



Universitat Autònoma de Barcelona

DEPARTAMENT DE QUÍMICA
UNITAT DE QUÍMICA ANALÍTICA

**BOMBEIG MOLECULAR AMB MEMBRANES
LÍQUIDES SUPORTADES.
UNA TÈCNICA PER A LA SEPARACIÓ SELECTIVA
D'ESPÈCIES ANIÒNIQUES I NEUTRES**

Universitat Autònoma de Barcelona
Servei de Biblioteques



1500489338

Cristina Palet i Ballús
Octubre 1994



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
DEPARTAMENT DE QUÍMICA
UNITAT DE QUÍMICA ANALÍTICA

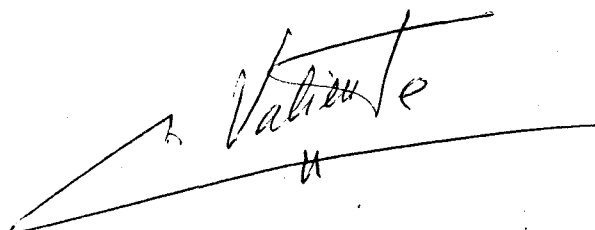
**BOMBEIG MOLECULAR AMB MEMBRANES
LÍQUIDES SUPORTADES.
UNA TÈCNICA PER A LA SEPARACIÓ SELECTIVA
D'ESPÈCIES ANIÒNIQUES I NEUTRES**

Memòria presentada per
CRISTINA PALET I BALLÚS
per optar al Grau de Doctor en Ciències Químiques
Departament de Química
Bellaterra, Octubre de 1994

Manuel Valiente Malmagro, Professor Titular de Química Analítica (Departament de Química) a la Universitat Autònoma de Barcelona,

CERTIFICA que els estudis descrits en la present memòria sota el títol, "**Bombeig Molecular amb Membranes Líquides Suportades. Una Tècnica per a la Separació Selectiva d'Espècies Aniòniques i Neutres**", que presenta na **Cristina Palet i Ballús**, Llicenciada en Ciències Químiques, han estat realitzats sota la meua direcció, i amb la co-direcció de la Professora **María Muñoz Tapia** (del mateix Departament), i constitueixen la seva Tesi per optar al Grau de Doctor en Ciències Químiques.

I per que així es faci constar, signo la present certificació a Bellaterra a 27 d'Octubre de mil nou-cents noranta-quatre,



Aquesta Tesi Doctoral forma part dels estudis d'investigació realitzats sota el suport econòmic dels projectes següents:

- *"Desenvolupament de Nous Materials en Tècniques de Separació. Membranes Líquides i Materials Cromatogràfics"*. (Referències MAT-88-752, MAT-886/90-C02-01 i MAT93-06-21-C03-01). Programa de la Comissió d'Investigació Científica i Tècnica (CICYT).
Període: 1989-1990
- *"Separation and concentration of Vanadium by liquid Membranes and its application to IDMS techniques"*. (Contracte num.: CBNM/ST/89-104). Programa: Joint Research with the Geel Center (Bèlgica).
Període: 1989-1990
- Part dels treballs que es presenten s'han desenvolupat en col.laboració amb el grup de recerca dels professors Leonidas G. Bachas i Sylvia Daunert, del Department of Chemistry, University of Kentucky, Lexington, U.S.A. i amb el suport del projecte: *"Study of Ionophores in Ion-Selective Electrodes and Membrane Transport Phenomena"*. (Contracte nº: CRG 890610). Programa: Nato Grants for International Collaboration in Research.
Període: 1988-1991 i 1990-1993
- *"Desenvolupament de Nous Materials en Tècniques de Separació. Membranes Líquides i Materials Cromatogràfics"*. (Acció Integrada nº: 100). Acció Integrada Espanya-Gran Bretanya, amb la Division of Chemistry of Hatfield Polytechnic, Hatfield, Herts AL109AB, U.K.
Període: 1989-1990
- Part del material emprat ha estat subvencionat per la *Comissió Interdepartamental de Recerca i Innovació Tecnològica*, CIRIT, (Generalitat de Catalunya), mitjançant la concessió de la beca *Ajuts a Projectes de Recerca d'Investigadors Joves*. Ref:142025 (1990).

Els treballs descrits en aquesta memòria es troben recollits en les publicacions següents:

- Palet, C., "Permeació de Vanadi a través d'una Membrana Líquida Suportada Contenint Clorur de Tricaprililmetilamoni com a Transportador". Treball de recerca, Publicacions UAB, Juny 1991.
- Palet, C.; Muñoz, M.; Daunert, S.; Bachas, L.G.; Valiente, M., "Vitamin B₁₂ Derivatives as Anion Carriers in Transport through Supported Liquid Membranes and Correlation with Their Behavior in Ion-Selective Electrodes", *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, p. 1533-1536.
- Palet, C.; Muñoz, M.; Hidalgo, M.; Valiente, M., "Transport of Vanadium(V) through a Tricaprylmethylammonium Solid Supported Liquid Membrane from Aqueous Acetic/Acetate Solutions", *J. of Membr. Sci.*, **1994**, in press.
- Palet, C.; Muñoz, M.; Valiente, M., "Spectrophotometric Determination of Vanadium in Brines by Automated Flow Injection Analysis Based on Its Reaction with 4-(2-Piridylazo)resorcinol (PAR)", *Anal. Chim. Acta*, **1994**, submitted.
- Noguerol, J.; Palet, C.; Valiente, M., "Selective Pumping of Selenite by a Solid Supported Liquid Membrane using Diethyldithiocarbamate as Carrier between Hydrochloric Acid Solutions", *J. of Membr. Sci.*, **1994**, submitted.
- Palet, C.; Muñoz, M.; Daunert, S.; Bachas, L.G. and Valiente, M., "Separation of Dicarboxylic Acids Based on Selective Facilitated Transport Across Supported Liquid Membranes", *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, submitted.
- Rosell, A.; Palet, C.; Valiente, M., "Selective Concentration of Vanadium(V) through a Hollow-Fiber Supported Liquid Membrane Module", *J. Membr. Sci.*, to be submitted.

Els treballs descrits en aquesta memòria es troben recollits en les publicacions següents:

- Palet, C., "Permeació de Vanadi a través d'una Membrana Líquida Suportada Contenint Clorur de Tricaprililmetilamoni com a Transportador". Treball de recerca, Publicacions UAB, Juny 1991.
- Palet, C.; Muñoz, M.; Daunert, S.; Bachas, L.G.; Valiente, M., "Vitamin B₁₂ Derivatives as Anion Carriers in Transport through Supported Liquid Membranes and Correlation with Their Behavior in Ion-Selective Electrodes", *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, p. 1533-1536.
- Palet, C.; Muñoz, M.; Hidalgo, M.; Valiente, M., "Transport of Vanadium(V) through a Tricaprylmethylammonium Solid Supported Liquid Membrane from Aqueous Acetic/Acetate Solutions", *J. of Membr. Sci.*, **1994**, in press.
- Palet, C.; Muñoz, M.; Valiente, M., "Spectrophotometric Determination of Vanadium in Brines by Automated Flow Injection Analysis Based on Its Reaction with 4-(2-Piridylazo)resorcinol (PAR)", *Anal. Chim. Acta*, **1994**, submitted.
- Noguerol, J.; Palet, C.; Valiente, M., "Selective Pumping of Selenite by a Solid Supported Liquid Membrane using Diethyldithiocarbamate as Carrier between Hydrochloric Acid Solutions, *J. of Membr. Sci.*, **1994**, submitted.
- Palet, C.; Muñoz, M.; Daunert, S.; Bachas, L.G. and Valiente, M., "Separation of Dicarboxylic Acids Based on Selective Facilitated Transport Across Supported Liquid Membranes", *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, submitted.
- Rosell, A.; Palet, C.; Valiente, M., "Selective Concentration of Vanadium(V) through a Hollow-Fiber Supported Liquid Membrane Module", *J. Membr. Sci.*, to be submitted.

... després d'uns quants mesos d'escriure i escriure sense parar, em trobo davant d'un full en blanc i no sé per on començar, com si fóss el primer full del projecte de tesi ... (quin full!) ... tot i que el que vull aconseguir en aquestes ratlles sembla més senzill, i és expressar el meu agraïment a totes aquelles persones que han fet possible arribar a la fi d'una etapa de la meva vida que mai podré oblidar, i això sense deixar-me res al tinter ... De fet, potser no és pas tant senzill!!!.

En primer lloc, vull agrair especialment l'ajut científic i personal que he rebut en tot moment al llarg d'aquests anys de *peregrinatge* per la química analítica de les membranes líquides del director d'aquesta tesi, el Dr. Manuel Valiente. Quants anys han passat des d'aquell dia en que hem vàres obrir les portes a la *intensa* vida del laboratori, donant-me l'oportunitat de treballar-hi en un ambient *únic i insuperable*. Enmig de cel·les, matrassos, i el *famós mòdul de l'elefant*, has estat un mestre. En tot aquest temps de coneixença mútua, no ha deixat mai de sorprendrem el teu tarannà *científico-personal* del dia rera dia sense descans. De les nostres discussions *filosòfiques* vull recordar una de les darreres: no fa gaires dies comparaves el funcionament químic del transport facilitat amb *burros més o menys carregats*. Llàstima que no ens vam decidir a incloure aquesta explicació a la tesi...! Per tot això i més, gràcies.

També he d'agrair d'una manera especial l'ajut de la Dra. Maria Muñoz, que va estar al meu costat als inicis d'aquesta *aventura*, aconseguint introduir-me en el món del laboratori, especialment del laboratori del *quart pis*, i en el món de les membranes. Que vé que va tenir algú amb experiència al teu costat en els primers moments, els més difícils de tots. Acabaves de llegir la tesi quan vaig passar a formar part de l'equip, i des del primer dia em vas encoratjar a endinsar-me de plé en la *meva tesi* i, sense adornar-me'n, aquí la tenim.

Als professors Leonidas G. Bachas i Sylvia Daunert, he d'expressar el meu agraïment per obrir-me les portes del seu laboratori, fent que em sentís en tot moment *com a casa*, el *meu* Lexington (KY) particular. Tan en el camp *científic* com en el camp *personal* em vau obrir les portes dels vostres coneixements i dels vostres cors, fet que us agrairé i recordaré sempre. Thank you very much! No vull deixar d'esmentar l'excel·lent tracte rebut dels companys del *wildcats* laboratori que em van ajudar en tot moment tan dins com fora del laboratori.

Un agraïment molt especial el dirigeixo a tots els companys del grup de treball de l'Autònoma, que en tot moment han contribuït a que l'ambient de treball fóss *immillorable*. M'agradaria fer esment en particular de cadascun dels *personatges* que el formen. A en Sergi, un company *increíble* del que no en voldria canviar res (sinó ja no seria ell). Des dels nostres inicis en la recerca hem estat junts i, mica en mica hem anat consolidant una relació d'amistad única. A la Dolors, amb qui hem compartit i compartim experiències versemblants tan a nivell professional com personal, per la seva franquesa i confiança demostrada en tot moment.

