353-3359, (1999).
- [24] J.L. CORTINA, N. MIRALLES, A.M. SASTRE, M. AGUILAR, A. PROFUMO, M. PESAVENTO, Solvent-impregnated resins containing di-(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid. 2. Study of the distribution equilibria of Zn(II), Cu(II) and Cd(II). *React. Polym.* 21, 103-116, (1993).
- [25] R. BROKER, E. BOYSEN, *Nanotechnology for Dummies*, Wiley Publishing, Inc. (2005).
- [26] B.K. TEO, N.J.A. SLOANE, Magic numbers in polygonal and polyhedral clusters, *Inorg. Chem.*, 24, 4545-4558, (1985).
- [27] J. WRONKA, D.P. RIDGE, Double metal to metal bonds in metal carbonyl clusters formed in the gas-phase negative ion chemistry of iron pentacarbonyl, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 67-71, (1984).
- [28] B.M. MAHAN, R.J. MYERS, *Química, Curso universitario*, Addison-Wesley (1990).
- [29] P.W. VOORHEES, The theory of Ostwald ripening, *J. Stat. Phys.* 38, 231-252, (1985).
- [30] B. PRIETO-SIMON, *Desenvolupament de biosensors amb enzims oxidoreductases basats en transductors amperomètrics modificats químicament*, Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (2005).
- [31] A. GONZÁLEZ-BELLAVISTA, J. MACANÁS, M. MUÑOZ, E. FÀBREGAS, Polysulfone as an alternative material to PVC in the design of ion-selective electrodes, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 115, 691-696, (2006).
- [32] B. PRIETO-SIMON, E. FÀBREGAS, New redox mediator-modified polysulfone composite films for the development of dehydrogenase-based biosensors, *Biosens. Bioelectron.*, *Disponible online* (2006).

- [33] W.J. PLIETH. Electrochemical properties of small clusters of metal atoms and their role in the surface enhanced Raman scattering *J. Phys. Chem.* 86, 3166-3170, (1982).
- [34] R.G. LINFORD in "Solid State Surface Science", M. GREEN, Ed., Marcel Dekker, (1973).
- [35] T. HAWA M.R. ZACHARIAH, Internal pressure and surface tension of bare and hydrogen coated silicon nanoparticles, *J. Chem. Phys.* 121, 9043-9049, (2004).
- [36] J. ZHAO, S. TIAN, Q. WANG, X. LIU, S. JIANGA, X. JI, L. AN, B. JIANG, Nanoscopic surface patterns of diblock copolymer thin films, *Eur. Phys. J. E* 16, 49-56 (2005).
- [37] I.I. POTEMKIN, E.YU. KRAMARENKO, A.R. KHOKHLOV, R.G. WINKLER, P. REINEKER, P. EIBECK, J.P. SPATZ, M. MÖLLER, Nanopattern of Diblock Copolymers Selectively Adsorbed on a Plane Surface, *Langmuir* 15, 7290-7298, (1999).
- [38] R.A. MCALONEY, M. SINYOR, V. DUDNIK, M.C. GOH, Atomic Force Microscopy Studies of Salt Effects on Polyelectrolyte Multilayer Film Morphology, *Langmuir* 17, 6655-6663, (2001).
- [39] D.H. COLE, K.R. SHULL, L.E. REHL, P. BALDO. Metal-polymer interactions in a polymer/metal nanocomposites. *Phys. Rev. Let.*, 78, 5006-5009, (1997).
- [40] D.H. COLE, K.R. SHULL, P. BALDO, L. REHN, Dynamic Properties of a Model Polymer/Metal Nanocomposite: Gold Particles in Poly(tert-butyl acrylate), *Macromolecules*, 32, 771-779, (1999).
- [41] C. WANG, N.T. FLYNN, R. LANGER, Controlled structure and properties of thermoresponsive nanoparticle-hydrogel composites, *Adv. Mat.* 16, 1074-1079, (2004).
- [42] R. SHENHAR, T.B. NORSTEN, M. Rotello, Polymer-mediated nanoparticle assembly: structural control and applications, *Adv. Mater.* 17, 657-669, (2005).
- [43] F. SCHÜTH, W. SCHMIDT, Microporous and mesoporous materials, *Adv. Mat.* 14, 629-638, (2002).
- [44] T. LIU, C. BURGER, B. CHU, Nanofabrication in polymer matrices, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 5-26, (2003).

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

*Procura en tus estudios no saber más
que los otros, sino saberlo mejor*

L.A. Séneca

5. CONCLUSIONES GENERALES

Una vez considerados los resultados expuestos en esta memoria puede concluirse que las nuevas membranas compuestas desarrolladas tienen propiedades interesantes tanto para la separación de iones metálicos como para la fabricación de dispositivos sensores mejorados. Por tanto se cumplen en cierta medida los objetivos planteados inicialmente.

Además, la técnica utilizada para la fabricación de los materiales compuestos descritos en este estudio, la técnica de los Reactivos Incorporados en Fase Sólida (SPHINER), ha demostrado ser un procedimiento experimental válido y versátil que permite la modificación tanto de matrices poliméricas funcionalizadas como no funcionalizadas. Destaca pues la elevada potencialidad de esta técnica para la preparación de nuevos materiales de diferente naturaleza que puedan utilizarse en aplicaciones muy diversas.

De forma específica se pueden resaltar las siguientes conclusiones recogidas en los estudios presentados en esta memoria:

5.1. Desarrollo y caracterización de Membranas Compuestas Activadas (ACM) con ácido di(2-etilhexil)ditiofosfórico (D2EHDTPA) mediante la técnica SPHINER.

- a) Se han preparado membranas del tipo ACM-D2EHDTPA utilizando como materiales microporosos de partida polisulfona comercial (PSf-Com) y polisulfona preparada en el laboratorio (PSf-GTS).
- b) La evaluación de las propiedades de transporte de las ACM preparadas demuestra que solamente aquellas preparadas a partir de PSf-GTS son capaces de transportar y separar selectivamente varios iones metálicos (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , In^{3+} , Ni^{2+} y Bi^{3+}) presentes en una fase de alimentación altamente salina de acuerdo con mecanismos relacionados con la capacidad complejante del agente transportador (D2EHDTPA).
- c) La caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) de las ACM muestra que ambas polisulfonas son bastante similares y ha sido necesario un estudio detallado por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) de los parámetros de rugosidad y dimensión fractal para poder comparar las estructuras de las diferentes superficies. La evaluación de los datos obtenidos indica que:
 - i. ambas polisulfonas tienen la superficie estructurada de manera similar,
 - ii. cambios en la concentración de D2EHDTPA no provocan cambios relevantes en la estructura de la superficie de la ACM resultante,
 - iii. la capa de poliamida parece cubrir sólo parcialmente la capa de PSf-Com.
- d) La ausencia de capacidad extractante en las ACM preparadas a partir de PSf-Com puede atribuirse a la falta de recubrimiento de la capa de poliamida posiblemente debido tanto a las diferencias en el proceso de fabricación (diferentes temperaturas de precipitación, por ejemplo) como a la presencia de algunos aditivos usados en la preparación de PSf-Com.
- e) Desde el punto de vista de la separación, ha sido posible el enriquecimiento de la concentración de soluciones de los iones metálicos anteriormente citados gracias al transporte en contra del gradiente de concentración. Esto se debe a que la fuerza impulsora del proceso de separación es el contratransporte de protones para equilibrar el potencial químico común del sistema (conseguir la electroneutralidad).
- f) Se ha demostrado que el flujo de iones metálicos a través de las ACM estudiadas es inversamente proporcional a la diferencia entre los valores logarítmicos de las

constantes de extracción de metal (en un sistema líquido-líquido con D2EHDTPA) y las constantes de estabilidad de los complejos metálicos de la fase de alimentación (clorocomplejos en el caso estudiado) cuando el contratransporte de protones no es el paso limitante. Esta generalización permite no sólo la conexión de parámetros de equilibrio del sistema de extracción líquido-líquido correspondiente con parámetros de no equilibrio (cinéticos) de una celda de membrana dada, sino que también permite la predicción del transporte de diferentes iones metálicos en su mezcla binaria.

- g) Se ha establecido que en el caso de membranas recién preparadas es posible que el transporte de iones dentro de la membrana tenga lugar tanto por el mecanismo de difusión libre del agente transportador como por el mecanismo de salto iónico (*ion hopping*). No obstante, se observa una reducción del flujo de transporte después de la primera utilización de la membrana que se puede relacionar con la pérdida del agente transportador menos retenido (el que difunde libremente). Por eso, es coherente pensar que el flujo remanente corresponde a las moléculas de D2EHDTPA más retenidas que siguen un mecanismo de salto iónico para el transporte de las especies de interés.
- h) La separación con D2EHDTPA-ACM ha permitido la extracción de determinados iones metálicos (p.e. Cu^{2+} o Bi^{3+}) que no son recuperables por procedimientos de extracción líquido-líquido sin destrucción irreversible del agente complejante.
- i) La separación de varias mezclas de iones metálicos ha sido probada y ha sido demostrada la relación de dependencia entre la selectividad del transporte y la competitividad por el transportador dentro de la membrana. La separación simultánea de las parejas Zn-Bi y Zn-Cd ha demostrado que se pueden purificar soluciones de iones metálicos utilizando ACM.

5.2. Preparación de nuevos materiales compuestos con Nanopartículas Metálicas estabilizadas en polímeros (PSMNPs).

- a) Se ha conseguido la preparación de PSMNPs en el interior de dos matrices poliméricas no funcionalizadas (polisulfona y cloruro de polivinilo) modificadas por la incorporación física de un extractante selectivo a metales (óxido de tributilfosfina) utilizando la técnica SPHINER.

- b) La reducción de los metales en el interior de la matriz polimérica ha sido llevada a cabo satisfactoriamente utilizando tanto métodos químicos (*ex situ*) como métodos electroquímicos (*in situ*).
- c) El tamaño medio de los PSMNC está comprendido en el rango de 5-10 nm. Las partículas no se agregan excesivamente dentro de la membrana aunque se puede apreciar algunos *clusters* de mayor tamaño.
- d) Se han determinado las condiciones óptimas de preparación de las PSMNP para el caso de la polisulfona.
- e) También se ha conseguido la síntesis intermatricial de PSMNC utilizando polímeros funcionalizados (polieterétercetona sulfonada, SPEEK). Esta metodología permite fabricar de manera sencilla nanopartículas con arquitectura *core-shell*.
- f) Se ha observado la aparición de poros de escala nanométrica simultánea al crecimiento de las nanopartículas.

5.3. Evaluación de las propiedades electroquímicas de los nuevos materiales para su aplicación en sensores.

- a) La incorporación de PSMNPs en membranas sensoras incrementa la conductividad eléctrica de dichas membranas comparadas con aquellas preparadas con polímero sin metal. Como consecuencia, es coherente plantear la preparación de dispositivos sensores electroquímicos con estos nuevos materiales.
- b) Se ha determinado que el funcionamiento de los electrodos compuestos de epoxi-grafito modificados (GECE) depende tanto del tipo de matriz polimérica como de la técnica de deposición. En el caso de las membranas de polisulfona, la técnica de inversión de fase produce membranas con unos parámetros de transferencia de masa muy superiores (gracias a la mayor porosidad) a los de las membranas preparadas por evaporación.
- c) La sensibilidad de los sensores de peróxido de hidrógeno basados en SPEEK-Cu-PSMNP puede incrementarse por la carga repetitiva de nanopartículas de cobre o bien por el recubrimiento con platino de las partículas existentes.

ANEXOS

A continuación se adjuntan los diferentes trabajos en los que se recoge la investigación realizada y se indica su estado actual:

- I. J. MACANÁS, M. MUÑOZ, Mass transfer determining parameter in facilitated transport through di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid activated composite membranes, *Anal. Chim. Acta* 534, 101-108 (2005).
- II. J. MACANÁS, M. FARRE, M. MUÑOZ, S. ALEGRET, D.N. MURAVIEV, Preparation and characterization of polymer-stabilized metal nanoparticles for sensor applications, *physica status solidi (a)* 203, 1194-1200 (2006).
- III. J. MACANÁS, D.N. MURAVIEV, M. OLEINIKOVA, M. MUÑOZ, Separation of zinc and bismuth by facilitated transport through activated composite membranes. Aceptado en *Solvent Extraction and Ion Exchange*. DOI: 10.1080/07366290600760680.
- IV. J. MACANÁS, L. PALACIO, P. PRÁDANOS, A. HERNÁNDEZ, M. MUÑOZ, Atomic Force Microscopy as a suitable technique for surface characterization of Activated Composite Membranes for metal ion facilitated transport. Aceptado en *Applied Physics A: Materials*. DOI: 10.1007/s00339-006-3609-x.
- V. D.N. MURAVIEV, J. MACANÁS, M. FARRE, M. MUÑOZ, S. ALEGRET, Novel routes for inter-matrix synthesis and characterization of polymer stabilized metal nanoparticles for molecular recognition devices. Aceptado en *Sensors and Actuators B*. DOI: 10.1016/j.snb.2006.04.047.
- VI. D.N MURAVIEV, J. MACANÁS, M. MUÑOZ, M. FARRE, C. DOMINGO, S. ALEGRET, Novel and Simple Chemical Route for Synthesis of Polymer-Metal Nanocomposites with Nanoparticles-Induced Porosity. *En preparación*.

ANEXO I



Mass transfer determining parameter in facilitated transport through di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid activated composite membranes

Jorge Macanás, Maria Muñoz*

Universidad Autònoma de Barcelona, Facultat de Ciències, Dept. de Química, Edifici c., Bellaterra 08193, Barcelona, Spain

Received 6 May 2004; received in revised form 8 November 2004; accepted 8 November 2004

Available online 25 December 2004

Abstract

Activated composite membranes (ACMs) containing di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid (D2EHDTPA) as a carrier have been found to facilitate the transport and separation of several cations. This paper describes an approach to the chemical characterisation of the transport phenomena of Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} and In^{3+} by an ACM. The selectivity of D2EHDTPA based ACM towards different metal ions is presented and discussed focusing in Zn^{2+} and Cd^{2+} transport and recovery. Selectivity demonstrates that zinc ions are removable from mixtures due to the different extraction strength of D2EHDTPA. Such selectivity is based on the differences of the dynamic behaviour of the metal ions transport. In addition, a correlation of the chemical behaviour of those ACM systems with the corresponding solvent extraction systems has been found.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Activated composite membranes; Facilitated transport; Di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid; Metal ions; Mass transfer

1. Introduction

Nowadays, new separation processes have a great interest as a research area for technical improvement. Environmental pollution and economical costs force scientists to develop more efficient and suitable separation methods to purify final products as well as to recover expensive prime materials while avoiding polluting emissions to effluents [1].

Membrane technology has contributed very much to separation technology achieving great results in fields such as pressure driven processes (e.g. reverse osmosis or ultrafiltration) and electricity driven processes (e.g. electrodialysis) [2,3]. However, other separation procedures based on chemical interaction have also been studied and developed in the last decades with the main objective of increasing the selectivity of separation. Among these procedures there are the supported liquid membranes (SLMs) that have attracted much interest for separation and concentration of toxic and/or valuable solutes due to the possibility to combine the extraction

and stripping processes in one step [4]. From a general point of view, a SLM consists of an extraction reagent solution in a water-immiscible organic solvent absorbed on a microporous polymeric film. Although their operation advantages, the low retention of solution inside the support is the main cause of SLMs short lifetime due to the progressive leakage of both the extractant and the solvent that finally leads to the membrane destruction. Different approaches have been suggested to stabilize SLMs [5–7] such as Kemperman idea of applying a thin polyamide layer covering the impregnated support, which partially avoided the loss of carrier reagent from the membrane phase [8].

Recently, this concept was employed to develop activated composite membranes (ACMs) that have demonstrated high selectivity and more stable transport properties within long periods than corresponding SLMs [9]. ACMs multilayer structure has been characterized by different techniques in order to describe their morphology and properties. The porous constitution and electrical properties of membranes samples containing different amounts of carrier was characterized by gas absorption method [10] and impedance spectroscopy

* Corresponding author. Tel.: +34 93 581 2123; fax: +34 93 581 2379.

[11]. The results obtained correlate well with those obtained by using other different techniques, including microscopy, X-ray analysis and contact angle measurements [12].

ACMs transport properties have already been applied to study the transport behaviour of some substances of particular interest [13–16]. For instance, the immobilisation of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) in ACMs allows the separation of several aromatic amino acids and can achieve an almost specific transport of tryptophan in presence of phenylalanine and tyrosine [13]. ACMs demonstrated high stability of their transport properties within at least 1 week of continuous operation that makes them promising for the use in different industrial applications.

To extract polyvalent metal ions it is necessary to choose a suitable extractant that should possess high selectivity for the formation of complexes with these metals. For this purpose, a number of dialkyldithiophosphoric acids were tested in liquid–liquid extraction including di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid (D2EHDTPA). The former studies on these carriers for liquid–liquid extraction were done during the 70s and especially by Russian authors [17,18]. Later, the research was focused on liquid membranes [19] and resins [20] systems for metal ion recovery. Published results show that D2EHDTPA is a highly selective extractant for a number of cations such as Zn, Cd, Cu, Hg, Ag, Ni, Co and platinum group metals [21,22].

In the present study, several activated composite membranes (ACMs) systems containing D2EHDTPA and their transport properties towards polyvalent metal ions are described. Some experiments on separation of Zn^{2+} from non-extractable by D2EHDTPA metal ions like Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} and Mn^{2+} using D2EHDTPA-ACM have been already reported [23]. As seen, highly selective transport of Zn^{2+} is observed so it is possible to recover high purity (approximately 100%) zinc from the stripping solution. The behaviour of ACM systems and its capability to recover zinc from mixtures containing other metals suitable to be extracted with D2EHDTPA have been investigated focusing the research in the Zn–Cd mixture. These results are compared with those obtained in the research concerning Zn–Cu mixture [15].

Moreover, the selectivity and transport rate dependency on thermodynamic factors is described and compared with liquid–liquid extraction systems.

2. Experimental

2.1. Reagents

The extracting agent or carrier, di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid (D2EHDTPA), was prepared and purified by following the procedures described elsewhere [24] and its purity was determined by titration with an standardised NaOH solution in ethanol media.

The other chemicals were all of analytical reagent grade and were used as-received. Doubly distilled water was used

for preparation of metal containing feed and HCl stripping solutions.

2.2. Membranes

The ACMs concept can be described as a way to retain a selective carrier in a membrane formed by a thin layer of polyamide filmed onto a highly porous support membrane. These composite membranes were prepared in the laboratory according to a multistep procedure already established [9,13].

A casting solution of Ultrason S polysulfone (BASF) was prepared by dilution overnight of commercial polysulfone in *N,N*-dimethylformamide up to reach a final concentration of 15% by mass. This casting solution was used for making reinforced polysulfone membranes by phase inversion technique over non-woven fabric (Hollytex) as described elsewhere [3].

The preparation of the thin dense layer of polyamide containing D2EHDTPA was carried out by interfacial polymerization technique [3]. This dense layer was prepared from an aqueous 1,3-phenylenediamine solution that was used to impregnate the hydrophilic polysulfone membrane and an hexane solution containing 0.5 M D2EHDTPA and 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride. The reaction between the amine and the acid chloride gives the three-dimensional polyamide network.

The excess of the solutions was washed off the membrane surface with distilled water and finally membranes were dried in an oven at 60 °C for 15–30 min.

2.3. Procedure

The measurements of ion transport were carried out at 20 °C (± 0.5) in an air-conditioned room using a two compartments membrane cell of 200 ml each. The D2EHDTPA-ACM was placed on the circular window separating the two compartments. Feed and stripping solutions placed in each compartment of the cell were agitated with constant speed by mechanical stirrers.

In all the experiments a constant concentration of 2.2 M HCl was used in the stripping solution and, at the same time, the feed phase contained NaCl 2.2 M (acidified to pH 2.0) with the purpose of maintaining the ionic strength to a constant value. The pH values in the feed solution were monitored by using a pH-meter (Crison 507) supplied with a combined glass electrode. The mentioned standard transport conditions were established in preview communications [11,15].

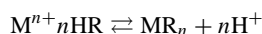
Aliquots were extracted periodically and analysed by induced coupled plasma atomic emission spectrometry using spectrometer provided with minitorch (ARL Model 3410). The average uncertainty of metal ions determination was in all cases <2%.

X-ray microanalysis of the membrane surfaces were carried out on a JSM-6300 scanning electron microscope supplied with an energy-dispersive X-ray spectrometer Oxford (Japan).

3. Results and discussion

3.1. Transport evaluation

The transport mechanism for D2EHDTPA considering that does not exist carrier polymerization and that the metallic complex does not bind neither water molecules nor extractant molecules [17], can be expressed by the following equation:



where M is the metal to be separated, R the extractant and MR_n the formed complex. This expression let us see that n protons are involved in the metal transport so the transport is facilitated and a counter-transport of protons occurs.

In order to quantify the transport through the membrane, a flux model is used [25] giving the following expression for the rate of ion transfer through the membrane (J , mol $cm^{-2} s^{-1}$):

$$J = (V_s/S_m)(dC/dt)$$

where V_s is the t volume of the stripping phase, S_m the membrane working area (12 cm^2), C the concentration of ion under interest in the stripping phase and t the time.

Data of the analysis were used for plotting the extraction and re-extraction versus time-histories (for the feed and stripping phase, respectively). The rate (J) was evaluated from the initial slope of the concentration versus time plot using a linear regression technique. Each data reported is the result of at least two replicates.

3.2. Monocomponent systems

Different experiments with Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , In^{3+} , Ni^{2+} and Sn^{2+} with different metal ion concentrations in feed solution have been done. Every transportable metal was studied separately.

3.2.1. Transport of zinc, cadmium and copper

In Figs. 1 and 2 the experimental data of zinc, cadmium and copper metal ions transport were expressed in terms of percentage of extraction and stripping versus contact time, in order to follow the metal permeation. The percentage of extraction is the value obtained when dividing the instantaneous amount of metal by the original amount and multiplying by 100.

The concentration of metal ions in the feed solution (Zn^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+}) was constant (0.75 mM).

The maximum rate of metal transport is observed for zinc which concentration in the stripping solution increases up to 30% of the initial concentration in the feed phase after only 2 h. The transfer rates for Cu^{2+} and Cd^{2+} appeared to be far lower. For instance, cadmium transport needs 4 h to reach only the 20% of its initial concentration.

These results can be interpreted in terms of the selectivity parameters of D2EHDTPA towards metal ions under consid-

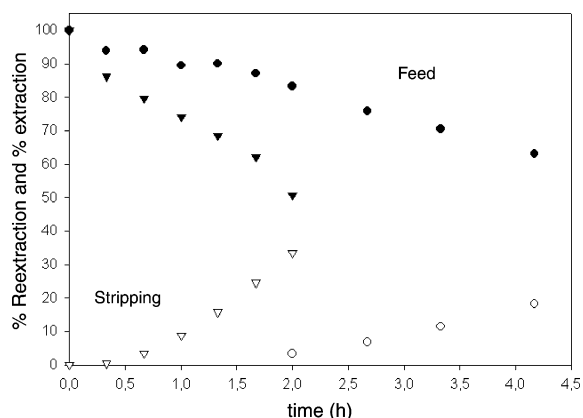


Fig. 1. Extraction/re-extraction time-histories for cadmium and zinc systems obtained by using ACM containing 0.5 M D2EHDTPA as carrier. Conditions: initial feed solution of 0.75 mM of M^{2+} , 2.2 M NaCl, pH 2; initial stripping solution of 2.2 M HCl. Cd (●, ○) and Zn (▼, ▽).

eration. The extraction constants values ($\log K_{ex}$) are 2.25, 7.01 and 12.30 for zinc, cadmium and copper, respectively. The observed trends points to the following conclusion: the higher is the extraction constant; the slower is the metal ion transport through the ACM.

This idea can be better understood considering separately the case of copper transport through the membrane. Previous works in solvent extraction systems concluded that Cu^{2+} is not practically stripped after complexation with D2EHDTPA [26] adding an irreversible uptake of Cu^{2+} . In addition, some authors have reported that the extraction of copper (II) by dialkyldithiophosphoric acid is made difficult by its partial reversible reduction to copper (I) that gives also an oxidised derivate of the carrier [17]. However, this redox reaction only takes place when copper concentration is quite high, at least 1 M.

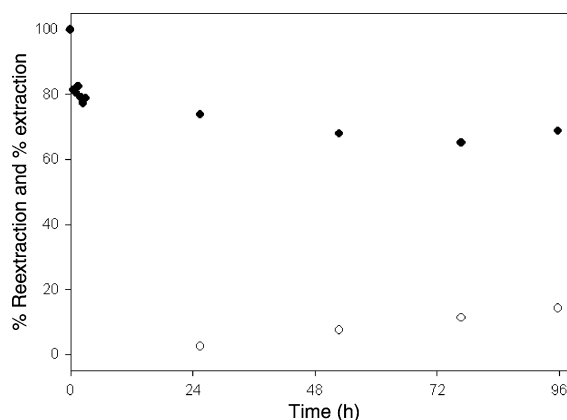


Fig. 2. Extraction/re-extraction time-histories for copper obtained by using ACM containing 0.5 M D2EHDTPA as carrier. Conditions: initial feed solution of 0.75 mM of Cu^{2+} , 2.2 M NaCl, pH 2; initial stripping solution of 2.2 M HCl.

Dissimilarly, working with an ACM sample in similar conditions, it is possible to re-extract this metal ion although the flux values are low. Nevertheless, the copper recovery performance could be increased if composite hollow-fibres would be used for that purpose because, theoretically, the efficiency of the system will be increased due to the considerably surface increase. This situation permits to separate copper from cations such as Al, Mg or Ca that are not significantly extracted by D2EHDTPA [27] as well as from cations that are rapidly extracted by the carrier such as zinc ions [15].

3.2.2. Transport of nickel

Although the reported extraction constants logarithmic values, of D2EHDTPA for nickel and zinc are close and equal to 3.14 and 2.25, respectively [17], in Fig. 3 it can be observed the flux through the membrane is much lower for nickel ions (about 30 times slower). To explain this behaviour of Ni^{2+} is necessary to consider the particular kinetics of nickel extraction reaction with different complexing agents, including dialkyldithiophosphoric extractants [28,29]. Nickel kinetics are specially slow due to its electronic configuration that causes that the dehydration rate of the solvated nickel ion is very time-consuming and this slow step affects the global extraction speed. This situation is very interesting because thank to the different extraction kinetics, we are able to obtain zinc enriched solutions that cannot be separated in the same way by simple liquid–liquid extraction as it is an equilibrium process where kinetics factors are minimised compared with thermodynamics.

3.2.3. Metal accumulation inside the membrane

Metal amount inside the membrane in each time was calculated by subtracting the moles of ions in solution (feed

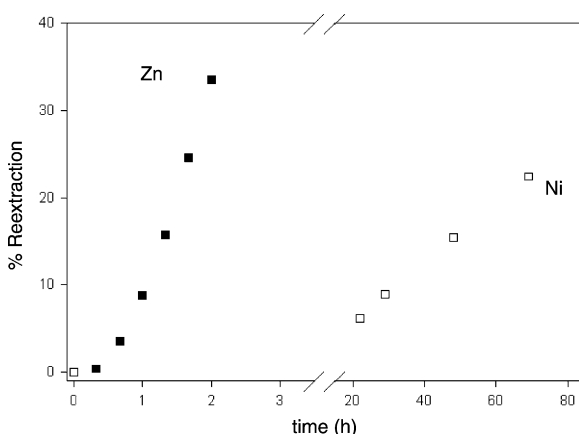


Fig. 3. Extraction/re-extraction time-histories for nickel and zinc systems obtained by using ACM containing 0.5 M D2EHDTPA as carrier. Conditions: initial feed solution of 0.75 mM of M^{2+} , 2.2 M NaCl, pH 2; initial stripping solution of 2.2 M HCl. Ni (\square) and Zn (\blacksquare).

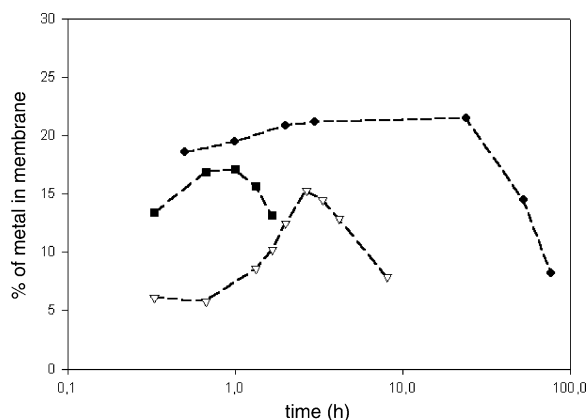


Fig. 4. Several metal ion accumulation along the time in ACM samples containing 0.5 M D2EHDTPA as carrier. Conditions: initial feed solution of 0.75 mM of M^{2+} , 2.2 M NaCl, pH 2; initial stripping solution of 2.2 M HCl. Cu (\bullet), Cd (∇) and Zn (\blacksquare).

and stripping) to the original amount, corresponding to feed solution at the beginning of the experiment:

$$m_{\text{membrane}} = m_{\text{total}} - m_{\text{feed}} - m_{\text{stripping}}$$

For all the studied metals, the same trend is observed; the metal ion amount in membrane raises at the beginning of the experience then reaches a plateau and finally decreases as can be observed in Fig. 4 for zinc, copper and cadmium ions. The first part of the curve corresponds to the loading of the membrane, the second to a stationary state process and the last part indicated the progressive discharge. A logarithmic scale of time is necessary to compare the three metal cations in the same graph. In order to demonstrate the metal accumulation, a surface analysis with electron dispersion X-ray spectroscopy was done. The obtained results confirm that, as experiments are stopped before total discharge of the membrane to the stripping phase; metal ions are still inside the membrane surface and near-core. These analysis also show NaCl adsorption on the membrane.

3.2.4. Selectivity towards Na

Sodium content was analysed in stripping phase and no presence of this element was detected. Such result indicates that membrane transport is selective because metal ions of interest are recovered pure although sodium concentration in feed phase is about 3000 times higher. That fact can be explained due to the low extraction constant of D2EHDTPA for sodium.

3.2.5. Membrane stability

Phosphorus content of aqueous phases was also analysed and phosphorus non-appearance means that carrier is not leaching from the membrane. This result proved the higher stability of ACMs versus SLMs.

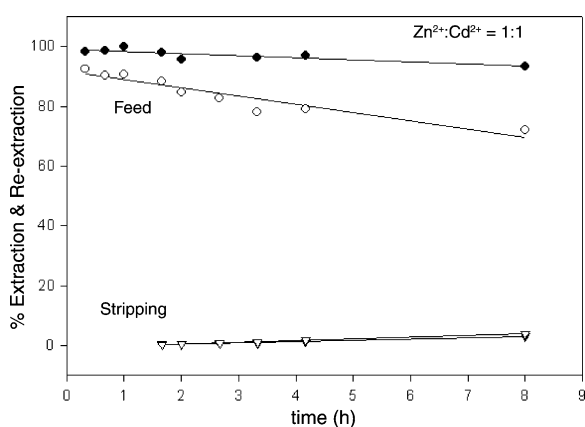


Fig. 5. Extraction/re-extraction time-histories for binary Cd^{2+} - Zn^{2+} mixtures obtained by using ACM containing 0.5 M D2EHDTA as carrier. Conditions: initial feed solution of 0.76 mM of Zn^{2+} , 0.76 mM of Cd^{2+} , 2.2 M NaCl, pH 2; initial stripping solution of 2.2 M HCl. Zn^{2+} (●, ▼) and Cd^{2+} (○, ▽).

3.3. Transport of cadmium and zinc

Feed solutions containing different proportions of cadmium and zinc ions (Zn-Cd, 5:1, 5:3 and 1:1) in a NaCl media have been used to investigate the transport selectivity of ACMs concerning two metals that can be extracted with D2EHDTA.

As observed in Fig. 5 the amount of metal ions in the feed phase, containing an equimolar mixture (1:1), decreases as a function of time but with a lower extraction flux for each cation in comparison to monocation systems. Thus, cadmium ion extraction flux is $3.2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ when extracted alone and $1.4 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ when zinc ion is also present. In this case, re-extraction fluxes for both metals are very low (lower than $1 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

In Fig. 6 the typical extraction-re-extraction plot for a Zn^{2+} - Cd^{2+} mixture (5:1) is represented. In this case, the zinc ions transport to the stripping solution is possible although limited by cadmium ions occurrence. The re-extraction fluxes for zinc and cadmium ions are, respectively, 2.1×10^{-10} and $4.0 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and its ratio is equal to the initial cation concentration proportion in the feed solution (5:1). Nevertheless, the re-extraction fluxes are lower (2.5 times for Zn and 5 times for Cd) compared with experiments without interferences.

The behaviour of zinc transport when cadmium ion is added to the feed solution (ratio 5:3) after running the experiment for a short period of time is represented in Fig. 7. Up to 1.25 h the behaviour of the Zn transport agrees with that obtained previously in the monocation system. As a result, zinc ion achieves a re-extraction flux of $5.4 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, whereas Zn loading of membrane also occurs. As can be observed, zinc transport is altered by cadmium addition so the re-extraction flux of zinc ions through the membrane decreases to

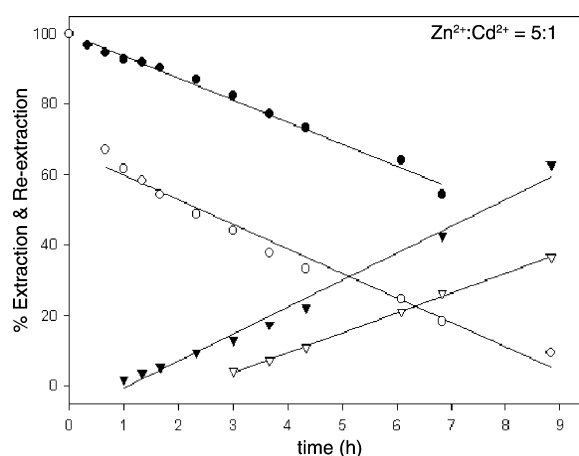


Fig. 6. Extraction/re-extraction time-histories for binary Cd^{2+} - Zn^{2+} mixtures obtained by using ACM containing 0.5 M D2EHDTA as carrier. Conditions: initial feed solution 0.76 mM Zn^{2+} , 0.15 mM Cd^{2+} , 2.2 M NaCl, pH 2; initial stripping solution of 2.2 M HCl. Zn^{2+} (●, ▼) and Cd^{2+} (○, ▽).