A en Ricard, qui un bon dia em va donar la grata sorpresa que també començava amb nosaltres aquesta trepidant aventura de la tesi. Sense ell i les seves *bestieses* no hauria estat el mateix. No canviis. A en Carlos, que va portar aires nous al grup, aires d'una altra terra, i que es troba en el mateix *vaixell*, ànims. A en Gabi, que va portar amb ell tota la seva *saviesa computaritzada* i que ha perdut llargues estones per intentar solucionar i explicar-me problemes de cachés i d'arxius penjats des de sempre. Gràcies *pijo*. A en Gerard, amb un afany incansable de fer les coses ben fetes, amb qui comparteixo (*per fi*) la *necessitat* d'un ordre enmig del caos del laboratori, ... sempre tan atent i amable, a punt de donar-te un cop de mà quan el necessites. A la Marta, amb qui hem compartit durant força temps les *penes* de ser les úniques noies del grup, i que sé que sempre puc contar amb ella. A en Joan i l'Andreu, els quals han tingut una part importantíssima en la configuració d'aquesta tesi, i amb qui vam compartir bons moments en el *mini-lab* de la *torre vella*. A en Joan, amb qui hem compartit moments d'*agobi* mutus, i a l'Andreu més nerviós i inquiet que espero enfilari el *camí* d'aquesta aventura. A les darreres *adquisicions*, l'Anna i la M^a José a qui agraeixo el seu ajut durant l'estiu passat en ressoldre un problema de càlcul força *dur*, i que un cop en el grup han aconseguit mantenir l'ambient posant-hi els seu *granet de sorra*, i han augmentat el *rànquing* de fèmines del grup. També menció especial vull fer del Dimitri i la Masha, que ens han portat el *càlid* aire rus, i l'Alejandro l'apreciat *pibe* del grup. Al Dani, que tot i no pertànyer al mateix grup científicament parlant, en moltes ocasions ha estat un més del grup, amb qui fer *filosofades* és tot un plaer.

Als companys de grup de Girona amb qui compartim autèntiques reunions *maratonianes* on podem transmetre'ns les nostres *penes i alegries químiques*.

A l'Esther, el Toni, el Quim i la Queta, que m'han ajudat tan a nivell científic com personal al llarg d'aquests anys de realització de la tesi.

A l'Àngels, la Sílvia i la Sònia, les seces que m'han alliberat de la burocràcia dels *papelotes*. Voldria anomenar també a la resta de membres de la Unitat de Química Analítica, que han format part de la meua vida durant aquests anys.

A total la colla d'amics *extra-universitaris*, amb qui he compartit penes i alegries, i que en aquests darrers temps han estat al meu costat i han suportat els alts i baixos d'aquesta *recta final* de l'escriptura de la tesi.

Finalment, vull expressar el meu agraïment molt especial als meus pares que m'heu recolzat en tot moment i que, en definitiva, m'heu ajudat i estimulat a continuar endavant en tot moment. Sense vosaltres jo no seria aquí on sóc.

A la meua germana, que has sabut suportar els moments bons i els dolents durant aquests anys meus al laboratori, amb qui comparteixo la professió, i amb qui he pogut contar en els moments difícils.

Al Carles, per ser al meu costat donant-me el seu suport incondicional en tot moment. Has hagut de suportar els difícils moments d'acabar la part experimental, i els *terribles* d'escriure-ho tot en aquest intent de "llibre". I has sabut com fer-ho, senzillament èssent *al peu del canó*, i estimulant-me a continuar sempre endavant. Li has donat el sentit a la meva vida.

Moltes gràcies a tots!

Al Carles
Als meus pares

INDEX

SUMMARY	1
SÍMBOLS I DEFINICIONS	13
CAPÍTOL I. INTRODUCCIÓ	17
I.1 Processos de separació mitjançant membranes	22
I.1.1. Diferents tipus de membranes líquides (ML)	25
I.1.2. Transport i separació d'anions i molècules neutres mitjançant ML ...	30
I.1.3. Modelització. Definició del concepte de permeabilitat (P)	32
I.2. Elèctrodes selectius a ions (ISE's)	44
I.3. Tècniques instrumentals d'anàlisi	46
I.3.1. Mètode d'anàlisi en continu per injecció en flux (FIA)	46
I.3.2. Tècnica d'espectroscòpia d'emissió atòmica per plasma (ICP-AES) ...	48
1.3.2.1 Generació d'hidrurs acoblada a ICP-AES (GH-ICP)	49
I.3.3. Espectrofotòmetre de diodes en línia (DDL)	51
I.3.3.1 Determinació de multicomponents en espectrofotometria UV-visible ("Diode-array", DDL)	53
I.3.4. Cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC)	56
I.4. Objectius	59
I.5. Bibliografia	61
CAPÍTOL II. PERMEACIÓ DE VANADAT MITJANÇANT UNA MEMBRANA LÍQUIDA SUPPORTADA CONTENINT CLORUR DE TRICAPRILMETILAMONI COM A TRANSPORTADOR	69
II.1. Introducció	71
II.1.1 Comportament del vanadi en dissolució aquosa	72
II.1.2 Extractants del vanadi	74
II.2. Objectius	81
II.3. Experimental	83
II.3.1 Reactius i dissolucions	83
II.3.2 Aparells	84
II.3.3 Tècniques d'anàlisi emprades	84
II.3.3.1 Determinació espectrofotomètrica, en la zona del visible, mitjançant la formació del complex V(V)-PAR (4-(2- piridilazo)resorcinol)	85
II.3.3.2 Determinació espectrofotomètrica per emissió atòmica en plasma d'acoblament per inducció (ICP-AES)	94
II.3.4 Procediment Experimental	94
II.4. Resultats i discussió	99

II.4.1	Disseny del sistema de membrana líquida. Equilibris de distribució líquid-líquid de l'espècie $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$ amb clorur de tricaprillmetilamoni, Aliquat 336®, com a transportador i isopropilbenzè i dodecà de dissolvents. Estudi dels processos d'extracció i de reextracció	99
II.4.1.1	Determinació del temps d'equilibri de l'extracció	99
II.4.1.2	Influència del pH de la dissolució aquosa carregada en la distribució-extracció del vanadi(V)	99
II.4.1.3	Estudi del sistema de reextracció	101
II.4.2	Permeació de vanadi(V) a través d'una membrana líquida en suport laminar contenint Aliquat 336® com a transportador	102
II.4.2.1	Influència de les condicions hidrodinàmiques del sistema	103
II.4.2.2	Estudi de la composició química de la fase membrana en dos tipus de dissolvents.	103
II.4.2.4	Estudi de les variables químiques de les fases aquoses.	106
II.4.3	Transport i concentració de vanadi(V) a través d'una membrana líquida suportada en configuració de capil·lar microporós (Hollow-Fiber).	112
II.4.3.1	Estudi de les variables químiques més significatives	113
II.4.3.2	Estudi de les variables físiques del mòdul de MLS capil·lar.	115
II.5.	Conclusions	119
II.6.	Bibliografia	121

CAPÍTOL III. EFECTE DEL DIETILDITIOCARBAMAT SÒDIC (NaDDTC) EN EL TRANSPORT I SEPARACIÓ DE SELENIT (Se(IV)) MITJANÇANT UN SISTEMA DE MEMBRANA LÍQUIDA	125
III.1. Introcucció	127
III.1.1 Característiques generals	128
III.1.2 Mètodes de separació	129
III.2. Objectius	135
III.3. Experimental	137
III.3.1 Reactius i dissolucions	137
III.3.2 Aparells	138
III.3.3 Mètodes de determinació	139
III.3.4 Tècnica d'anàlisi emprada. Generació de l'hidrur de Se(IV) acoblada a l'ICP-AES (GH-ICP)	142
III.3.4.1 Procediment experimental.	143
III.3.4.2 Optimització de la generació de l'hidrur de Se(IV)	143
III.3.5 Procediment Experimental	156
III.4. Resultats i discussió	159

III.4.1	Disseny del sistema de membrana líquida pel transport de selenit, Se(IV). Equilibris de distribució líquid-líquid de SeO_3^{2-} entre dissolucions aquoses amb Na(DDTC) i TBP o querosè. Estudi dels processos d'extracció i de reextracció	159
III.4.1.1	Sistema d'extracció	159
III.4.1.2	Sistema de reextracció	166
III.4.2	Transport de selenit a través d'una MLS laminar de TBP i/o querosè, fent servir Na(DDTC) com a transportador	169
III.4.2.1	Experiments preliminars	170
III.4.2.2	Influència de les condicions hidrodinàmiques del sistema	177
III.4.2.3	Influència de les variables químiques de les fases aquoses	178
III.5.	Conclusions	183
III.6.	Bibliografia	185

CAPÍTOL IV. DERIVATS DE LA VITAMINA B₁₂ COM A TRANSPORTADORS SELECTIUS D'ANIONS (NO_2^- , SCN^- , Salicilat, Benzoat) MITJANÇANT MEMBRANES LÍQUIDES.

	CORRELACIONS AMB SISTEMES SENSORS	189
IV.1.	Introducció	191
IV.2.	Objectius	197
IV.3.	Experimental	199
IV.3.1	Reactius i dissolucions	199
IV.3.2	Aparells	201
IV.3.3	Mètodes de determinació	202
IV.3.3.1	Cas del nitrit	202
IV.3.3.2	Cas del benzoat, salicilat, i tiocianat	204
IV.3.4	Procediment Experimental	208
IV.4.	Resultats i discussió	211
IV.4.1	Elèctrodes selectius a anions (ISEs)	211
IV.4.1.1	Procediment	212
IV.4.1.2	Resultats i discussió	213
IV.4.2	Equilibris de distribució líquid-líquid pels diferents anions estudiats amb HPC i HMC	217
IV.4.2.1	Resultats	217
IV.4.2.2	Processos d'extracció	218
IV.4.3	Transport de nitrats de dissolucions acètiques a través d'una membrana líquida suportada laminar contenint els derivats de la vitamina B ₁₂ (HPC i HMC) com a transportadors	219
IV.4.3.1	Estudi de la fase membrana	220

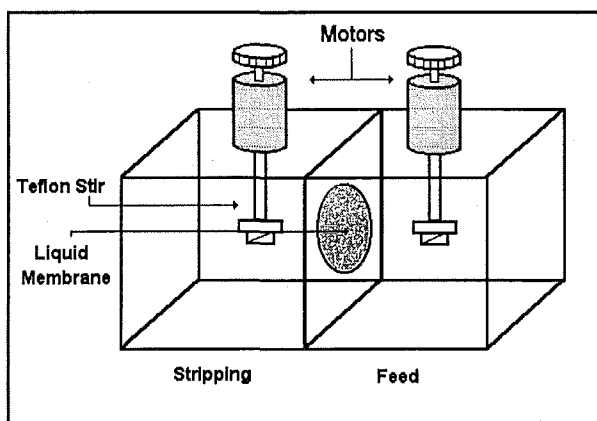
IV.4.3.2	Estudi de la influència de les variables químiques de la fase aquosa receptora sobre el transport de nitrits a través de la MLS laminar	221
IV.4.3.3	Proves de selectivitat amb d'altres anions (benzoat, salicilat, tiocianat)	225
IV.5.	Conclusions	229
IV.6.	Bibliografia	231
CAPÍTOL V. TRANSPORT SELECTIU D'ESPÈCIES NEUTRES (ÀCIDS DICARBOXÍLICS) AMB DIAMINES COM AGENTS TRANSPORTADORS		
235		
V.1.	Introducció	237
V.2.	Objectius	243
V.3.	Experimental	245
V.3.1	Reactius i dissolucions	245
V.3.2	Aparells	246
V.3.3	Tècnica d'anàlisi emprada	246
V.3.4	Procediment Experimental	252
V.4.	Resultats i discussió	255
V.4.1	Estudi dels processos de distribució líquid-líquid	255
V.4.2	Estudi del transport selectiu d'àcids dicarboxílics a través d'una membrana líquida suportada laminar contenint diamines com agents transportadors	256
V.4.2.1	Estudi de la influència de les variables químiques de la fase membrana	257
V.4.2.2	Influència de les variables químiques de les dissolucions aquoses	259
V.4.2.3	Estudi de la selectivitat del sistema de membrana líquida ..	261
V.5.	Conclusions	265
V.6.	Bibliografia	267
CONCLUSIONS		
269		

MOLECULAR PUMPING BY SUPPORTED LIQUID
MEMBRANES. A TECHNIQUE FOR THE SELECTIVE
SEPARATION OF ANIONIC AND NEUTRAL SPECIES

SUMMARY

The selective and efficient transport of ions through supported liquid membranes are controlled by carrier-mediated phenomena. These ion carriers are usually lipophilic natural or synthetic molecules. To date most of the work in selective transport through liquid membranes deals with the transport of cations. There are only a few examples on the transport of anions through liquid membranes, and these mainly involve the use of quaternary ammonium or phosphonium salts as anion carriers, as the use of Aliquat 336® for the transport of vanadium species presented in this memory. Most of these carriers, however, worked essentially as a non selective ones. It has been demonstrated in the present studies that the incorporation of selective interactions between ions and carriers can result in the selective carrier-mediated transport of anions.

The experimental set up used in the studies of facilitated transport of anions across supported liquid membranes, was developed with the permeability cell showed in figure 1:



Experimental data collected in the form of C_f (concentration in the feed solution) vs. time were used to determine liquid membrane permeability, P , defined by

$$P = - \frac{dC_f}{dt} \cdot \frac{V}{A} \cdot \frac{1}{C_f} \quad (1)$$

by integration of this equation we obtain:

$$- \ln \frac{C_f}{C_{f,0}} = \frac{A}{V} \cdot P \cdot t \quad (2)$$

where $C_{f,0}$ and C_f are the concentrations of the element of interest in the feed solution at time = 0 and at time = t , A is the effective area of the liquid membrane, and V is the volume of the feed solution. Thus, permeability values are obtained from the slope of the linear representation $-\ln C_f/C_{f,0}$ vs. time. This parameter was used to determine the influence of the hydrodynamic and chemical variables studied.

In chapter II, a liquid membrane system for **vanadium(V)** transport has been designed and studied by using tricaprylylmethylammonium chloride (namely, Aliquat 336®), dissolved in isopropylbenzene (cumene) or dodecane as carrier. The work has been undertaken by first determining liquid-liquid distribution of vanadium(V) between aqueous solutions of different acidity and organic solution containing the carrier. Optimum appropriate conditions for both extraction ($4 < \text{pH} < 6$) and stripping ($8 < \text{pH} < 13$) are established. Both cumene and dodecane carrier solutions provide similar distribution data. These conditions were applied to accomplish for the transport of vanadium(V) through laminar supported liquid membrane. Transport experiments were carried out at low vanadium(V) concentration (ppm level). The study of the liquid membrane includes the influence of hydrodynamic and chemical conditions, i.e., stirring speed, organic solvent, carrier concentration, ionic strength and pH of aqueous phases. Dodecane membranes provide higher transport of vanadium(V) than cumene membranes. Dodecanol ranging from 0 to 10 % (v/v) was added to the dodecane solution of the Aliquat 336® to enhance its solubility. The effect of pH of the feed solution on vanadium transport shows a similar behaviour to that obtained for liquid-liquid distribution studies. In the same way, selectivity properties of the liquid membrane show a similar behaviour with corresponding data of solvent extraction, i.e., molybdate not extracted by Aliquat 336® at the pH range chosen is neither transported through the liquid membrane.

The results obtained in both batch distribution experiments and dynamic membrane transport indicate that vanadium(V) is extracted by means of metavanadate chemical species, and can be summarized as follows:

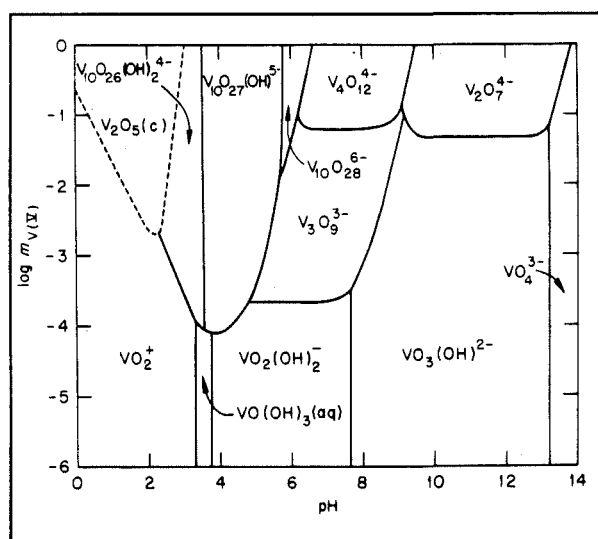
- Initial experiments determined that the increase of the stirring rate of the aqueous compartments (1,2 in figure 1) above 500 rpm do not influence the permeability coefficient. Taking into account these results, an 800 rpm stirring rate was selected to assure a minimum constant influence of diffusion processes to the permeability of the liquid membrane, and was used for the rest of experiments.

- It was observed that SLM using dodecane as solvent has longer lifetime of that employing cumene. On the other hand, when the influence of the carrier concentration (Aliquat 336®) was studied for each diluent in the liquid membrane, a comparatively different behaviour was observed. Thus, while dodecane membranes show a constant permeability for low carrier concentrations, cumene membranes present lower values and a clear increase of mass transport with the carrier concentration in the same range. At concentrations above 0.3 M both liquid membranes present a decrease of permeability with the carrier concentration. The higher transport observed for dodecane membranes may be a consequence of the diluent-carrier interactions. Thus, in the case of cumene π - π interactions make the solvent much more structured and corresponding energetic barriers need to be overcome to provide permeant transport. In the case of dodecane, the absence of such interactions makes the transport across much easier. At higher carrier

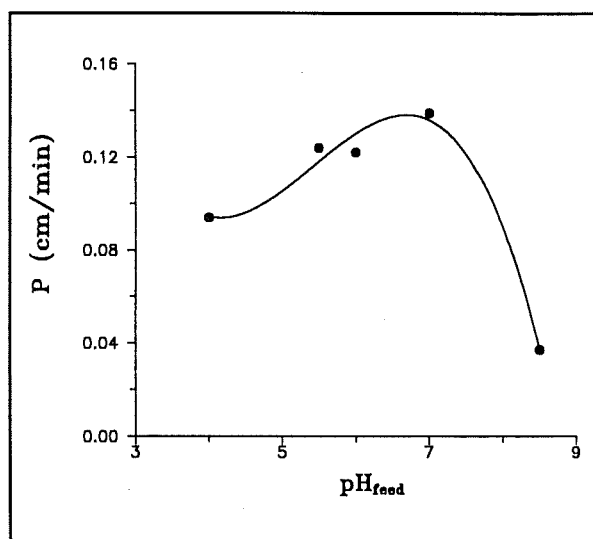
concentrations, the observed decrease of permeability with both solvents can be explained in terms of the increase of solution viscosity that intensify the membrane resistance.

- Dodecanol was employed as an additive to enhance the solubility of Aliquat 336® in dodecane. Its effect in the range of 0 to 10% (v/v) was investigated. A maximum value of the permeability coefficient was obtained for dodecanol 7.5% (v/v). This behaviour may be explained by the contribution of two different factors provided by dodecanol: the increase of transport is due to the increase of polar interactions in the liquid membrane which favour transport of ionic species; the observed decrease can be interpreted by the loss of organic solution from the pores of the support because of the increase of hydrophilicity of the organic solutions. However, dodecanol concentration was fixed at 3.5% (v/v) in order to minimize the leach-out of the organic solution.

- The influence of the acidity of the aqueous feed solution was determined by systematically varying the pH between 4.0 and 8.5 using acetic acid/acetate media. Results depicted in the figure.2b show similar behaviour to that obtained in the distribution studies. A comparison of these results with the corresponding speciation of vanadium in the studied range of pH (fig.2a) reveals that metavanadate species (of type $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$) are favoured to be transported while other oxoanions, i.e. VO_2^+ , $\text{VO}(\text{OH})_3$ and $\text{VO}_3(\text{OH})^{2-}$ (pH dependent) show a high inertness to membrane permeation. This behaviour may be due to the more selective interaction between the A336® and the monocharged anion $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$.



(a)



(b)

- The presence of PAR (4-(2-piridylazo)resorcinol) in the feed solution was found to increase the rate of transport of vanadium(V) through the SLM. This increase may be explained by an increase of the extraction rate of the corresponding complex V(V)-PAR-A336 into the dodecane/dodecanol membrane phase.

Summary

- A decrease on the vanadium permeability with the ammonia concentration in the stripping solution up to 0.7 M is observed. A "plateau" shape is obtained for NH_3 concentration above 0.7 M. This behaviour is related to the formation of vanadium aqueous species which are not extractable, so then, it facilitates the stripping process.
- The influence of the aqueous ionic strength in both, feed and stripping solutions shows that with increasing the ionic strength above 0.4 M, the vanadium(V) transport decreases. These results may be interpreted by the increase of the aqueous resistance to the vanadium transport because of the increase of the aqueous diffusion layer with the ionic strength.
- In the selectivity studies with Se(IV), Cr(VI), Mo(VI) and V(V), vanadium is transported through the membrane along with chromium, whereas selenium and molybdenum were discriminated. These results demonstrate that transport of these oxoanions by Aliquat 336® is determined by the behaviour of the corresponding solvent extraction process. For this reason and following the mentioned effect with PAR, the extraction process may be considered as the permeation determining step for the present liquid membrane system.
- The studied SLM in laminar format, was implemented in a new format, using a hollow fibers module in order to accomplish for separation and preconcentration of vanadium(V). A concentration factor of 30 times by using a 4 hollow fibers in a 10 cm module length was obtained.
- A FIA system optimized for the continuous determination of vanadium(V) by reaction with PAR as colorimetric reagent, was used in the measurements of the feed samples in the MLS laminar studies. Main parameters optimized were: 123.1 μl of injection volume (V_i), 51.5 cm of mixer coil (L_m), 200 cm of reaction coil (L_r), total linear flux of 2.64 ml/min, and ionic strength of the buffer solution of 3.4 M. Under these conditions we could get a sampling rate of 120 samples/hour. In the case of the hollow fibers module, we also analysed the final stripping solution by ICP-AES technique, in order to determine de corresponding concentration factor.

The complex formation between *selenium(IV)* and sodium diethyldithiocarbamate (NaDDTC) has been exploited to carry out the transport of selenite through SLM. The differences of solubility of the related complex in aqueous and in organic querosene solutions, along with the additional effect of H_2O_2 , have provided the conditions for such transport. In this case, the study reveals that the transport of selenite is effectively facilitated by DDTC. The presence of H_2O_2 in the HCl stripping solution is necessary to accomplish for the selenite mass transfer. The role of this reagent has been investigated. These studies are described in chapter III.

- The hydrodynamic conditions of the membrane cell are critical in this case due to the third phase present on the feed solution, corresponding to the complex formed between

Se(IV) and DDTC. In this sense an optimum speed of the corresponding stirring motor was used in order to minimize the deposits of this third phase on the glass stirrer and on the walls of the feed solution compartment.