$2.1 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ that means the same value that in the 5:1 experiment. Cadmium ions flux in this case is about the value obtained when it is studied individually. It is important to realize that zinc amount detected in the feed phase increases abruptly because some zinc cations that were up to that time in the membrane go to the bulky feed phase due to a displacement by cadmium ions.

The obtained results can be explained bearing in mind that cadmium-D2EHDTA compound stability is higher than that of zinc complex [17]. Thus, the carrier molecules interact preferably with Cd^{2+} displacing Zn^{2+} and collapsing the membrane. In spite of this, when a high amount of zinc ions is present in the feed phase (5:1 ratio experiment) or

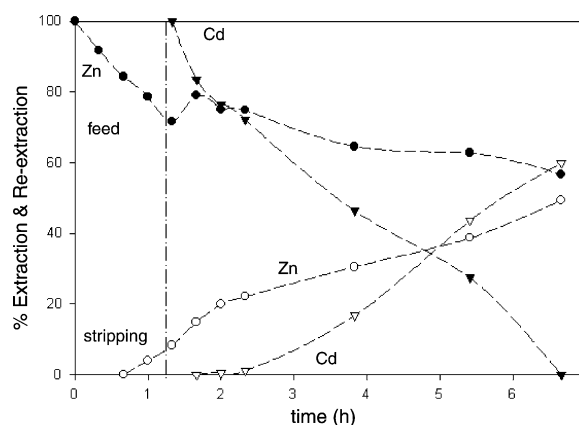


Fig. 7. Extraction/re-extraction time-histories for zinc and cadmium mixture obtained by using ACM containing 0.5 M D2EHDTA in sequential addition of cadmium to zinc after 90 min (see text). Conditions: initial feed solution of 0.75 mM of Zn^{2+} , 2.2 M NaCl, pH 2; initial stripping solution of 2.2 M HCl. Final cadmium concentration in feed: 0.45 mM Cd. Zn^{2+} (●, ○) and Cd^{2+} (▼, ▽). Dashed line does not represent a model.

Table 1
Enrichment factor: [Zn]/[Cd] in feed or stripping solution for each time and dividing by the initial ratio 5:1 (see text)

<i>t</i> (h)	Zn enrichment feed	Zn enrichment stripping
0.0	1.0	No metal stripping
0.7	1.4	No metal stripping
1.0	1.5	Pure zinc
1.3	1.6	Pure zinc
1.7	1.7	Pure zinc
2.3	1.8	Pure zinc
3.0	1.9	3.3
3.7	2.0	2.4
4.3	2.2	2.0
6.8	3.0	1.6

when a fraction of the membrane is already loaded with zinc before cadmium addition, zinc is quickly transported by D2EHDTPA and cations separation is possible. These observations have a good agreement with the reported study of Zn–Cu mixture [15].

From these facts we can conclude that the amount of free sites inside the membrane has a determinant role on the transport selectivity. A possible explanation is that an increment in the transport agent immobilization in supported liquid membranes increases their selectivity but, at the same time, the absolute value of the ion transport flux decreases due to the resistance found by the species to jump from one active site to the next while crossing the membrane [30]. It is important to differentiate this situation from the “switch off” effect described previously [15]. Such effect is observed when an oxidizing agent is added to the feed solution producing the oxidation of the carrier giving as a result compounds that are not able to complex metal ions in the same way that D2EHDTPA does. In this case, the transport stop is not directly related to the saturation or collapse of the carrier active sites but to the destruction of these sites.

Finally, it is possible to evaluate the possibility of enriching the zinc content of solutions using such membranes. Considering the experimental data represented in Table 1, we observe that the Zn enrichment factor in the feed solution increases along the time up to three times. In addition, it is possible to get pure zinc from the stripping between 1 and 3 h of operation and, after that time, the ratio Zn–Cd is still higher than the initial. Thus, it is possible to enrich the metal content for a given solution by the described membrane separation system.

3.4. Rate determining parameter

As it has been mentioned formerly, the qualitative comparison of extraction constant values (K_{ex}) with the metal ion fluxes obtained experimentally gives the following trend: the lower the metal complex extraction constant value the higher is the flux of metallic cation through the ACM.

To quantify this prior conclusion, Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Cu^{2+} fluxes through ACM were plotted versus several $\log K_{\text{ex}}$ values corresponding to different solvents obtained from litera-

Table 2

Slopes, intercepts, and correlation coefficients for zinc, cadmium and copper fluxes vs. the logarithm of metal-D2EHDTPA extraction constants calculated in different solvents (see text)

Solvent	Slope ($\times 10^{11}$)	Intercept ($\times 10^{10}$)	R^2
Octanol	−4.97	3.52	0.995
MIBK	−4.97	4.41	0.995
CHCl_3	−4.97	5.26	0.995
Octane (calculated value)	−4.97	6.03	0.995
CCl_4	−4.68	5.37	0.988
Octane (experimental value)	−4.92	5.98	0.974

ture [17,27]. A good correlation is observed considering the slopes, intercepts and regression coefficients (r^2) values represented in Table 2.

It is important to notice that all the slope values obtained are almost equal with independency from the solvent considered. To explain this fact it is necessary to discuss about the meaning of the regression slope and the intercept. First, extraction constant could be developed in the following terms [31]:

$$\log K_{\text{ex}} = \log K_{\text{f}} + \log K_{\text{D}(\text{ML}_n)} + n \log K_{\text{a}(\text{HL}_n)} - n \log K_{\text{D}(\text{HL}_n)}$$

where $K_{\text{f}(\text{ML}_n)}$ and $K_{\text{D}(\text{ML}_n)}$ are, respectively, the formation constant and the distribution constant of the complex ML_n , and $K_{\text{a}(\text{HL}_n)}$ and $K_{\text{D}(\text{HL}_n)}$ are the acidity constant of the carrier HL_n and its distribution constant. Some of these constants depend on the solvent used in the extraction system ($K_{\text{D}(\text{ML}_n)}$ and $K_{\text{D}(\text{HL}_n)}$) but others are independent ($K_{\text{f}(\text{ML}_n)}$ and $K_{\text{a}(\text{HL}_n)}$).

Given that in our experimental we have used always the same carrier, $\log K_{\text{ex}}$ variations are only related to $\log K_{\text{f}(\text{ML}_n)}$ and $K_{\text{D}(\text{ML}_n)}$ for each solvent. Since the slope values converge to the same amount independently of the solvent, where K_{ex} was calculated we conclude that in our case the $K_{\text{D}(\text{ML}_n)}$ value does not affect significantly the mass transfer. Therefore, the flux is related to the stability of the complex ML_n . The higher is the extraction constant, the higher is the strength of the bond between the metal and the D2EHDTPA so the lower is the flux through the membrane.

In opposition to the slope, the intercept values differ considerably for the regressions calculated for the different solvents. In this case, the intercept values order correlates with the relative extractive power of D2EHDTPA in the different solvents when applying liquid–liquid extraction procedures.

The values shown in Table 2 were used to estimate the flux of other metals (Sn^{2+} and In^{3+}) by interpolation in order to verify the prediction capability of the found relation. The regression coefficients obtained considering octane as solvent were used. Obtained theoretical fluxes were compared with fluxes found experimentally in the standard conditions, as can be seen in Table 3.

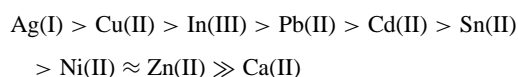
A good prediction is found for tin but the obtained value for indium has a variance of about 40%. A possible explanation for this fact is that since the regression was calculated

Table 3
Theoretical and experimental fluxes and extraction constant for tin and indium ions (see text)

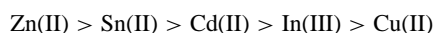
	Sn ²⁺	In ³⁺
K_{ex} in octane [28]	5.45	10.22
Theoretical flux (mol cm ⁻² s ⁻¹)	3.3×10^{-10}	9.6×10^{-11}
Experimental flux (mol cm ⁻² s ⁻¹)	3.6×10^{-10}	6.7×10^{-11}

with bivalent metal ions data ($n=2$) and indium is a trivalent cation, results are not directly comparable.

When representing all the experimental fluxes obtained versus octane $\log K_{\text{ex}}$ (Fig. 8), a good correlation is obtained although the found slope (-5.12×10^{-11}) is slightly higher when compared with the three metals plot. The most accepted extraction series found in the literature [32] is



The inverse of this series fits the extraction order observed in our experiments except for Ni²⁺ that would be located between Cu(II) and In(III):



Taking into account the obtained results, it is possible to assert that the relation between the flux through the ACMs and the metal complex extraction constant logarithmic value ($\log K_{\text{ex}}$) has shown a good correlation for several metallic ions.

Contrary to other separation processes [25], the pattern observed indicates that the higher the stability of the complex inside the membrane, the higher the retention and, as a consequence, a lower flux is achieved. So that, the limiting step of the whole transport process can be attributed to the chemical reaction of destruction of the complex and the subsequent proton exchange in the recovery interface.

Thus, we can conclude that in our system, chemical reaction of formation and destruction of D2EHDTPA complex

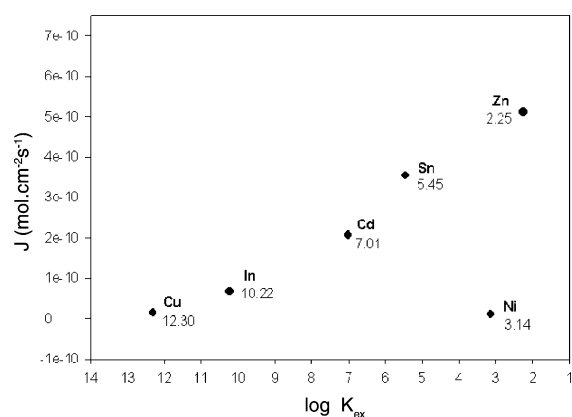


Fig. 8. Flux of several cations versus the logarithm of metal-D2EHDTPA extraction constants calculated in octane media [28].

in the ACM phase with metals such as Zn, Cu, Sn, In and Cd appears to be a dominating factor controlling the mass transfer through the membrane.

4. Conclusions

Activated composite membranes containing di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid have been synthesized and developed and their transport properties have been studied. Studies show that ACMs are capable to transport selectively several metals from a salty feed phase according to known mechanisms related to the carrier complexing ability. Proton counter-transport to equilibrate the common chemical potential of the system is the driven force of the system.

A correlation between the metal ion flux through the membrane and the extraction constant of the complexing agent has been demonstrated and nickel discrepancy has been identified as kinetic contributions into the extracting and re-extracting phenomena. Thus, stability of metal complexes with carrier is the rate determining parameter of transport through activated composite membranes when bulk solutions are homogeneous and proton counter-transport is not the limiting step.

Moreover, separation with ACMs has achieved successfully the separation of metal ions, for instance Cu²⁺, that are not possible to recover by liquid-liquid extraction procedures.

Additionally, separation of metal ions mixtures has been tested and it has been shown the dependency of transport selectivity on the competitiveness for the carrier inside the membrane.

Finally, membrane retention has been identified as a constant value.

Acknowledgements

The present work has been carried out under the financial support of CICYT (The Spanish Commission for Research and Development), project (MAT2000-0506-P4-03). J. Macanás acknowledges Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació (Generalitat de Catalunya) and Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) for a pre-doctoral scholarship.

References

- [1] J.E. Fergusson, *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, Pergamon Press, New York, 1990.
- [2] W.S.W. Ho, K. Sirkar (Eds.), *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- [3] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
- [4] J. de Gyves, E. Rodríguez de San Miguel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2182.

- [5] Y. Wang, Y.S. Thio, F.M. Doyle, *J. Membr. Sci.* 147 (1998) 109.
- [6] M.C. Wijers, M. Jin, M. Wessling, H. Strathmann, *J. Membr. Sci.* 147 (1998) 117.
- [7] J.C. Aguilar, M. Sánchez-Castellanos, E. Rodríguez de San Miguel, J. de Gyves, *J. Membr. Sci.* 190 (2001) 107.
- [8] A.J.B. Kemperman, H.H.M. Rolevink, D. Bargeman, T. Van der Boomgard, H. Strathmann, *J. Membr. Sci.* 138 (1998) 43.
- [9] M. Muñoz, M. Oleinikova, R. García, M. Valiente, Procedimiento para la Obtención de Membranas Compuestas para el Transporte de Especies Químicas, Patent Inscription 200,000,536 (2000).
- [10] M. Oleinikova, Preparation and characterisation of activated composite membranes containing organophosphorous compounds for separation of polyvalent metal ions, Ph.D. Thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, 2000.
- [11] J. Benavente, M. Oleinikova, M. Muñoz, M. Valiente, *J. Electroanal. Chem.* 451 (1998) 173.
- [12] T. Gumí, M. Valiente, K.C. Khulbe, C. Palet, T. Matsuura, *J. Membr. Sci.* 212 (2003) 123.
- [13] J.A. Calzado, C. Palet, M. Valiente, *Anal. Chim. Acta* 431 (2001) 59.
- [14] T. Gumí, M. Oleinikova, C. Palet, M. Valiente, M. Muñoz, *Anal. Chim. Acta* 408 (2000) 65.
- [15] M. Oleinikova, C. González, M. Valiente, M. Muñoz, *Polyhedron* 18 (1999) 3353.
- [16] R. García, Nous materials en tècniques de serparació d'elements lantànids, Membranes polimèriques activades i materials inorgànics per a cromatografia, Ph.D. Thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, 1995.
- [17] I.P. Alimarin, T.V. Rodionova, V.M. Ivanov, *Russ. Chem. Rev.* 58 (1989) 863.
- [18] V.V. Denisov, U.P. Skvortsova, V.T. Yatsenko, G.V. Verevkin, *Zh. Anal. Khim.* 42 (1987) 95.
- [19] L. Bromberg, I. Lewin, A. Warshawsky, *Hydrometallurgy* 33 (1993) 59.
- [20] D. Muraviev, M. Oleinikova, M. Valiente, *Langmuir* 13 (1997) 4915.
- [21] I.S. Levin, V.V. Sergeeva, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk, Seriya Khim. Nauk* 3 (1974) 53.
- [22] O.M. Petrukhin, G.I. Malofeeva, *Theory and Practice of Extraction Processes*, Nauka, Moscow, 1985, p. 246.
- [23] M. Oleinikova, J. Macanás, M. Muñoz, M. Valiente, Solvent Extraction for the 21st Century, in: *Proceedings of ISEC'99*, vol. 2, 1999, p. 1047.
- [24] L. Bromberg, I. Lewin, H. Gottlieb, A. Warshawsky, *Inorg. Chim. Acta* 197 (1992) 95.
- [25] P.R. Danesi, *Sep. Sci. Technol.* 19 (1984) 857.
- [26] I.S. Levin, V.V. Sergeeva, V.A. Tarasova, V.I. Varentsova, T.F. Rodina, I.A. Vorsina, N.E. Kozlova, B.I. Kogan, *Zh. Neorganicheskoi Khim.* 18 (1973) 1643.
- [27] I.S. Levin, N.A. Balakireva, L.A. Novosel'tseva, V.G. Ponomareva, *Zh. Anal. Khim.* 30 (1975) 1296.
- [28] H. Nedjate, J.L. Sabot, *Bull. Soc. Chim. France* (1977) 1089.
- [29] J.L. Sabot, D. Bauer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40 (1978) 1129.
- [30] E.L. Cussler, *Proceedings of the Engineering with Membranes*, vol. I, Granada, 2001, p. 3.
- [31] M. Valcárcel, *Principios de Química Analítica*, Springer-Verlag Ibérica, Barcelona, 1999.
- [32] I.S. Levin, V.V. Seergeeva, T.F. Rodina, V.A. Tarasova, Yu.M. Yukhin, V.I. Varentsova, I.V. Vorsina, N.A. Balakireva, O.M. Frid, B.I. Kogan, G.A. Marinkina, *Proc. Int. Solvent Extr. Conf.* 3 (1974) 2137.

ANEXO II

Preparation and characterization of polymer-stabilized metal nanoparticles for sensor applications

J. Macanás¹, M. Farre², M. Muñoz¹, S. Alegret², and D. N. Muraviev^{*,2}

¹ Grup de Tècniques de Separació (GTS), Unitat de Química Analítica, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Barcelona, Spain

² Grup de Sensors i Biosensors (GSB), Unitat de Química Analítica, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Barcelona, Spain

Received 17 October 2005, revised 20 February 2006, accepted 22 February 2006

Published online 20 April 2006

PACS 61.46.Df, 67.07.Df, 72.80.Le, 81.16.Be, 82.45.Fk, 82.45.Rr

Nanomaterial-based sensing devices attract great attention of scientist and technologists due to the special properties of nano-objects, such as for example, Metal Nanoclusters (MNC), which differ from those of the bulk materials. The further development of these devices requires novel approaches to stabilize MNC and therefore, to save their unique properties. The Solid-Phase-Incorporated-Reagents (SPHINER) technique was used for *in situ* synthesis of Polymer-Stabilized Metal Nanoclusters (PSMNC), which were used in the construction of new composite electrodes. The size of Pt-PSMNC synthesized in polyvinyl chloride (PVC) and polysulfone stabilizing matrices was determined by Transmission Electron Microscopy (TEM) technique and appeared to be in majority of cases of 6–20 nm. The electrochemical characterization of PSMNC-based amperometric sensors has demonstrated that inclusion of Pt-MNC increases the electrical conductivity of the membrane and that the electrode performance strongly depends on both the type of polymeric matrix and the membrane preparation technique.

© 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction

The nano-objects attract great attention of scientists and technologists due to their unique electrical, magnetic, catalytic and other properties that differ from those of the bulk material [1, 2]. They find numerous applications in many fields of science and technology including analytical chemistry [3–6]. Nano-objects with important analytical applications are carbon nanotubes (CNT), metal salt/oxide or metal nanoparticles (MNP) or nanoclusters and others [7]. For example, the dispersion of CNT in a polymeric matrix and the design of the corresponding composite electrodes for the electrochemical detection of different analytes can in many instances substantially improve the sensitivity limits of the polymer-CNT composite electrodes [5, 8]. Similar situations are reported for the composite electrodes containing MNP, which are used as chemical sensors [9] or for the construction of MNP-based electrochemical biosensors [10]. In the last case, the MNP introduced into the stabilizing polymeric matrix (polymer stabilized MNP, PSMNP), which also immobilizes an enzyme, can enhance the electron-transfer by improving the electron conductivity of the matrix due to the shortening of the electron-hopping or electron-tunneling distance. PSMNP can also serve as mediators interacting with one of the products of the enzymatic reaction (e.g. H₂O₂) [11]. As the main drawback of MNP is their instability and as the result, the loss of their unique properties, the MNP stabilization (e.g. as PSMNP) is the crucial point in the design of new PSMNP-based sensing devices [12, 13]. Another important point in this con-

* Corresponding author: e-mail: Dimitri.Muraviev@uab.es, Phone: +34 93 581 2118, Fax: +34 93 581 2379

text is the preparation of PSMNP-containing membranes with enhanced mass-transfer parameters to improve the sensor response time. In many instances, the techniques, which are used to produce PSMNP-based sensors or biosensors are quite complex. Therefore, their further development requires the elaboration of simple and robust synthetic procedures [7, 14, 15]. In general, the main approaches for the preparation of PSMNP can be divided into two main groups: the physical and the chemical techniques. The first group includes the plasma-induced polymerization, the metal evaporation techniques or the cryochemical deposition [16]. The chemical techniques (usually less expensive) include, for example, the decomposition of precursor compounds inside the polymeric matrix or the intermatrix (or *in situ*) synthesis of PSMNP [17–20].

In this paper we report the results on development of novel routes to synthesize PSMNP by using inert (non-functionalized) polymers as MNP stabilizing media. The proposed approach is based on the incorporation of MNP precursors (metal ions) into the polymeric matrix by using Solid-Phase-Incorporated-Reagents (SPHINER), which can chemically bind metal ions and are compatible with polymer. This technique permits the loading of the polymer with the desired quantity of metal ions followed by their reduction inside the matrix to form PSMNP (intermatrix synthesis).

The known SPHINER systems include extraction intercalates, extraction chromatographic materials and solvent impregnation resins [21–23]. The solid phases in all known SPHINER systems are insoluble polymeric or inorganic supports. Moreover, no reports on the use of SPHINER systems for the synthesis of PSMNP can be found in the literature. The SPHINER systems applied within the proposed approach are based on the use of soluble (non-crosslinked) polymeric matrices and metal-selective extractants. The SPHINER systems of this type can find various applications since the reagents to be incorporated into the matrix can be selected from a large spectrum of known metal-selective extractants. Therefore, the properties of the final material (PSMNC) can be tailor-made. The metal reduction in SPHINER system can be carried out by using either chemical or electrochemical methods when using a soluble polymers. The solution containing the polymer and the extractant pre-loaded with desired metal ions can be used for casting of membranes either on an appropriate support or directly on the surface of the electrode to be used as a sensor. In the first case the reduction of metals proceeds *ex situ*, while in the second one *in situ*. In the first case after metal reduction the PSMNP-containing membrane can be dissolved to prepare a sort of “ink” to be used for the membrane deposition on the electrode surface while in the second case this step is not required.

In the present work we report the intermatrix synthesis of Pt-PSMNP inside the polyvinyl chloride (PVC) or polysulfone (PS) matrix by using SPHINER technique. Both polymers have been chosen due to their compatibility with both graphite-epoxy composite electrodes (GECE) [24] and enzymes [24]. The Pt-PSMNP-modified GECE have been characterized as electrochemical sensors to evaluate the dependence of their performance on the type of the polymer and on the membrane deposition technique.

2 Experimental

2.1 Chemicals

Inorganic salts (PtCl_4 , KCl , NaBH_4 and $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, all from Aldrich, Germany), acids and organic solvents (all from Panreac, Spain) were used as received. Polyvinyl chloride was purchased from Fluka, Germany, and polysulfone (PS, Ultrason S 3010 natur) was kindly supplied by BASF, Germany. The extractant, tributyl-phosphine oxide (TBPO, Aldrich, Germany) and the plastizicer nitrophenyl octylether (NPOE, Aldrich, Germany) were also used without any pretreatment. MilliQ water was used in all experiments carried out.

2.2 Methods

The Graphite-Epoxy Composite Electrodes (GECE) were prepared as described elsewhere [25]. The composite paste was made by mixing the graphite powder with a particle size of $50\ \mu\text{m}$ (BDH, UK), with

epoxy resin (Epotek H77) and the hardener in the ratio of 1:4 (w/w). The resulting paste was placed into a PVC cylindrical sleeve body, with the internal diameter of 6 mm and an inner electrical copper contact. In order to harden the conducting composite material, it was cured at 40 °C for seven days. Before the use, the surface of the electrode was washed with doubly distilled water and then thoroughly polished first with abrasive paper and finally with alumina paper (polishing strips 301044-001, Moyco Precision Abrasives Inc.). The experimental procedure for the preparation of PSMNP-based electrodes by SPHINER technique followed by *in situ* electrochemical reduction included the following sequential stages: 1) loading of the organic solution of extractant with platinum ions by agitation with an aqueous PtCl₄ solution, 2) separation of the organic and the aqueous phases, 3) preparation of the membrane “cocktail” by mixing solution of the polymer with the metal-loaded extractant and the plastisizer (in case of PVC), 4) deposition of the membrane on the surface of GECE followed by air drying, and 5) electrochemical reduction of metal inside the membrane. The loading of the extractant with platinum ions was done by vigorous agitation of 5 ml of 0.5 M TBPO solution in xylene and 10 ml of 0.01M Pt(IV) chloride aqueous solution in 1 M HNO₃ for 8 hours. This time has been shown to be sufficient to achieve the 100% extraction of Pt(IV) with TBPO [26]. After separation of the organic phase, xylene was evaporated on a rotor evaporator followed by the dissolution of the residue in 1–2 ml of tetrahydrofuran (THF) or N,N-dimethylformamide (DMF). PS-based membranes were prepared from membrane cocktail containing a 5% PS solution in THF or DMF and an aliquot of TBPO solution (e.g. 0.1 ml of TBPO solution per 1.0 ml PS solution). An aliquot of the membrane cocktail was deposited on the surface of GECE. The membrane deposition was carried out by using either drying or phase inversion techniques [27–29]. In the last case either pure water or DMF-H₂O mixture (DMF:H₂O = 2:1) were used as non-solvents. PVC-membranes were prepared in a similar way but in this case the membrane deposition was performed only by drying at 40 °C.

The electrochemical reduction of Pt inside the membranes was carried out by applying a constant potential of –1.6 V during 10 minutes and the final characterization of modified GECE was done by using electrochemical techniques. PVC- and PS-PSMNP-containing membrane samples were also prepared by using a conventional casting technique on a glass support followed by the chemical reduction of Pt with 0.1 M NaBH₄ in water. After metal reduction the membranes were dissolved in THF or DMF to prepare a PSMNP “ink”, which was characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM) to determine the size and structure of Pt-MNP.

2.3 Instrumentation

The morphology and the structure of Pt-PSMNP samples was evaluated by Transmission Electron Microscopy (TEM) by using a JEOL 2011 microscope (Jeol Ltd., UK). PSMNP-modified GECE were characterized by cyclic voltammetry (CV) by using an Autolab PGSTAT 10 potentiostat-galvanostat (Eco Chemie) supplied with an auxiliary platinum electrode 52-671 (Crison) and a reference Ag/AgCl electrode ORION 900200. The cyclic voltammetry was carried out to evaluate the electrochemical and the mass-transfer characteristics of PSMNP-modified GECE by using a model Fe(II) ↔ Fe(III) redox system.

3 Results and discussion

3.1 Microscopic characterization

The size of MNP in all studied systems was determined by TEM and appeared to be in the range of 5–20 nm (see Figs. 1 and 2). Figure 1 shows typical TEM images of Pt-PSMNP synthesized inside PVC stabilizing matrix by *ex situ* chemical reduction. As it is seen, small Pt-nanoparticles with a diameter close to 5 nm (see Fig. 1a) are formed in majority of cases, although bigger clusters of 20–30 nm (see Fig. 1b) can also be found in some instances. Thus, it may seem that aggregation of Pt-MNP is not completely prevented when using PVC as stabilizing matrix. Nevertheless, the most probable reason for

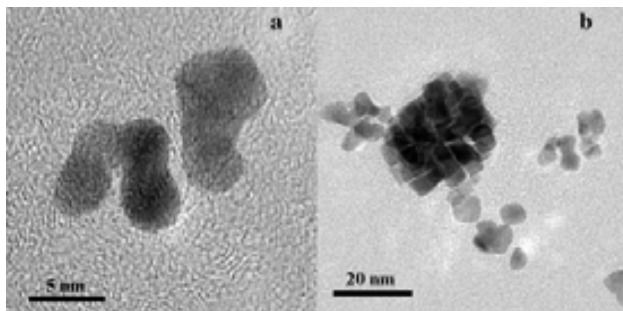


Fig. 1 Typical TEM images of PVC-Pt-ink. Formation of a) small Pt-MNP (<5 nm) and b) larger Pt-MNP clusters are observed.

formation of big MNP aggregates is their post-coalescence in the “ink” after dissolution of PSMNP-containing membrane in organic solvent. Indeed, preparation of the PSMNP samples for TEM examination required substantial dilution of the ink for deposition (1–2 drops) on the Cu-grid. Hence, the aggregation of Pt-PSMNP could proceed either right after preparation of the ink or after deposition on the grid. The same explanation can be used for interpretation of the results, presented in Fig. 2 where some typical TEM images of Pt-PSMNP synthesized inside PS matrix are shown.

The chemical reduction of Pt(IV) to Pt(0) in all cases was accompanied by visual changes of the membrane color from a slightly yellowish (associated with the yellowish color of Pt-TBPO solution) to the gray-brownish one, what testified to the formation of Pt-MNP inside the matrix. As it is seen, platinum forms small nanoparticles with an average diameter of 5–7 nm, which are partially aggregated in the grape-like fractal structures. The membrane sample in this case was prepared by using a 5 mass % solution of PS mixed with an aliquot of Pt-TBPO solution in the ratio of 10:1 (Fig. 2a and b). Double and triple amounts of Pt-TBPO solution were used for preparation of membrane samples shown in Fig. 2c and d, respectively. As it is seen, in the last two cases the aggregation of nanoparticles is much more pronounced. Besides above explanation, this fact can also be attributed to possible insufficient stabilizing efficiency of PS matrix when amount of Pt-MNP exceeds a certain limit. Note that the formation of Pt-MNP clusters is observed in membrane samples prepared by *ex situ* metal reduction. In case of *in situ*

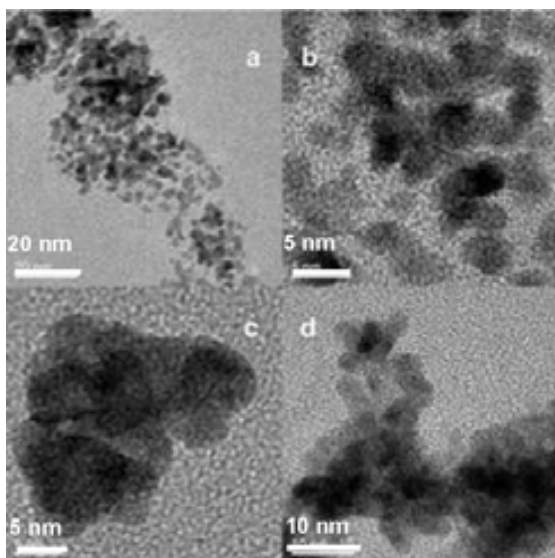


Fig. 2 Typical TEM images of PS-Pt MNP-inks. Small crystalline nanoparticles (<5 nm) are partially aggregated in clusters (a), (b). Increase of Pt-TBPO complex content in initial cocktail from 10% (a), (b) to 20% (c) or 30% (d).

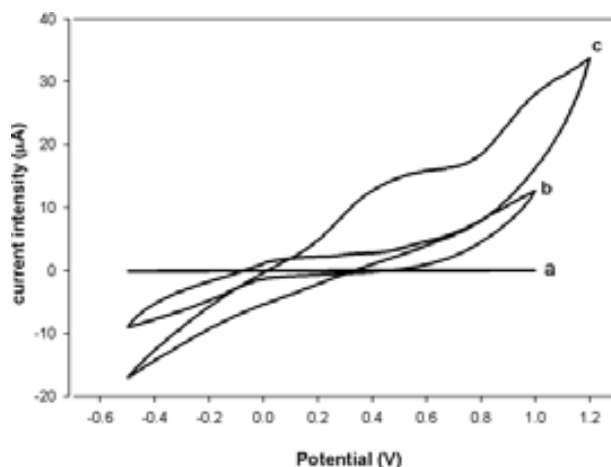


Fig. 3 Comparison of cyclic voltammetry of GECE modified with PVC (a); PVC-Pt (b) and PS-Pt (c). Conditions: membranes formation by drying; scan rate 3 mV/s, $K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM in acetate buffer pH 5, KCl 0.1 M. Electrochem. Pt reduction for 10 min at -1.6 V.

reduction this effect should not take place since the membrane dissolution step is avoided. However, this point requires additional experimental confirmation.

3.2 Electrochemical characterization

The electrochemical behavior of GECE containing PSMNP was characterized by using ($K_4[Fe(CN)_6] \leftrightarrow K_3[Fe(CN)_6]$) redox system as a reference. The results obtained by carrying out the comparative CV cycles of GECE modified with different nanocomposite membranes are shown in Figs. 3 and 4. As it is seen in Fig. 3, the modification of GECE with *in situ* prepared PVC-Pt-PSMNP (electrochemical reduction of Pt at a constant negative potential) substantially enhances the electroconductivity of the membrane in comparison with GEC-PVC (Pt-free) electrode. Nevertheless, the mass-transfer characteristics of the membrane still remain quite poor as follows from the absence of clearly pronounced Fe(II)-Fe(III) oxidation-reduction peaks. On the other hand, modification of the electrode with PS-Pt-PSMNP-membrane (prepared by drying technique) improves both the electrical conductivity and the mass-transfer characteristics of the sensor in comparison with PVC-Pt-PSMNP system. However the mass-transfer characteristics of the sensor still remain unsatisfactory. The solution of the problem has been found by changing the membrane casting technique from the conventional drying to the phase inversion technique when using the PS-Pt-inks. Indeed, as it follows from the results shown in Figs. 3 and 4a, the shape of voltamperograms of PS-Pt based sensors with membranes obtained by different methods differs dramatically from each other. The main reason for such a remarkable difference in the sensors performance is attributed to the different morphology of PS-membrane obtained by the drying and the phase inversion techniques. Unlike the first technique, the second one permits to obtain PS-membranes with highly developed macroporous structure resulting in a far higher rates of mass-transfer inside the membrane [29] what is clearly seen from the well pronounced red-ox peaks of the analyte under study. In addition, as it clearly follows from Fig. 4b, the composition of the non-solvent used in the phase inversion technique (i.e. H_2O or H_2O -DMF mixture) also strongly influences the behavior of the sensors. The main reason for the difference in the sensors performance in this case is attributed to a higher activity of pure water as a non-solvent in comparison with the H_2O -DMF mixture. Therefore, by changing the composition of the non-solvent in the precipitation bath one can substantially improve the membrane mass-transfer parameters. Indeed, as it follows from Fig. 4b, an increase by almost one order of magnitude of the maximum current intensity at identical potential values is observed for the membrane precipitated with H_2O versus that precipitated with H_2O -DMF mixture. The height of red-ox peaks on voltamperograms is known to be directly proportional to the diffusion coefficient, D , of the oxidized species ($[Fe(CN)_6]^{3-}$ ions in our case) inside the membrane. This value determines, in turn, the flux of these ions during one scanning cycle (600 s) to the surface of GECE where their oxidation occurs. As the time of

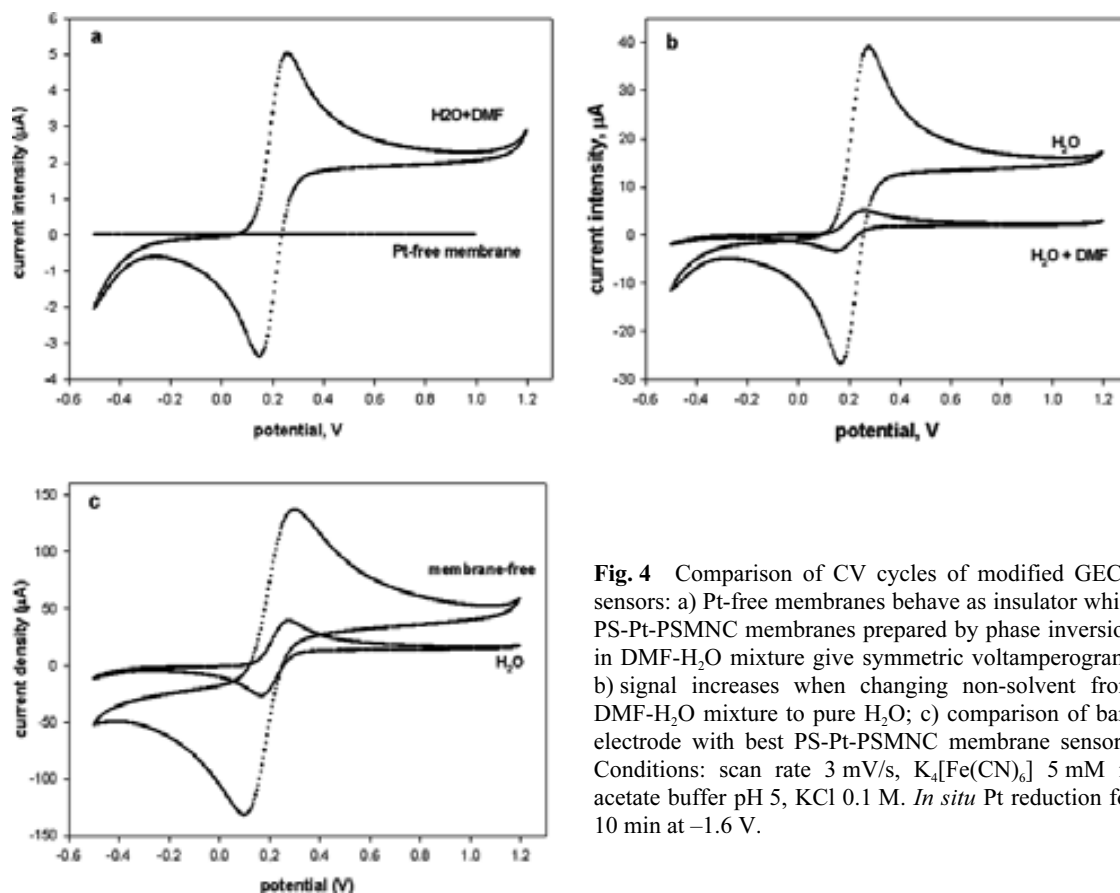


Fig. 4 Comparison of CV cycles of modified GECE sensors: a) Pt-free membranes behave as insulator while PS-Pt-PSMNC membranes prepared by phase inversion in DMF-H₂O mixture give symmetric voltamperogram; b) signal increases when changing non-solvent from DMF-H₂O mixture to pure H₂O; c) comparison of bare electrode with best PS-Pt-PSMNC membrane sensors. Conditions: scan rate 3 mV/s, K₄[Fe(CN)₆] 5 mM in acetate buffer pH 5, KCl 0.1 M. *In situ* Pt reduction for 10 min at -1.6 V.

scanning cycles is identical in all cases, the height of red-ox peaks can be considered to characterize the mass-transfer parameters of Pt-MNP-modified GECE sensors. Although the deposition of PS-membrane on the GECE surface results in approximately 3-fold reduction of the current intensity in comparison with the bare (membrane-free electrode, and therefore without any selectivity) as it is seen in Fig. 4c, the response of GECE sensors appears to be sufficiently good. This fact is of particular importance for the further development of GECE modified with PS-membranes containing MNP, different ion-selective reagents (ionophores) or enzymes and their application as sensors and biosensors, moreover, the reports in this field start to appear in the literature [30, 31].

4 Conclusions

The preparation of Platinum Polymer-Stabilized Metal NanoParticles (Pt-PSMNP) can be achieved by using sufficiently simple and inexpensive procedure. The proposed technique is based on the use of commercial polymeric matrices (i.e. PVC or PS) modified by physical incorporation of also commercial metal-selective extractants (Solid-Phase-Incorporated-Reagents, SPHINER). The reduction of the metal inside the polymeric matrix can be carried out by using either electrochemical or chemical (*in situ* or *ex situ*) techniques. In all cases, the mean size of PSMNP appears to be around 5–10 nm. The aggregative stability of particles inside the membranes appears to be sufficiently high although in some instances the clusters of larger size are also formed. The electrical conductivity of PSMNP containing membranes increases by several orders of magnitude in comparison with that of metal-free polymer what makes the applicable in electrochemical sensing devices. Finally the performance of modified GEC electrodes de-

depends on both the type of polymeric matrix and the membrane deposition technique. In the case of polysulfone membranes the phase inversion technique results in formation of membranes with far better mass-transfer parameters (due to the higher membrane porosity) than those prepared by conventional drying.

Acknowledgements This work was supported by research grant BIO2003-06087, 2003–2005 from the Ministry of Education and Science of Spain, which is also acknowledged for financial support of Dmitri N. Muraviev within the Program *Ramon y Cajal*. Many thanks are also given to Servei de Microscopia of Universitat Autònoma de Barcelona. J. Macanás is grateful to the TNT 2005 organizers for a poster award.

References

- [1] A. Henglein, *Chem. Rev.* **89**, 1861 (1989).
- [2] B. Corain and M. Kralik, *J. Mol. Catal. A.: Chem.* **159**, 153 (2000).
- [3] P. P. Edwards, R. L. Johnston, and C. N. R. Rao, in: *Metal Clusters in Chemistry*, edited by P. Braunstein, G. Oro, and P. R. Raithby (Wiley-VCH, Weinheim, 1998).
- [4] N. Herron and D. L. Thorn, *Adv. Mater.* **10**, 1173 (1998).
- [5] C. Y. Wang and X. Y. Hu, *Talanta* **67**, 625 (2005).
- [6] D. Silvestri, C. Borrelli, P. Giusti, C. Cristallini, and G. Ciardelli, *Anal. Chim. Acta* **542**, 3 (2005).
- [7] P. Fortina, L. J. Kricka, S. Surrey, and P. Grodzinski, *Trends Biotechnol.* **23**, 168 (2005).
- [8] J. Wang and J. M. Musameh, *Anal. Chem.* **75**, 2075 (2003).
- [9] M. Somasundrum, K. Kirtikara, and M. Tanticharoen, *Anal. Chim. Acta* **319**, 59 (1996).
- [10] J. Wang, *Analyst* **130**, 421 (2005).
- [11] K. Habermüller, M. Mosbach, and W. Schuhmann, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **366**, 560 (2000).
- [12] G. Schmid and L. F. Chi, *Adv. Mater.* **10**, 515 (1998).
- [13] D. H. Cole, K. R. Shull, L. E. Rehn, and P. Baldo, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 5006 (1997).
- [14] A. Weitz, J. Worrall, and F. Wudl, *Adv. Mat.* **12**, 106 (2000).
- [15] J. Zhang, N. Coombs, E. Kumacheva, Y. Lin, and E. H. Sargent, *Adv. Mater.* **14**, 1756 (2002).
- [16] J. H. Fendler, *Nanoparticles and Nanostructured Films* (Wiley-VCH, Weinheim, 1998).
- [17] A. D. Pomogailo, *Uspekhi Khimii (Russ. Chem. Rev.)* **66**, 750 (1997).
- [18] A. D. Pomogailo, *Uspekhi Khimii (Russ. Chem. Rev.)* **69**, 53 (2000).
- [19] A. D. Pomogailo, G. I. Dzhardimalieva, A. S. Rozenberg, and D. Muraviev, *J. Nanoparticle Res.* **5**, 497 (2003).
- [20] A. D. Pomogailo, A. S. Rozenberg, and I. E. Uflyand, *Metal Nanoparticles in Polymers (Russian) (Khimia, Moscow, 2000)*.
- [21] D. N. Muraviev, *Solv. Extr. Ion Exch.* **18**, 753 (2000).
- [22] A. Warshasky, *Talanta* **21**, 624 (1974).
- [23] D. N. Muraviev, in: *Integrated Analytical Systems*, edited by S. Alegret (Elsevier, Amsterdam, 2003), pp. 37–78.
- [24] M. I. Pividori and S. Alegret, *Anal. Lett.* **36**, 1669 (2003).
- [25] F. Cespedes, E. Martinez-Fabregas, and S. Alegret, *Trends Anal. Chem.* **15**, 296 (1996).
- [26] J. S. Preston and A. C. du Preez, *Solv. Extr. Ion Exch.* **20**, 359 (2002).
- [27] W. J. Koros and D. R. Paul, in: *Polymeric Gas Separation membranes*, edited by D. R. Paul and Y. Yampol'sky (CRC Press, Boca Raton, FL, 1994), pp. 209–271.
- [28] C. Barth, M. C. Goncalves, A. T. N. Pires, J. Roeder, and B. A. Wolf, *J. Membr. Sci.* **169**, 287 (2000).
- [29] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992).
- [30] A. González-Bellavista, J. Macanás, M. Muñoz, and E. Fàbregas, *Sens. Actuators B* (2005), available online: doi: 10.1016/j.snb.2005.10.040.
- [31] B. Prieto-Simon and E. Fàbregas, *Biosens. Bioelectron.* (2006), available online: doi: 10.1016/j.bios.2005.12.014.

ANEXO III

Solvent Extraction and Ion Exchange, 24: 1–23, 2006

Copyright © Taylor & Francis Group, LLC

ISSN 0736-6299 print/1532-2262 online

DOI: 10.1080/07366290600760680



Separation of Zinc and Bismuth by Facilitated Transport through Activated Composite Membranes

Jorge Macanás and Dmitri N. Muraviev

Departament de Química, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de
Barcelona, Unitat de Química Analítica, Bellaterra, Barcelona, Spain

Maria Oleinikova

Catrosa Productos Químicos S.L., Sabadell, Spain

Maria Muñoz

Departament de Química, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de
Barcelona, Unitat de Química Analítica, Bellaterra, Barcelona, Spain

Abstract: This paper reports the results on the further development of activated composite membranes (ACM) containing di-2-ethylhexyl-dithiophosphoric acid (D2EHDTPA) as a carrier. The selectivity and transport properties of D2EHDTPA-based ACMs towards different metal ions including bismuth and zinc appear to be interconnected with each other. It has been shown that unlike the liquid-liquid extraction of bismuth, the use of D2EHDTPA-ACM permits to recover and to concentrate bismuth from a highly saline medium without irreversible destruction of the carrier. The difference in the rates of bismuth and zinc transport through ACMs permits their separation since the former is concentrated in the stripping solution and the latter retains in the feed compartment of the membrane cell.

Keywords: Metal separation, bismuth, zinc, activated composite membrane, di(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid

Received 20 November 2005, Accepted 21 February 2006

Address correspondence to Maria Muñoz, Grup de Tècniques de Separació en Química, or to Dmitri N. Muraviev, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Grup de Sensors i Biosensors, Unitat de Química Analítica, Bellaterra E-08193 Barcelona, Spain. Tel.: +34 935812123; Fax: +34 935812379; E-mail: maria.munoz@uab.es or dimitri.muraviev@uab.es

INTRODUCTION

The majority of industrial effluents and wastewaters may carry potentially toxic metal ions in low concentrations that should be removed prior to the water disposal or reuse.^[1,2] Some recovery technologies (i.e., solvent extraction and ion exchange) allow not only removal but also the recovery of metal ions, but they are rarely used industrially because of high capital and operating costs. Selective membranes seem to be a suitable and efficient economic alternative for this separation and purification procedure.^[3]

Coupled transport across supported liquid membranes (SLMs) was developed some years ago as an emerging technology for the removal of trace metals from waste streams^[4] and as a separation step previous to some analytical methods.^[5] The principle of such separation technique is analogous to perform extractions and back-extractions on a continuous basis: at the feed solution/membrane interface, the target metal ion reacts to form a neutral complex which diffuses to the membrane/receiver boundary where the reverse reaction occurs.^[6,7] For acidic extractants, a pH gradient serves as the driving force and the facilitated transport occurs regardless of the relative concentrations of the target metal ion in the receiver and feed phases.^[8] SLMs have been widely studied for the recovery of many compounds of interest but they have not been industrially applied yet due to their short durability provoked by the leakage of the organic extractant from the pores of support, the formation of emulsions in these pores, and the loss of the organic solvent.^[9-11] This paper deals with a new concept for separation, removal and recovery of metal ions based upon the use of the activated composite membranes (ACMs), which have demonstrated more stable transport properties within long periods compared with SLMs.^[12-14] The ACMs can be described in terms of their structure as a combination of two different polymeric membrane layers (polysulfone and polyamide) with an ion selective reagent trapped inside the top polymeric matrix.^[15] From this viewpoint they can be referred to as solid phase incorporated reagents (SPHINER).^[16] The known SPHINER systems include, for example, extraction chromatographic materials (ECM),^[17] solvent impregnated resins (SIR)^[18] and some other materials.^[19]

Many metal ions are to be removed and recovered from industrial streams and wastewaters either due to their toxicity or high economic value. In this regard, the further development of ACM, which are applicable for selective recovery of valuable/toxic metal ions from water effluents, may contribute to the solution of this problem. Separation and recovery of metals such as Zn, Cu, Pb, Sn, In, Ho, Pr, Hg, and Cd with ACMs have been already demonstrated.^[13,14,20,21] Here we report for the first time the results on the evaluation of ACM transport properties towards bismuth(III) ions.

Bismuth is essentially a by-product of lead and copper production but it is also found associated with zinc ores. It is widely used for various industrial purposes such as preparation of paints, pigments, zinc-containing alloys,^[22] ceramics and superconductors,^[23,24] in organic synthesis,^[25] and in the

Zinc and Bismuth Separation by Facilitated Transport

3

91 production of pharmaceuticals for medical treatments of gastrointestinal
92 disorders.^[26] Due to the growing use of bismuth the probability of its appear-
93 ance in the environment increases. This dictates the need to develop efficient
94 methods for bismuth removal and recovery due to the toxicity of this element
95 and its danger for the human health.^[27]

96 In the last decades, emphasis has been made on the development of new
97 technologies for bismuth recovery to find possible ways to increase the effi-
98 ciency of conventional processes including extraction of bismuth by the precipi-
99 tation of bismuth oxychloride from hydrochloric solutions. Considering this
100 point, anion-exchange, neutral and cation-exchange extractants have been
101 suggested for the liquid-liquid extraction separation of bismuth from accompa-
102 nying elements.^[28,29] In this case, back-extraction is usually performed with
103 concentrated solutions of oxidizing acids that cause the destruction of the
104 metal complex due to irreversible oxidation of the extractant.^[30] Only few
105 attempts for selective transport of bismuth ions through supported liquid
106 membrane have been reported by using Cyanex 301 as a carrier.^[31]

107 Di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid D2EHDTPA has been reported to
108 exhibit high chemical stability and suitable properties to extract selectively a
109 number of metals including bismuth along with almost complete insolubility
110 in aqueous solutions of both acids and alkalis.^[32-34] For this reason it can be
111 considered as one of the best candidates for the use as a carrier in ACMs for
112 selective transport of bismuth.

113 The present work reports the results on the further development of ACMs
114 containing D2EHDTPA as a carrier. The main goal of this study was to
115 demonstrate the possibility of back-extraction of bismuth without oxidation
116 of the carrier molecule and therefore, the possibility of the use of
117 membranes in repetitive separation cycles. The selectivity of D2EHDTPA-
118 based ACMs towards different metal ions including bismuth is analysed and
119 discussed in terms of both non-equilibrium (ion fluxes) and equilibrium
120 (extraction and complex stability constants) parameters of the system. The
121 successful separation of zinc and bismuth from the binary mixtures by using
122 facilitated transport through ACM is demonstrated.

123

124

125 EXPERIMENTAL

126

127 Reagents

128

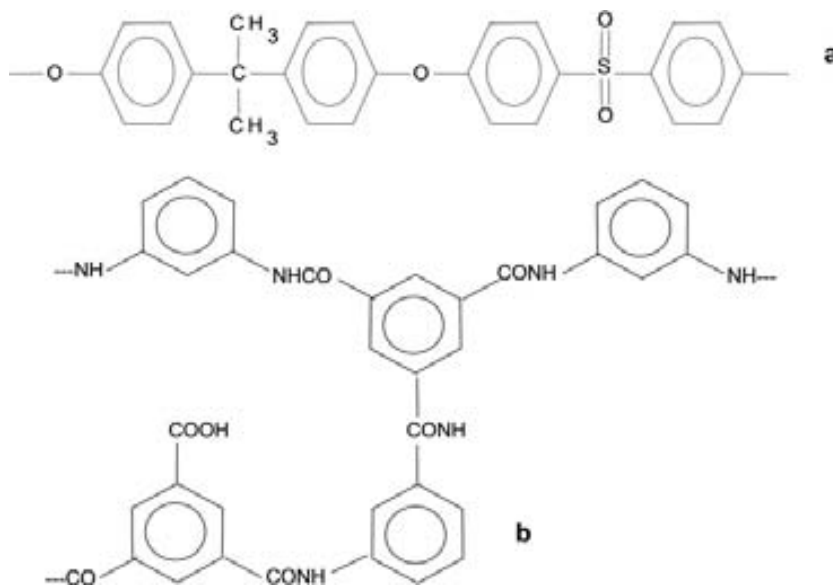
129 Di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid (D2EHDTPA) was synthesised and
130 purified by following the procedures described elsewhere^[35] and its purity
131 was determined by titration with a standardized NaOH solution in ethanol
132 media. Solutions of 0.5 mol/L D2EHDTPA in hexane were used to prepare
133 ACM samples. All other chemicals were of analytical reagent grade and
134 were used as received. Doubly distilled water was used for the preparation
135 of metal containing feed and HCl stripping solutions.

Membrane Preparation

D2EHDTPA-ACM preparation has been reported in preview publications.^[12,20,36,37] A casting solution of Ultrason S polysulfone (BASF) (Scheme. 1a) was prepared by overnight dilution of commercial polysulfone in N,N-dimethylformamide up to a final concentration of 15% by mass. This casting solution was used for making reinforced polysulfone membranes by phase inversion technique over non-woven fabric (Hollytex). The preparation of the thin dense layer of polyamide (Scheme 1b) containing D2EHDTPA was carried out by interfacial polymerization technique. This dense layer was prepared from an aqueous 1,3-phenylenediamine solution that was used to impregnate the hydrophilic polysulfone membrane and an hexane solution containing 0.5 M D2EHDTPA and 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride. The excess of the solutions was washed off the membrane surface with distilled water and finally the membranes were dried in an oven at 60°C for 15–30 min.

Membrane Experiments

The measurements of ion transport were carried out at 20°C ± 0.2 in an air-conditioned room using a two compartments membrane cell of 200 mL each.^[14,15,20] The D2EHDTPA-ACM was placed on the circular window



Scheme 1. Molecular structure of repeated units of (a) polysulfone and (b) polyamide polymeric matrices.

Zinc and Bismuth Separation by Facilitated Transport

5

(12 cm²) separating the two half-cells. Feed and stripping solutions placed in each compartment of the cell were vigorously agitated by constant speed mechanical stirrers. The pH was monitored by using a Crison pH meter 507 (Barcelona, Spain) supplied with a combined glass electrode. In all the experiments a constant concentration of 2.2 M HCl was used in the stripping solution and, at the same time, the feed phase contained NaCl 2.2 M with the purpose of maintaining the ionic strength to a constant value. The concentration of metal ions in both feed and stripping solutions was determined analyzing aliquots by atomic emission spectrometry (ICP-AES technique) using an ARL Model 3410 spectrometer (Fisons, Beverly, MA) provided with a minitorch. The results of experiments carried out were expressed by plotting the degree of extraction (%) versus time. The rate of ion transfer through the membrane (ion flux, J , mol · m⁻² · s⁻¹) was evaluated from the initial slopes of the respective concentration-time histories (determined by the linear regression technique) through the use of the following equation:

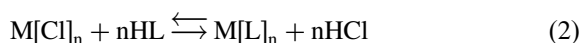
$$J = \left(\frac{V_{f,s}}{S_m} \right) \cdot \frac{dC}{dt} \quad (1)$$

where $V_{f,s}$ is the volume of the feed or the stripping phase; S_m is the membrane working area; C is the concentration of ion under interest in respective phase and t is the time.

RESULTS AND DISCUSSION

Mechanism of Membrane Transport in ACMs

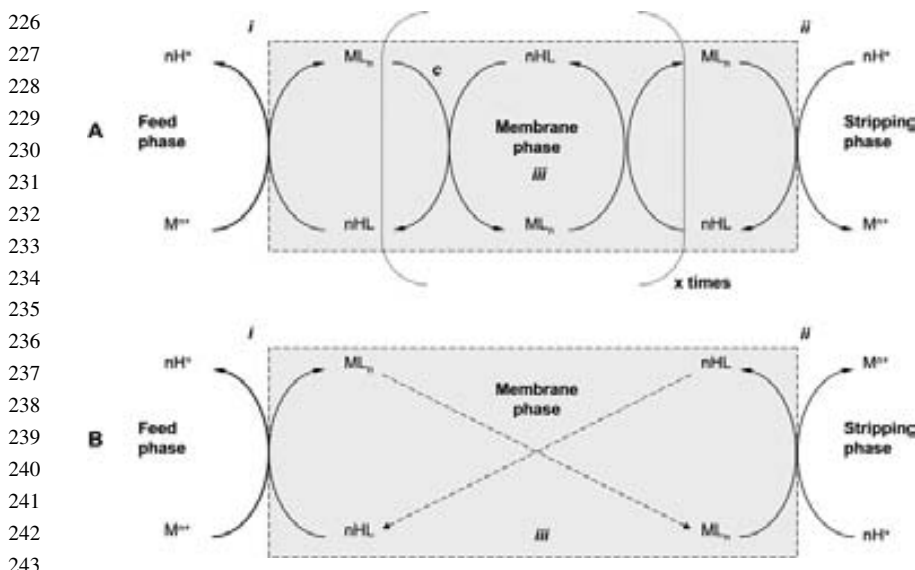
The schematic diagrams of the facilitated transport of metal ions in the ACM system are shown in Fig. 1. The metal ion transport starts at the feed phase/membrane interface with the following ligand exchange reaction:



where HL denotes the D2EHDTPA molecule. Since the carrier does not react with the membrane forming polymers, it can therefore be considered not covalently bound to the here polymeric matrix.^[36] Nevertheless, it can be partially retained by the membrane matrix due to the ionic interaction between the negatively charged groups of the carrier ($-S^-$) and the protonated polyamide layer. This hypothesis is supported by the results of characterization of freshly prepared membranes reported by Ariza et al.^[38,39] They used X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique to analyse ACM samples, which contained either di(2-ethylhexyl) phosphoric acid or di(2-ethylhexyl) dithiophosphoric. Considering the variations in the N1s signal for the polyamide layer and those in the P 2p and the S 2p signals for the

6

J. Macanás et al.



244 **Figure 1.** (A) Schematic diagram of ion hopping mechanism. Complexation and
 245 decomplexation reactions proceed successively at (i) feed phase/membrane interface,
 246 (ii) membrane/stripping phase interface and (iii) inside membrane. Exchange reactions
 247 between carrier-metal ion complexes and protons are repeated n times inside mem-
 248 brane until the transported species reach corresponding phase. (B) Schematic diagram
 249 of carrier free diffusion mechanism. Carrier species (metal complexes, ML_n , and pro-
 250 tonated molecules, HL) diffuse across membrane after complexation-decomplexation
 251 reactions at membrane boundaries (i) and (ii). Diffusion of both ML_n and HL species
 252 proceeds under action of respective concentration gradient inside the membrane (iii).
 253

254 carrier, they have made the conclusion that the carrier inside the freshly
 255 prepared membranes exists in both free and ionically bound forms.

256 As a consequence, the carrier facilitated transport of metal ions inside the
 257 membrane phase can proceed by the following two mechanisms (in certain
 258 instances proceeding simultaneously, see below) shown schematically in
 259 Fig. 1. The first one is known as the “ion hopping mechanism” (see
 260 Fig. 1a), which is usually accepted for the membranes with fixed functional
 261 groups (i.e., ion exchange membranes). In our case it proceeds due to the suc-
 262 cessive complexation-decomplexation reactions between bound D2EHDTPA
 263 and metal ions or protons.^[3] On the other hand, the free diffusion of the carrier
 264 in the protonated form and in the form of metal-carrier complex inside the
 265 membrane under action of respective concentration gradients (the second
 266 mechanism) is also possible for the unbound (free) D2EHDTPA fraction
 267 (see Fig. 1b). However, a relatively big size of the carrier molecule and the
 268 absence of plasticizers inside the membrane polymeric matrix (which can
 269 enhance the carrier diffusion due to the lowering of effective membrane
 270 viscosity) reduce considerably the freedom of the carrier movement

Zinc and Bismuth Separation by Facilitated Transport

7

(diffusion) inside the membrane. This makes the second mechanism less probable than the first one or at least reduces its contribution to the total ion transport.

In any case, a counter-current transport of protons should occur in order to achieve the decomplexation reaction. As is seen in Table 1, the final pH values (measured at the end of the ion transport experiment) are lower than the initial ones, which testify to the counter transport of H^+ in all the systems studied. The transport of protons from the stripping to the feed phase can proceed either by ion-exchange hopping or by conventional diffusion of the carrier in the acidic form due to (in both cases) sufficiently high concentration gradient of H^+ (2.2 M in the stripping phase versus 0.01 M in the feed, see Table 1). As a result, the transport of metal ions in the opposite direction can be considered to be maintaining the electroneutrality conditions in the membrane. From this viewpoint one can expect that transport of metal ions in the system under consideration must proceed not only by the concentration gradient but also against the gradient in the two aqueous phases (so called "uphill transport" mechanism). The data shown in Fig. 2 confirm this supposition. Indeed, as it is seen, the transport of bismuth ions in System 6 (see Table 1) starts with equal Bi^{3+} concentration in both feed and stripping phases (zero concentration gradient) and continues under a progressively steeper negative gradient. On the contrary, the transport of sodium ions, whose concentration gradient is even higher than that of the protons (see Table 1), is not observed in either of the systems studied due to the negligible affinity of the carrier for sodium ions. Thus, the "uphill transport" of bismuth is the result of the extremely high selectivity of the carrier for this ionic species. The metal transport ends at the membrane/stripping phase interface with the final split-up of D2EHDTPA-metal complexes in the highly acidic receiver phase due to the reverse reaction described by Eq. (2).

Table 1. Main parameters of systems studied

System No.	Feed phase (initial)			Stripping phase (initial)				
	[Bi] (mM)	[Zn] (mM)	Zn : Bi	Medium				
				NaCl (M)	pH _{in} ^a	pH _{fin} ^a	Medium HCl (M)	[Bi] (mM)
1	0.75	—	—	2.2	2.00	0.77	2.2	—
2	—	0.75	—	2.2	2.00	0.70	2.2	—
3	0.15	0.75	5	2.2	2.00	0.64	2.2	—
4	0.45	0.75	1.7	2.2	2.00	0.41	2.2	—
5	0.75	0.75	1	2.2	2.00	0.64	2.2	—
6	0.375	—	—	2.2	2.00	0.78	2.2	0.375

^apH_{in} and pH_{fin} are the initial and the final pH values of the medium.

8

J. Macanás et al.

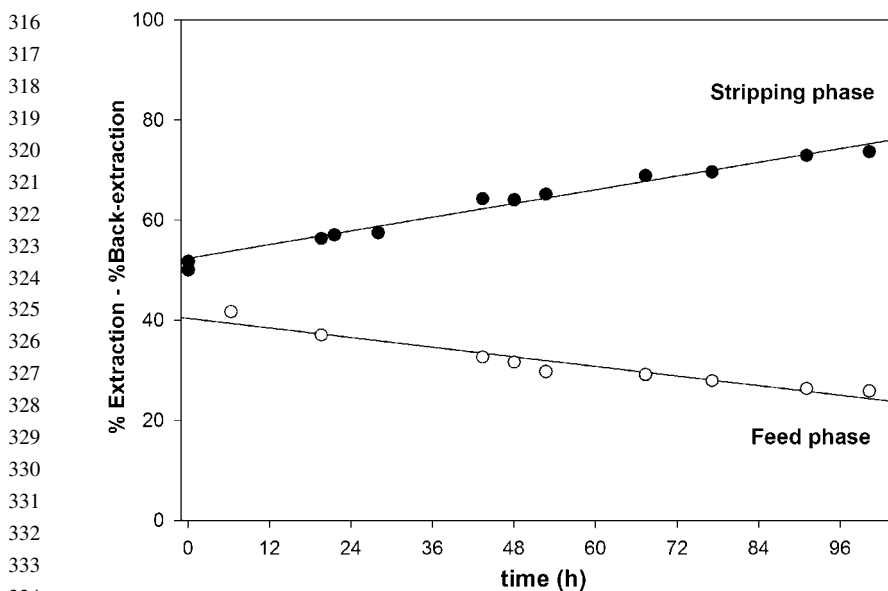


Figure 2. Extraction (○) and back-extraction time-histories (●) for “up-hill” transport of Bi^{3+} in System 6 (see Table 1).

From all of the above facts one can conclude that the metal transport in the monocomponent-ACM systems can be assumed to proceed, at least in part, by the “ion-hopping” or “ion-jumping” mechanism, which has been reported by many authors for the SLMs, the plasticized organic membranes and the complex-forming ion exchangers.^[40–44] According to this mechanism, the diffusion of metal ions inside an ACM proceeds by “hopping” from one functional group of the carrier to another or from one “potential well” to another.^[40] The time for ion diffusion inside the membrane can be considered to be directly proportional to the sum of the ion residence times in each potential well, which, in turn, is proportional to the well “depth.” The depth of potential well is determined by the stability of D2EHDTPA-metal complex, i.e. the higher the stability the deeper the well. From this viewpoint the kinetics of ion transport in ACMs must be inversely proportional to stability constants of respective D2EHDTPA-metal complexes, K_L . Besides, in metal chloride systems the stability constant of the metal chloride complexes, K_{Cl} , must be also taken into account.^[45] As a result, the equilibrium constant, K_{eq} , of the ligand exchange reaction (Eq. (2)) is determined by the following relationships:

$$K_{eq} = K_L/K_{Cl} \quad \text{or} \quad \log K_{eq} = \log(K_L) - \log(K_{Cl}) \quad (3)$$

The stability constants (K_L) of metal ion complexes with D2EHDTPA are not available while the extraction constants (K_{ex}) in corresponding liquid-liquid extraction systems can be found in the literature.^[33]

Zinc and Bismuth Separation by Facilitated Transport

9

361 As it has been previously reported,^[20,45] K_{ex} is directly proportional to K_L
 362 and therefore, substitution of K_L with K_{ex} in Eq. (3) gives the following equation:

$$363 \quad K_{eq} = \alpha \cdot K_{ex}/K_{Cl} \quad \text{or} \quad \log K_{eq} = \log(K_{ex}) - \log(K_{Cl}) + \log(\alpha) \quad (4)$$

364
 365 where $\alpha = \text{const}$ is the proportionality coefficient, which includes the carrier
 366 acidity constant, the carrier distribution constant and the metal complex distri-
 367 bution constant.^[46] The values of K_{ex} and K_{Cl} for a number of metal ions along
 368 with corresponding metal ion fluxes through D2EHDTPA-ACMs, J_{strip} , of the
 369 same type that has been used in this work are collected in Table 2. As it is seen,
 370 the values of J_{strip} do decrease with the increase of K_{ex} . As follows from the
 371 data of Table 2 and from Eqs (3) and (4), the kinetics of facilitated ion transport
 372 (e.g., ion flux, J , see Eq. (1) in the systems under consideration can be supposed
 373 to be inversely proportional to K_{ex}/K_{Cl} or to $\log(K_{ex}) - \log(K_{Cl})$. If this hypoth-
 374 esis is valid, the dependence of J versus $1/\log(K_{ex}) - \log(K_{Cl})$ must be linear. Note
 375 that similar argumentations can be used to derive the same conclusion when con-
 376 sidering the conventional diffusion mechanism. The results shown in Fig. 3, where
 377 $J_{strip} = f[1/\log(K_{ex}) - \log(K_{Cl}) = 1/\Delta K_{stab}]$ dependences for a number of metal
 378 ions (see Table 2) are presented, confirm this hypothesis. In addition, another
 379 important conclusion, which follows from the results shown in Fig. 3, concerns
 380 the interconnection of equilibrium (extraction constants) and non-equilibrium
 381 (ion fluxes) parameters of the ACM systems that gives a possibility to predict
 382 the transport properties (at least at a qualitative or semi-quantitative level) of
 383 metal ions in multicomponent systems.