- We found remarkable differences between the two solvents assayed. In this way, while TBP acts as a non selective carrier, as far as other ionic species, i.e. Na^+ and H^+ are also transferred through the SLM without pumping effect, the kerosene needs the presence of the carrier Na(DDTC) to produce the transport of selenite.

- The increase on the NaDDTC concentration give an increase on the selenite transport through the SLM. The absence of NaDDTC suppress the transport of selenite that reflects the role of NaDDTC as carrier.

- The optimum concentration of HCl in the stripping solution was around 2 M. Below this concentration the transport of selenite decrease sharply, and above 2 M the transport decreases slightly. This behaviour may be explained by the formation of a ternary complex between Se(IV), HCl and H_2O_2 , as $\text{HSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. For this reason, high HCl concentration will favour the presence of H_2SeO_3 that would be less stable than the mentioned ternary complex.

- On the other hand, H_2O_2 was found to be necessary in the receiving phase to obtain the transport of Se(IV). It is assumed that H_2O_2 acts forming a mixed complex with Se(IV) and HCl, as explained before, so, in absence of H_2O_2 transport of Se(IV) to the stripping solution is not accomplished.

- The transport has shown to be selective for Se(IV) and Cu(II), in presence of Mg(II), Fe(III) and Ca(II).

- The determination of Se(IV) in both liquid-liquid and transport studies has been carried out by an optimized continuous hydride generator (HG) coupled to an ICP-AES working at λ 196.089nm. Main parameters optimized include length of the gas-liquid separator (10 cm), concentration of HCl (1,0 M), concentration of NaBH_4 (1.5%), flux of argon carrier (0.50 l/min), and flux of sample and reagents (5.66 ml/min). Detection limit was 0.01 ppm and linear range between 0.05 and 0.20 ppm.

Vitamin B_{12} is a corrin, and its coordination properties with anions are known. Several hydrophobic vitamin B_{12} derivatives (cobalamins and cobyrinates) have been employed in the development of anion selective electrodes. However, no information has been provided on parameters that control the behaviour of the related transport systems. Because of the potential usefulness of cobyrinate-based systems in the selective transport of anions, it was decided to investigate further the transport properties of these compounds as related to the parameters that control the efficiency of the transport. In that respect, the present studies describe the properties of the *nitrite* transport systems based on SLM containing the cobyrinates aquocyanocobalt(III) heptapropylcobirinate (HPC) and aquocyanocobalt(III) heptamethylcobyrinate (HMC). The observed transport properties are

related to the intrinsic coordination chemistry of the cobyrinates and correlated with selectivity behaviour of ISEs that are based on the HPC carrier. Corresponding studies are the matter of chapter IV.

- The influence of the carrier concentration in both cases, either HPC or HMC, shows an increase of the permeability coefficient with the increase of concentration. This effect can be attributed to the selective interaction of the cobyrinate carriers with nitrite. At high concentrations of carrier the permeability coefficient for nitrite reaches a plateau, indicating a diffusion-limited process in the organic phase. When the experiments were performed with blank membranes (i.e., membranes containing no carrier), the permeation of nitrite was insignificant.

- The more lipophilic cobyrinate, HPC, shows higher nitrite flux across the membrane due to the decreased distribution of the carrier from the membrane to the adjacent aqueous phases. This relationship between lipophilicity and flux is commonly observed in membrane transport systems. Incidentally, high lipophilicity is also a requirement for the development of ISEs that possess good detection limits and extended lifetimes.

- In the case of HPC as carrier, the presence of a counter-anion as thiocyanate, produces higher permeability coefficients with the increase of concentration. This effect can be explained by the slight preference of the carrier for thiocyanate anions over nitrite, which has been observed in ISEs experiments.

- On the other hand, in the absence of thiocyanate there is still a significant, albeit reduced, permeability to nitrite. This observation suggests that the transport of nitrite can also be induced by pH gradient. In this case, the countertransport mechanism implies that while nitrite is being transported in one direction, hydroxide is transported in the other. The increase of permeability observed with pH can be attributed to the stripping activity of the hydroxide ions. Indeed, studies with ion-selective electrodes demonstrated a significant effect of pH on the response of the electrodes, which indicates a possible coordination of hydroxide ions with HPC. It should be noted that transport of nitrite is considerably less efficient when hydroxide alone is the stripping agent. This observation can be explained by a significant difference in the selectivity of the carrier for nitrite and hydroxide.

- By using HMC as carrier, initially, an increase in the permeability coefficient is evident with increasing thiocyanate concentration in the stripping solution. However, at $1.00 \times 10^{-2} \text{ M NaSCN}$, a decreased permeability coefficient was observed. In the same way, it is observed an increase of the permeability with pH until ca. pH 9, at which point the permeability starts decreasing. In both cases, lower transport efficiency was found with respect to the corresponding values obtained by the more lipophilic carrier, HPC. This lower transport efficiency may be explained by a reduction in the concentration of the carrier in the membrane due to its solubility in the aqueous phase that is enhanced by the high concentration of the stripping agent. Given the reduced lipophilicity of HMC compared to

HPC, this explanation may also account for the different behaviour of the HPC-mediated transport system.

- Ion-selective electrodes based on plasticized poly(vinyl chloride) membranes impregnated with the HPC carrier were selective to nitrite, salicylate, and thiocyanate. In addition, it was observed that the nature of the plasticizer affected the selectivity of the electrodes. An anion for which this change in selectivity was significant was benzoate. On the other hand, selective transport properties of liquid membranes which HPC shows a high selectivity to benzoate; permeability coefficients were 0.010 ± 0.001 , 0.011 ± 0.001 , 0.021 ± 0.002 , and 0.025 ± 0.001 cm/min for nitrite, thiocyanate, salicylate, and benzoate, respectively. Interactions between the isopropylbenzene, used as diluent in the membrane phase, and benzoate (π - π interactions) may facilitate the extraction of this ion into the liquid membrane, which in turn may explain the high permeability coefficient for benzoate. This is further supported by the fact that when *o*-nitrophenyl octyl ether (NPOE) was employed as the plasticizer in the ISE experiments instead of dioctyl sebacate (DOS), better selectivity toward benzoate was observed. This is consistent with the existence of π - π interactions between NPOE and benzoate.

- The present work provides the basis for the design and optimization of anion-transport systems using cobyrate-loaded liquid membranes by taking advantage of data obtained from ion-selective electrode studies. Subsequently, the transport conditions through liquid membranes may also contribute to a better design and optimization of the corresponding ISEs. Thus, a specific relationship between sensing properties and transport phenomena has been observed in the present study.

On the other hand, novel carriers that can discriminate ***organic acids (dicarboxylic acids)*** based on host-guest principles have been developed. These compounds incorporate two amidopyridine units as hydrogen-bonding centers that are capable of binding the carboxylic acid functional group. Terephthalic acid was used as the spacer between the amidopyridine units. Chapter V is dedicated to these studies.

These compounds were dissolved in kerosene and used as carriers in SLM. Facilitated transport based on the liquid-liquid distribution of dicarboxylic acids between an aqueous feed solution and an organic phase containing the carrier is driven by a pH gradient. The derivatives have different lipophilic properties, the one incorporating the butyl side chain being the most lipophilic. The systematic study includes the determination of acid-base and liquid-liquid distribution properties of the carrier, an approach to the distribution of dicarboxylic acids and their mass transfer through corresponding supported liquid membranes. We will also discuss the selectivity of the liquid membrane transport based on the recognition properties of the carrier. In addition, the observed transport will be related to the complementarity of the structures of the carrier and the dicarboxylic

Summary

acids, governed by host-guest principles. The corresponding results can be summarized as follows:

- Facilitated transport has been verified since in absence of carrier transport of adipic was not observed in kerosene as membrane phase, whereas a considerable transport by diffusion was determined when using cumene as liquid membrane.

- A comparative study of the carriers properties in SLM have been carried out by varying their concentration in cumene as organic diluent (because of the very low solubility of AMM in kerosene). The results obtained for each carrier reveal an opposite behaviour. Thus, while transport of adipic acid increase, as expected, with AMB concentration, the corresponding transport decreases with the increase of AMM concentration. AMM behaviour can be explained by its relatively high concentration in the aqueous phase which will stabilize the corresponding AMM-adipic complex leading to a decrease of the extraction by the liquid membrane.

- Using kerosene (with 10% (v/v) of dodecanol) as organic diluent, only AMB could be studied because of the low solubility of AMM. In this case the transport of adipic increase with AMB concentration. On the other hand, permeability coefficients are lower than those obtained with cumene. However, the transport of adipic is only generated by the presence of AMB, verifying the characteristics of facilitated transport.

- The rate of transport was independent of the nature of the buffer solution in the stripping. A $0.01\text{M H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ buffer solution was selected for the experiments to study the influence of the stripping pH. Results exhibit no differences of the permeability coefficient in the pH range studied between 6,0 and 7,7. This fact, indicate that it is sufficient to have the adipic in the monoacid form to break down the complex with the diamine carrier, producing in this manner the stripping process. Such conclusion is consistent with the manifested selectivity against monocarboxylic acids.

- Selectivity of the designed SLM was studied with mixtures of mono, di and tricarboxylic acids. Thus, mixtures of acetic, citric, succinic, glutaric, adipic and dimetilglutaric acids were assayed in the transport experiments with AMB in kerosene as carrier. The results show that only glutaric and dimetilglutaric besides adipic were transported with permeability coefficients in order of dimetilglutaric > adipic > glutaric. Glutaric and adipic differs in the length of their hydrocarbon chain in one methylene group, then, it maybe possible to form the related glutaric-AMB complex by the appropriate shrinking of the carrier. This effect may also explain the higher preference for adipic by host-guest molecular recognition principle. On the other hand, the transport rate obtained for dimetilglutaric was the highest. This unexpected result is explained by a simultaneous transport mechanism. Thus, transport of dimetilglutaric was also found in absence of carrier, probably due to its higher lipophilic characteristics. This additional non facilitated transport provides the observed differences with the transport of glutaric acid.

- The HPLC analytical method used to determine the organic acids was optimized in order to accomplish for the determination of both single components and mixtures. Optimization include flux and composition of the mobile phase using gradient mode, in a reverse phase column. Best conditions were determined by 0.80 ml/min for total flux and a gradient from 5 to 15% of MeOH to determine the mixture of acids wich are resolved in order citric, acetic, succinic, glutaric, adipic and dimetilglutaric.