386 Ion Transport in Monocomponent Systems

387
 388 The metal ion flux values plotted in Fig. 3 for Zn and Bi were calculated from the
 389 experimental data shown in Fig. 4 by using Eq. (1). As it is clearly seen
 390 in Fig. 4a, the transport of bismuth ions through ACM ($J_{feed} = 0.11$ and
 391

392
 393 **Table 2.** Values of metal ion fluxes through D2EHDTPA-ACM and values of
 394 corresponding extraction (K_{ex}) and chloride complex stability constants (K_{Cl})

395 396 397	Metal ion	Flux, J_{strip} , ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	Log K_{ex} ^[33]	Chloride complex	Log K_{Cl} ^[39]
398	Sn^{2+}	3.55 ^a	4.45	SnCl_3^-	1.70
399	Zn^{2+}	5.12 ^b	2.25	ZnCl_4^{2-}	0.20
400	Cd^{2+}	2.07 ^a	7.01	CdCl_3^-	2.40
401	In^{3+}	0.67 ^a	10.22	InCl_2^+	2.20
402	Cu^{2+}	0.15 ^a	12.30	CuCl^+	0.64
403	Bi^{3+}	0.11 ^b	20.10	BiCl_6^{3-}	6.60

404 ^aMetal ion fluxes adapted from [20].

405 ^b J_{strip} determined in this work.

10

J. Macanás et al.

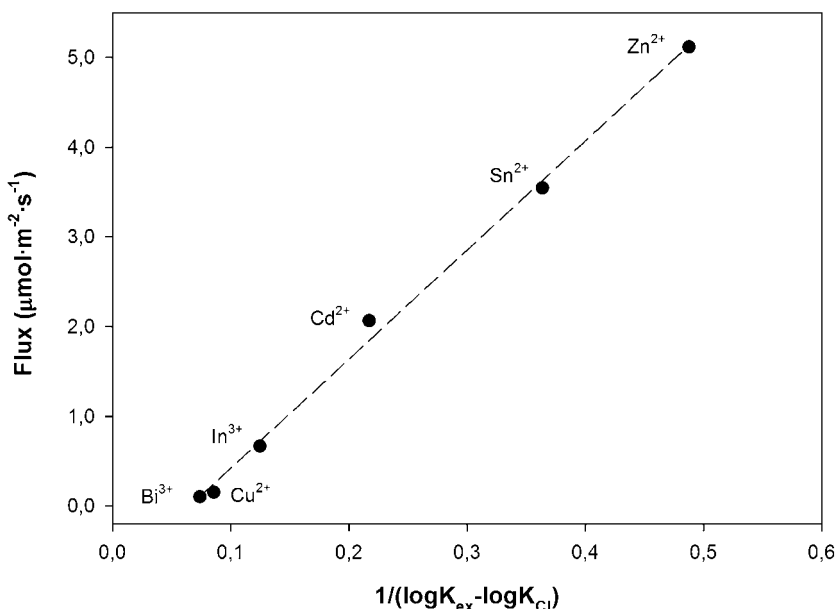


Figure 3. Dependence of metal ion fluxes on $(\log K_{ex} - \log K_{Cl})^{-1}$ (see text). Data is adjusted by simple linear regression with slope = $12.17 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, intercept = $-0.80 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ and r coefficient = 0.9992.

$J_{\text{strip}} = 0.106 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) proceeds far more slowly than that of zinc ($J_{\text{feed}} = 5.20$ and $J_{\text{strip}} = 5.12 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). At the same time, the comparison of the extraction degree-time histories of Bi transport presented in Figs. 2 and 4a shows that, as one can expect, the “uphill transport” of bismuth proceeds slower than the transport under additional action of concentration gradient.

Another important conclusion, which follows from the results shown in Fig. 4a, concerns the efficiency of bismuth back-extraction (stripping) from the membrane with 2.2 M HCl despite a very high value of $\text{Bi}(\text{D2EHDTPA})_3$ stability constant ($\log K_{ex} = 20.1$). The high stability of Bi-D2EHDTPA complex does not permit to re-extract the metal with acids in the D2EHDTPA-based liquid-liquid extraction systems. Therefore, the stripping in this case is usually carried out by oxidative decomposition of bismuth complex that leads to the destruction of extractant molecules.^[34] In the case of D2EHDTPA-ACM systems this drawback appears to be overcome and therefore, the membranes can be reused due to their sufficient stability (see below).

The comparison of the feed and the stripping extraction-time histories shown in Fig. 4 (for both zinc and bismuth) indicates that not all metal ions pass through the membrane from the feed to the stripping phase. Since in all cases the system is closed (in the thermodynamic sense) the non-zero difference between two ion fluxes (J_{feed} and J_{strip}) indicates that a part of the

Zinc and Bismuth Separation by Facilitated Transport

11

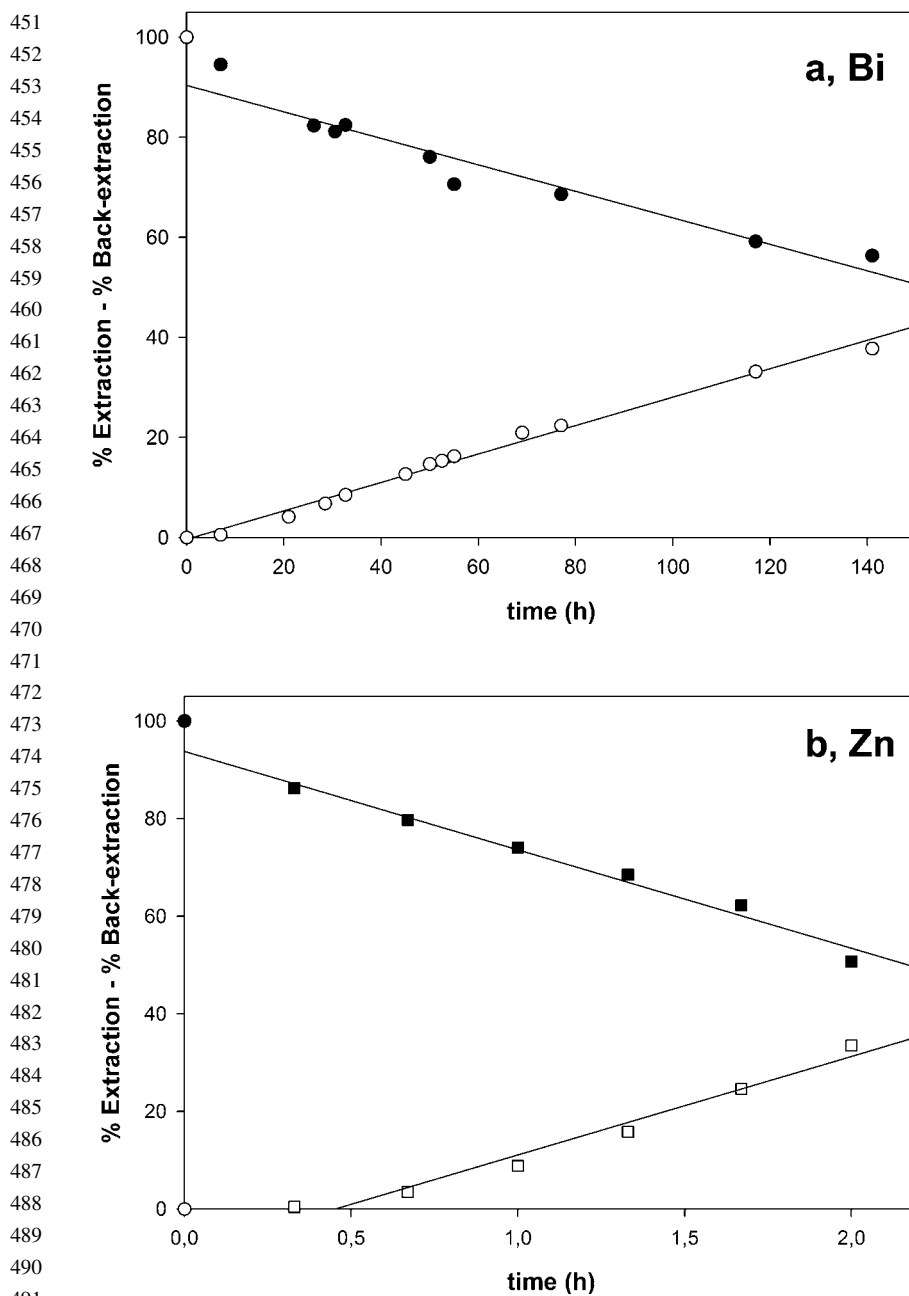


Figure 4. Extraction (filled symbols) and back-extraction (empty symbols) time-histories for (a) Bi³⁺ (●, ○) and (b) Zn²⁺ (■, □) obtained in Systems 1 and 2, respectively (see Table 1).

496 metal is retained inside the membrane. The amount of metal ions accumulated
497 in ACM during different periods of time ($m_{\text{membr}}(t_i)$) can be easily calculated
498 by the following simple equation describing the mass-balance in the system
499 under consideration:

$$500 \quad m_{\text{membr}}(t_i) = m_o - m_{\text{feed}}(t_i) - m_{\text{strip}}(t_i) \quad (5) \quad \text{Q1}$$

502 where $m_{\text{feed}}(t_i)$ and $m_{\text{strip}}(t_i)$ are the amounts of metal at time t_i , which enter
503 (from the feed) and leaves the membrane (to the stripping phase), respectively;
504 and m_o is the initial amount of the metal in the feed phase. The results of these
505 calculations are shown in Fig. 5. As it is seen, the accumulation of both metals
506 in the membrane phase follow a quite similar trend: a relatively fast membrane
507 loading up to a constant value, which remains unchanged for a certain period
508 of time (forms a sort of plateau), followed by gradual decrease of the metal
509 content in the ACM phase due to the membrane stripping. In the case of
510 zinc, the membrane loading and stripping proceed far faster than that of
511 bismuth. The period of time corresponding to the plateau range is also
512 shorter for Zn than for Bi. The lag time for Zn and Bi, estimated from the
513 initial parts of the stripping-time curves shown in Fig. 5, equals 0.5 and 7
514 hours, respectively. Both the faster accumulation of zinc in ACM and the
515 faster transport through the membrane are associated with corresponding
516 K_{ex} value, which is far lower for Zn ($\text{Log}K_{\text{ex}} = 2.25$) in comparison with
517 that for Bi (see Table 2 and Fig. 3).

518

519

520 **Stability of Membrane Transport**

521

522 The long term stability of ACMs was estimated by carrying out several suc-
523 cessive bismuth ion transport cycles with the same membrane sample. Feed
524 and stripping solutions were changed for the fresh ones at the end of each
525 cycle (140 hours). The results of the measurements of J_{feed} and J_{strip} values
526 in three consecutive bismuth transport cycles are represented in Table 3
527 along with corresponding regression errors. As it is seen, both J_{feed} and J_{strip}
528 values decrease after the first cycle. Nevertheless, both flux values remain
529 almost constant in the following cycles. The most probable reason for the
530 flux drop can be associated with the partial leakage of the carrier from
531 ACM in the course of the first bismuth transport cycle. As in any other
532 SPHINER systems (see Introduction), the solid phase immobilized reagent
533 (e.g., extractant or carrier in SIR or ACM) can be initially in more stable
534 and less stable states. The extractant stability is determined by several
535 factors, such as for example, possible extractant-polymer matrix interactions
536 due to formation of covalent or hydrogen bonds, ionic interactions, immobi-
537 lization of extractant in different parts of the immobilizing matrix (in pores or
538 gel regions), etc.^[18] The less stable part of immobilized extractant is washed
539 out within the first runs (separation or transport experiments) as it is observed,
540 for example, in the case of SIR system.^[16] The rest corresponds to the most

Zinc and Bismuth Separation by Facilitated Transport

13

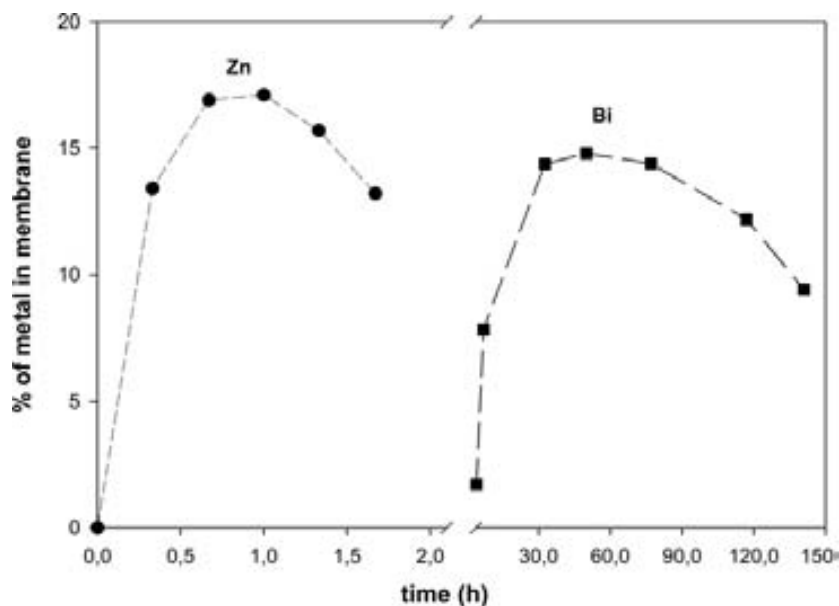


Figure 5. Metal ion accumulation in ACM samples along the time corresponding to experimental Systems 1 (Bi^{3+} , ■) and 2 (Zn^{2+} , ●) (see Table 1).

stable part of extractant which remains inside the immobilizing matrix for a long period of time.^[38,39,47]

The verification of the hypothesis about the partial leakage of D2EHDTPA from ACM follows from the results of analysis of phosphorus content in the aqueous phases, which has been performed by using ICP-technique after each membrane experiment. The results showed the appearance of small amounts of phosphorus (≤ 1 ppm) in both the feed and the stripping phases after the first run but no phosphorus was detected in the following cycles. Consequently, even when a part of the carrier leaches from the membrane after the first experiment, the D2EHDTPA-ACMs remain stable enough to maintain their transport properties at a constant level for about three weeks. Although the evaluation of

Table 3. Results of consecutive transport of bismuth ions cycles through D2EHDTPA-ACM in System 1 (see Table 1). Duration: 141 hours

Cycle	J_{feed} ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	J_{strip} ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
1st	-0.11 ± 0.03	0.106 ± 0.006
2nd	-0.042 ± 0.008	0.048 ± 0.006
3rd	-0.043 ± 0.008	0.042 ± 0.002

586 ACM sample stabilities requires longer test-experiments, the results obtained
587 provide a clear confirmation of the higher stability of ACM versus SLM and
588 hence, the possibility to use the membranes of this type in different hydrometal-
589 lurgical applications.

590 Taking into account the above results, the hypothesis about the combined
591 transport mechanism (by both ion-hopping and free carrier diffusion) seems to
592 be valid mainly for the freshly prepared membranes. From this viewpoint, the
593 remaining transport ability of the membrane (after the first cycle) could be
594 ascribed to proceed mainly by the ion-hopping mechanism as the membrane
595 contains in this case only strongly retained (ionically bound) carrier
596 molecules. Hence, the “additional” ion flux, which is observed in the first
597 cycle (the difference between fluxes in the first and in the successive cycles)
598 can be considered to proceed basically by the free diffusion mechanism
599 being an additional contribution into the total ion flux through the
600 membrane. The validity of the last conclusion is confirmed by the following
601 estimations: the final phosphorus concentration in both the feed and the
602 stripping phases (200 mL each) after the first cycle has been determined to
603 be around 1 ppm (close to quantification limit). From this, one can calculate
604 the percentage of the carrier that is leached from the membrane during the
605 first cycle. Since 1 ppm of phosphorous corresponds to the carrier concen-
606 tration of $3.23 \cdot 10^{-5}$ mol/l, the total number of carrier moles in both
607 aqueous phases is 13×10^{-6} . The carrier concentration in D2EHDTPA-
608 ACM (identical to that used in this work) has been reported^[48] to be around
609 2.5×10^{-6} mol/cm². For a membrane with the working area of 12 cm²
610 the total carrier content equals to 30×10^{-6} moles. Hence, the amount of
611 leached carrier is around 43%. This value is close to the interval of ion
612 fluxes reduction ($60 \pm 15\%$), which is observed in the successive (after the
613 first) transport cycles (see Table 3).

614

615

616

617 **Selectivity of Ion Transport in Binary Systems**

618

619 Strictly speaking all the above described monocomponent systems have to be
620 considered as binary ones due to sufficiently high concentration of NaCl
621 solution in the feed phase (see Systems 1, 2, and 6 in Table 1). Nevertheless,
622 in all of the above cases no transport of sodium ions through ACMs from the
623 feed to the stripping phase was observed. In other words the D2EHDTPA-
624 based ACMs demonstrate an indefinitely high selectivity towards Zn and Bi
625 versus Na ions. From this one can conclude that D2EHDTPA-ACMs are
626 essentially impenetrable for ions which D2EHDTPA extraction constants
627 are very low (unextractable ionic species). Besides Na⁺, the group of these
628 ions also include K⁺, Ca²⁺, and Al³⁺.^[33] From this viewpoint, the above con-
629 clusion can be quite obviously extended to, for example, separation of Al-Zn
630 and Al-Bi binary system of practical importance.^[22,49]

Zinc and Bismuth Separation by Facilitated Transport

15

631 Another important conclusion, which follows from the results obtained in
632 the Na-Zn system, concerns a quite logical analogy to be expected in the
633 behavior of metal ions in unextractable-extractable and weakly extractable-
634 strongly extractable bicomponent systems. For example, the behavior of Zn
635 in presence of Bi must resemble that of Na in presence of Zn, due to the differ-
636 ence in their K_{ex} values (see Table 2 and Fig. 3). This supposition can be also
637 formulated in a more general form: the presence of a far stronger extractable
638 component in a binary mixture may substantially decrease the transport of the
639 second (less extractable) ion. To confirm this hypothesis, a series of exper-
640 iments with Systems 3, 4, and 5 (see Table 1) has been carried out and the
641 corresponding results are shown in Fig. 6.

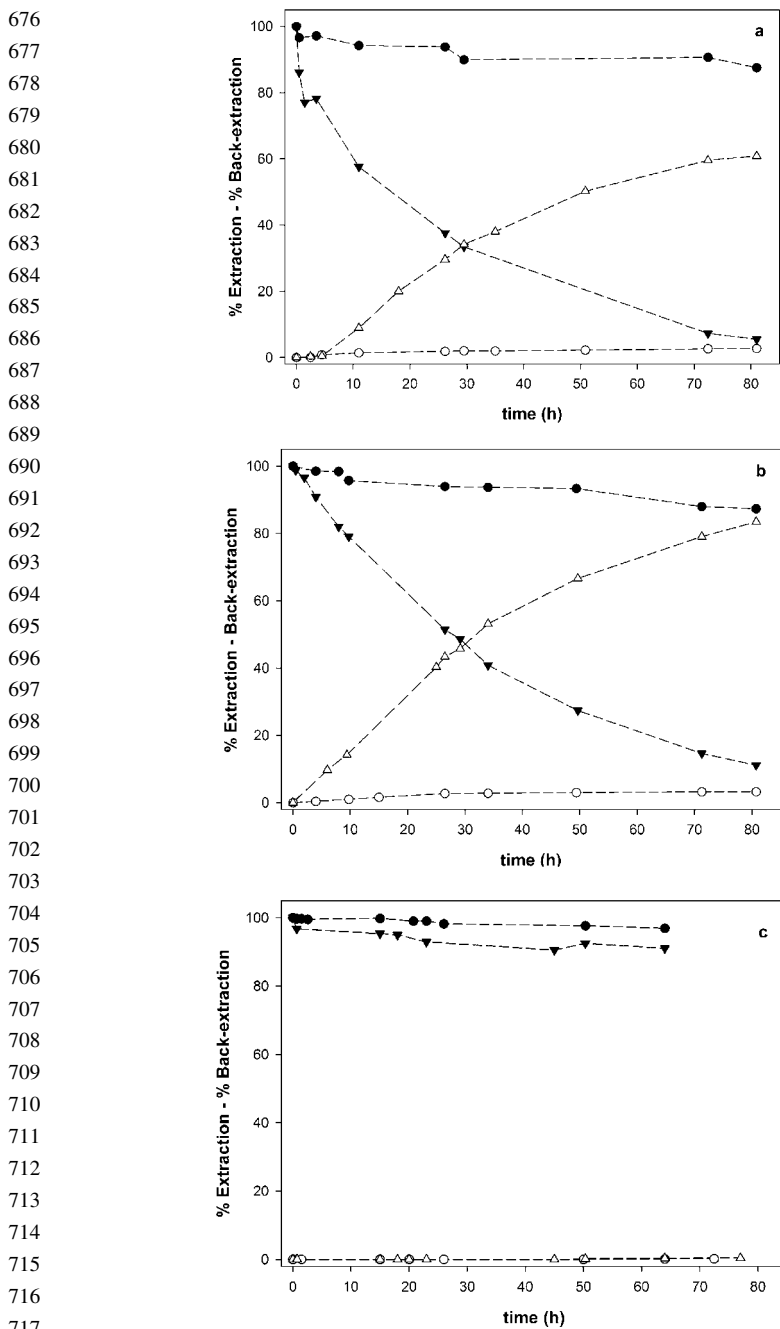
642 As it is seen, the maximum efficiency of the bismuth transport through
643 ACM is observed in System 3, where the initial Zn:Bi ratio in feed is of
644 5:1 (see Fig. 6a). A somewhat less efficient transport of bismuth is observed
645 in System 4 with Zn:Bi = 5:3, while in System 5 (Zn:Bi = 1:1) the effi-
646 ciency decreases to almost zero. At the same time, the transport of zinc in
647 all the systems under consideration is close to zero. This is particularly true
648 for the back-extraction process, which occurs in the stripping compartment
649 of the membrane cell. As a result, zinc and bismuth are separated in the
650 course of experiment so that the first remains in the feed phase while the
651 second one is gradually accumulated in the stripping phase.

652 With the aim to elucidate the influence of bismuth ions on zinc transport,
653 the following experiment was carried out: a known amount of bismuth was
654 added to the feed phase (to reach the Zn:Bi ratio of 5:3) in 1.5 hours after
655 beginning of experiment on zinc transport. The extraction- and back-
656 extraction-time histories obtained in this experiment are presented in Fig. 7.
657 As it clearly follows from this figure, before the addition of bismuth, the
658 behavior of Zn transport agrees well with that obtained previously in a mono-
659 component system (see Fig. 4b). After Bi addition, zinc transport essentially
660 stops since no more metal is extracted from the feed and its concentration
661 in the donor phase even slightly increases due to the partial displacement of
662 Zn by Bi from the membrane back to the feed phase. The back-extraction
663 flux of zinc ions through the membrane also slows down to zero level and
664 in ~ 1.5 hours the amount of zinc in the receiving phase becomes nearly
665 constant. In turn, bismuth is slowly extracted from the feed to the ACM
666 phase and is detected in the stripping phase in 6 hours after its addition to
667 the feed. Therefore, the addition of bismuth ions acts as a sort of “switch-
668 off” for the transport of zinc through the D2EHDTPA-ACM. A similar
669 effect was reported earlier for the zinc-cadmium^[20] and nickel-zinc^[37]
670 systems.

671 The kinetics of Zn and Bi separation process shown in Fig. 6, is more
672 clearly seen in Fig. 8, where the metal ratios (Zn:Bi for the feed and
673 Bi:Zn for the stripping phases) versus time dependences are shown for all
674 binary systems under study (Systems 3, 4, and 5). As it is seen, both in
675 System 3 and 4 a substantial increase of the relative zinc content is

16

J. Macanás et al.



718 **Figure 6.** Extraction- (filled symbols) and back-extraction-time (empty symbols)
 719 histories for Bi³⁺ (▼, △) and Zn²⁺ (●, ○) obtained in Systems 3(a), 4(b) and 5(c)
 720 (see Table 1).

Zinc and Bismuth Separation by Facilitated Transport

17

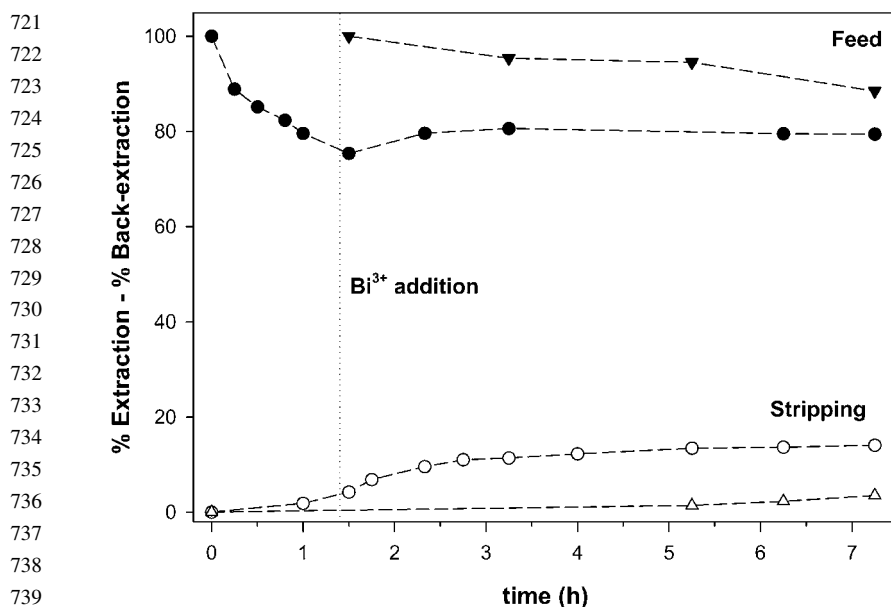


Figure 7. Extraction- (filled symbols) and back-extraction-time (empty symbols) histories for Bi^{3+} (\blacktriangledown , \triangle) and Zn^{2+} (\bullet , \circ) obtained in sequential addition of bismuth ions into to feed solution after 1.5 hours of Zn addition. Conditions: initial feed solution of 0.75 mM of Zn^{2+} , 2.2 M NaCl, pH = 2; initial stripping solution of 2.2 M HCl. Final bismuth concentration in feed = 0.45 mM.

observed in the feed phase. The opposite situation is observed in the stripping phase, where due to the gradual accumulation of bismuth, the Bi to Zn ratio increases. The final situation is shown in Table 4, where the initial and the final purities of Zn and Bi are presented. As follows from the results presented in Table 4, the purity of Zn retained in the feed phase substantially increases in Systems 3 and 4 (from 83 to ~99% and from 63 to ~98%, respectively). The purity of bismuth accumulated in the stripping phase also increases from ~17 to ~82% (in System 3) and from ~37 to ~84% (in System 4). Nevertheless, the main drawback of Zn-Bi separation under consideration is the low value of bismuth ion fluxes (J_{feed} and J_{strip}), which in fact determine the rates of both Zn from Bi (J_{feed}) and Bi from Zn (J_{strip}) separation processes. This drawback is partially associated with the design of the membrane cell used in this study and can be improved by changing the membrane configuration or by using an ACM-based hollow fiber modulus systems.

Unlike Systems 3 and 4, a very low separation degree is observed in System 5 (see Fig. 8 and Table 4). The low separation efficiency of D2EHDTPA-ACM towards Zn and Bi mixture with the ratio of 1:1 can be probably associated with a strong dependence of D2EHDTPA selectivity

18

J. Macanás et al.

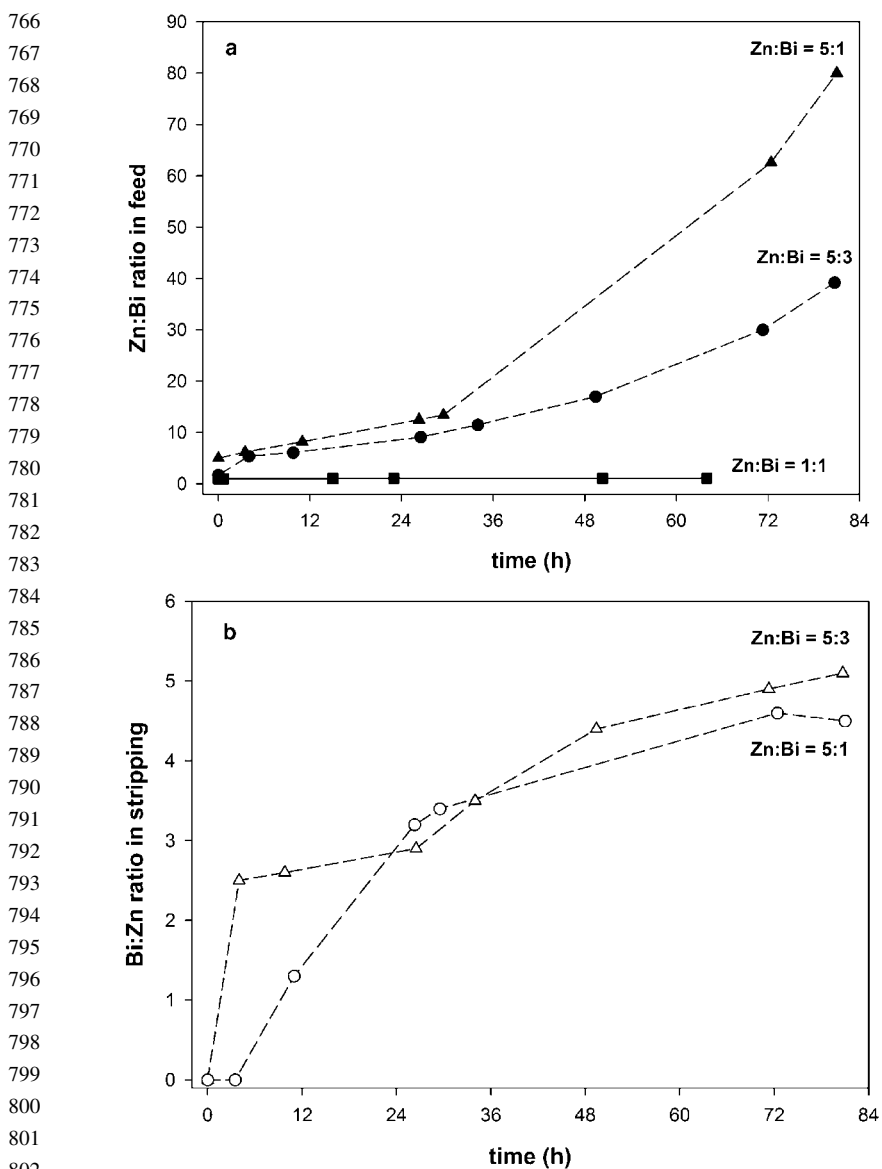


Figure 8. Metal concentration ratios in feed (a) and stripping solutions (b) corresponding to Systems 3 (▼, ▽), 4 (●, ○) and 5 (■) (see Table 1).

for Bi ions on the composition of Zn and Bi mixture similar to that reported for some other SPHINER systems (SIR) with polymer immobilized extractants. Nevertheless, this point requires further clarification and we intend to follow in this direction.

Zinc and Bismuth Separation by Facilitated Transport

19

811 **Table 4.** Initial and final purity of Zn and Bi before and after finishing
 812 transport experiments with Systems 3, 4, and 5 (see Table 1)

Metal ion	Metal ion purity (%) ^a					
	System 3		System 4		System 5	
	t _{initial}	t _{final} ^b	t _{initial}	t _{final} ^b	t _{initial}	t _{final} ^c
Zn	83.3	98.8	63.0	97.5	50	51.6
Bi	16.7	81.8	37.0	83.6	50	75.0

821 ^aPurity of both metals at t_{initial} corresponds to the composition of the
 822 feed phase, whereas the purity for t_{final} is given for concentration of
 823 zinc and bismuth in the feed and in the stripping phase, respectively.

824 ^bt_{final} = 81 h.

825 ^ct_{final} = 64 h.

826

827

828 **CONCLUSIONS**

829

830 The following conclusions can be derived from the results obtained in this
 831 study:

832

- 833 1. The metal ion fluxes through the ACMs containing D2EHDTPA as a
 834 carrier are inversely proportional to the difference between the metal
 835 extraction constants and stability constant of the metal complexes in the
 836 feed phase (chlorides in our case). This generalization permits not only
 837 the connection of equilibrium parameters of corresponding liquid-liquid
 838 extraction system with non-equilibrium (kinetic) parameters of a given
 839 membrane cell, but also the prediction of the transport behavior of
 840 different metal ions in their binary mixture.
- 841 2. The results obtained by studying facilitated transport of Bi(III) and Zn(II)
 842 ions through the D2EHDTPA-ACMs from the monocomponent systems
 843 has been shown that unlike corresponding liquid-liquid extraction
 844 system bismuth is re-extracted from the membrane phase by using mild
 845 acidic stripping agent (2.2 M HCl) without destruction of the carrier
 846 and that the transport of zinc proceeds much faster than that of bismuth.
- 847 3. The mechanism of facilitated transport of metal ions deals with the main-
 848 tenance of the electroneutrality condition in the system what is confirmed
 849 by the “up-hill” transport of Bi(III) ions against concentration gradient by
 850 taking into account only the difference in bismuth concentration in two
 851 aqueous phases (feed and stripping).
- 852 4. Unlike bismuth the transport of zinc from the binary Zn-Bi mixtures has
 853 been shown to decrease to almost zero in comparison with that observed
 854 in the monocomponent solutions. The “switch-off” effect of Bi(III) ions
 855 on the transport of zinc through D2EHDTPA-ACM has been demonstrated.