SÍMBOLS i DEFINICIONS

SÍMBOLS

%R	Rendiment de la reextracció, $\%R = (C_s/C_{org, in}) * 100$
λ	Longitud d'ona (nm)
A336®	Clorur de tricaprillmetilamoni (Aliquat 336®), també anomenat TOMAC, és a dir, clorur de trioctilmetilamoni.
BBPA	Adipat de bis (1-butilpentil)
CMPO	Òxid d'octil(fenil)-N,N,-diisobutilcarbamoilmetilfosfina
Cumè	Isopropilbenzè
D	Coeficient de difusió
D	Detector (FIA)
DAMP	Diacetat de 4,4'-(2-piridilmetilen)difenol ("bisacodil")
DAN	2,3-Diaminonaftalè
DCTA	Àcid 1,2-diaminociclohexà-tetraacètic
DOS	Sebacat de bis(2-etilhexil)
ϵ	Absortivitat molar (l/mol.cm)
E	Rendiment de l'extracció (percentatge d'extracció)
HAc/Ac	Dissolució reguladora ("tampó") d'àcid acètic/acetat
I	Força iònica expressada en molaritat
ICP-AES	Espectrofotometria d'emissió atòmica per plasma d'acoblament inductiu
ICP-GH	Generació d'hidrurs acoblada a ICP-AES
ISEs	Elèctrodes selectius d'ions
J	Fluxe molar (mol/cm ² .min)
K _D	Coeficient de distribució: $D = [V(V)]_{org}/[V(V)]_{aq}$
K _i	Constant d'equilibri de distribució entre dues fases
L _m	Longitud del capil.lar de mescla (FIA)
L _r	Longitud del capil.lar de reacció (FIA)
MeOH	Metanol
MES	Àcid 2-(N-morfolino)etansulfònic
ML	Membrana Líquida
MLR	Regressió Lineal Multivariada
MLS	Membranes Líquides Suportades
MMC	Diesters de metilmetoxicoumarin
Na(DDTC)	Dietilditiocarbamant sòdic
NPOE	Èter d'o-nitrofeniloctil
ODBA	Benzalhid de 4-octideciloxil
P	Coeficient de permeabilitat (cm/min)
PAN	1-(2-Piridilazo)-2-naftol
PAR	4-(2-Piridilazo)resorcinol
PVC	Clorur de polivinilidè

Q	Àrea efectiva de la membrana (cm ²)
TBP	Tributilfosfat
TDMAC	Clorur de tridodecilmetilamoni
THF	Tetrahidrofurà
TIBPS	Sulfur de triisobutilfosfina
TMA	Bromur de tetrametilamoni
TOA	Trioctilamina
TONAC	Clorur de tri-n-octilmetilamoni
TOPO	Òxid de trioctilfosfina
TRIS	Trishidroxiaminometà
TTA	Tenoiltrifluoroacetona
V _f	Volum inicial de la dissolució carregada (cm ³ = ml)
V _i	Volum d'injecció de mostra (FIA)
X _{org}	es refereix a l'espècie X en fase orgànica.
X _f	es refereix a la dissolució carregada.
X _r	es refereix a la dissolució de reextracció o receptora.

DEFINICIONS

carrier	Agent extractant i/o transportador
diode array	emprat per raons de simplicitat identifica un espectrofotòmetre UV-visible de diodes en línia.
feed	Dissolució carregada.
Manifold	emprat per raons de simplicitat d'expressió i d'identificació, identifica l'ensamblatge específic d'un sistema FIA.
\bar{n}	<i>nombre de lligands</i> , es defineix com el nombre mig aparent d'ions OH ⁻ enllaçats per ió M ^{z+} en dissolució. Es calcula segons $\bar{n} = ([H^+] - [OH^-] - m_H) / m_M$, i en solucions bàsiques s'expressa com $\bar{n} = (m_{OH} - [OH^-] + [H^+]) / m_M$, on m _H i m _{OH} són l'acidesa i la basicitat formal respectivament, sent m _{OH} = -m _H . I m _M és la formalitat de l'ió metàl·lic.
stripping	Dissolució de reextracció, receptora o de recuperació.

CAPÍTOL I

INTRODUCCIÓ

Continguts Capítol I

- 1.1. *Processos de separació mitjançant membranes*
 - 1.1.1 *Diferents tipus de membranes líquides (ML)*
 - 1.1.2 *Transport i separació d'anions i molècules neutres a través de ML*
 - 1.1.3 *Modelització. Definició del coeficient de permeabilitat (P) en sistemes de MLS*
- 1.2. *Elèctrodes selectius a ions (ISEs)*
- 1.3. *Tècniques instrumentals d'anàlisi*
 - 1.3.1 *Mètode d'anàlisi en continu per injecció en flux (FIA)*
 - 1.3.2 *Tècnica espectroscòpica d'emissió atòmica per plasma (ICP-AES)*
 - 1.3.3 *Espectrofotòmetre de díodes en línia ("Diode-array", DDL)*
 - 1.3.4 *Cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC)*
- 1.4. *Objectius*
- 1.5. *Bibliografia*

La memòria que es presenta, recull l'estudi fonamental d'alguns casos de separació d'espècies aniòniques o neutres fent servir la tècnica de membranes líquides. L'interès per la separació d'aquest tipus d'espècies químiques es deu tan a motius de caire analític com a necessitats a nivell de la producció industrial o del camp bioquímic, com de separació d'espècies tòxiques o contaminants d'aigües residuals principalment de la indústria (inclou, a més de la separació de metalls pesants, un augment de la necessitat de separar espècies aniòniques i espècies moleculars orgàniques tòxiques, així com de dissolvents orgànics).

L'operació d'**extracció líquid-líquid** implica, a part de la transferència d'un component d'una fase líquida a una altra immiscible (ambdues en contacte), la separació de les fases a través de les quals té lloc la transferència per poder separar el(s) component(s) en qüestió.¹⁻⁷ Així, definim els **coeficients de distribució (K_D)** que ens descriuen la transferència dels components individualment, i ens determina l'equilibri químic corresponent al sistema de separació que estudiem.

$$K_D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad (1)$$

Generalment farem servir la representació gràfica d'aquest paràmetre o del seu logaritme en funció de les variables químiques assajades del sistema, per poder així determinar les millors condicions per a la separació. D'altra banda, ens trobem amb l'aspecte cinètic de la transferència de massa, que és funció del gradient de concentració que actua com a força impulsora, i de l'àrea de contacte entre les dues fases líquides la qual depèn de la tensió interfacial (la propietat física més significativa per sistemes de dues fases líquides).⁷ A part de la transferència de massa, l'extracció líquid-líquid depèn de la dispersió, i de la unió i separació de les dues fases.⁷

Els primers estudis de separacions d'*anions* es remonten als anys 70, on trobem que la majoria de treballs es basen en determinacions d'aquests anions mitjançant elèctrodes selectius d'ions,⁸ en determinacions també selectives mitjançant la cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC),⁹ i en autèntiques separacions per cromatografies de bescanvi aniònic que en els primers temps es ressolien amb cromatografia de paper,¹⁰⁻¹² i posteriorment s'apliquen aquests estudis previs a cromatografia en columna de sílica gel impregnada.¹³ Quan a sistemes d'extracció líquid-líquid, un dels primers treballs dissenyats per anions és el corresponent a l'extracció de MnO_4^- , NO_3^- , i NO_2^- de dissolucions aquoses amb l'amina quaternària del tipus R_4NCl (on $\text{R} = n$ -heptil) en 1,2-diclorometà, aconseguint separacions prou selectives d'aquests anions.¹⁴

La majoria de treballs realitzats fins ara, però, es basen en extraccions d'anions mitjançant la formació dels corresponents parells iònics que s'extreuen mitjançant agents transportadors neutres. Ens trobem per exemple, amb l'extracció d'halurs, perclorat i anions orgànics amb varis cations voluminosos (per exemple, violeta cristall i blau de metilè, entre d'altres) formant el corresponent parell iònic.¹⁶ L'extracció d'aquests diferents parells iònics formats es va estudiar en diversitat de fases orgàniques, aconseguint millores en l'extracció depenent del dissolvent emprat i del catió present a la fase aquosa inicial.¹⁵ També ens trobem amb treballs enfocats cap a la determinació indirecta i en contínu d'anions com el nitrat i el nitrit (NO_3^- i NO_2^- , respectivament), prèvia extracció en fase orgànica com a parells iònics.¹⁶ Un treball més recent correspon a un estudi de l'extracció de diferents anions inorgànics i orgànics extrets com a parells iònics amb àcids protonats (acidòfors), aconseguint-se graus de separació entre anions prou diferenciats, i permetent el reciclat i re-utilització dels acidòfors.¹⁷

Per últim, cal destacar l'estudi de processos de distribució líquid-líquid per espècies metàl·liques mitjançant la formació de complexos aniònics extrets amb agents extractants de bescanvi aniònic (per tant, amb càrrega positiva). La formació de complexos aniònics amb nitrits permet l'extracció de Co^{2+} , Co^{3+} , Ag^+ , i Cd^{2+} , mitjançant cromatografia de capa fina en fase reversa i extracció líquid-líquid convencional (agent extractant en ambdós casos, l'Aliquat 336®).¹⁸ L'extracció de clorocomplexos aniònics metàl·lics de Pd(II), Pt(II), Cd(II), Au(III), Fe(III), i Ga(III), es va estudiar amb una sèrie de sals de fosfoni terciari o quaternari comprovant les diferents característiques del procés en cada cas.¹⁹

Tractarem diferents sistemes d'extracció líquid-líquid per anions al llarg d'aquesta memòria. Per exemple el primer cas, recollit en el segon capítol, correspon a l'extracció de vanadi(V) en forma de la corresponent espècie aniònica i en funció del pH del medi, sent el metavanadat l'espècie extreta.²⁰ D'altra banda, al tercer capítol estudiarem l'extracció del seleni(IV) com a selenit des de dissolucions aquoses àcides. En aquest cas, l'extracció té lloc gràcies a la formació del complex entre el selenit i l'agent extractant dietilditiocarbamat sòdic, Na(DDTC), present en la fase aquosa, formant una espècie neutra i soluble en les fases orgàniques assajades.²¹ Seguidament, passem a estudiar l'extracció

d'anions mitjançant derivats de la vitamina B₁₂, on té lloc una reacció de bescanvi aniònic entre l'anió d'interés de la fase aquosa i un grup aniònic de l'agent extractant. Aquest sistema d'extracció es va aplicar per l'estudi de separació de nitrits, tiocianat, salicilat i benzoat, determinant-ne posteriorment les característiques selectives del sistema.²² Tots aquests processos químics d'extracció, juntament amb l'estudi de la subsequent reextracció, es van aplicar a un sistema de transport facilitat a través de membranes líquides suportades que descriurem més endavant.

Finalment, en el darrer capítol estudiarem el comportament de l'extracció de **molècules neutres** com els àcids dicarboxílics amb diamines voluminoses i d'alt pes molecular com agents extractants. Esbrinarem també les característiques de selectivitat d'aquests transportadors segons el tamany dels àcids a extreure, per propietats doncs d'exclusió i de reconeixement molecular, i ho implementarem com en els casos anteriors en membranes líquides suportades, MLS.²³

Quan a l'extracció d'àcids carboxílics amb tributilfosfat (TBP), ha estat analitzada teòrica i experimentalment, de manera que la concentració de TBP influex en l'extracció dels àcids estudiats (p.e., àcid fòrmic, acètic, propiònic, n-butíric i valèric), obtenint majors extraccions en tots els casos per concentracions baixes de TBP.²⁴ Trobem una sèrie de treballs a la bibliografia dedicats a l'extracció líquid-líquid d'àcids dicarboxílics amb tri-isooctilamina (R₃N) en diferents dissolvents orgànics assajats.^{25,26} D'altra banda, d'altres treballs es refereixen a l'extracció d'àcids monocarboxílics i d'àcids dicarboxílics amb hexà,²⁷ i amb l'òxid d'octil(fenil)-N,N,-diisobutilcarbamoilmetilfosfina (CMPO) emprat com agent extractant en tetracloroetilè.²⁸ L'extracció i posterior reextracció de l'àcid fumàric, el succínic i el làctic ha estat estudiat amb l'Alamina 336.²⁹ Per últim, esmentarem l'extracció de l'àcid valèric i l'àcid caproic en presència dels àcids adípic i/o metil-glutàric, en diferents dissolvents orgànics als que s'afegeix un agent que incrementa l'extracció dels àcids com, per exemple, l'acètic (AcOH) o l'iso-butíric.³⁰