- 856 5. The simultaneous separation of Zn from Bi and Bi from Zn from the
857 binary mixtures has been demonstrated to allow for increasing the final
858 purity of both Zn from 83 to ~99% (Zn:Bi = 5:1 mixture) and from
859 63 to 98% (Zn:Bi = 5:3 mixture) and Bi from 17 to ~82%
860 (Zn:Bi = 5:1 mixture) and from 37 to ~84% (Zn:Bi = 5:3 mixture)
861 in one run.
862
863

864 ACKNOWLEDGEMENTS

865

866 This research was supported by grants from the Spanish Commission for
867 Science and Technology (project PPQ2002-04267-CO) and from the
868 Spanish Ministry of Education and Culture (project BIO2003-06087), which
869 is also acknowledged for the financial support of Dmitri N. Muraviev
870 within the Program Ramon y Cajal. J. Macanás acknowledges Departament
871 d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació (Generalitat de
872 Catalunya) and Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) for a
873 pre-doctoral scholarship.
874
875

876 REFERENCES

877

- 878 1. Watson, J.S. *Separation Methods for Waste and Environmental Applications*;
879 Marcel Dekker: New York, 1999.
880 2. Vander Linden, J.; De Ketelaere, R.F. Selective recuperation of copper by
881 supported liquid membrane (SLM) extraction. *J. Membr. Sci.* **1998**, *139* (1),
882 125–135.
883 3. Baker, R.W. *Membrane Technology and Applications*; Wiley: Chichester, 2004;
884 1–14.
885 4. Cox, J.A.; Bhatnagar, A. Analytical utility of coupled transport across a supported
886 liquid membrane: Selective preconcentration of zinc. *Talanta* **1990**, *37* (11),
887 1037–1041.
888 5. Jönsson, J.A.; Mathiasson, L. Membrane extraction in analytical chemistry, *J. Sep.*
889 *Sci.* **2001**, *24* (7), 495–507.
890 6. Danesi, P.R. Separation of metal species by supported liquid membranes. *Sep. Sci.*
891 *Technol.* **1984–85**, *19* (11–12), 857–909.
892 7. Cianetti, C.; Danesi, P.R. Facilitated transport of nitric acid through a supported
893 liquid membrane containing a tertiary amine as carrier. *Solvent Ext. Ion Exch.*
894 **1983**, *1* (3), 565–583.
895 8. Schlosser, S.; Sabolová, E.; Kertész, R.; Kubisová, L. Factors influencing transport
896 through liquid membranes and membrane based solvent extraction. *J. Sep. Sci.*
897 **2001**, *24* (7), 509–518.
898 9. Neplenbroek, A.M.; Bargeman, D.; Smolders, C.A. Supported liquid membranes:
899 instability effects. *J. Membr. Sci.* **1992**, *67* (2–3), 121–132.
900 10. Danesi, P.R.; Reichley-Yinger, L.; Rickert, P.G. Lifetime of supported liquid
membranes: the influence of interfacial properties, chemical composition and
water transport on the long-term stability of the membranes. *J. Membr. Sci.*
1987, *31* (2–3), 117–145.

Zinc and Bismuth Separation by Facilitated Transport**21**

- 901 11. de Gyves, J.; Rodríguez-de San Miguel, E. Metal ion separations by supported
902 liquid membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38* (6), 2182–2203.
- 903 12. Oleinikova, M.; Garcia Valls, R.; Valiente, M.; Muñoz, M. Compound membranes
904 for separating chemical species. ES Patent 2,180,368, 2003.
- 905 13. Gumí, T.; Oleinikova, M.; Palet, C.; Valiente, M.; Muñoz, M. Facilitated transport
906 of lead(II) and cadmium(II) through novel activated composite membranes con-
907 taining di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid as carrier. *Anal. Chim. Acta* **2000**,
908 *408* (1–2), 65–74.
- 909 14. Oleinikova, M.; Muñoz, M. Transport of rare earth metal ions through activated
910 composite membranes containing DEHPA. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2000**, *18* (2),
911 401–419.
- 912 15. Oleinikova, M.; Muñoz, M.; Benavente, J.; Valiente, M. Determination of struc-
913 tural and electrical parameters for activated composite membranes containing
914 di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid as carrier. *Anal. Chim. Acta* **1999**,
915 *403* (1–2), 91–99.
- 916 16. Muraviev, D.N. Inter-matrix synthesis of polymer stabilised metal nanoparticles
917 for sensor applications. *Contributions to Science* **2005**, *3* (1), 19–32.
- 918 17. Muraviev, D.N. Application of extraction and ion exchange chromatographic tech-
919 niques for the separation of metal ion mixtures: problems and perspectives.
920 *Solvent Extr. Ion Exch.* **2000**, *18* (4), 753–778.
- 921 18. Cortina, J.L.; Miralles, N.; Sastre, A.M.; Aguilar, M.; Profumo, A.; Pesavento, M.
922 Solvent-impregnated resins containing di-(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic
923 acid.2. Study of the distribution equilibria of Zn(II), Cu(II) and Cd(II). *React.*
924 *Polym.* **1993**, *21* (1–2), 103–116.
- 925 19. Crepaldi, E.L.; Pavan, P.C.; Valim, J.B. A new method of intercalation by anion
926 exchange in layered double hydroxides. *Chem. Commun.* **1999**, *21* (2), 155–156.
- 927 20. Macanás, J.; Muñoz, M. Mass transfer determining parameter in facilitated
928 transport through di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid activated composite
929 membranes. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *534* (1), 101–108.
- 930 21. Páez-Hernández, M.E.; Aguilar-Arteaga, K.; Galán-Vidal, C.A.; Palomar-
931 Pardavé, M.; Romero-Romo, M.; Ramírez-Silva, M.T. Mercury ions removal
932 from aqueous solution using an activated composite membrane. *Environ. Sci.*
933 *Technol.* **2005**, *39* (19), 7667–7670.
- 934 22. Harris, P. Interfacial reactions of tin-zinc-bismuth alloys. *Solder. Surf. Mt. Tech.*
935 **1999**, *11* (3), 46–52.
- 936 23. Sulcova, P.; Trojan, M. New yellow pigments: ZnO-Bi₂O₃. *Dyes Pigments* **1998**,
937 *36* (4), 287–293.
- 938 24. Yano, M.; Fujitani, S.; Nishio, K.; Akai, Y.; Kurimura, M. Effect of additives in
939 zinc alloy powder on suppressing hydrogen evolution. *J. Power Sources* **1998**,
940 *74* (1), 129–134.
- 941 25. Leonard, N.M.; Wieland, L.C.; Mohan, R.S. Applications of bismuth(III)
942 compounds in organic synthesis. *Tetrahedron* **2002**, *58* (42), 8373–8397.
- 943 26. Themelis, D.G.; Tzanavaras, P.D.; Papadimitriou, J.K. Flow injection manifold
944 for the direct spectrophotometric determination of bismuth in pharmaceutical products
945 using Methylthymol Blue as a chromogenic reagent. *Analyst* **2001**, *126* (2),
247–50.
27. Fergusson, J.E. *The Heavy Elements: Chemistry Environmental Impact and Health Effects, 1st*; Pergamon Press: Oxford, 1990.
28. Vibuthe, R.G.; Khopkar, S.M. Solvent extraction of antimony(III) with 18-crown-6 from iodide media. *Talanta* **1989**, *36* (9), 957–959.

- 946 29. Kuo, Y.; Gregor, H.P. Acetic acid extraction by solvent membrane. *Sep. Sci.*
947 *Technol.* **1983**, *18* (5), 421–440.
- 948 30. Yukhin, Yu.M.; Levin, I.S.; Meshkova, N.M.; Kozlova, N.E. Separation of silver
949 from accompanying metals by solvent extraction with bismuth bis(2-ethylhexyl)
950 dithiophosphate. *Zh. Anal. Khim.* **1975**, *30* (2), 261–264.
- 951 31. Madaeni, S.; Zand, H.R.K. Selective transport of bismuth ions through supported
952 liquid membrane. *Chem. Eng. Technol.* **2005**, *28* (8), 892–898.
- 953 32. Levin, I.S.; Sergeeva, V.V.; Tarasova, V.A.; Varentosva, V.I.; Rodina, T.F.
954 Extraction of metals by alkyl dithiophosphoric acids. *Zh. Neorg. Khim.* **1973**,
955 *18* (6), 1643–1649.
- 956 33. Alimarin, I.P.; Rodionova, T.V.; Ivanov, V.M. Extraction with thio and dithio
957 phosphorus acids. *Russ. Chem., Rev. (Eng. Transl.)* **1989**, *58* (9), 863–878.
- 958 34. Yukhin, Yu.M.; Levin, I.S.; Marinkina, G.A.; Korzhov, A.P. Solvent extraction of
959 bismuth by some cation-exchange extractants. *Zh. Anal. Khim.* **1979**, *34* (1),
960 142–147.
- 961 35. Bromberg, L.; Lewin, I.; Gottlieb, H.; Warshawsky, A. Interaction of mercury(II)
962 and silver(I) with bis[di(2-ethylhexyloxy)-thiophosphoryl]disulfide. *Inorg. Chim.*
963 *Acta* **1992**, *197*, 95–99.
- 964 36. Benavente, J.; Oleinikova, M.; Muñoz, M.; Valiente, M. Characterization of novel
965 activated composite membranes by impedance spectroscopy. *J. Electroanal.*
966 *Chem.* **1998**, *451*, 173–180.
- 967 37. Oleinikova, M.; González, C.; Valiente, M.; Muñoz, M. Selective transport of zinc
968 through activated composite membranes containing di(2-ethylhexyl)dithiopho-
969 sphoric acid as a carrier. *Polyhedron* **1999**, *18* (25), 3353–3359.
- 970 38. Ariza, M.J.; Rodríguez-Castellón, E.; Rico, R.; Benavente, J.; Muñoz, M.;
971 Oleinikova, M. X-ray photoelectron spectroscopy análisis of di-(2-ethylhexyl)
972 phosphoric acid activated membranes, *J. Colloid Interf. Sci.* **2000**, *226* (1),
973 151–158.
- 974 39. Ariza, M.J.; Rodríguez-Castellón, E.; Rico, R.; Benavente, J.; Muñoz, M.;
975 Oleinikova, M. Surface characterization of di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric
976 acid-activated composite membranes by X-ray photoelectron spectroscopy, *Surf.*
977 *Interface Anal.* **2000**, *30* (1), 430–433.
- 978 40. Kopylova, V.D. Complexation in ion exchanger phase. Properties and application
979 of ion exchanger complexes. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1998**, *16* (1), 267–343.
- 980 41. Yahaya, G.O. Kinetics studies on organic acid extraction by a supported liquid
981 membrane using functionalized polyorganosiloxanes as mobile and fixed-site
982 carriers. *Sep. Sci. Technol.* **2001**, *36* (16), 3563–3584.
- 983 42. Yahaya, G.O.; Brisdon, B.J.; England, R.; Hamad, E.Z. Analysis of carrier-
984 mediated transport through supported liquid membranes using functionalized poly-
985 organosiloxanes as integrated mobile/fixed-site carrier systems. *J. Membr. Sci.*
986 **2000**, *172* (1–2), 253–268.
- 987 43. Smith, B.D.; Gardiner, S.J.; Munro, T.A.; Paugam, M.F.; Riggs, J.A. Facilitated
988 transport of carbohydrates, catecholamines, and amino acids through liquid and
989 plasticized organic membranes. *J. Incl. Phenom. Macro.* **1998**, *32* (2–3), 121–131.
- 990 44. Kalachev, A.A.; Kardivarenko, L.M.; Plate, N.A.; Bagreev, V.V. Facilitated
diffusion in immobilized liquid membranes: experimental verification of the
“jumping” mechanism and percolation threshold in membrane transport.
J. Membr. Sci. **1992**, *75* (1–2), 1–5.
45. Ringbom, A. *Formación de complejos en Química analítica*, 1st Ed.; Alhambra:
Madrid, 1979.

Zinc and Bismuth Separation by Facilitated Transport**23**

- 991 46. Valcárcel, M. *Principios de Química Analítica*; Springer-Verlag Ibérica:
992 Barcelona, 1999.
- 993 47. Muraviev, D.N.; Ghantous, L.; Valiente, M. Stabilization of solvent-impregnated
994 resin capacities by different techniques. *React. Func. Polym.* **1998**, *38* (2–3),
995 259–268.
- 996 48. Oleinikova, M.; Munoz, M.; Benavente, J.; Valiente, M. Evaluation of structural
997 properties of novel activated composite membranes containing organophosphorus
998 extractants as carriers. *Langmuir* **2000**, *16* (2), 716–721.
- 999 49. Davidson, B.L.; Polmear, I.J.; Dover, I.R. Effect of lead impurities on the hot
1000 tensile properties of 3004 aluminium castings. *J. Mater. Sci. Lett.* **1987**, *6* (4),
1001 381–382.
- 1002
- 1003
- 1004
- 1005
- 1006
- 1007
- 1008
- 1009
- 1010
- 1011
- 1012
- 1013
- 1014
- 1015
- 1016
- 1017
- 1018
- 1019
- 1020
- 1021
- 1022
- 1023
- 1024
- 1025
- 1026
- 1027
- 1028
- 1029
- 1030
- 1031
- 1032
- 1033
- 1034
- 1035

ANEXO IV

J. MACANÁS¹
L. PALACIO²
P. PRÁDANOS²
A. HERNÁNDEZ²
M. MUÑOZ^{1,✉}

Atomic force microscopy as a suitable technique for surface characterization of activated composite membranes for metal ion facilitated transport

¹ Grup de Tècniques de Separació, Unitat de Química Analítica, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, Barcelona, Spain

² Grupo de Superfícies y Materiales Porosos (SMAP), Dpto. de Física Aplicada, Universidad de Valladolid, Valladolid, Spain

Received: 23 September 2005/Accepted: 31 March 2006
© Springer-Verlag 2006

ABSTRACT Activated composite membranes (ACM) have been made based on a polysulfone layer over a non-woven support with a dense layer of aromatic polyamide, and deposited on the polysulfone using interfacial polymerisation by a carrier agent – di(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid – added to the membranes at several concentrations. Two polysulfone supports have been used, one of them commercial (PSf-Com) an other made ad hoc by us (PSf-GTS).

The membrane structure has been characterised by both atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). Firstly, the two polysulfonic bases were studied. The results show that structurally both are quite similar. PSf-Com presents a more regular sponge like structure in the bulk with some macrovoids randomly distributed, with an average size of 25 µm.

The results obtained demonstrate that after interfacial polymerisation, some structural defects appear with relatively big valleys and peaks. The roughness has been studied versus the AFM scan size, which allowed the evaluation of the corresponding fractal dimensions. This permitted a detailed comparison and detection of the differences and similarities of the surface structure of all the membranes studied.

The membranes made on PSf-GTS, whose surface structure seems to yield a better coverage of polyamide, gave good performances in the extraction of certain heavy metals. After extraction the membranes were analysed by EDS to confirm the permanence of the extractant along with some deposits of salt and extracted ions.

PACS 68.37.Ps; 68.35.Ct; 82.39.Wj

1 Introduction

Over the last decades, membrane technology has contributed very much to separation technology and as a consequence, nowadays there is a large amount of separation and recovery processes that involve membranes at least in one

stage of the overall procedure [1]. Pressure driven processes (e.g. reverse osmosis) as well as electrically driven ones (e.g. electrodialysis) are routinely employed in many industrial activities [2]. Nevertheless, other separation procedures based on chemical interaction have also been investigated with the main objective of increasing the separation selectivity.

One of the membrane approaches considered is the utilization of carrier containing membranes for selective and facilitated transport of substances of interest. These membranes incorporate a reactive compound in the membrane which reacts with and helps to transport the molecules or ions of interest across the membrane [1].

Traditionally, much of the work on carrier facilitated transport has employed liquid membranes containing a dissolved carrier agent held by capillary forces in the pores of a microporous film also known as supported liquid membrane (SLM). Nevertheless, SLMs usually have quite short lifetimes due to the progressive leakage of both the extractant and the solvent that finally leads to membrane destruction [3].

With the aim of improving stability and durability of the former liquid membranes, activated composite membranes (ACMs) have been proposed. Some of them have been developed at the Universitat Autònoma de Barcelona facilities, and applied successfully to various separation systems [4–6]. Compared with the SLMs, the main advantage of ACMs is their capability to retain a selective carrier in a reverse osmosis-like membrane whose structure is formed by a thin layer of polyamide film deposited on a highly porous support layer of polysulfone. As has already been demonstrated, the incorporation of a suitable extracting agent permits a selective recovery of some substances of interest by the formation of complexes between them and the carrier [4, 7, 8].

In this paper we discuss the characterization of ACMs containing di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid (D2EHDTPA) which was selected as the transporting agent due to its capability to form complexes of metal ions like zinc, cadmium or copper [9].

Knowledge of the structure-performance relationship of prepared membranes is crucial for achieving any progress in membrane technologies [10]. Specifically, as a result of the complexity of composite materials, comprehensive char-

✉ Fax: +34 935812379, E-mail: maria.munoz@uab.es

acterization of membrane surfaces usually requires a multi-instrumental approach, as no individual surface analysis technique can ascertain both the chemical and morphological nature.

Among other characterization techniques, membrane morphology is frequently studied using an advanced technique such as atomic force microscopy (AFM) that allows the surface study of non-conducting materials, down to the scale of nanometers, [11, 12]. Although relatively new, AFM application to the study of synthetic membranes has grown very fast during the past few years [13]. This technique was developed by Binnig et al. [14], and its main advantage over the electron microscopy techniques is that no previous preparation of the sample is needed [15]. Determination of some important parameters such as surface roughness and porosity without degradation of the organic polymers that constitute the membrane can be achieved by applying this emerging microscopic technique.

Surface properties of membranes other than pure topography are also relevant in membrane technology. In particular it is clear that certain chemicals (i.g. polyvinylpyrrolidone, could modify the thickness, and the porosity of the active layer of polysulfone membranes along with their roughness and hydrophility [16–18]. When chemical heterogeneities appear at the surface, an AFM technique, namely the phase-contrast imaging method, can help in studying them.

Some attempts to characterise ACMs or similar membranes by AFM have already been done [19–21], but it is still necessary to deeply study the surface morphology of membranes containing D2EHDTPA in order to find out the importance of surface morphology in the transport role.

2 Experimental

2.1 Membrane preparation

Several types of membranes have been studied in this work. For the purpose of investigating the support porous layer of ACMs, two different polysulfone supports have been analysed: one being an asymmetric experimental membrane prepared in our laboratory (noted as PSf-GTS) and the other being a supported ultrafiltration commercial membrane (PSf-Com) kindly supplied by PRIDESA (Spain). However, different ACMs containing diverse amounts of the extracting agent and alternatively prepared with commercial or laboratory polysulfone membranes have been examined. These composite membranes can be identified as ACM-*X* where *X* is the concentration (mM) of di(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid (D2EHDTPA) in the casting solution.

The extracting agent (Fig. 1a) was prepared and purified by following the procedures described elsewhere [22], and its purity was determined by titration with a standardized NaOH solution in an ethanol media. The remaining reagents used were of analytical grade and were used without further purification.

In order to prepare experimental polysulfone membranes (PSf-GTS), a casting solution of Ultrason S polysulfone (BASF) in *N,N*-dimethylformamide with a final concentration of 15% by weight was precipitated by phase inversion technique onto a non-woven fabric made of polystyrene fibers.

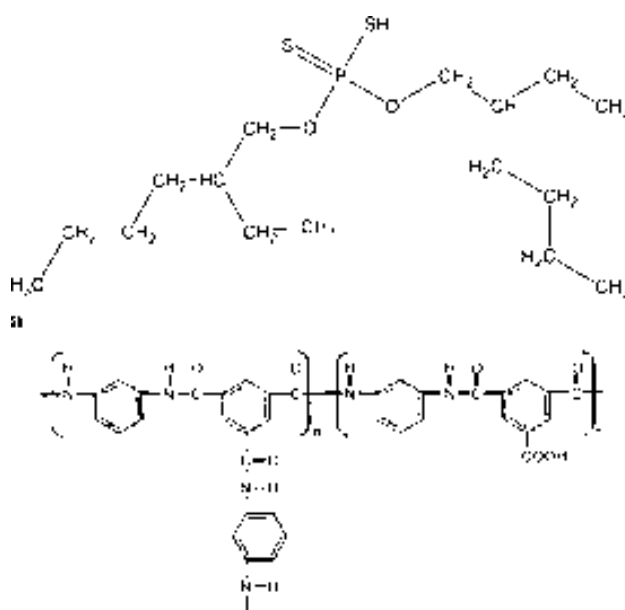


FIGURE 1 Chemical structure of (a) the D2EHDTPA and (b) the repeating unit of aromatic polyamide

Composite membranes were prepared in the laboratory according to a procedure with some consecutive steps [6, 23]. The preparation of the thin layer of polyamide containing D2EHDTPA was performed by interfacial polymerization technique using a 1,3-phenylenediamine aqueous solution and a 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride hexane solution containing D2EHDTPA in the range 0–1000 mM. The reaction between the amine and the acid chloride gives the three-dimensional polyamide network such a low porosity that it can be considered dense [10], (see Fig. 1b). The excess solutions were removed from the membrane surface by rinsing and drying the membranes.

2.2 Morphological characterization

2.2.1 Scanning electron microscopy. To examine the morphology of the membrane surface and cross-sections, a number of scanning electron microphotographs were recorded. Prior to microscopic analysis, some membranes were cut under liquid nitrogen to observe the internal structure of their pores. The samples were covered by a thin gold layer to increase their conductivity and examined by using a JSM-6300 Oxford scanning electron microscope (Japan). X-ray microanalysis was performed by a dispersive X-ray spectrometer (EDS) coupled to the scanning electron microscope.

2.2.2 Atomic force microscopy. Atomic force microscopy has been performed mainly in tapping-mode at room temperature with a Nanoscope IIIA from Digital Instruments. In this operation mode, the tip and the supporting cantilever are made to oscillate close to their resonance frequency. In this case, it is not the cantilever deflection which is measured (as in conventional SFM techniques: both contact and non-contact methods), but the root mean square of the oscillation amplitude of the cantilever once it has been excited into resonance

with a piezo-electric driver. This technique is especially useful because it limits the possibility of damage to both tip and the sample due to contact, as in this case contact it is only intermittent. For analyzing ACM with a thin layer of polyamide on its surface, this variant seems to be the most useful. In addition, tapping-mode gives better-quality pictures than the non-contact mode, and it is also free from the very typical artefacts obtained with the conventional contact method [24].

Moreover, an AFM technique, the phase-contrast imaging method that it is known to be able to reveal some viscoelastic and other material-tip interaction characteristics of surfaces [25–27], has also been tested here. In this case, simultaneously with the amplitude of the cantilever oscillation, the change in the phase of the oscillation is registered and mapped to obtain the phase-contrast image of the sample. The phase lag is very sensitive for detecting and mapping variations in composition, adhesion, friction, viscoelasticity and other different material properties.

In all cases a silicon etched tip with a curvature radius below 5 nm mounted on a single cantilever of a length of 125 nm with a vibration resonance frequency of 350 KHz has been used.

NanoScope v4.23 software was used for recording and analyzing the AFM topographic and phase contrast images. The average roughness (R_a) was determined for different explored areas using the definition expressed by:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n [Z_i - Z_m], \quad (1)$$

where Z_m is the mean value of the tip height in each point of the image (Z_i) over a reference baseline (Z) [24]

2.3 Transport experiments

The measurements of ion transport were carried out at 20 °C in an air-conditioned room using a two compartment membrane cell with a circular window where the membrane was placed. Feed solution containing the elements of interest in a sodium chloride medium, and with chloride acid as the stripping solution were placed in the respective compartments of the cell. The active layer of membranes was always in contact with the feed solution. This experimental procedure has been previously tested with good results [4, 6].

The efficiency of ion transfer through the membrane was estimated by determining the metal ion flux values from the slope of metal concentration in stripping versus time curves. The variation of the metal ion amount in both feed and stripping solutions was determined periodically in withdrawn samples, by atomic emission spectrometry (ICP-AES technique) using an ARL Model 3410 spectrometer (USA).

3 Results and discussion

3.1 Polysulfone membranes

3.1.1 Scanning electron microscopy. When comparing scanning electron microscopy (SEM) images of PSf-GTS and of commercial polysulfone, it is possible to observe the presence of some large macrovoids in PSf-Com samples up to 25 μm in size (see Fig. 2). These structures are produced when an instantaneous liquid–liquid demixing occurs

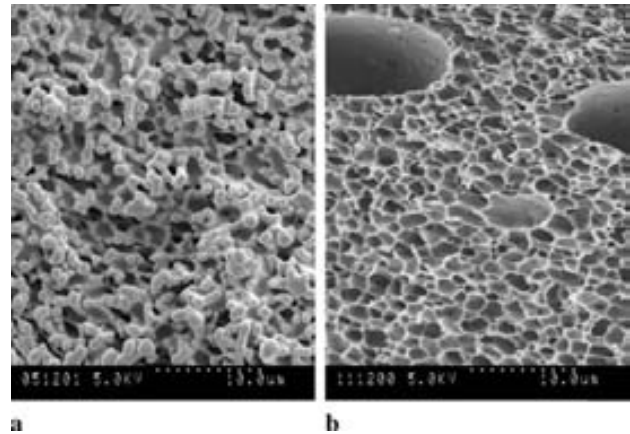


FIGURE 2 SEM images of transversal sections of (a) PSf-GTS and (b) PSf-Com

during the immersion precipitation [10]. Besides the miscibility of the solvent (DMF) and the nonsolvent (water), other parameters which affect the instant of onset of liquid–liquid demixing also have an influence on the presence of macrovoids. In this case, the temperature of the precipitation bath could be the key point because PSf-GTS samples were precipitated in water at room temperature, whereas the industrial process takes place at a lower temperature (ca. 15 °C).

3.1.2 Atomic force microscopy. Polysulfone samples show a porous structure with rounded shapes. The size of these formations is quite regular along the studied samples and seems to be determined by the type of polysulfone and its preparation procedure (Fig. 3). That these structures are not due to contamination is confirmed by phase contrast images.

When measuring the roughness of both commercial and laboratory polysulfone membrane samples by AFM, similar values are obtained for all the scanned areas. There is a plateau in the range from 0.1 to 10 μm of the scanned size that should correspond to a significant microstructure followed by a monotonous increase of roughness until very large scanned areas that present a plateau (thus a certain macrostructure) in roughness. In any case, it is clear that the laboratory made polysulfone has more rough surfaces at the macro-scale than the commercial one (see Fig. 4).

The roughness versus scanned area pattern is a material characteristic and defines a fractal dimension that is defined as: $d = 3 - \alpha$ where α is the so called roughness exponent which can be calculated as the slope of roughness versus scan size in a double log plot [28]. Surfaces can have fractal dimensions from 2 to 3. A fractal dimension close to 2 means that the surface is very planar while a fractal dimension close to 3 means that the surface almost fills the third dimension, to look more like a volume rather than an actual surface. For the surfaces such a kind of representation is shown in Fig. 4. It is clear that there is a common feature in both polysulfones defining a clearly similar structure for scan sizes below 10 μm . The corresponding fractal dimension being 2.82 ± 0.01 .

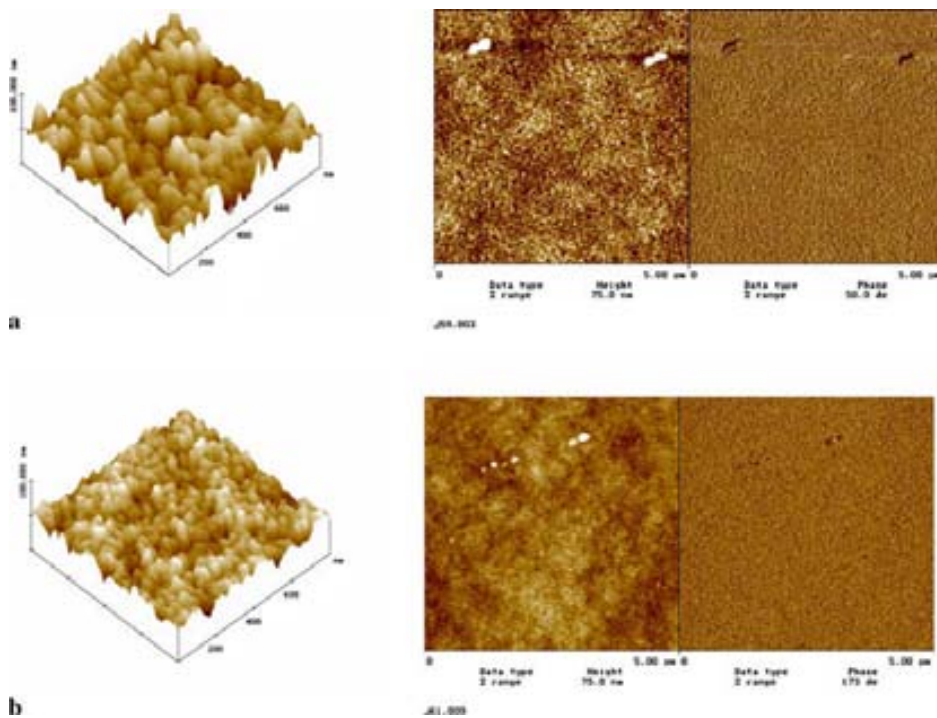


FIGURE 3 3D (left) tapping (center) and phase contrast (right) images of PSf membranes: (a) PSf-GTS and (b) PSf-Com

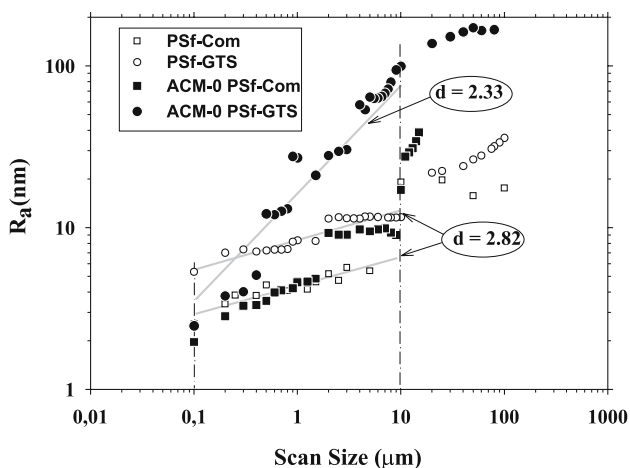


FIGURE 4 Roughness versus scan size of PSf supports and ACM-0 membranes

3.2 Activated composite membranes

3.2.1 Membrane defects. The asymmetric structure of activated composite membranes as obtained by cross-section SEM is shown in Fig. 5. It is possible to identify the quite groovy polyamide layer on the top of the porous polysulfone support. Pore size undergoes a decrease along the membrane when approaching the polyamide layer. In Figs. 5b and 5c the same high magnification is used for ACM-500 on both PSf-GTS and PSf-Com; a comparison shows that it is difficult to identify a polyamide layer on PSf-Com while a thick and dense layer can be seen on PSf-GTS.

In the majority of analyzed membranes, there are some zones of the polyamide coating that exhibit remarkable surface defects. The defects can be appreciated in the AFM im-

ages of topography at different scales: grooves and punctures, probably caused by the coating procedure, can be seen at a relatively big scale; while some smaller scale valleys could be also due to the polymerization process. These topographic aspects are present for both the supports, and with and without the carrier as shown in Fig. 6.

We assume that these defects appear during the preparation procedure as a consequence of friction forces when synthesizing the polyamide layer by interfacial polymerization. Nevertheless, it is important to notice that although this is a theoretical drawback, membrane selective transport still occurs properly.

In addition there is also another kind of defect that can be observed as discrete spots on the membrane surface. These spots can be formed for several reasons, such as local accumulation of polyamide reagents or adhesion of dust particles (which can be recognised because they are dragged by the AFM tip).

3.2.2 Roughness analysis. In Fig. 4, it can be seen that polyamide deposition onto the commercial polysulfone material gives membranes, attending to roughness and fractal dimension, that follow the support pattern. This means that the corresponding structure is fundamentally that of the support. This is not the case when the support consists of the laboratory made polysulfone. In this case, polyamide membranes have a higher roughness than the corresponding polysulfone support as can be seen in Fig. 4. This has been attributed to fluctuations at the interface between aqueous and organic phases during the interfacial polycondensation of the polyamide thin layer [29]. The presence of a polyamide layer also leads to a very different structure with a corresponding fractal dimension of 2.33 ± 0.1 . Both the higher roughness and the lower fractal dimension seem to correspond to a complete coverage

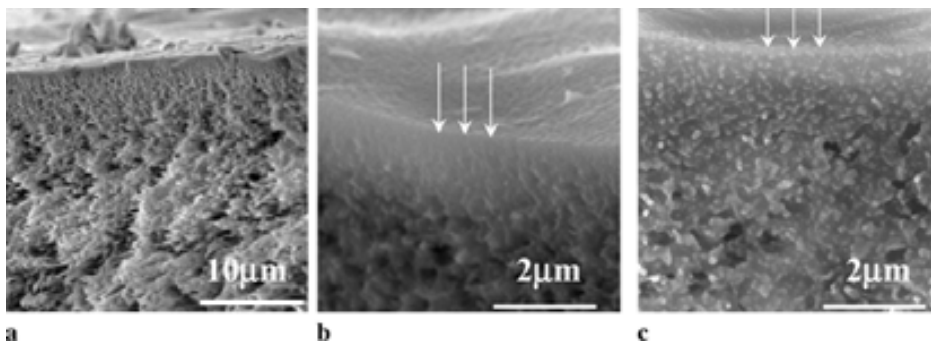


FIGURE 5 SEM images of cross sections of: ACM-500 on PSf-GTS (a), a magnification of the same membrane (b) and an ACM-500 on PSf-Com (c). The arrows point to the surface border

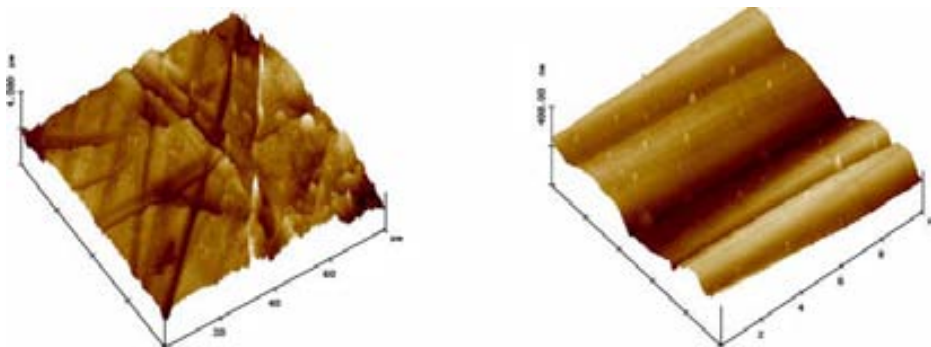


FIGURE 6 Some examples of the membrane defects observed by AFM: (a) Scan size 80 μm of an ACM-0 on PSf-GTS and (b) Scan size 10 μm of an ACM-1000 on PSf-Com

of the polysulfone layer when the support is the laboratory polysulfone, which should not be the case for the commercial polysulfone as the support. This could be due to a lack of adherence due possibly to some of the additives used in commercial polysulfone.

In Fig. 7, the presence of D2EHDTPA as the extractant is analysed. It can be seen that both fractal dimension and roughness remain basically unchanged when D2EHDTPA is included in the polyamide layer, which means that the roughness is not changed substantially by D2EHDTPA. Nevertheless, previous results, [23], indicated that the presence of the carrier leads to a reduction in relatively deep surface cavities. Some authors consider that this fact indicates the influence of the addition of the carrier in the miscibility between aqueous and organic phases during the polymerization process [21]. This could be due to the amphiphilic nature of the carrier molecule having a polar water-soluble group attached to a nonpolar, water-insoluble, hydrocarbon chain. Moreover, this can be also due to the plasticizer behaviour of D2EHDTPA, similar to that of di(2-ethylhexyl)phthalate or di(2-ethylhexyl)sebacate, two molecules with the same aliphatic groups [30]. Both of these factors can contribute to a filling of depressions on the surface without a significant change in measured roughness.

3.2.3 Transport experiments. Facilitated transport experiments of several metal ions were carried out with activated composite membranes containing D2EHDTPA as the carrier. The extraction and back-extraction percentages were calculated by dividing the instantaneous metal ion concentration in feed and stripping solutions respectively, by the feed concentration at the beginning of the experiment, and then multiplying by 100. The resulting values for extraction and back-extraction were plotted versus time. As can be

seen in Fig. 8, activated composite membranes prepared with PSf-GTS were capable of selectively transporting Zn^{2+} from a sodium chloride feed solution to an acid stripping solution. Conversely, ACMs prepared using commercial polysulfone (PSf-Com) did not show any facilitated transport properties, but the metal ion diffused to reach an equal concentration in both feed and stripping. In addition, sodium ions appeared in the stripping solution as a result of the unselective diffusive transport. It has been proven that successive extraction cycles lead to the same flux values, thus confirming that there is no significant irreversible fouling and that the membrane is stable [6].

As a consequence, ACMs made on commercial polysulfone are not appropriate as so far as they do not show any

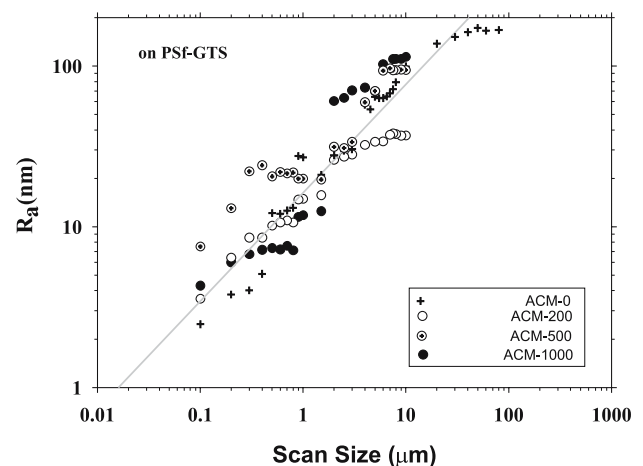


FIGURE 7 Roughness versus scan size of ACM membranes with different D2EHDTPA contents

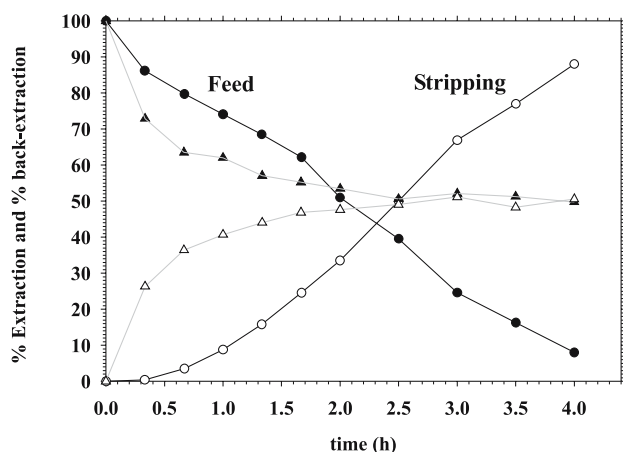


FIGURE 8 Extraction and back-extraction curves for Zn²⁺ versus time for ACM-500 prepared on PSf-GTS (●, ○) and PSf-Com ▲, △)

significant facilitated extraction capacity. This agrees with the poor coverage of the polyamide layer on PSf-Com detected from AFM results, and the corresponding roughness analysis. Nevertheless, it is important to point out that there is actually some polyamide on the commercial polysulfone support as can be seen in Fig. 9 where the EDS spectra of ACM-0 and ACM-500 both on PSf-Com and PSf-GTS are shown.

Nitrogen that is only present in polyamide is very difficult to detect with a very low peak masked by the neighbour carbon and oxygen peaks. However, sulphur can come from both the polysulfone support and the D2EHDTPA while phosphorus comes only from the extractant molecule thus being an additional confirmation of the presence of D2EHDTPA in the ACM. In any case the spectra for non carrier membranes depends only on the amount of carrier. Actually, the carrier can only remain on the surface if polyamide was previously on the surface. Thus, given that there is a phosphorus peak for ACM-500 on both the supports, we can conclude that some polyamide is covering both of them. A comparison of the height of these peaks indicates that there is more carrier, thus more polyamide, on the PSf-GTS support.

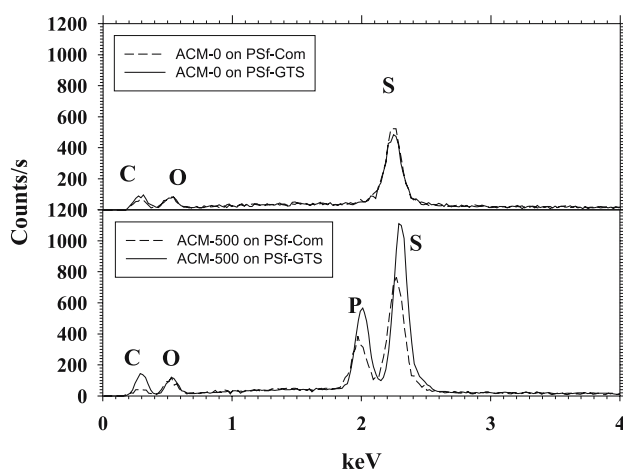


FIGURE 9 EDS spectra for ACM-0 and ACM-500 on PSf-GTS and PSf-Com

An analysis of the phosphorus peak for different carrier concentrations in the casting solution, [23], shows that for casting solutions with D2EHDTPA over 500 mmol/L, there is saturation in the amount of D2EHDTPA actually incorporated onto the membrane surface. This is why, from here on, we concentrate on ACM-500 on PSf-GTS.

However, in Fig. 10 the extractive capacity of ACM-500 on PSf-GTS membrane is shown for several metallic ions. It can be noted that the rate of the transport is very different depending on the studied metal due to the higher retention of those metal ions with a high complex formation constant.

Some membrane samples were analysed by both AFM and SEM after being used in Zn²⁺ recovery experiments. The membrane surface appears to be partially covered by some structured material as it can be seen in the SEM images shown in Fig. 11. The corresponding roughness versus scan size pattern is shown in Fig. 12 for ACM-500 on PSf-GTS and compared with the pattern for the unused membrane. It can be seen that usage causes a decrease in roughness with a very high fractal dimension close to 3 for scan sizes over 0.5 μm.

In Fig. 13 the corresponding EDS spectra of ACM-500 on PSf-GTS both unused and after extraction of Bi³⁺ is shown. It is clear that some of this coverage due to usage corresponds to the presence of NaCl as far as the corresponding Cl and Na peaks correspond very closely to the 1:1 ratio, although the Cl peak is partially overlapped with the S peak. The constancy of the P/S (30/70 in this case) ratio after extraction means that there is no loss of extractant in the process. The metal ion extracted also shows a small peak that is compatible with a certain penetration of the extracted ion into the membrane.

An EDS mapping shows that some of the structures deposited on the used membranes and shown in Fig. 10 (inside an ellipse) can be identified as corresponding to NaCl.

4 Conclusions

Activated Composite Membranes (ACM) have been made by inclusion of di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid- which will act as a carrier for metal ions- in a layer of aromatic polyamide deposited by interfacial polymerisation

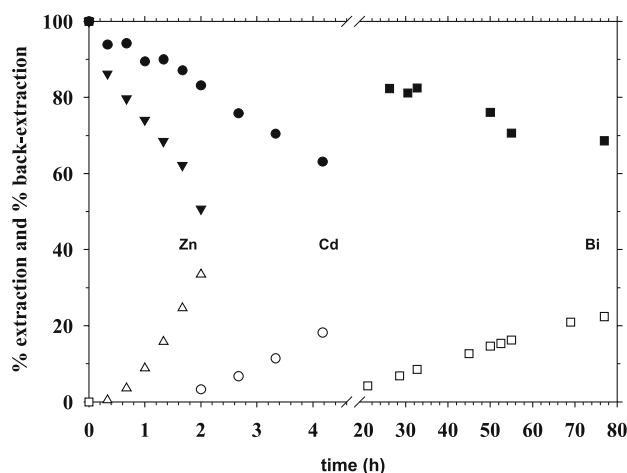


FIGURE 10 Extraction-reextraction curves of Zn²⁺, Cd²⁺ y Bi³⁺ vs. time for ACM-500 on PSf-GTS

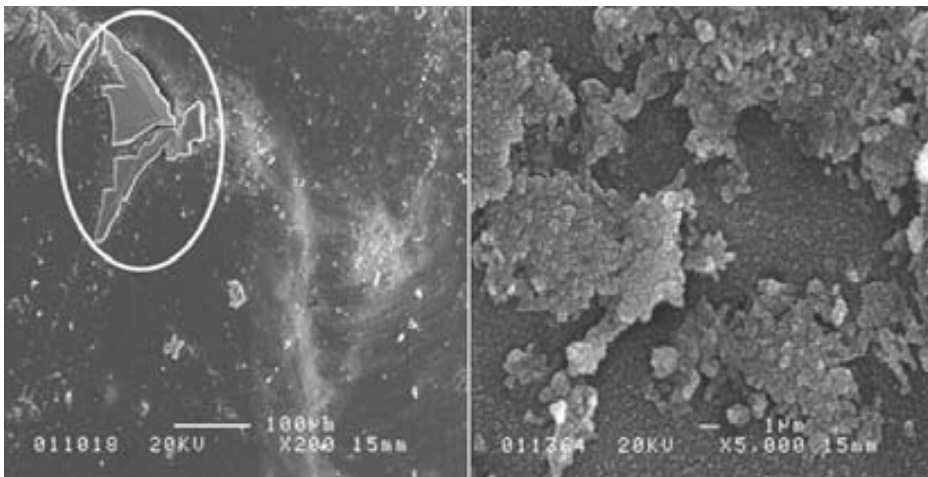


FIGURE 11 SEM images with different magnifications of ACM-500 on PSf-GTS showing deposits appearing after Zn^{2+} extraction

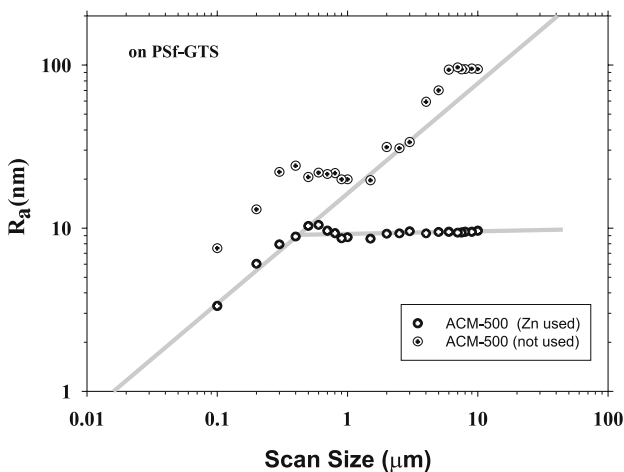


FIGURE 12 Roughness versus scan size for ACM-500 on PSf-GTS new and used in Zn^{2+} extraction

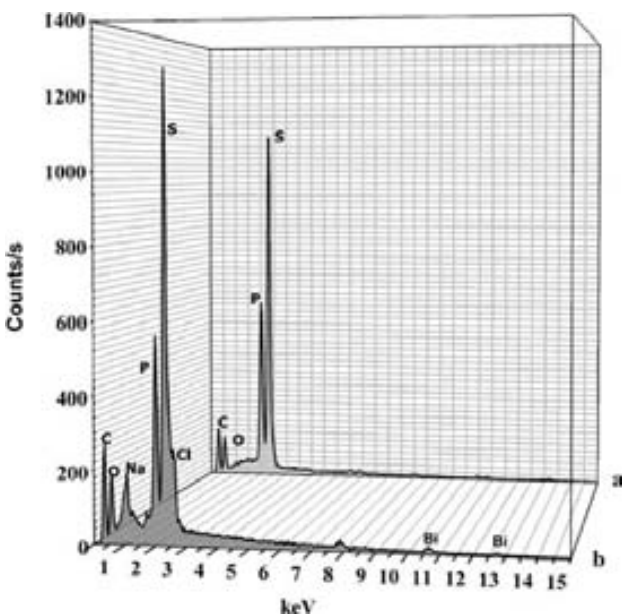


FIGURE 13 EDS spectra for ACM-500 on PSf-GTS new (a) and used to extract Bi^{3+} (b)

on a polysulfone membrane. Two polysulfone supports have been used, one of them commercial PSf-Com an other made ad hoc by us PSf-GTS, both on a non woven support.

The two polysulfonic bases have been studied. The results show that structurally both are quite similar. PSf-Com presented a more regular sponge like structure in the bulk with some macrovoids randomly distributed with an average size of 25 μm .

It has been shown that in order to compare surface structures, a detailed study of roughness versus AFM scan size is necessary. When this is done, the corresponding fractal dimension can be evaluated, showing that:

- Both the polysulfones PSf-Com and PSf-GTS have very similarly structured surfaces
- Polyamide seems to cover only partially the PSf-Com support
- Changes in concentration of D2EHDTPA do not lead to relevant changes in the surface structure of the resulting ACM

The membranes made on PSf-GTS, present good performances in extraction of Zn^{2+} and Cd^{2+} , with short extraction times. A longer extraction time is obtained for Bi^{3+} . There is a saturation in the extractive capacity for ACM-500 without further improvements by increasing the concentration of D2EHDTPA. After extraction the membranes have been analysed by EDS confirming the permanence of extractant along with some deposits of salt and extracted ions.

The absence of extractive capacity of ACM membranes made on PSf-Com should be due to a lack of coverage of the polyamide layer possibly attributable to both the differences in the process of fabrication (different precipitation temperatures, for example) or to the presence of some additives used in the commercial process.

It is expected that these conclusions would provide an important guideline for the further improvement of the ACM design.

ACKNOWLEDGEMENTS The present work has been carried out under the financial support of the CICYT (Spanish Commission for Research and Development), project (MAT2000-0506-P4-03). J. Macanás acknowledges the Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació (Generalitat de Catalunya) and Universitat Autònoma

de Barcelona (UAB) for a pre-doctoral scholarship. We also thank Mr J. Malfeito (PRIDES, Vizcaya, Spain) for kindly supplying commercial polysulfone membranes.

REFERENCES

- 1 R.W. Baker, *Membrane Technology and Applications* 2nd edn. (Wiley, 2004) p. 425
- 2 W.S.W. Ho, K. Sirkar (Eds.), *Membrane Handbook* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1992)
- 3 Y. Wang, Y.S. Thio, F.M. Doyle, *J. Membr. Sci.* **147**, 109 (1998)
- 4 J. Macanás, M. Muñoz, *Anal. Chim. Acta* **534**, 101 (2005)
- 5 M. Oleinikova, R. Garcia, M. Valiente, M. Muñoz, *ES Patent Inscription* 2, 180,368,2003
- 6 M. Oleinikova, C. González, M. Valiente, M. Muñoz, *Polyhedron* **18**, 3353 (1999)
- 7 J.A. Calzado, C. Palet, M. Valiente, *Anal. Chim. Acta* **431**, 59 (2001)
- 8 T. Gumí, M. Oleinikova, C. Palet, M. Valiente, M. Muñoz, *Anal. Chim. Acta* **408**, 65 (2000)
- 9 I.P. Alimarin, T.V. Rodionova, V.M. Ivanov, *Russ. Chem. Rev.* **58**, 863 (1989)
- 10 M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology* (Kluwer, Dordrecht, 1992)
- 11 W.R. Bowen, N. Hilal, R.W. Lovitt, V.J. Wright, In: *Surface Chemistry and Electrochemistry of Membranes*, 39–90. *Surface Chemistry and Electrochemistry of Membranes*, T.S. Sørensen (Ed.), Vol. 79 (Marcel Dekker, New York, 1999) pp. 1–38
- 12 A. Hernández, J.I. Calvo, P. Prádanos, L. Palacio, In: *Surface Chemistry and Electrochemistry of Membranes*, 39–90. *Surface Chemistry and Electrochemistry of Membranes*, T.S. Sørensen (Ed.), Vol. 79 (Marcel Dekker, New York, 1999) pp. 39–90
- 13 K.C. Khulbe, T. Matsuura, *Polymer* **41**, 1917 (2000)
- 14 G. Binnig, C.F. Quate, C. Geber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986)
- 15 S. Nakao, *J. Membr. Sci.* **96**, 131 (1994)
- 16 I. Cabasso, E. Klein, J.K. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.* **20**, 2377 (1976)
- 17 L.Y. Lafreniere, F. Talbot, T. Matsuura, S. Sourirajan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**, 2385 (1987)
- 18 R.M. Boom, *Membrane formation by immersion precipitation: the role of a polymeric additive*, PD. Thesis, University of Twente, The Netherlands (1992)
- 19 M.J. Ariza, J. Benavente, E. Rodríguez-Castellón, L. Palacio, *J. Colloid Interf. Sci.* **247**, 149 (2002)
- 20 T. Gumí, M. Valiente, K.C. Khulbe, C. Palet, T. Matsuura, *J. Membr. Sci.* **212**, 123 (2003)
- 21 M.J. Ariza, P. Prádanos, R. Rico, E. Rodríguez-Castellón, J. Benavente, *Surf. Interf. Anal.* **35**, 360 (2003)
- 22 L. Bromberg, I. Lewin, H. Gottlieb, A. Warshawsky, *Inorg. Chim. Acta* **197**, 95 (1992)
- 23 M. Oleinikova, M. Muñoz, J. Benavente, M. Valiente, *Anal. Chim. Acta* **403**, 91 (2000)
- 24 MultiModeTM Scanning Probe Microscope Instruction Manual. Digital Instruments Santa Barbara, (USA), 1996/97
- 25 Y. Kim, C.M. Lieber, *Science* **257**, 375 (1992)
- 26 L. Palacio P. Prádanos, A. Hernández, M.J. Ariza, J. Benavente, M. Nyström, *Appl. Phys. A.* **73**, 555 (2001)
- 27 S. Lowell, J.E. Shields: *Powder Surface Area and Porosity* (Powder Technol. Ser.) (Wiley, New York, 1987)
- 28 P.A. Shilyaev D.A. Pavlov, *Fractal Based Approach to Characterization of Surface Geometry*, In Proc. Int. Workshop “Scanning Probe Microscopy–2004”, Inst. Phys. of Microstructures, Russian Acad. Sci., N. Novgorod (2004)
- 29 S.Y. Kwak, S.G. Jung, S.H. Kim, *Environ. Sci. Technol.* **35**, 4334 (2001)
- 30 Y. Tsumura, S. Ishimitsu, A. Kaihara, K. Yoshii, Y. Tonogai, *J. Health Sci.* **48**, 493 (2002)

ANEXO V



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Sensors and Actuators B xxx (2006) xxx–xxx

SENSORS
AND
ACTUATORS
B
CHEMICAL

www.elsevier.com/locate/snb

Novel routes for inter-matrix synthesis and characterization of polymer stabilized metal nanoparticles for molecular recognition devices

Dmitri N. Muraviev*, Jorge Macanás, Marinella Farre, Maria Muñoz, Salvador Alegret

Unitat de Química Analítica, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Barcelona, Catalonia, Spain

Abstract

This paper reports the results obtained by development of novel approaches for inter-matrix synthesis and characterization of polymer stabilized metal nanoparticle (PSMNP), which can be applied in molecular recognition devices (MRD) such as, sensors and biosensors. The proposed approaches are based on the use of functionalized polymeric membranes as a nanoreactor for both synthesis and characterization of PSMNP. The desired functionalization is achieved by either chemical grafting of functional groups to the polymeric matrix or by using physical immobilization of the metal-selective extractants inside the polymer by using solid-phase-incorporated-reagents (SPHINER) technique. In both cases the functional groups of either extractant or functional polymer are able to chemically fix metal ions or complexes inside the parent polymeric matrix prior to their reduction and formation of PSMNP. The results obtained by the inter-matrix synthesis and characterization of Pt- and Cu-PSMNP in polymeric membranes and on the use of these polymer-metal nanocomposite membranes as sensing elements in modified graphite-epoxy composite electrodes are reported and discussed.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Metal nanoparticles; Stabilization; Polymers; Sensors; Biosensors

1. Introduction

Nanometer-sized metal particles or metal nanoparticles (MNP) are known to have unique physical and chemical properties (e.g., electrical, magnetic, optical, ionization potentials, etc.), which are distinct from those of both bulk metals and isolated atoms and molecules. Therefore they are the objects of great interest in modern chemical research [1–5]. MNP can be so unstable that if their surfaces touch, they fuse together, losing their special shape and properties. The development of polymer stabilized MNP (PSMNP) is one of the most promising solutions to the MNP stability problem [6–8]. The use of PSMNP in molecular recognition devices such as sensors and biosensors, which have a great application potential for clinical, biomedical, and environmental research fields, can substantially improve their performance. For example, PSMNP can enhance the electron-transfer in amperometric biosensors. The mechanisms of electron-transfer in biosensors of this type have been recently reviewed by Habermüller et al. [9]. They distinguish several electron-transfer mechanisms such as, direct

electron transfer (tunneling mechanism) and mediated electron transfer when using redox mediators, which can serve either as “electron-transfer shuttles” or as a sort of “electron trampolines” in case of electron-hopping mechanism. Introduction of PSMNCs into the enzyme immobilizing matrix can improve the electron conductivity of the matrix and, therefore enhance the electron transfer from the enzyme molecule to the surface of the electrode due to the shortening of the electron-hopping or electron-tunneling distance. In case of metal nanoparticles, which have sufficiently high sensitivity towards one of the products of enzymatic reaction (e.g., H_2O_2), they can also act as mediators fulfilling in fact the dual function. The PSMNP still do not find yet a wide use in the field of sensors and biosensors although some recent publications report their application in different sensing systems [10–14]. In this context development of novel methods for synthesis of PSMNP and characterization of corresponding polymer-metal nanocomposites is of particular interest.

The general methods for preparation of PSMNP can be divided into two main groups, namely, the physical (mainly based on condensation techniques), and the chemical ones (mainly based on reduction of metals inside polymer). Examples of physical methods are cryochemical deposition of metals on polymeric supports and simultaneous plasma-induced poly-

* Corresponding author. Tel.: +34 93 5811836/2118; fax: +34 93 5812379.
E-mail address: Dimitri.Muraviev@uab.es (D.N. Muraviev).

merization and metal evaporation techniques. Unlike physical methods, the chemical ones usually do not require expensive and complex equipment. They include, for example, thermal decomposition of precursor compounds inside the polymer, formation of PSMNP at the polymerization stage, and inter-matrix synthesis (IMS) of PSMNP [6–8,15]. IMS technique can be based on the following two approaches:

- (1) The use of solid-phase-incorporated-reagents (SPHINER) such as, metal-selective extractants, which permit immobilization of metal-extractant complexes inside the non-functionalized polymeric matrices followed by metal reduction.
- (2) The use of functionalized polymers (FP), which matrices bear the desired functional groups (cationic or anionic). The PSMNP preparation procedure in this case includes sequential loading of the polymer functional groups with metal ions and their reduction inside the polymer.

The known SPHINER systems, which include extraction chromatographic materials [16,17], solvent impregnated resins [18–24] and intercalates [25–27], are still not applied for IMS of PSMNP. Composite FP–PSMNP materials are mainly known as resin-stabilized MNP [28,29], which are used, for example, as supported Pd-metal catalysts. Pre-shaped (mainly granulated) insoluble polymeric supports are used in the majority of known SPHINER and FP systems. The novel SPHINER systems to be applied within the proposed approach are based on the use of soluble inert (non-functionalized) polymeric matrices. The same feature refers to the second proposed approach based upon the use of soluble functional polymers. The main advantage of the use of soluble polymers for IMS of PSMNP in comparison with the synthesis of PSMNP in insoluble (usually crosslinked) polymers deals with the ease of changing the physical shape of the final product (polymer-metal nanocomposite). This point is of particular importance when developing the PSMNP-based sensors and biosensors.

In this paper we demonstrate for the first time the applicability of SPHINER and FP approaches to synthesize and characterize Pt- and Cu-PSMNP inside soluble both inert and functionalized polymeric matrices such as, polysulfone (PS) and sulfonated poly(ether-ether ketone) (SPEEK). The preliminary results on evaluation of performance PSMNP-based sensors prepared by deposition of MNP-containing membranes on the surface of graphite-epoxy composite electrodes have shown that it depends on both the membrane porosity and amount of the PSMNP in the polymer-metal nanocomposite. The desired membrane porosity can be obtained by either varying the membrane deposition technique or it can be simultaneously formed in the course of IMS of PSMNP.

2. Materials and methods

2.1. Reagents

The graphite-epoxy composite electrodes (GECE) [30] were prepared by using graphite powder with a particle size of 50 μm

(BDH, UK), Epotek H77 epoxy resin and the hardener (both from Epoxy Technology, USA). Graphite powder was hand-mixed with epoxy resin and hardener in a ratio of 1:4 (w/w). The resulting paste was placed into a PVC cylindrical sleeve body (6 mm i.d.), which had an inner electrical copper contact, to a depth of 3 mm. The conducting composite material glued to the copper contact was cured at 40 °C during 7 days. Before the use the surface of electrode was washed with doubly distilled water and then thoroughly polished first with abrasive paper and finally with alumina paper (polishing strips 301044-001, Moyco Precision Abrasives Inc.). Metal salts (PtCl_4 , KCl, NaBH_4 , CuSO_4 , $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ and $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, all from Aldrich, Germany), acids and organic solvents (all from Pan-reac, S.A. Spain) of p.a. grade were used as received. The polymers (PS, Ultrason S 3010 natur, BASF, Germany), and poly(ether-ether ketone, PEEK, Goodfellow) and the extractant, tributyl-phosphine oxide (TBPO, Aldrich, Germany) were also used without any pretreatment. The chemical structure of PS, initial PEEK and the sulfonated PEEK (SPEEK) are shown in Reaction (1). MilliQ water was used in all experiments carried out.

2.2. Methods

2.2.1. SPHINER technique

The experimental procedure for preparation of PSMNP-based electrodes included the following sequential stages: (1) loading of extractant with metal ion (Pt); (2) preparation of the membrane “cocktail” by mixing solution of polymer with extractant pre-loaded with desired metal ion; (3) deposition of the membrane on the surface of GECE; (4) electrochemical reduction of metal inside the membrane (IMS of PSMNP) followed by characterization of the modified GECE by cyclic voltammetry. The loading of extractant with desired metal ion was carried by vigorous agitation of 5 ml of 0.5 M TBPO solution in xylene and 10 ml of 0.01 M Pt(IV) chloride solutions in 1 M HNO_3 for 8 h [31]. This time has been shown to be sufficient for 100% extraction of Pt by TBPO. After separation of the organic phase xylene was evaporated on a rotor evaporator followed by dissolution of the residue in 1–2 ml of tetrahydrofuran (THF) or *N,N*-dimethylformamide (DMF). PS-based membranes were prepared from membrane cocktail containing a 5% PS solution in THF or DMF and an aliquot of TBPO solution (e.g., 0.1 ml of TBPO solution per 1.0 ml PS solution). An aliquot of the membrane cocktail was deposited on the surface of GECE. The membrane deposition was carried out by using either drying or phase inversion techniques [32,33]. In the last case either water or DMF– H_2O mixture (DMF: H_2O = 2:1) were used as non-solvents. The reduction of metals inside the membranes was made by applying a constant potential of -1.6 V during 10 min. PS-membrane samples were also prepared by using a conventional casting technique followed by chemical reduction with 0.1 M NaBH_4 in 1:1 water–ethanol mixture. After metal reduction the membranes were dissolved in THF to prepare a PSMNP “ink”, which was characterized by transmission electron microscopy (TEM) to determine the size and structure of metal nanoparticles.

2.2.2. FP technique

Functionalization (sulfonation) of poly(ether-ether ketone) was carried out by following the procedure described elsewhere [34,35]. Initial polymer (PEEK) was dried in an oven at 60 °C overnight. Thereafter, 20 g of the polymer was dissolved in 1 l of concentrated sulfuric acid and vigorously stirred for 100 h at room temperature. This mixture was then precipitated in 10 l of ice-water under continuous agitation. After one night storage, two layers were formed and separated by decantation. Polymer-rich part was then washed repeatedly with distilled water until the neutral pH. Then, the polymer was filtered and dried in an oven at 40 °C. The casting of SPEEK membranes was carried out from a 10% (w/w) solution of polymer in DMF (which was preliminary filtered and sonicated in an ultrasound bath) by using a RK Paint Applicator (K Print Coat Instruments, Ltd.) coupled with temperature controller. The temperature of the plate was kept at 50 °C to accelerate evaporation of the solvent. The synthesis of PSMNP in SPEEK membranes was carried out by sequential loading of functional groups of the polymer (sulfonic) with Cu²⁺ ions (using 0.1 M CuSO₄ solution) and their reduction inside the matrix with 0.1 M aqueous NaBH₄ solution. Cu-PSMNP-containing membranes were air dried at room temperature. A similar procedure was used to prepare Pt–Cu-PSMNP by sequential loading of the Cu-PSMNP-containing membrane with a 0.1 M [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ solution followed by chemical reduction of platinum. Cu-PSMNP-ink or Pt–Cu-PSMNP-ink prepared by dissolution of membranes in DMF (5%, w/w) was drop-by-drop deposited on the surface of GECE to form a membrane.

2.3. Instrumentation

Determination of porosity of polymer-metal nanocomposite membranes was carried out by using BET Surface Area Analyzer ASAP 2000 (Micrometrics Inc., Co.). Morphology of membrane samples and the size and structure of PSMNP was characterized by scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM) using Scanning Electron Microscope JEOL JSM-6300 (Jeol Ltd.) coupled with Energy Dispersive Spectrometer LINK ISIS-200 (Oxford Ins.) and Transmission Electron Microscope JEOL 2011, (Jeol Ltd.). PSMNP-modified GECE were characterized by cyclic voltammetry by using an Autolab PGSTAT 10 potentiostat–galvanostat (Eco Chemie) supplied with an auxiliary platinum electrode 52-671 (Crison) and a reference Ag/AgCl electrode ORION 900200. The cyclic voltammetry was carried out to evaluate electrochemical and mass-transfer characteristics of PSMNP-modified GECE by using a model Fe(II) ⇌ Fe(III) redox system. Current intensities were measured by using a PC controlled Model 800B Electrochemical Analyzer (CH Instruments, USA). Determination of metal concentrations in aqueous solutions was carried out by induced coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP–AES technique) using an Iris Intrepid II XSP spectrometer (Thermo Electron Co.). An average uncertainty of metal ions determination was in all cases <2%.

3. Results and discussion

3.1. SPHINER technique

The IMS of PSMNP by using SPHINER technique refers to the chemical methods of preparation of polymer-metal nanocomposites. In comparison with known chemical methods the proposed technique has the following features, which permit to distinguish it as a novel method for IMS of PSMNP:

- (1) The necessary condition for SPHINER systems under consideration is the miscibility of all membrane cocktail components (polymer and extractant in this case). To fulfill this requirement one usually needs to change the diluent (solvent) of extractant pre-loaded with metal ions as the favorable extraction conditions require the use of diluents, which usually do not dissolve the polymers (e.g., xylene in our case). This condition is of particular importance when using the phase inversion technique to deposit polymeric membranes as in this method is based on the use, as a rule, of water-miscible organic solvents to prepare the membrane cocktail (casting solution).
- (2) The amount of PSMNP inside the polymeric matrix can be easily changed by either varying the extractant content in the membrane cocktail or by repetition of the metal loading–reduction cycles. Indeed, after metal reduction the extractant incorporated in the polymer matrix appears to be “metal-free” and can be used for the second, third, etc. metal loading–reduction cycle to accumulate the desired amount of MNP in the polymer.
- (3) After IMS of PSMNP the extractant can be either left inside the polymer matrix or removed from the polymer by its re-extraction. In the first case it may serve as a plastisizing agent to improve the mass-transfer properties of the polymeric membrane [35]. The same result can be achieved by varying the membrane deposition technique.
- (4) The IMS of PSMNP proceeds, in fact, during the metal reduction stage. This process can be carried out by using either ex situ reduction (the treatment of pre-shaped membrane with chemical reducing agent) or in situ reduction (electrochemical reduction of metals inside the membrane deposited on the surface of electrode). PSMNP-containing membrane obtained by the first method can be dissolved in organic solvent to produce a PSMNP ink, which can be then deposited of the surface of the electrode.