Quan a l'extracció amb dissolvent de molècules neutres en general, s'han fet, per exemple, investigacions d'extracció líquid-líquid de metalls en forma de complexos neutres amb agents extractants neutres.^{17,31-36} D'altra banda, s'han publicat treballs de modelització dels sistemes d'extracció líquid-líquid per molècules neutres,^{37,38} on la principal característica analitzada és la influència del pH en els coeficients de distribució corresponents. Per exemple, per l'extracció de fenol i acetona de dissolucions aquoses amb isopropilbenzè (cumè), s'ha ajustat a un model de transferència de massa a través d'un film o capa prima, obtenint resultats positius de cara a l'extrapol.lació d'aquest sistema a escala industrial per a la descontaminació de les seves aigües residuals.³⁹ També la modelització de l'extracció líquid-líquid de soluts orgànics entre dissolucions aquoses i dissolvents orgànics immiscibles, per mètodes estadístics de regressió lineal multivariada. S'aconsegueixen correlacions entre la seva distribució i els principals factors que l'afecten

matemàticament (p.e., amb la formació de ponts d'hidrògen i de cavitats corresponents).⁴⁰ D'altra banda, es van emprar primerament diferents tipus de dissolvents orgànics (p.e., hidrocarburs cíclics i no cíclics (n-heptà), èters, aromàtics, i derivats clorats) per a la separació selectiva via extracció líquid-líquid d'àcids orgànics grassos front àcids resínics, obtenint altes selectivitats emprant dissolvents d'hidrocarburs alifàtics. Així, es compara l'eficiència de l'extracció amb n-heptà i amb tri-n-octilamina (TOA) en n-heptà i, tot i que la quantitat de productes extrets és major quan s'empra TOA en n-heptà, troben majors selectivitats a mida que les dissolucions aquoses a tractar són més diluïdes, i també selectivitats més elevades pel dissolvent pur.⁴¹ L'extracció d'amines facilitada per complexació amb reconeixement molecular, proporciona noves línies en l'extracció selectiva d'amines amb agents extractants macrocíclics i polièters de cadena oberta. Aquests darrers van mostrar altes afinitats per les amines i un alt poder de reconeixement molecular, per tant de selectivitat, sobretot per amines primàries, a més de resultar ser agents extractants de cost baix degut a la simplicitat de la seva síntesi.⁴² L'estudi de l'efecte salí en la distribució líquid-líquid de soluts orgànics com el tetrahidrofurà (THF) des de dissolucions aquoses a dissolucions orgàniques de benzè, mostra un efecte positiu, és a dir, a major concentració salina en la dissolució aquosa de partida major és la distribució del THF cap a la dissolució orgànica de benzè receptora. L'augment de la concentració d'ions a la dissolució aquosa permet alliberar molècules d'aigua del THF facilitant la seva distribució.⁴³ D'altra banda, s'han determinat els coeficients de distribució de diferents fenols entre aigua i ciclohexà, i s'han comparat amb els corresponents a un sistema en presència d'òxid de trioctilfosfina (TOPO) en ciclohexà. S'observa una clara competència en la formació de ponts d'hidrògen entre el grup OH dels fenols amb el TOPO i l'aigua, que determina la disminució de la seva distribució en aquest cas.⁴⁴

1.1. PROCESSOS DE SEPARACIÓ MITJANÇANT MEMBRANES

En els darrers 30 anys, els processos de separació amb membranes s'han anat adaptant a diferents indústries, de manera que processos de membrana a gran escala han desplaçat, en alguns casos, als mètodes convencionals de separació, degut a que són energèticament més eficaços i més barats que els convencionals. D'altra banda, els sistemes de membrana són sempre compactes i modulars,⁴⁵ i permeten una gran flexibilitat a l'hora de realitzar l'escalat del procés. Dins dels diferents tipus de processos de separació mitjançant membranes existents, podem destacar els processos de diàlisi, electrodiàlisi i hemodiàlisi, de microfiltració, ultrafiltració, hemofiltraçió i hiperfiltració, separació de gasos, pervaporació, i pertracció, entre d'altres.⁴⁵⁻⁴⁷

Un procés de membrana requereix dues fases voluminoses (anomenades a partir d'ara *fases volum*) físicament separades per una tercera fase, la membrana. La **membrana** és una fase entre les dues fases volum. Tan potser una fase homogènia com una col·lecció heterogènia de fases. Així, la fase membrana potser qualsevol de les següents, o una

combinació d'elles: sòlid no porós, sòlid microporós o macroporós amb un fluid (líquid o gas) en els porus; una fase líquida amb o sense segona fase; o un gel. La membrana normalment és prima si la comparem amb les dimensions habituals de les fases volum, com a mínim en dues direccions, les corresponents a les fases volum. Les fibres buides (hollow fibers) i les membranes líquides d'emulsió són l'excepció, doncs el gruix de la membrana és de l'ordre de les dimensions d'una de les fases volum (veure figura 1.1).^{46,47}

Una *membrana* pot ser visualitzada com una barrera semi-permeable entre dues fases.⁴⁷ Aquesta barrera pot restringir el moviment de molècules a través d'ella de forma molt específica. La naturalesa semi-permeable de la membrana és essencial per assegurar que té lloc una separació. Hi ha dos punts a destacar en aquesta definició; primer, una membrana es defineix pel què fa, no pel què és; en segon lloc, una separació per membrana és un procés dinàmic. La separació s'aconsegueix mitjançant una força directriu o impulsora, no pas degut a un equilibri de fases.⁴⁸ Extenent la definició de membranes, hi podem incloure, com ja hem esmentat anteriorment, les *membranes líquides*. Si entenem una membrana com una barrera semi-permeable entre dues fases, aleshores un líquid immiscible pot servir com a membrana entre dues fases líquides o gasoses. Cada solut tindrà solubilitats i coeficients de difusió diferents per cada líquid considerat, sent el producte d'aquests dos termes una mesura de la seva permeabilitat. Un líquid pot permetre permeabilitats selectives, i per tant una separació entre soluts convenient. Degut a que els coeficients de difusió en líquids són típicament majors en varis ordres de magnitud que en polímers, es pot aconseguir un flux relatiu molt gran.

La selectivitat de la membrana entre dues espècies es pot definir de dues maneres. Una definició convencional és el *factor de separació*, α_{ij} , que per dues espècies i i j és:⁴⁵

$$\alpha_{ij} = \frac{c_i''/c_j''}{c_i'/c_j'} \quad (2)$$

on la prima i doble prima indiquen la fase carregada ("feed") i la fase receptora ("stripping"), respectivament. El factor de separació és igual a la proporció dels coeficients de permeabilitat de les dues espècies (P_i i P_j) quan la pressió o concentració a la fase receptora és menyspreable en comparació amb la pressió o concentració de la fase carregada.⁴⁵ Aquestes selectivitats es redueixen o destrueixen si en la membrana aparèixen grans defectes que permeten un flux hidrodinàmic no selectiu d'una fase a l'altre.^{45,47}

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (3)$$

El control de la velocitat de transport de les diferents espècies a través de la membrana, en general, s'estableix per dos efectes: 1) velocitats de transport diferents degut a diferents interaccions membrana/solut/dissolvent, i 2) diferents coeficients de partició o bescanvi de les espècies a les dues interfases a ambdós costats de la membrana, la interfase entre fase volum 1 (fase carregada)/membrana i la interfase entre membrana/fase volum 2 (fase receptora). El segon efecte descrit és generalment més important que el primer. L'existència de dues interfases contrasta amb l'equilibri convencional dels processos de separació líquid-líquid, on només tenim una interfase, la interfase fase volum 1/fase volum 2, on té lloc l'intercanvi d'espècies, d'una fase a l'altre. A més, les fases volum 1 i 2 han de ser immiscibles en els processos d'equilibri esmentats. En els processos de membrana en canvi, amb la membrana interposada entre les dues fases, aquestes poden ser miscibles o immiscibles.

Per a una **membrana líquida (ML)**, la fase volum 1 i la fase volum 2 poden ser una combinació de fases gasoses, fases líquides immiscibles, i fase sòlida. Aquí les fases volum han de ser immiscibles amb la fase membrana líquida. Podem trobar les combinacions següents: gas 1/ML/gas 2, gas 1/ML/líquid 2, líquid 1/ML/gas 2, i líquid 1/ML/líquid 2. Algunes d'aquestes combinacions possibles s'han arribat a comercialitzar, i en d'altres casos s'han mostrat i estudiat al laboratori.^{45,47} La darrera combinació, líquid 1/ML/líquid 2, és la que farem servir nosaltres al llarg de tot el treball, on una fase orgànica (la ML) es trobarà impregnada en un suport sòlid microporós, de manera que l'anomenarem membrana líquida suportada (MLS, una de les possibles ML que ja veurem més endavant). Processos amb una fase volum sòlida i membrana líquida són també possibles. El sistema de membrana líquida suposa fenòmens de transferència de massa basats en processos de distribució líquid-líquid^{5,7} que inclouen tant les reaccions d'extracció com la corresponent reextracció, fetes les dues funcions en una sola etapa.

En tots aquests processos de membrana, la fase membrana ha de ser prima però no ha de permetre contacte directe entre les dues fases volum. Un tipus de processos de nova aplicació, inclou una membrana microporosa o macroporosa que funciona essencialment com a separador interfacial de dos fases fluïdes de volum immiscibles que contacten l'una amb l'altre directament, dins dels porus de la membrana o en el límit o frontera membrana/fase volum.^{47,49,50} Quan es fa servir aquest tipus de procés per a la separació, no hi ha diferències funcionals ni conceptuals entre aquest i el procés de separació d'equilibri convencional. Per distingir-los dels processos de separació de membrana governats per la velocitat de transferència de massa, se'ls identifica com a

processos de separació de membrana basats en processos d'equilibri o processos de contacte. L'ús de membranes sòlides microporoses o macroporoses com a suport, confereix altres avantatges als processos de membrana de contacte sobre els processos convencionals corresponents.

I.1.1 DIFERENTS TIPUS DE MEMBRANES LÍQUIDES

Les membranes líquides es poden preparar principalment en tres configuracions diferents (veure fig.1.1).⁴⁷ Un líquid pot restar impregnat en els porus d'un sòlid porós emprat com a suport mecànic. Aquesta forma es coneix com a membrana líquida immobilitzada o suportada (MLI o MLS). O bé tenim tres fases ben diferenciades, sent la fase membrana d'un volum considerable i en contacte amb les dissolucions aquoses, que s'anomena membrana líquida de volum (MLV). I en la tercera configuració coneguda, la fase receptora es troba emulsificada en una dissolució líquida immiscible. Aquest tipus es coneix com a membrana líquida tensoactiva o d'emulsió (MLE).