Fig. 1 shows TEM images of Pt-PSMNP synthesized inside the PS stabilizing matrix by using SPHINER technique and ex situ reduction with 0.1 M NaBH₄ solution. The membrane sample in this case was prepared by using 5% solution of PS mixed with an aliquot of Pt–TBPO solution in the ratio of 10:1. The chemical reduction of Pt(IV) to Pt(0) was accompanied by visual changes of the membrane color from slightly yellowish (associated with the yellowish color of Pt–TBPO solution) to the gray-brownish one what testified to the formation of Pt-MNP inside the matrix. As it is seen in Fig. 1, platinum forms small

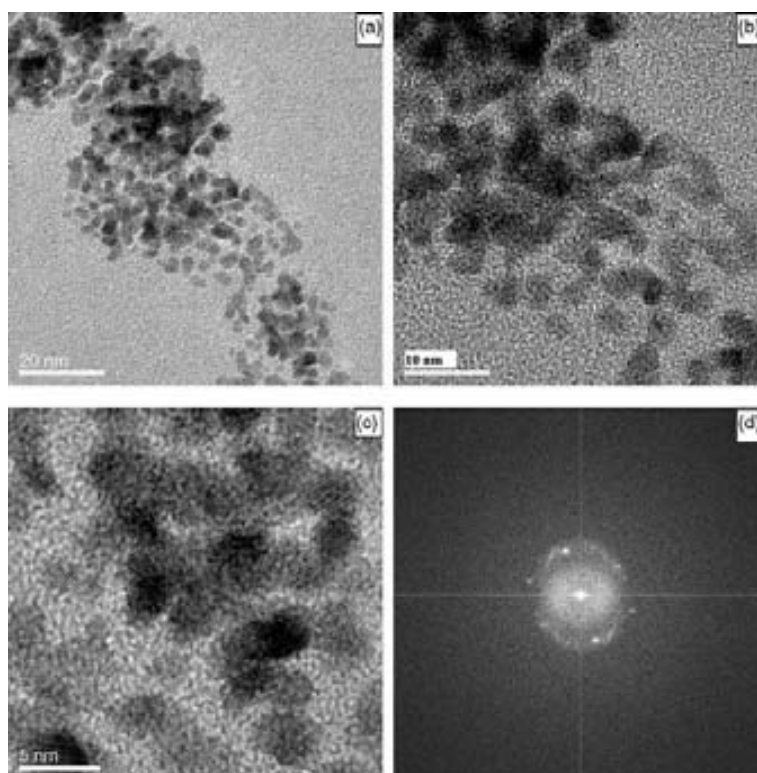


Fig. 1. High resolution TEM (HRTEM) images of Pt-PSMNP synthesized by SPHINER technique in PS matrix (a–c). (d) Diffraction pattern of Pt-PSMNP shown in panel (a).

nanoparticles with an average diameter of 5–7 nm, which are aggregated in bigger clusters. The last fact can be attributed to insufficiently high stabilizing efficiency of PS matrix. As seen in Fig. 1c, the Pt-PSMNP are highly crystalline and give clear diffraction patterns shown in Fig. 1d.

The results of comparative cyclic voltammetry (CV) of Pt-PSMNP–PS composite membranes deposited on the surface of

GECE are shown in Fig. 2. In all cases the membranes were formed on the GECE surface by drop-by-drop deposition of the corresponding membrane “cocktail” containing either platinum-free extractant (TBPO) or extractant pre-loaded with platinum ions followed by either drying at 40 °C or phase inversion with corresponding “non-solvent” (H₂O or DMF–H₂O mixture). In all cases the Pt-PSMNP inside the deposited polymeric mem-

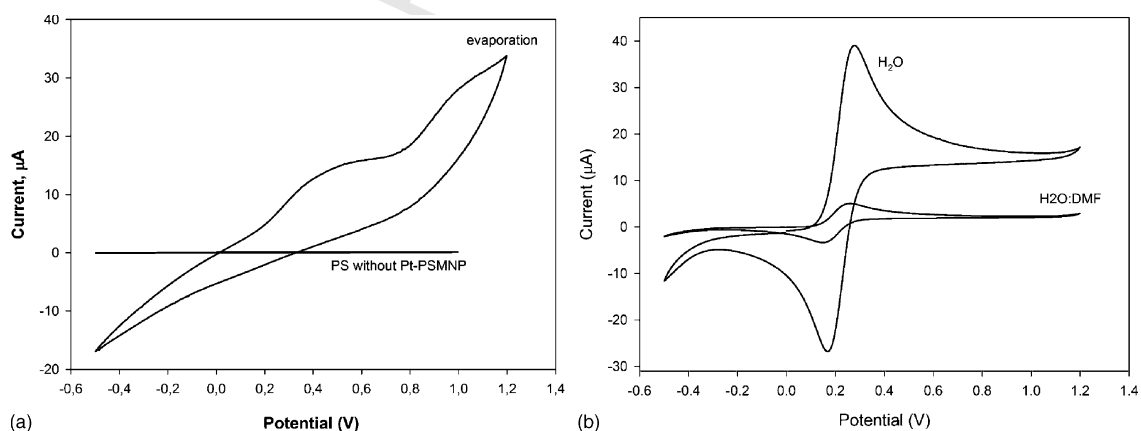


Fig. 2. Cyclic voltammetry of GECE sensors modified with PS–Pt–MNP and MNP-free PS-membranes. Conditions: membranes formation by drying (a) and phase inversion (b), scan rate 3 mV/s, K₄[Fe(CN)₆] 5 mM, acetate buffer pH 5, KCl 0.1 M. Electrochemical Pt reduction during 10 min at –1.6 V.

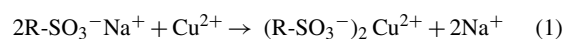
brane were formed by in situ electrochemical reduction of platinum by exposing the modified GECE at -1.6 V for 10 min in acetate buffer. As can be seen in Fig. 2a, the presence of Pt-MNP inside the PS matrix dramatically changes the membrane electroconductivity so that it increases by several orders of magnitude. At the same time, the mass-transfer properties of the membranes prepared by drying technique appear to be quite poor, what follows from the absence of clearly pronounced Fe(II)–Fe(III) oxidation–reduction peaks of the analyte under study ($K_4[Fe(CN)_6] \leftrightarrow K_3[Fe(CN)_6]$).

The situation improves when changing the membrane deposition technique from drying to the phase inversion. Indeed, as follows from the comparison of CV curves shown in Fig. 2a with those presented in Fig. 2b, the shape of voltammograms of GECE–PS–Pt–PSMNP sensors with membranes deposited by different methods differs dramatically from each other. Moreover, the use of a more active non-solvents (H_2O instead of DMF– H_2O mixture) allows for the further improvement of mass-transfer characteristics of membranes, what is clearly seen in Fig. 2b. The first (and the main) reason for such a remarkable difference in the sensors performance is attributed to the different morphology of PS-membrane obtained by using drying and phase inversion techniques. Unlike the first technique, the second one permits to obtain PS-membranes with highly developed macroporous structure resulting in a far higher rates of mass transfer [21,32]. One of the main conclusion, which follows from the results on development of SPHINER technique for IMS of PSMNP, refers to a strong dependence of mass-transfer characteristics of sensing layer of modified GECE (polymer-metal nanocomposite) on internal microstructure of PSMNP-containing membrane.

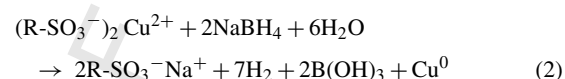
3.2. FP technique

The IMS of PSMNPs inside the SPEEK matrix can be described by the following reaction schemes written for the synthesis of Cu-MNP as an example:

(a) loading of SPEEK membrane with Cu^{2+} ions:



(b) reduction of Cu^{2+} to Cu^0 with sodium borohydride



As follows from Eq. (2), after reduction of copper the functional groups of SPEEK appear to be regenerated (are converted back into Na-form). Therefore, the polymer can be underwent by the second, third, etc., metal loading-reduction cycle to accumulate the desired amount of MNPs in the polymer. On the other hand, after either cycle the polymer can be loaded with another ions of another metal, which reduction will lead to the coating of MNP of the first one with a layer of the second. In other words, this will result in the formation of bi-metallic MNP of core-shell structure (for example, Pt–Cu). Fig. 3 shows TEM images of Cu-PSMNP synthesized in SPEEK membrane after the first metal loading-reduction cycle. As it is seen in Fig. 3a, the copper nanoparticles are well separated from each other what testifies to sufficiently high stabilizing efficiency of SPEEK matrix. The size of Cu-MNP does not exceed 5–7 nm (see Fig. 3b). The nanoparticles are of highly crystalline and give clear diffraction pattern shown in Fig. 3c.

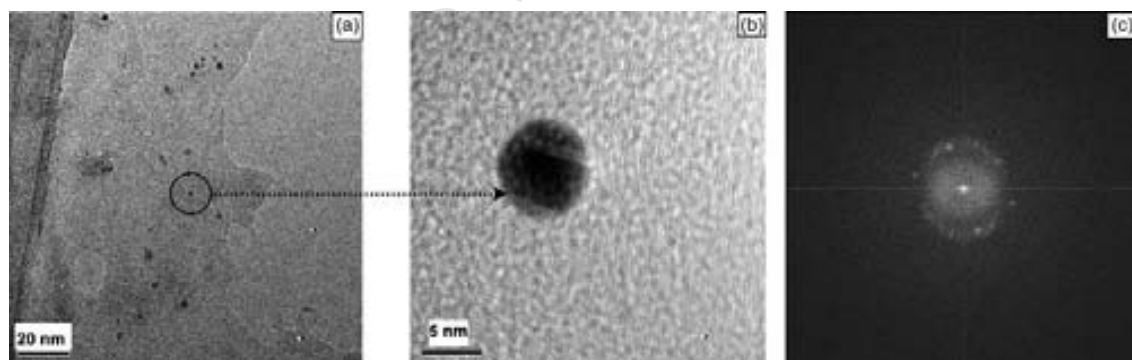


Fig. 3. TEM (a) and HRTEM (b) of Cu-PSMNP synthesized by FP technique in SPEEK matrix. (c) Diffraction pattern of Cu-PSMNP shown in panel (b).

Table 1

Membrane sample	Cu content ^a			BET surface area (m ² /g)	Cu-MNP surface area ^b (m ² /g)
	mg/g	mmol/g	mass %		
Cu-free SPEEK	0	0	0	5.9	0.0
After first load	29.3	0.56	2.9	7.5	2.8
After second load	68.2	1.07	6.8	17.3	3.6
After third load	102.4	1.61	10.2	31.4	9.8

^a Per gram of Cu-free SPEEK membrane.

^b Calculated by Eq. (3) for Cu-MNP with diameter of 7 nm.

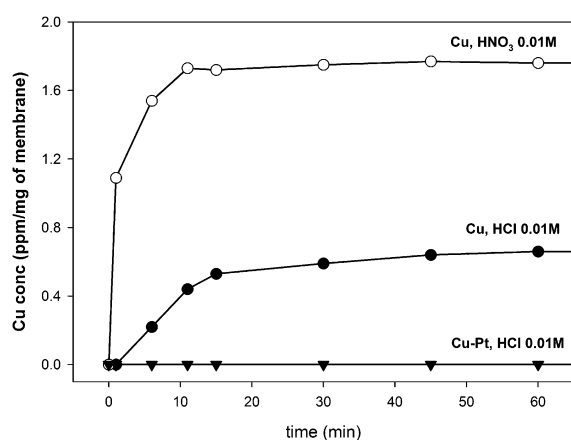


Fig. 4. Kinetics of dissolution of Cu- and Pt-Cu-PSMNP in acid solutions.

Table 1 shows the results of three sequential copper loading-reduction cycles of the same SPEEK membrane along with the experimentally determined BET surface area. As it is seen in Table 1, sequential loading of membrane with Cu-PSMNP results in both accumulation of copper nanoparticles inside the polymeric matrix and the increase of membrane surface area. This increase of the surface area testifies to the appearance of porosity inside the polymeric membrane as it is not associated with the surface area of accumulated Cu-MNP. The last conclusion clearly follows from the comparison of the last two columns of Table 1. The values of Cu-MNP surface area ($S_{\Sigma\text{MNP}}$) shown in the last column were calculated by using the following equation:

$$S_{\Sigma\text{MNP}} = 6 \left(\frac{M_{\text{met}}}{\rho_{\text{met}}} \right) \left(\frac{1}{d_{\text{MNP}}} \right) \quad (3)$$

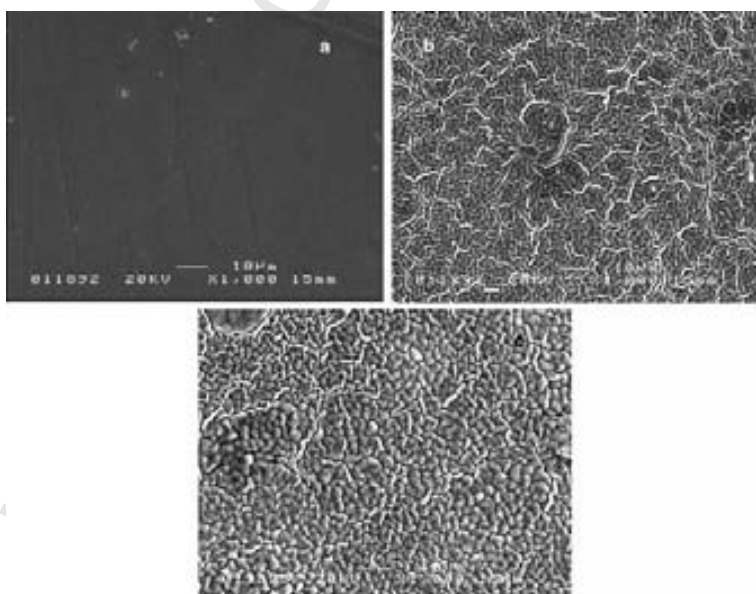


Fig. 5. SEM images of initial SPEEK membrane (a) and same membrane after first (b) and second (c) metal loading-reduction cycle.

where M_{met} , ρ_{met} and d_{MNP} are the metal loading of the membrane (kg/kg), the metal density (kg/m^3) and the diameter of MNP (m), respectively.

The absolute content of Cu-PSMNP after each cycle and the quality of their coating with platinum can be easily determined by the treatment of a piece of PSMNP-containing membrane of known weight with an aliquot of acid solution followed by determination of copper concentration by using ICP technique. As it follows from Fig. 4, which shows the kinetics of dissolution of Cu-MNP in 0.01 M HNO₃ and HCl solutions, copper nanoparticle rapidly dissolve in nitric acid. Quite surprisingly, they also partially dissolve in hydrochloric acid. Most probably dissolution of Cu-MNP in HCl proceeds through the partial oxidation of copper by dissolved O₂ followed by reaction of the formed copper oxide layer with acid. Nevertheless, this point requires further investigation. At the same time, the Pt-coated Cu-MNP appear to be stable against HCl treatment what indicates the complete coating of the surface of copper nanoparticles with platinum.

The repetitive metal loading-reduction cycles lead not only to accumulation of additional amount of Cu-PSMNPs in the membrane but also cause the dramatic changes of the membrane morphology. Indeed, as it is clearly seen in Fig. 5, the initially smooth gel morphology of SPEEK membrane surface (see Fig. 5a) transforms to the “worm-like” structure after repetitive loading of the membrane with copper nanoparticles (see Fig. 5b and c). These morphological changes are to be evidently associated with the inter-membrane mechanical stress, resulting from a strong interaction between Cu nanoparticles and the SPEEK chains similar to that reported by Cole et al. [37]. The morphological changes observed must substantially improve the mass-transfer properties of the SPEEK-Cu-PSMNP composite membranes in comparison with the initial (copper-free)

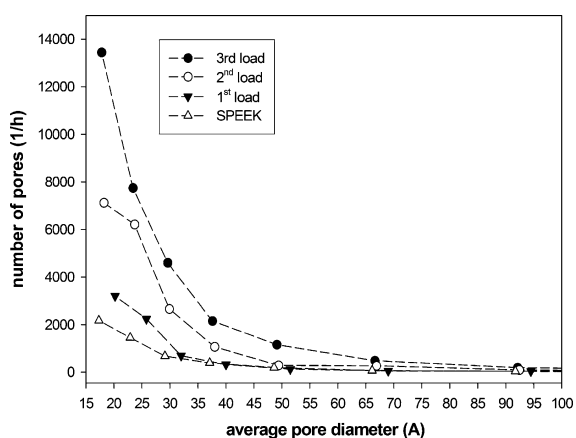


Fig. 6. Results of BET measurements of nanoporosity of SPEEK membranes loaded with different amounts of Cu-PSMNP (see Table 1).

394 polymer due to the appearance of membrane nanoporosity.
 395 The results of the BET measurements of nanoparticles-induced
 396 porosity in SPEEK membrane, which are shown in Table 1 and
 397 in Fig. 6, confirm this conclusion. Indeed, as seen in Fig. 6, the

398 major part of the pores, which appear in SPEEK membranes as
 399 the result of accumulation of Cu-PSMNP, have diameters of the
 400 nanometric size range (>30 nm). In other words, appearance
 401 of this nanoparticles-induced porosity results in the formation
 402 of nanoporous SPEEK–Cu-PSMNP composite membranes
 403 with enhanced mass-transfer characteristics, what in turn, must
 404 improve the performance of corresponding sensors and biosen-
 405 sors based upon these nanocomposite materials. It seems impor-
 406 tant to emphasize that the nanoporosity simultaneously appears
 407 in SPEEK membranes in the course of the polymer loading with
 408 Cu-MNP.

3.3. Detection of H_2O_2 with modified GECEs

409 The performance of GECEs modified with SPEEK–Cu-
 410 PSMNP composite membranes with different copper content
 411 in detection of hydrogen peroxide is shown in Fig. 7, where
 412 the calibration curves for amperometric determination of H_2O_2
 413 are shown. The detection of H_2O_2 is based on the electrocat-
 414 alytic reduction of hydrogen peroxide on Cu-MNPs inside the
 415 membrane, which proceeds by the following reaction scheme
 416 proposed by Somasundaran et al. [38].
 417

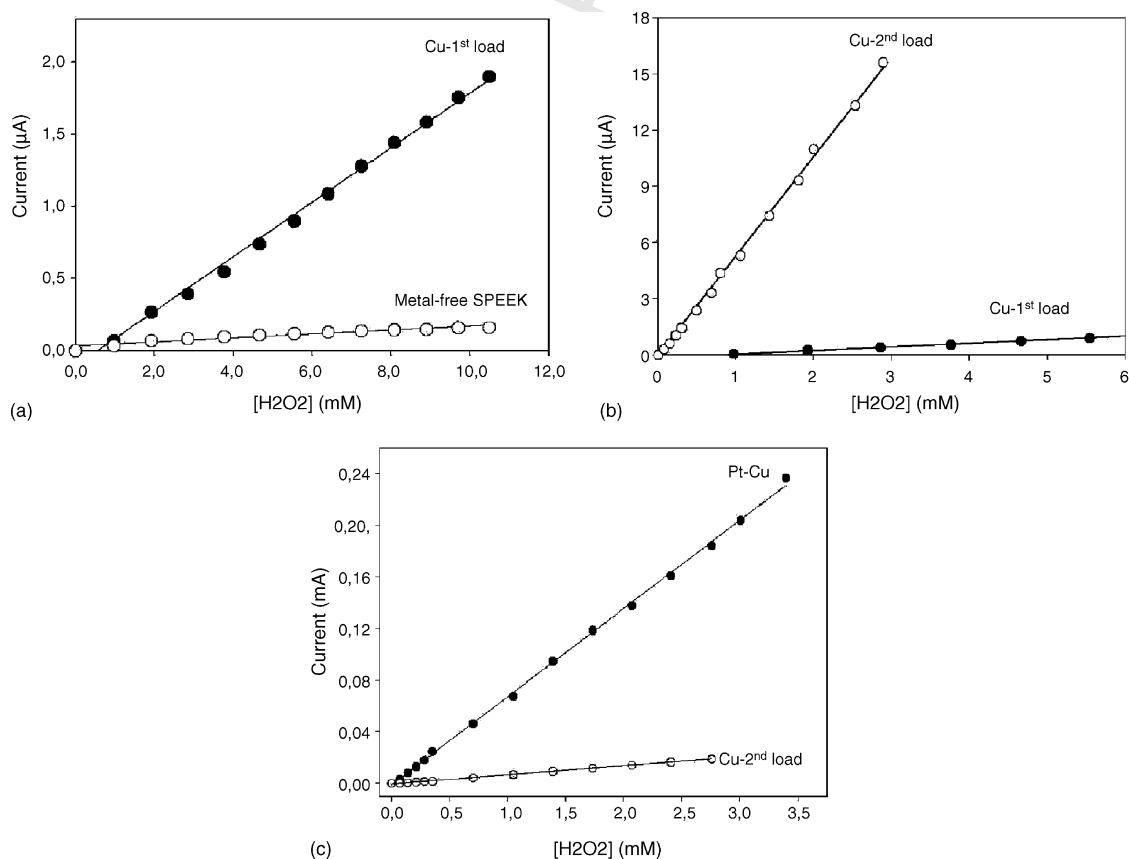
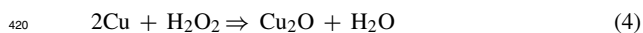
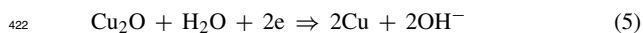


Fig. 7. Calibration curves of amperometric detection of H_2O_2 with GECE sensors modified with initial metal-free SPEEK, SPEEK–Cu-PSMNC membranes after first and second loading and Pt–Cu-PSMNP–SPEEK membranes. Conditions: potential = -100 mV (a) and -250 mV (b and c), 0.1 M KCl in 0.1 M acetate buffer at pH 7.0.

418 (a) catalytic reduction of H_2O_2 accompanied by oxidation of
419 $\text{Cu}(0)$ to $\text{Cu}(I)$:



421 (b) electrocatalytic reduction of $\text{Cu}(I)$ to $\text{Cu}(0)$ at the electrode



423 As it is seen in Fig. 7a, the first loading of SPEEK membrane with
424 Cu-PSMNP leads to dramatic changes of the response of mod-
425 ified GECE. Indeed, the GECE modified with Cu-free SPEEK
426 membrane demonstrates essentially zero response towards
427 hydrogen peroxide. After the first loading the sensitivity of
428 the modified GECE increases from 0 to $0.688 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$.
429 The second loading results in the increase of the sensitivity to
430 $19.08 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ (see Fig. 7b), although this increase is
431 partially associated with a higher potential applied (-250 mV
432 against -100 mV versus Ag/AgCl). The use of Pt–Cu-PSMNP
433 membrane for modification of GECE permits to the further
434 increase of their sensitivity by more than one order of magnitude
435 (see Fig. 7c) up to $244.6 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$. The results shown in
436 Fig. 7 demonstrate that Cu-PSMNP manifest sufficiently high
437 electrocatalytic activity towards H_2O_2 and from this viewpoint
438 can be considered as promising candidate for the use as media-
439 tor in biosensor constructions. The feasibility of this conclusion
440 is confirmed by some recent publications on development of
441 glucose biosensors based on the use of copper microparticles
442 as mediators [14,38]. Extremely high catalytic activity of bi-
443 metallic Pt–Cu-PSMNP permits for their use as sensing element
444 in amperometric sensor for hydrogen peroxide.

445 In conclusion we would like to emphasize that both proposed
446 techniques for IMS of PSMNP provide the uniform distribution
447 of the density of MNPs throughout the immobilizing polymeric
448 matrix. In the case of SPHINER technique, the uniformity of
449 nanoparticles density is primarily determined by the homogene-
450 ity of the initial membrane cocktail mixture, which in turn,
451 provides a homogeneous distribution of the extractant-metal
452 complex throughout the membrane obtained after its deposi-
453 tion on the electrode surface. The further reduction of the metal
454 results in the uniform distribution of PSMNPs inside the mem-
455 brane covering the electrode surface. In the case of PSMNPs
456 formation in SPEEK membrane, the uniformity of particles dis-
457 tribution is determined by the homogeneous distribution of the
458 functional (sulfonic) groups throughout the polymeric matrix,
459 what provides the uniform distribution of metal ions after the
460 loading and, therefore, homogeneous distribution of MNPs after
461 metal reduction. The stabilizing action of the polymer in both
462 cases prevents nanoparticles from aggregation and serves as an
463 additional factor providing the uniform distribution of PSMNPs
464 density in the matrix.

465 An additional advantage of the proposed techniques deals
466 with the formation of micro- or nanoporous structure in the final
467 polymer–MNP nanocomposite membrane. This structure can be
468 either obtained purposely by using the phase inversion technique
469 for membrane deposition (PS–SPHINER system) or can appear
470 simultaneously in the course of PSMNPs formation inside the
471 polymeric matrix (Cu-PSMNP–SPEEK system). In both cases

472 the appearance of membrane porosity enhances its mass-transfer
473 characteristics and, therefore, improves the sensor performance.
474 The selectivity of PSMNP-based sensors is determined either
475 by the electrocatalytic properties of solely MNPs (in case of
476 non-functionalized matrices) or by the properties of both MNPs
477 and immobilizing matrix (in case of functionalized polymers).
478 Indeed, in the last case the SPEEK membrane, which bears the
479 negative charges due to the presence of sulfonic groups, serves
480 as a discriminating barrier for the anionic species (e.g., ascorbic
481 or uric acids) that provides an additional increase of the sensor
482 or biosensor selectivity.

483 Although the results presented in this paper can be quali-
484 fied as the preliminary ones, they clearly indicate that proposed
485 approaches for the inter-matrix synthesis of polymer stabili-
486 zed metal nanoparticles and characterization of correspond-
487 ing polymer–metal nanocomposites can be successfully used
488 for preparation of sensing elements in molecular recognition
489 devices of different types.

4. Conclusions 490

491 The following conclusions can be derived from the results
492 obtained in this study:

- 493 (1) The inter-matrix synthesis of PSMNP can be success-
494 fully carried out by using either metal-selective extrac-
495 tants (SPHINER technique) or functional polymers (FP
496 approach) as carriers for immobilization of metal ions inside
497 polymeric matrices prior to their reduction. The reduction
498 of metals inside the polymeric membrane (IMS of PSMNP
499 stage) can be carried out after membrane formation of by
500 using either chemical or electrochemical techniques.
- 501 (2) The mass-transfer characteristics of PSMNP-containing
502 membranes depend on both the type of membrane depo-
503 sition technique and amount of PSMNP in the polymer. In
504 the case of SPEEK–Cu-PSMNP membranes the simultane-
505 ous appearance of nanoporosity is observed in the course of
506 polymer loading with metal nanoparticles.
- 507 (3) The performance of GECE modified with SPEEK–Cu-
508 PSMNP nanocomposite membranes depends both on the
509 type and amount of metal nanoparticles. The sensitivity
510 of Cu-PSMNP-based hydrogen peroxide sensors can be
511 increased by either repetitive loading of membrane with Cu-
512 MNP or by their coating with platinum.

Uncited reference 513

514 [36].

Acknowledgements 515

516 This work was supported by research grant BIO2003-06087
517 from the Ministry of Science and Technology of Spain, which
518 is also acknowledge for the financial support of Dmitri N.
519 Muraviev within the Program Ramon y Cajal. The Electron
520 Microscopy Service of the Autonomous University of Barcelona
is acknowledged for their assistance.

References

- 521
- 522 [1] P.P. Edwards, R.L. Johnston, C.N.R. Rao, in: P. Braunstein, G. Oro, P.R.
523 Raithby (Eds.), *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim,
524 1998.
- 525 [2] G. Schmid, *Clusters and Colloids. From Theory to Applications*, VCH,
526 Weinheim, 1994.
- 527 [3] L.J. de Jongh, *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds*,
528 Kluwer, Dordrecht, 1994.
- 529 [4] J.H. Fendler (Ed.), *Nanoparticles and Nanostructured Films*, Wiley-
530 VCH, Weinheim, 1998.
- 531 [5] H. Haberland (Ed.), *Clusters of Atoms and Molecules 1*, Springer-Verlag,
532 Berlin, 1994.
- 533 [6] A.D. Pomogailo, Polymer-immobilized nanoscale and cluster metal par-
534 ticles, *Uspekhi Khimii (Russ. Chem. Rev.)* 66 (1997) 679–716.
- 535 [7] A.D. Pomogailo, A.S. Rozenberg, I.E. Uflyand, *Metal Nanoparticles in*
536 *Polymers*, Khimia, Moscow, 2000 (Russian).
- 537 [8] A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva, A.S. Rozenberg, D. Muraviev,
538 Kinetics and mechanism of in situ simultaneous formation of metal
539 nanoparticles in stabilizing polymer matrix, *J. Nanoparticle Res.* 5
540 (2003) 497–519.
- 541 [9] K. Habermüller, M. Mosbach, W. Schuhmann, Electron-transfer mech-
542 anisms in amperometric biosensors, *Fresen. J. Anal. Chem.* 366 (2000)
543 560–568.
- 544 [10] R.J. Forster, L. Keane, Nanoparticle-metallopolymer assemblies: charge
545 percolation and redox properties, *J. Electroanal. Chem.* 554/555 (2003)
546 345–354.
- 547 [11] E. Katz, I. Willner, J. Wang, Electroanalytical and bioelectroanalytical
548 systems based on metal and semiconductor nanoparticles, *Electroanalysis*
549 16 (2004) 19–44.
- 550 [12] V.E. Bochenkov, N. Stephan, L. Brehmer, V.V. Zagorsky, G.B. Sergeev,
551 Sensor activity of thin polymer film containing lead nanoparticles, *Col-
552 loids Surfaces* 198–200 (2002) 911–915.
- 553 [13] V.E. Bochenkov, V.V. Zagorsky, G.B. Sergeev, Chemiresistive proper-
554 ties of lead nanoparticles covered by oxide and sulphide layer, *Sens.
555 Actuators B* 103 (2004) 375–379.
- 556 [14] D. Pan, J. Chen, S. Yao, L. Nie, J. Xia, W. Tao, Amperometric glucose
557 biosensor based on immobilization of glucose oxidase in electropoly-
558 merized *o*-animophenol film at copper-modified gold electrode, *Sens.
559 Actuators B* 104 (2005) 68–74.
- 560 [15] G. Kickelbrick, Concepts for the incorporation of inorganic building
561 blocks into organic polymers on a nanoscale, *Prog. Polym. Sci.* 28
562 (2003) 83–114.
- 563 [16] T. Braun, G. Ghersini, *Extraction Chromatography*, Elsevier, New York,
564 1975.
- 565 [17] D.N. Muraviev, Application of extraction and ion exchange chromato-
566 graphic techniques for the separation of metal ion mixtures: problems
567 and perspectives, *Solv. Extr. Ion Exch.* 18 (2000) 753–778.
- 568 [18] A. Warshasky, Polystyrene impregnated with beta-diphenylglyoxime, a
569 selective reagent for palladium, *Talanta* 21 (1974) 624–626.
- 570 [19] D.N. Muraviev, Some properties of solvent impregnated sulfonate ion-
571 exchangers, *Chem. Scripta* 29 (1989) 9–15.
- 572 [20] J.L. Cortina, N. Miralles, A.M. Sastre, M. Aguilar, A. Pro-
573 fumo, M. Pesavento, Solvent-impregnated resins containing di-(2,4,4-
574 trimethylpentyl)phosphinic acid. 2. Study of the distribution equilibria
575 of Zn(II), Cu(II) and Cd(II), *React. Polym.* 21 (1993) 103–116.
- 576 [21] D.N. Muraviev, L. Ghantous, M. Valiente, Stabilization of solvent-
577 impregnated resin capacities by different techniques, *React. Func.
578 Polym.* 38 (1998) 259–268.
- 579 [22] D. Muraviev, Surface impregnated sulfonate ion exchangers: preparation,
580 properties and application, *Solv. Extr. Ion Exch.* 16 (1998) 381–457.
- 581 [23] D.N. Muraviev, in: D.N. Muraviev, V. Gorshkov, A. Warshawsky (Eds.),
582 *Ion Exchange: Theory and Practice. Highlights of Russian Science*, vol.
583 1, Marcel Dekker Inc., New York, 2000, pp. 381–458.
- 584 [24] D.N. Muraviev, in: S. Alegret (Ed.), *Integrated Analytical Systems*, Else-
585 vier, Amsterdam, 2003, pp. 37–78.
- 586 [25] C. Trobajo, M. Suarez, J. Rodriguez, Quantitative extraction of ura-
587 nium(VI) in aqueous-solutions with normal-alkylamine intercalates of
gamma-titanium phosphate, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 149 (1991) 588
67–72.
- 589 [26] E.L. Crepaldi, P.C. Pavan, J.B. Valim, A new method of intercalation
590 by anion exchange in layered double hydroxides, *Chem. Commun.* 21
591 (2) (1999) 155–156.
- 592 [27] M. Cox, J.R. Rus-Romero, T.S. Sheriff, The application of monmo-
593 rillonite clays impregnated with organic extractants for the removal
594 of metals from aqueous solution. Part II. The preparation of clays
595 impregnated with commercial solvent extraction reagents and their use
596 for the removal of copper(II), *React. Func. Polym.* 60 (2004) 215–
597 222.
- 598 [28] A. Biffis, A. D'Archivo, K. Jerábek, G. Schmidt, B. Corain, The gen-
599 eration of size-controlled palladium nanoclusters inside gel-type func-
600 tional resins: arguments and preliminary results, *Adv. Mater.* 12 (2000)
601 1909–1912.
- 602 [29] A.M. Caporusso, P. Innocenti, L.A. Aronica, G. Vitulli, R. Gallina,
603 A. Biffis, M. Zecca, B. Corain, Functional resins in palladium catalysis:
604 promising materials for Heck reaction in aprotic polar solvents, *J. Catal.*
605 234 (2005) 1–13.
- 606 [30] F. Cespedes, E. Martinez-Fabregas, S. Alegret, New materials for electro-
607 chemical sensing: 1. Rigid conducting composites, *Trends Anal. Chem.*
608 15 (1996) 296–304.
- 609 [31] J.S. Preston, A.C. du Preez, Solvent extraction of platinum-group metals
610 from hydrochloric acid solutions by dialkyl sulphoxides, *Solv. Extr. Ion*
611 *Exch.* 20 (2002) 359.
- 612 [32] W.J. Koros, D.R. Paul, in: D.R. Paul, Y. Yampol'sky (Eds.), *Polymeric*
613 *Gas Separation Membranes*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1994, pp.
614 209–271.
- 615 [33] C. Barth, M.C. Goncalves, A.T.N. Pires, J. Roeder, B.A. Wolf, Asym-
616 metric polysulfone and polyethersulfone membranes: effect of thermo-
617 dynamic conditions during formation on their performance, *J. Membr.*
618 *Sci.* 169 (2000) 287.
- 619 [34] M.C. Wijers, Supported liquid membranes for removal of heavy metals,
620 Dissertation, University of Twente, The Netherlands, 1996.
- 621 [35] C.A. Linkous, H.R. Anderson, R.W. Kopitzke, G.L. Nelson, Develop-
622 ment of new proton exchange membrane electrolytes for water electro-
623 lysis at higher temperatures, *Int. J. Hydrogen Energy* 23 (1998) 525–
624 529.
- 625 [36] S.M. Reddy, P.M. Vadgama, Surfactant-modified poly(vinyl chloride)
626 membranes as biocompatible interfaces for amperometric enzyme elec-
627 trodes, *Anal. Chim. Acta* 350 (1997) 77–89.
- 628 [37] D.H. Cole, K.R. Shull, L.E. Rehl, P. Baldo, Metal-polymer interac-
629 tions in a polymer/metal nanocomposites, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997)
630 5006–5009.
- 631 [38] M.V. Rodriguez, G.A. Rivas, Highly selective first generation glucose
632 biosensor based on carbon paste containing copper and glucose oxidase,
633 *Electroanalysis* 13 (2001) 1179–1184.

Biographies

Dmitri N. Muraviev earned his PhD degree (1979, Physical Chemistry) from Lomonosov Moscow State University, Russia. He is currently a Senior Scientist at the Department of Analytical Chemistry of the Autonomous University of Barcelona, Spain. During recent years his scientific interests have focused on the synthesis and characterization of polymer-metal-nanoparticle composites, mainly for sensor and biosensor applications. Dr. Muraviev is the author and co-author of one book, 7 book chapters, 8 patents and more than 150 scientific papers in the international refereed journals and the conference proceedings books.

Jorge Macanás obtained his BSc degree in Chemistry in 2000 from the Autonomous University of Barcelona. He obtained his MSc degree in Analytical Chemistry from the same university in 2002, and is currently working on his thesis entitled "Development of composite membranes for metal ion separation. Transport dynamics and selectivity". His research interests include the synthesis of solid membranes for facilitated transport, the development of potentiometric and amperometric sensors, and the preparation of stabilized metal nanoparticles for molecular recognition devices.

653 **Marinella Farre** received her PhD in Analytical Chemistry in 2003. Since
654 1999 she was working for the Environmental Chemistry Department of
655 IIQAB-CSIC (1999–2003). Since January 2004 she has a post-doctoral posi-
656 tion Juan de la Cierva. She has published more than 20 scientific papers in
657 SCI journals. Her scientific interests are focused on toxicity studies (ToxAlert,
658 Cellsense), application and development of biological techniques of analy-
659 sis, such as immunoassays (ELISA), and biosensors, in combination with
660 mass spectrometric analysis (LC-MS, LC-MS/MS and LC/Q-TOF-MS) for
661 monitoring the priority and the emerging pollutants.

662 **Maria Muñoz** received her BSc in Chemistry in 1984 and her PhD in Ana-
663 lytical Chemistry in 1988 at the Autonomous University of Barcelona. She
664 is a Professor of Analytical Chemistry at the same University. She has co-
665 authored more than 40 research papers on development of membranes. Her
research interests include development of polymeric materials for selective

metal transport, development of composite materials for fuel cells, devel- 666
opment of organic–inorganic hybrid materials, membrane development for 667
electrochemical biosensors application, catalytic membrane development and 668
development of hydrogen production methods based on green chemistry. 669

Salvador Alegret is a Professor of Analytical Chemistry at Autonomous 670
University of Barcelona, Spain, and the head of the “Sensors & Biosen- 671
sors” research group, which was founded in 1983 with more than 300 672
publications in the most spread specialized scientific journals, 300 presen- 673
tations in international conferences, 4 patents, 20 thesis and more than 60 674
private and public financed projects. The research interests of Professor Ale- 675
gret include the development of new transducer and chemical and biological 676
recognition systems for electrochemical sensing devices and the development 677
of integrated analytical systems for environmental, industry and biomedical 678
monitoring. 679

UNCORRECTED PROOF

ANEXO VI

Novel and Simple Chemical Route for Synthesis of Polymer-Metal Nanocomposites with Nanoparticles-Induced Porosity**

Dmitri N. Muraviev*, Jorge Macanás, Maria Muñoz, Marinella Ferre, Concepción Domingo and Salvador Alegret.

Abstract

In this paper we report a novel approach for the intermatrix synthesis of polymer-stabilized metal nanoparticles (PSMNPs) and nanoporous polymer-metal nanocomposites with easily variable PSMNP content. The use of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) membranes as a nanoreactor has been shown to permit to carry out repetitive metal ion loading-reduction cycles to accumulate the desired amount of copper PSMNPs and to induce the appearance of the nanoporous structure in the final nanocomposite material. Application of as obtained Cu-PSMNP-SPEEK nanocomposite membranes as a sensing element for amperometric detection of hydrogen peroxide is demonstrated.

Keywords: metal nanoparticles, stabilization, polymer, nanocomposite, nanoporosity.

Dmitri N. Muraviev, Marinella Ferre and Salvador Alegret.

Grup de Sensors i Biosensors, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Barcelona, Spain. E-mail: Dimitri.Muraviev@uab.es

Jorge Macanás and Maria Muñoz

Grup de Tècniques de Separació, Departament de Química, Campus UAB, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Barcelona, Spain.

Concepción Domingo

Institut de Ciència de Materials de Barcelona, CSIC, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Barcelona, Spain

** This work was supported by research grant BIO2003-06087 and the Program Ramon y Cajal of the Ministry of Education and Science of Spain. The Microscopy Service of the Autonomous University of Barcelona is acknowledged for their assistance.

Metal particles in the nanometer-size range (Metal NanoParticles, MNPs) can be considered as intermediates between metal atoms and bulk metals. Because of their quantum-scale dimensions and, as the consequence, alteration of the electronic band structure and the presence of a high fraction of electronically unsaturated atoms on the surface, MNPs exhibit properties (electrical, magnetic, optical, ionization potentials, etc.), which are distinct from those of the bulk metal and isolated atoms^[1-5]. To save their unusual properties, MNPs require stabilization as they are usually so unstable that if their surfaces touch, they fuse together, and hence lose their special size and properties^[6]. Generally speaking the stabilization of MNPs is required 1) to prevent particle aggregation and 2) to control the particles growth rate and particle size. The development of Polymer-Stabilized MNPs (PSMNPs) is one of the most promising solutions to the MNPs stability problem, and therefore, it is attracting great attention of scientists and technologists^[7]. Numerous efforts have been also made to disperse nanoparticles of different types (including MNPs) in polymers^[8] with the aim to enhance or modify electrical^[9,10] optical,^[11,12] catalytic^[13,14] and mechanical^[15] properties of the resulting polymer-metal nanocomposite material in comparison with those of the initial polymer.

The mechanism of MNPs stabilization with polymers can be explained by a far higher viscosity of the immobilizing media (the polymer matrix) in comparison with, e.g., aqueous solution. For example, as follows from the Stokes-Einstein equation, which connects the diffusivity (or mobility) of a spherical particle of radius r and the viscosity of the media, η , as follows:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (1)$$

Here k stands for the Boltzman constant, and T is the temperature. Nevertheless, as it has been shown by Cole et al.^[16] the mobility of Au nanoparticles in poly(t-butyl

acrylate)-gold composite decreases by 2 or 3 orders of magnitude in comparison with that predicted by Stokes-Einstein equation. The authors ascribe this discrepancy to strong bridging interactions between Au-MNPs and the chain segments of the stabilizing polymeric matrix. As a result, the mobility of nanoparticles inside the polymer substantially decreases and the matrix, in turn, appears to be essentially “crosslinked” by MNPs so that effective viscosity of the polymer increases by a factor of ~ 4 ^[17]. A strong interaction between Au-MNPs and polymeric hydrogel chains was also reported by Wang et al.^[18]. So strong interaction between MNPs and the polymer chains of immobilizing matrix must, quite logically, lead to a strong change of the polymer morphology, nevertheless no evidences on this matter can be found in the literature. Moreover, the majority of publications dealing with studies of polymer-metal nanocomposites are mainly focused on characterization of PSMNPs rather than on the properties of metal immobilizing matrix or polymer-metal nanocomposite as a whole. The last point is of particular importance as in many instances the properties of polymer-metal nanocomposite, which is the final functional material to be used in a given application, determine its applicability in a specific field. For example, a general drawback of catalysts made of MNPs-polymer composites is that the polymer encasing MNPs hinders diffusion of substrates and products to and from the catalytic centers. This results in reduced efficiency (in terms of mass-transport of both reactants and products) of these catalysts, despite the relatively high surface area afforded by MNPs^[19]. The same concerns some other applications of PSMNP-containing composite materials such as, for example, sensors and biosensors. In this context the development of nanoporous polymer-metal nanocomposites is of particular importance. The main attempts in this field had been focused on the development of nanoporous polymeric matrices^[20], which were then used as templates for the design of desired

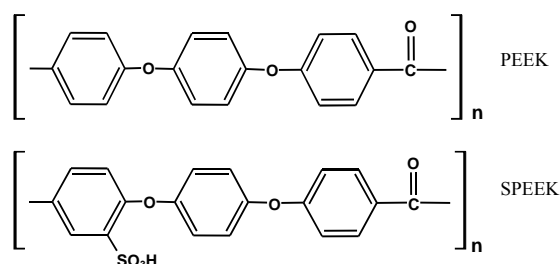
nanocomposites ^[21]. On the other hand, no reports on simultaneous formation of nanoporous structure in the course of metal-polymer nanocomposite formation can be found in the literature.

Here we describe for the first time a novel and simple approach to synthesize polymer-MNPs nanocomposites with MNP-induced nanoporosity and easily variable MNP content. Obtained nanocomposites consist of soluble functionalized polymer and MNPs embedded into the polymer matrix. The proposed approach is based on the synthesis of MNPs within a volume of space defined by a polymeric membrane, which acts both as a nanoreactor and as a barrier to further aggregation of particles. We illustrate the proposed approach by the intermatrix synthesis of Cu-MNPs in the sulfonated poly(etherether ketone) (SPEEK) matrix and the influence of the MNPs synthetic conditions on the morphology of SPEEK membrane along with the use of the resulting nanocomposite material as sensing element in detection of H₂O₂. Nevertheless, we would like to emphasize that this approach can be easily extended to the SPEEK-metal nanocomposites of other types as the application of SPEEK-metal nanocomposites is not limited by sensors and/or biosensors.

Cu-MNPs are widely used as catalysts in oxidation of phenol with molecular oxygen^[22a], oxidation of alkanethiols^[22b], coupling of epoxyalkyl halides^[22c], in the Ullman reaction^[22d], and in different sensor systems, for example for electrochemical detection of carbohydrates^[22e] Copper micro- and sub-microparticles are also used as electrocatalytic mediators in glucose biosensors^[22f].

Application of soluble functionalized polymers for the intermatrix synthesis of PSMNP and their further practical use dictates certain necessary requirements to the parent matrix (inside which the MNPs must be synthesized). These requirements, in general, depend on the technical or technological features of the field of particular

application of the final product (polymer-metal nanocomposite). For example, in case of their use in sensor or biosensor devices, applied to the analysis of aqueous solutions, the polymer must be insoluble in water. On the other hand, to provide sufficient permeability of the PSMNP-containing membrane for analyte ions or molecules it must either slightly swell in water or at least be hydrophilic. In addition it must also be soluble in some organic solvents to allow for the preparation of membrane “cocktails” or PSMNP “inks”. One of the polymers, which meets the above requirements is sulfonated poly(ether-ether ketone). The structures of both the initial poly(ether-ether ketone) (PEEK) and the sulfonated PEEK (SPEEK) are shown schematically in Scheme. 1.



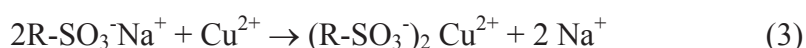
Scheme 1. Structural units of poly(ether ether keton) (PEEK) and sulfonated PEEK (SPEEK).

The sulfonation degree is the most important factor, determining the solubility of SPEEK both in water and in organic solvents^[23]. Thus complete sulfonation of PEEK (one sulfonic

group per benzene ring, 100% sulfonation degree) results in quite good solubility of SPEEK in hot water^[23], which is undesired. At lower sulfonation degrees (around 60%) SPEEK appears to be insoluble in water but dissolves in some organic solvents such as, N,N-Dimethyl formamide (DMF). The SPEEK-DMF solution was used for the casting of membranes, which in turn were used for the intermatrix synthesis of Cu-PSMNP and characterization of both copper nanoparticles and polymer-metal nanocomposite

The synthesis of Cu-MNPs inside the SPEEK membrane can be described by the following reaction schemes:

a) loading of SPEEK membrane with Cu^{2+} ions:



b) reduction of Cu^{2+} to Cu^0 with sodium borohydride:



As follows from equation (4), after reduction of copper the functional groups of SPEEK appear to be regenerated (are converted back into Na-form). Therefore, the polymer can undergo a second, third, etc., metal loading-reduction cycle to accumulate the desired amount of MNPs in the polymer.

We have carried out repetitive Cu-MNPs loading cycles by agitation for several hours a Cu-MNP-containing SPEEK membrane and an aliquot of CuSO_4 solution. Each time, we have observed a gradual change of the membrane color in the course of copper loading from a bright copper-metal one to a green one, as it is shown in Fig. 1.



Fig 1. Light photographs of gradual changes of SPEEK membranes during different periods of time (t_i) in course of second loading with Cu^{2+} ions: a) $t=0$, b) $t=t_1$ and c) $t=t_2$. $t_2 > t_1$

This change of the membrane color is, most probably, associated with oxidation of Cu-MNPs with Cu^{2+} ions (see eq.5) due to the decrease of Cu-MNP redox potential in comparison with that of the bulk copper^[24]. Then, the second loading must proceed by the following reaction schemes:

a) oxidation of Cu-MNPs with Cu^{2+} ions:



b) loading of SPEEK membrane with Cu^+ ions:



c) reduction of Cu^+ to Cu^0 with NaBH_4 solution:



As follows from the comparison of equations 2 and 7, if the proposed mechanism (see eq. 5-7) is valid, the second loading must double the content of Cu-MNPs in the SPEEK membrane in comparison with the first one. The data shown in Table 1 confirm this hypothesis.

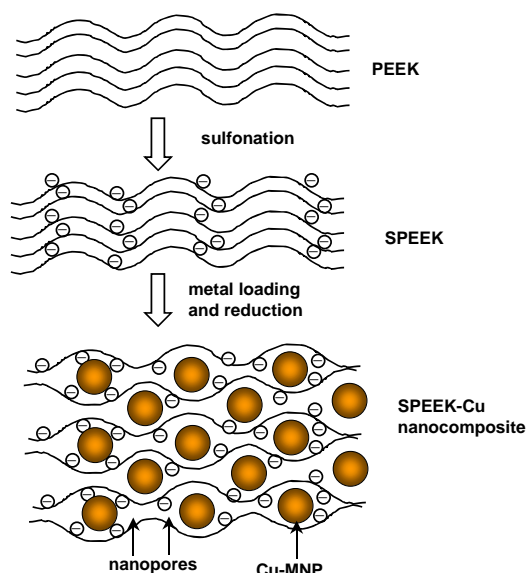
Table 1. Results of sequential loading of SPEEK membranes with Cu-MNPs.

No. of MNP loading cycle	Cu content ^{*)}		Cu-MNP surface area (SA) ^{**)} , m ² /g
	mg/g	mass %	
0 (Cu-free SPEEK)	0	0	0.00
1	29.32	2.9	2.8
2	68.24	6.8	3.6
3	102.42	10.2	9.8

^{*)} per gram of Cu-free SPEEK membrane. ^{**)} calculated by using equation

$$S_{\text{Cu-MNP}} = 6 \left(\frac{M_{\text{met}}}{\rho_{\text{met}}} \right) \left(\frac{1}{d_{\text{MNP}}} \right) \quad (\text{here } M_{\text{met}} \text{ and } \rho_{\text{met}} \text{ are the copper content in membrane (kg/kg) and the copper density (kg/m}^3\text{), respectively, and } d_{\text{MNP}} \text{ is the diameter of Cu-MNP (m) for Cu-MNP with diameter of 7 nm.}$$

The repetitive metal loading-reduction cycles lead not only to accumulation of



Scheme 2. Schematic illustration of simultaneous formation of Cu-PSMNPs and nanopores in SPEEK-Cu nanocomposite membrane.

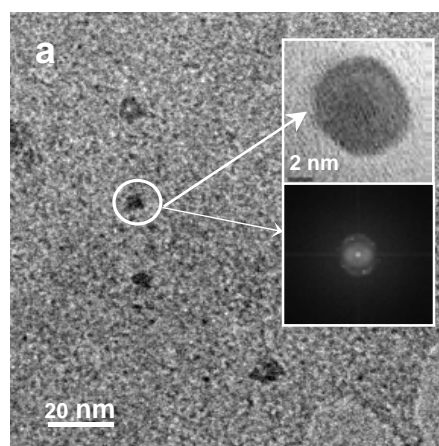


Fig. 2. TEM images of Cu-PSMNPs synthesized in SPEEK matrix. The nanoparticles are separated from each other, have size of 5-7nm (right upper panel) and are highly crystalline as it follows from diffraction pattern (right bottom panel) of Cu-MNP shown in upper panel.

additional amount of MNPs in the membrane but also cause the dramatic changes of the membrane morphology. Indeed, as it is clearly seen in Fig. 3b, the initially smooth gel structure of SPEEK membrane surface (see Fig. 3b, 0) transforms to a “worm-like” structure after the 1st and 2nd Cu-MNP-loading cycles (see Fig. 3b, 1 and 2). These morphological changes are to be most likely associated with the inter-membranes mechanical stress, resulting from a strong interaction between Cu nanoparticles and the SPEEK chains. This interaction, in turn, must result in the appearance of nanopores inside the matrix (see Fig. 3b, 3) as it is shown in Scheme 2. The size of these nanopores must be comparable with diameter of Cu-MNPs, which is around 5-7 nm, as it is seen in Scheme. 2. The results of the measurements of nanoparticles-induced porosity of SPEEK membranes, which are collected in Table 2 and shown in Fig. 3a, confirm this conclusion.

Table 2. Results of measurements of MNP-induced porosity in Cu-MNP-SPEEK composite membranes.

No. of MNP loading cycle	BET SA*, m ² /g			Average pore diam., nm
	Measured	Corrected	Normalized	
0	5.9	5.9	1	2.7
1	7.5	4.7	1.1	2.5
2	17.3	13.7	2.6	2.0
3	31.4	21.6	4.5	4.0

*) Corrected SA values are obtained by subtracting MNP-SA values (see last column in Table 1) from experimentally determined SA values for corresponding samples.

As it is seen from Table 2, the surface area of Cu-MNP-SPEEK nanocomposite membranes gradually increases with increase of MNP content. The average pore diameter lies in the nanometric range comparable with the size of Cu-MNPs, which induce the appearance of these nanopores, as it is illustrated by Scheme 2. The same conclusion follows from Fig.3, which shows the proportion of nanopores number for each diameter.

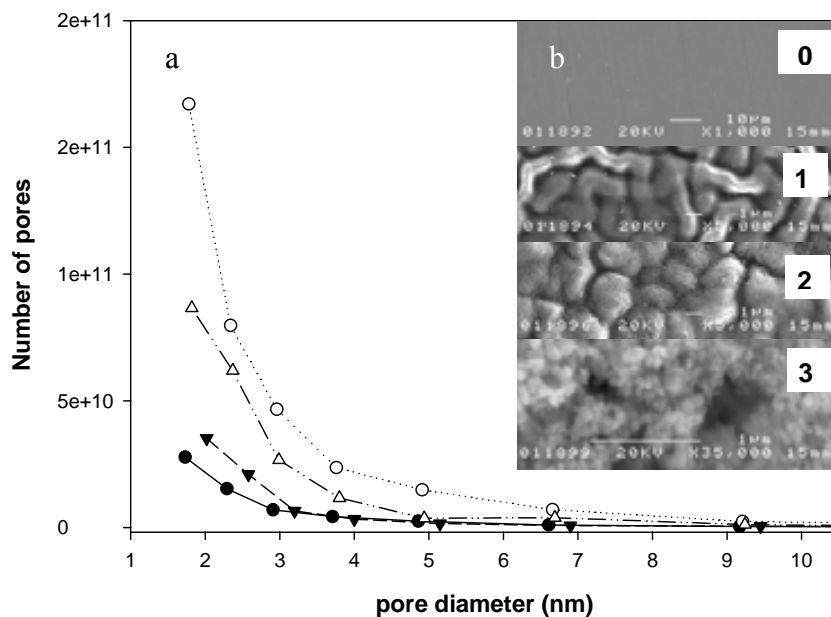


Fig. 3. a) Pore number differential distribution for Cu-free SPEEK (●), 1st MNP load cycle (▼), 2nd load MNP cycle (△) and 3rd load MNP cycle (○) membranes. b) SEM images of Cu-MNPs-SPEEK membranes. Numbers indicate Cu-MNP loading cycle (see Table 1).

One of the possible applications of the Cu-PSMNP-SPEEK composite membranes is illustrated by the results shown in Fig. 4, that present the calibration curves obtained in amperometric determination of H_2O_2 concentration by using graphite-epoxy composite (GEC) electrodes^[25] modified with SPEEK membranes containing different amount of Cu-PSMNPs. We have carried out the modification of GEC electrodes by drop-wise deposition of the Cu-PSMNP ink prepared by dissolution of Cu-PSMNP-SPEEK membranes in DMF (5%w/w solution) followed by drying at ambient temperature. We have made the amperometric determination of H_2O_2 concentration by using the electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide on Cu-MNPs inside the membrane. The reaction mechanism of this process was reported by Somasundrum et al.^[26]. As it is seen in Fig. 4a, the first loading of SPEEK membrane with Cu-PSMNP leads to dramatic increase of the response of modified GEC electrode from essentially zero for Cu-free SPEEK membrane to micro-ampere level. After the first copper loading the sensitivity of the Cu-PSMNP-modified electrode increases from

0 to $0.688 \mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ while after the second one the sensitivity increases to $19.08 \mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ (see Fig. 4b). The response time of the modified GEC electrodes does not exceed 3-4 seconds what testifies to the excellent mass-transfer characteristics of Cu-MNP-SPEEK membranes.

In conclusion, we have demonstrated that SPEEK matrix can be used as a nanoreactor to synthesize polymer-metal nanocomposite membranes with the desired amount of Cu-PSMNPs. We have also demonstrated that a nanoporous structure appears simultaneously in the course of membrane loading with PSMNPs most likely due to a

strong interaction of Cu nanoparticles and SPEEK chains. We have also shown that one of the possible application of Cu-SPEEK nanocomposite membranes is their use as a sensing element for amperometric detection of H_2O_2 . Quite evidently they can be also potentially used in other Cu-MNP applications^[22]. One of the main advantages of the use of soluble functional polymers for the intermatrix synthesis of PSMNPs is in the ease of further processing of the final nanocomposite material, which can be used in the form of PSMNP ink for deposition at any surface to manufacture, for example, screen-printed electrodes. The proposed approach to synthesize metal-polymer nanocomposite

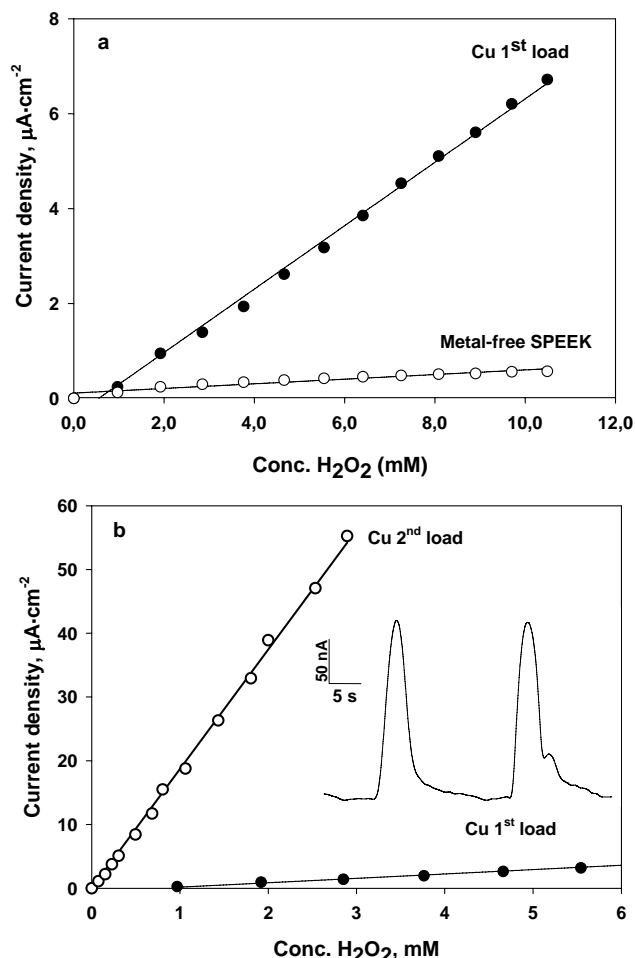


Fig. 4. a) Calibration curves of GEC sensor modified with Cu-MNP-SPEEK 1st load (●) and Cu free-SPEEK (○); b) Calibration curves of GEC sensor modified with Cu-MNP-SPEEK 1st load (▲) and Cu-MNP-SPEEK 2nd load (○). Conditions: potential = -100mV (1st load) and -250mV (2nd load), 0.1 M KCl in $0.1 \text{ M acetate buffer}$ at $\text{pH} = 7.0$

membranes can be easily extended to other SPEEK-MNP systems and we continue to work in this direction.

Experimental

Materials and reagents. The graphite-epoxy composite (GEC) electrodes^[25] were prepared by using graphite powder with a particle size of 50 μm (BDH, UK), Epotek H77 epoxy resin and the hardener (both from Epoxy Technology, USA). Graphite powder was hand-mixed with epoxy resin and hardener in a ratio of 1:4 (w/w). The resulting paste was placed into a PVC cylindrical sleeve body (6 mm i.d.), which had an inner electrical copper contact, to a depth of 3 mm. The conducting composite material glued to the copper contact was cured at 40°C during seven days. Before the use the surface of electrode was washed with doubly distilled water and then thoroughly polished first with abrasive paper and finally with alumina paper (polishing strips 301044-001, Moyco Precision Abrasives Inc.). Metal salts (all from Aldrich, Germany), acids, organic solvents (all from Panreac, S.A. Spain) and the polymer (PEEK, Goodfellow) of p.a. grade were used as received. MiliQ water was used in all experiments carried out.

Polymer functionalization. Sulfonation of poly(ether-ether ketone) was carried out by following the procedure similar to that described elsewhere^[27]. Initial polymer (PEEK) was dried in an oven at 60°C overnight. Thereafter, 20g of the polymer were dissolved in 1 liter of concentrated sulfuric acid and vigorously stirred for 100 hours at room temperature. This mixture was then precipitated in 10 liters of ice-water under continuous agitation. After one night storage, two layers were formed and separated by decantation. Polymer-rich part was then washed repeatedly with distilled water until the neutral pH. Then, the polymer was filtered and dried in an oven at 40°C. The casting of SPEEK membranes was carried out from a 10% w/w solution of polymer in DMF

(which was preliminary filtered and sonicated in an ultrasound bath) by using a RK Paint Applicator (K Print Coat Instruments Ltd.) coupled with temperature controller. The temperature of the plate was kept at 50°C to accelerate evaporation of the solvent. The synthesis of PSMNP in SPEEK membranes was carried out by sequential loading of functional groups of the polymer (sulfonic) with Cu²⁺ ions (using 0.1 M CuSO₄ solution) and their reduction inside the matrix with 0.1 M aqueous NaBH₄ solution. Cu-PSMNP-containing membranes were air dried at room temperature. Cu-PSMNP-ink prepared by dissolution of membranes in DMF (5%w/w) was drop-wise deposited on the surface of GECE to form a membrane.

Instrumentation. Determination of porosity of polymer-metal nanocomposite membranes was carried out by using BET Surface Area Analyzer ASAP 2000 (Micrometrics Inc. Co.). Morphology of membrane samples and the size and structure of PSMNP was characterized by scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM) using Scanning Electron Microscope JEOL JSM-6300 (Jeol Ltd) coupled with Energy Dispersive Spectrometer LINK ISIS-200 (Oxford Ins.) and Transmission Electron Microscope JEOL 2011, (Jeol Ltd). Current intensities were measured by using a PC controlled Model 800B Electrochemical Analyzer (CH Instruments, USA). Determination of metal concentrations in aqueous solutions was carried out by Induced Coupled Plasma Atomic Emission spectrometry (ICP–AES technique) using an Iris Intrepid II XSP spectrometer (Thermo Electron Co.). An average uncertainty of metal ions determination was in all cases < 2%

References

- [1]. See for example: a) A. Henglein, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1861; b) G. Schmid, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 1709; c) G. Schmid, *Clusters and Colloids. From Theory to Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **1994**; d) A.P. Alivisatos, *Science*, **1996**, 271, 933.
- [2]. A.N. Shipway, E. Katz, I. Willner, *Chem. Phys.*, **2000**, 1, 18.
- [3]. L.N. Lewis, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 2693.
- [4]. P.L. McEuen, *Science*, **1997**, 278, 1729.
- [5]. S.K. Ma, J.T. Lue, *Solid State Commun.*, **1996**, 97, 979.
- [6]. G. Schmid, L.F. Chi, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 515.
- [7]. See for example: a) A.D. Pomogailo, *Uspekhi Khimii (Russ. Chem. Rev.)*, **1997**, 66, 750; b) M. Shahinpoory, Y. Bar-Cohenz, J.O. Simpsonx, J. Smith, *Smart Mater. Struct.*, **1998**, 7, R15; c) A.D. Pomogailo, *Uspekhi Khimii (Russ. Chem. Rev.)*, **2000**, 69, 53; A.D. Pomogailo, A.S. Rozenberg, I.E. Uflyand, *Metal Nanoparticles in Polymers*, KHIMIA, Moscow, **2000** (Russian); d) P. Gomez-Romero, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 163; f) *Polymer-Metal Nanocomposites*, L. Nicolais, G. Carotenuto, Eds., WILEY, 2005.
- [8]. G. Kickelbrick, *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 83.
- [9]. R. Gangopadhyay, A. De, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 608.
- [10]. B.O. Dabbousi, M.G. Bawendi, O. Onitsuka, M.F. Tybner, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 66, 1316.
- [11]. Y. Wang, N. Herron, *Science*, **1996**, 273, 632.
- [12]. J.G. Winiarz, L.M. Zhang, M. Lai, C.S. Friend, P.N. Prasad, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 10502.
- [13]. B. Corain, M. Kralik, *J. Mol. Catal. A.: Chem.*, **2000**, 159, 153.

- [14]. A. Biffis, A.A. D'Archivio, K. Jerabek, G. Schmid, B. Corain, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1909.
- [15]. T.J. Pinnavaia, *Science*, **1983**, *220*, 365.
- [16]. D.H. Cole, K.R. Shull, L.E. Rehl, P. Baldo, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, *78(26)*, 5006.
- [17]. D.H. Cole, K.R. Shull, P. Baldo, L. Rehn, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 771.
- [18]. C. Wang, N.T. Flynn, R. Langer, *Adv. Mat.*, **2004**, *16*, 1074.
- [19]. R. Shenhar, T.B. Norsten, M. Rotello, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 657.
- [20]. See for example: a) V.I. Raman, G.R. Palmese. *Langmuir*, **2005**, *21*, 1539; A.S. Zalusky, R. Olayo-Valles, J.H. Wolf, M.A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12761; F. Schüth, W. Schmidt, *Adv. Mat.*, **2002**, *14*, 629.
- [21]. T. Liu, C. Burger, B. Chu, *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, *28*, 5.
- [22]. See for example: a) G. Vitulli, M. Bernini, S. Bertozzi, E. Pitzalis, P. Salvadori, S. Coluccia, G. Martra, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 1183, b) T. Chen, S. Chen, H. Sheu, C. Yeh, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 9717; c) R.D. Rieke, R.M. Wehmeyer, T.C. Wu, G.W. Ebert, *Tetrahedron*, **1989**, *45*, 443; d) J. Hassan, M. S'évignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 1359; A.A. Ponce, K.J. Klabunde, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, *225*, 1; e) K.B. Malea, S. Hrapovic, Y. Liu, D. Wang, J.H.T. Luonga, *Anal. Chim. Acta*, **2004**, *516*, 35; f) S.A. Miscoria, G.D. Barrera, G.A. Rivas, *Electroanalysis*, **2002**, *14*, 981; D. Pan, J. Chen, S. Yao, L. Nie, J. Xia, W. Tao, *Sens. Actuators B*, **2005**, *104*, 68; Y. Dai, K. Shiu, *Electroanalysis*, **2004**, *16*, 1806.
- [23]. R.Y.M. Huang, P. Shao, C.M. Burns, X. Feng. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, *82*, 2651.
- [24] W.J. Plieth. *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86(16)*, 3166.
- [25]. F. Cespedes, E. Martinez-Fabregas, S. Alegret, *Trends Anal. Chem.*, **1996**, *15*, 296.

[26]. M. Sumasundrum, K. Kirtikara, M. Tanticharoen, *Anal. Chim. Acta*, **1996**, 319 59.

[27]. C.A. Linkous, H.R. Anderson, R.W. Kopitzke, G.L. Nelson, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1998**, 23, 525.