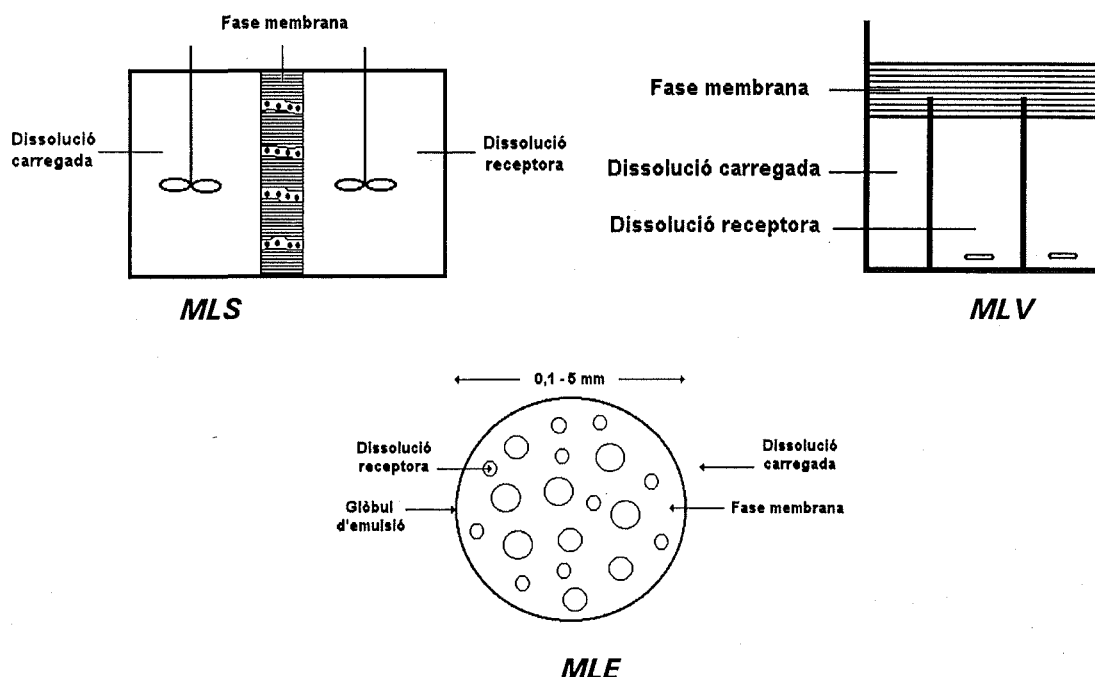


Figura 1.1: Configuracions principals de membranes líquides: suportades (MLS), de volum (MLV), i d'emulsió (MLE).

L'ús més ampli de les **membranes líquides suportades (MLS)** ha estat mitjançant la impregnació de l'estructura porosa d'un substrat microporós prim, amb un líquid contenint en dissolució un agent extractant o transportador. En la figura 1.2 podem veure una MLS impregnada en secció transversal.⁴⁷ Una MLS es pot construir en tres formats de geometria

diferent. Una *geometria laminar* és molt útil al laboratori (i serà la configuració majoritàriament emprada en el present treball de MLS), i en canvi és poc efectiva en processos industrials degut a la baixa capacitat de transport que en aquests sistemes depèn d'una relació d'àrea superficial/volum a tractar adient, que en el cas de la membrana laminar és petita. *Mòduls de fibres buides* (hollow fibers, també emprats per nosaltres en el capítol II), i de *mòduls en espiral* (spiral wound), poden ser utilitzats per aconseguir major proporció d'àrea superficial respecte volum. Així pels hollow fibers podem tenir fins a valors de $10.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$, i de $1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ per als mòduls en espiral.⁵¹ En l'el.lecció del suport per MLS cal doncs tenir en consideració les propietats químiques i físiques del sistema.⁵²

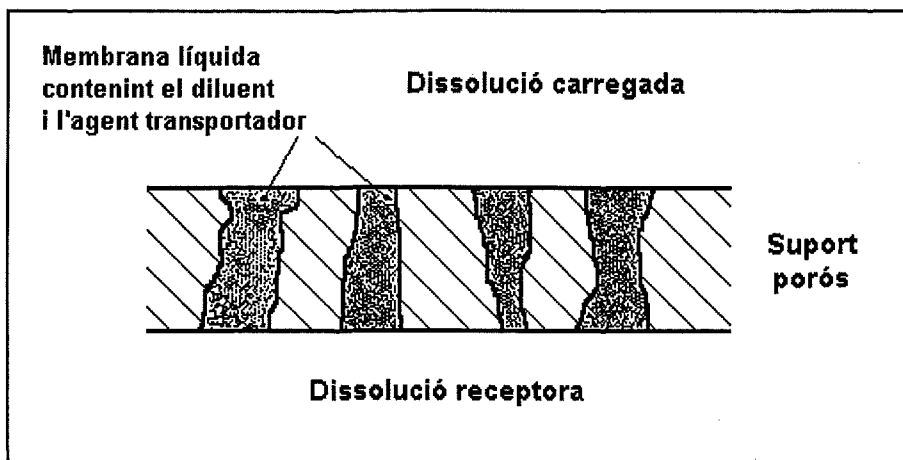


Figura 1.2: Secció transversal d'una membrana líquida suportada on s'observa la impregnació de la fase orgànica en els porus del suport sòlid microporós.

Els dos principals problemes que ens trobem quan treballem amb MLS amb substrats porosos són, d'una banda possibles pèrdues del dissolvent de la fase membrana, i de l'altra, pèrdues del agent emprat com a transportador ("carrier") del solut, amb la seva conseqüent desactivació. La pèrdua de dissolvent pot ser per evaporació, dissolució o diferències de pressió elevades que forcen al dissolvent enfora dels porus de l'estructura suport. Quan a la pèrdua de l'agent transportador, es pot relacionar amb reaccions irreversibles al costat de la membrana, o bé per condensació del dissolvent a un costat de la membrana, o bé per solubilitat relativa d'aquest a les fases volum. També les diferències de pressió poden forçar al líquid a fluir a través del porus amb el conseqüent buidat de l'agent transportador. El problema més gran és doncs aconseguir mantenir la integritat de la MLS quan a través de la membrana s'imposen diferències de pressió grans.⁵³

Les membranes d'intercanvi iònic (MII) s'han desenvolupat recentment per evitar els problemes abans esmentats de les MLS.⁵⁴ En les MII, el transportador és el contraió que es troba enllaçat en la membrana per forces iòniques electroestàtiques. La MII és un

polímer no porós, de manera que no tindrem un curt circuit si la membrana perd dissolvent, doncs l'agent transportador romandrà enllaçat a la membrana. Podem tornar a solvatar la membrana i continuar funcionant sense pèrdues en la seva capacitat, aconseguint més llargues vides d'operació d'aquestes membranes.

Les *membranes líquides d'emulsió (MLE)* es coneixen també com d'emulsions dobles. La situació més freqüent consisteix en fases immiscibles que es mesclen amb un tensoactiu adient per produir una emulsió inversa, del tipus "water-in-oil", la qual és dispersada en una fase contínua. La transferència de massa té lloc entre la fase contínua i la fase interior a través de la fase immiscible o fase membrana (veure fig. I.1).

En aplicacions de recuperació i purificació, després de l'etapa d'extracció, la MLE s'ha de trencar l'emulsió i tornar a les dues fases immiscibles. Això es pot aconseguir escalfant, aplicant camps elèctrics o centrifugant. La membrana líquida contenint el tensoactiu i l'agent transportador es reciclarà cap a l'etapa de preparació de l'emulsió, mentre la fase interna contenint el solut concentrat seguirà el procés de purificació dins del procés de recuperació.

El problema més gran de les MLE és l'estabilitat de l'emulsió. S'ha d'aconseguir una emulsió que resisteixi l'agitació necessària pel procés de mescla durant l'etapa de l'extracció, i a l'hora s'ha de poder trencar per recuperar la fase interna concentrada i recircular la resta per tornar a formar l'emulsió. Aquest sistema requereix un pas addicional al llarg del procés i energia addicional. És per això que aquest procés de separació té aplicacions limitades a la recuperació de productes amb un alt valor afegit o a l'eliminació de contaminants molt tòxics, sistemes on l'eficiència del procés i el grau de separació solen ser més importants que el cost del propi procés.^{45,47}

Quan a les *membranes líquides de volum (MLV)*, com s'observa a la figura I.1 es tracta d'una membrana líquida on el volum de fase orgànica és relativament molt gran.^{45,47} El cas de les membranes de volum té l'aplicació més adient quan s'han de fer servir dissolvents molt volàtils, utilitzant dissenys adients per evitar pèrdues per volatilitat del dissolvent (veure figura I.3).^{47,55} Aquest format de membrana de volum també és de gran utilitat per sistemes químics on apareixen terceres fases que, en aquest cas, no arribaran a obturar el sistema de transport com acostuma a passar amb les membranes líquides suportades en presència de terceres fases, ja que la sobresaturació queda més lluny per l'ús d'un volum apreciable de fase orgànica.

Tal i com ja hem esmentat abans, l'ús d'una fase líquida com a membrana pot millorar el flux del solut degut als majors coeficients de difusió que trobem en líquids respecte en sòlids. Podem augmentar més el transport del solut fent servir un agent transportador no volàtil en el líquid.

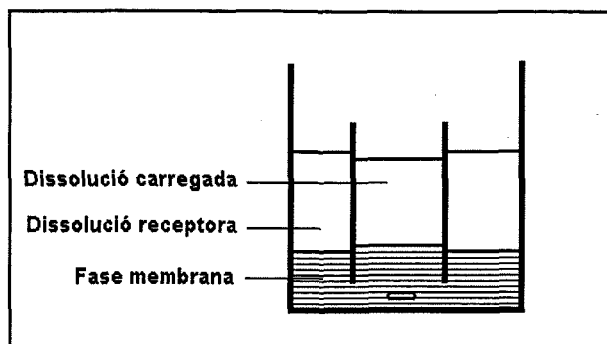


Figura 1.3: Membrana líquida de volum per dissolvents volàtils

Aquesta molècula transportadora pot reaccionar selectivament i reversiblement amb el solut. La reversibilitat de la reacció provoca un augment en el flux de solut a través de la membrana, i alhora una millora de la selectivitat. El transport a través de ML és facilitat o no facilitat. En el cas de transport no facilitat, es basa solament en diferències de solubilitat de l'espècie que es transporta entre les dissolucions aquoses i orgànica. El transport facilitat implica la presència d'un agent transportador que "facilita" la transferència de les espècies entre les dues dissolucions aquoses. El cas més freqüent és l'ús d'un agent extractant com agent transportador entre la dissolució carregada (que conté l'espècie a transportar) i la dissolució receptora (on finalitza el transport d'aquesta espècie).

Dins d'aquest darrer cas, es donen diferents mecanismes de transport, així, s'anomena **transport acoblat** al que implica una reacció reversible de bescanvi iònic en el procés de transport a través de les membranes líquides, de manera que el flux del solut està lligat (acoblat) al flux de bescanvi iònic (veure figura 1.4). En aquest cas l'agent transportador és doncs un bescanviador iònic, i el flux d'ions acoblat és en sentit contrari al del solut que es vol transportar (és el *contra-transport*). D'altra banda, i quan els transportadors són molècules neutres no ionitzables, el transport d'una espècie iònica implica l'associació d'un co-ió que es transporta en el mateix sentit (aquest mecanisme és l'anomenat *co-transport*). Resumint, bé tenim co-transport o bé contra-transport. Aquestes reaccions tenen lloc a la interfase líquid-líquid, doncs els ions no són solubles en fase orgànica.^{47,55}

Finalment, podem parlar de **transport no acoblat** (cas del transport de l'O₂ amb l'hemoglobina). En aquest cas, el transport facilitat té a veure amb la reacció reversible entre el solut i l'agent transportador i no està acoblat a d'altres factors. Aquesta reacció pot tenir lloc en la fase de membrana líquida.^{47,55}

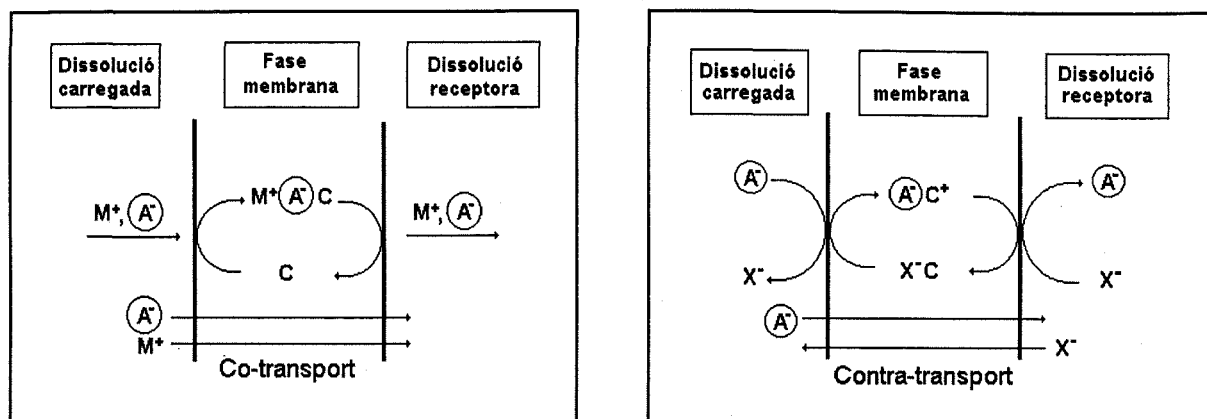


Figura 1.4: Mecanismes de transport acoblat en membranes líquides.

Podem destacar alguns avantatges d'emprar agents transportadors en les membranes líquides:

- 1.- Són possibles fluxos alts. Així, combinant els alts coeficients de difusió que tenim en líquids amb la capacitat de transport afegida de l'agent transportador, podem obtenir fluxos més grans que amb membranes polimèriques sòlides.
- 2.- Són possibles separacions molt selectives. La naturalesa selectiva de l'agent transportador ens permet millors separacions que les obtingudes basant-nos en diferències en la solubilitat relativa i la difusió dels soluts en els líquids.
- 3.- Es poden concentrar els ions. De manera que el transport acoblat ens obre la possibilitat de bombejar ions en contra del seu gradient de concentració.
- 4.- Es poden emprar extractants cars o difícils d'obtenir (sintetitzar). Degut a les característiques de la membrana líquida suportada, necessitem volums molt petits de dissolvent a la fase membrana, i per tant gastarem petites quantitats de l'agent transportador, també gràcies a la seva naturalesa no volàtil.
- 5.- A diferència dels processos d'extracció amb dissolvent convencionals, no és necessària una reacció d'extracció quantitativa, només cal que el coeficient de distribució fase carregada/membrana sigui superior al de fase receptora/membrana.

És adient, sí més no, esmentar alguns inconvenients o desavantatges que aquesta tècnica encara no ha solucionat:

- 1.- En molts casos, es fa difícil de trobar un agent transportador adient que ens permeti la separació de l'espècie d'interés en presència d'altres espècies, de manera que aquestes no siguin també transportades. És a dir, en molts casos no trobem un agent transportador selectiu per l'espècie d'interés, tot i que es poden millorar aquestes condicions de selectivitat modificant les fases tan aquoses com orgànica que intervenen en el transport a través de ML.

- 2.- Es fa difícil la implementació d'aquests sistemes a nivell de processos industrials. Sobretot, degut a problemes d'estabilitat d'aquestes membranes que fan que el temps de vida de les ML sigui baix. Això constitueix el punt crític d'aquest tipus de sistemes de separació.

Podem trobar-nos en varis camps on intervenen processos de separació a través de membranes mitjançant un transport facilitat, p.e., extracció amb dissolvent convencional, absorció de gasos, catàlisi amb transferència de fase, sistemes biològics, química de l'hosta ("guest-host", per exemple fenòmens d'inclusió), fenòmens interfacials per sistemes líquid-líquid, sistemes de fase dispersa com MLE, i per últim, reactors de membrana on s'inclouen les membranes "composite".

La reacció entre el solut i l'agent transportador en transport facilitat s'ha d'analitzar acuradament per aconseguir un transport optimitzat del solut a través de la membrana. Si l'agent i el solut formen un complex fort, tindrem moltes molècules d'agent transportador ocupades o enllaçades al solut durant temps més llargs que els requerits per aconseguir un transport a través de membranes, i això ens dificultarà l'alliberació del solut a l'altre costat de la membrana, a la fase receptora. Pel contrari, quan l'agent transportador i el solut formen complex molt dèbil obtenim extraccions petites entre la dissolució carregada i la fase membrana i, per tant, el transport facilitat cap a la dissolució receptora és petit. Necessitem doncs un sistema químic amb una constant d'equilibri òptima sota unes determinades condicions.⁵⁶

1.1.2 TRANSPORT I SEPARACIÓ D'ANIONS I MOLÈCULES NEUTRES MITJANÇANT ML

Els primers treballs en el camp del transport d'espècies a través de membranes líquides suportades, es basaven en el transport d'espècies metàl·liques mitjançant agents extractants aniònics. Alguns treballs involucrats en el transport d'ions metàl·lics, es desenvolupen gràcies a la formació prèvia d'un parell iònic amb algun *co-anió* present en el medi aquós de la dissolució carregada, de manera que l'extracció i per tant el transport s'aconsegueix amb l'ús d'un agent extractant neutre, generalment macrocicles. Exemples d'aquest tipus són el transport de Cu(II) governat pel potencial redox de les dissolucions aquoses, formant-se primer Cu(I) mitjançant el corresponent parell iònic $CuL_2^+X^-$ (on L és l'agent transportador, i X^- el co-anió) a la interfase de la membrana que extreu, i recuperant-lo com a Cu(II) en la dissolució receptora oxidant.^{57,58} També amb MLE tenim alguns exemples de transport de cations per formació de parells iònics, fent servir en aquests casos macrocicles (molècules cícliques molt grans i voluminoses, amb pesos moleculars elevats) d'agents transportadors.^{59,60} Podem aconseguir doncs separar selectivament Cd(II) de Zn(II) i/o Hg(II), Au(I) de Ag(I), i Au(I) de Pd(II) o Ag(I).⁵⁹ En un altre treball descrit, s'aconsegueixen bones separacions de Ag(I) en presència de Pb(II) i Tl(I).⁶⁰ Els anions co-transportats en aquests casos són NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} ,...etc. Per a diferents

configuracions de ML també amb l'ajut de macrocicles com agents transportadors, bé amb macrocicles neutres bé amb macrocicles protonables, s'ha estudiat i modelitzat el transport de parells iònics o cations, respectivament.⁶¹

Quan al transport i separació d'**anions** a través de ML, en els darrers anys s'han estudiat i dissenyat nous sistemes, generalment amb MLS. Agents transportadors derivats de biomolècules naturals com, per exemple, la vitamina B₁₂, s'han emprat per al disseny i implementació de sistemes sensors d'anions basats en membranes polimèriques selectives.⁶² Les característiques de resposta envers varis anions es van analitzar per a diferents composicions de la membrana de l'elèctrode, segons el plastificant emprat, presentant tots ells límits de detecció bons, respostes Nernstianes, i propietats selectives que es desvien de les sèries d'Hofmeister per anions com nitrit, nitrat, perclorat, iodur, bromur, clorur, sulfat, tiocianat, benzoat, bicarbonat i hidrogen fosfat.^{62,63} La separació d'anions com NO₃⁻, TeO₄⁻ i CrO₄²⁻ es va aconseguir mitjançant trilaquilamina, entre d'altres agents extractants o transportadors.⁶⁴ Aquest sistema de MLS per anions es va emprar per a la separació d'una sèrie d'anions mitjançant MLS en format laminar i capil·lar, amb aplicacions a la descontaminació d'aigües subterrànies, mitjançant l'ús d'amines com agents transportadors.⁶⁵ Un tipus de MLS acoblada on-line a un sistema FIA, s'ha desenvolupat recentment per l'estudi del transport i separació d'Au(I) de dissolucions aquoses cianhídriques per formació del complexe aniònic, Au(CN)₂⁻ extret.⁶⁶ En el darrer any s'han fet estudis del transport de cianurs tan amb MLV com amb MLS amb transportador voluminos de bescanvi aniònic, aconseguint gran selectivitat enfront anions com halurs, nitrats i acetats.⁶⁷ Esmentarem també el transport de Pd(II) en forma del clorocomplexe corresponent aniònic, PdCl₄²⁻, amb MLE amb tri-n-octilamina.⁶⁸ El transport a través de MLS de clorocomplexes de Pd(II) emprant sulfur de triisobutilfosfina (TIBPS), Cyanex 471, d'agent transportador en presència de SCN⁻, ha estat estudiat en els nostres laboratoris. La presència de SCN⁻ afavoreix el transport de les espècies de Pd(II) mitjançant el transport d'una espècie mixte Pd(II)-Cl-SCN⁻-TIBPS.⁶⁹ També als nostres laboratoris, s'ha desenvolupat la tècnica de MLS en suport sòlid per a la recuperació selectiva d'Au(II) de dissolucions aquoses en presència de Cl⁻ amb TIBPS d'agent transportador dissolt en cumè. El transport de l'espècie aniònica corresponent, va resultar efectiu en presència de SCN⁻ a la dissolució receptora en diferents suports sòlids assajats.⁷⁰ D'altra banda, el complexe Au(III)-TIBPS s'ha emprat com a ionòfer d'anions, resultant selectiu (amb resposta Nernstiana) pel SCN⁻ i AuCl₄⁻, i emprant-se en ISEs convencionals i en detectors tubulars de flux aplicats a FIA.⁷¹

D'altra banda, i quan al transport i separació de **molècules neutres**, s'han realitzat investigacions on els principals treballs es basen en el transport de cations en forma de

complexes o molècules neutres, com per exemple el transport de Cd(II) amb MLE amb macrocicles neutres d'agents transportadors. S'aconsegueix una separació selectiva de CdA_2 de Zn(II) i HgA_4^{2-} , on A correspon a l'anió complexant que pot ser SCN^- , Br^- , I^- o Cl^- .⁷² També pel Cd(II) i amb macrocicles neutres, s'ha estudiat la selectivitat del transport a través de MLS amb els anions complexants del Cd(II) esmentats anteriorment, dissenyant posteriorment un model per explicar el funcionament del sistema i comprovant-se la validesa d'aquest model amb el transport d'altres espècies com KNO_3 i $Pb(NO_3)_2$.⁷³ Per òsmosi inversa i ultrafiltració (nanofiltraió), amb mòduls de MLS en espiral, s'han desenvolupat sistemes de separació de sals inorgàniques i compostos orgànics ionitzables mitjançant la tècnica de membranes líquides, fent servir molècules carregades negativament com agents transportadors.⁷⁴ En aquest sistema, el fenol, els àcids làctic i propiònic han estat estudiats, de manera que a mida que augmenta el pH per sobre dels pK_a corresponents, es formen majoritàriament les formes aniòniques respectives (fenolat, lactat i propionat) disminuint a l'hora el seu transport.⁷⁴ En sistemes d'extracció líquid-líquid alternativament amb sistemes d'ultrafiltració mitjançant membranes, es va emprar per a la separació d'espècies orgàniques tòxiques de fluxos aquosos residuals, per exemple toluè i monoclorobenzè. Així, s'extreu primer el toluè i posteriorment el monoclorobenzè, aconseguint separacions òptimes amb els dissolvents adequats en cada cas, amb afinitat elevada per cada toxina, sent l'heptà i l'hexà respectivament. Els elevats coeficients de distribució corresponents ens dirigeixen l'el.lecció.⁷⁵ També s'han aconseguit dissenyar sistemes de MLS pel transport de biomolècules neutres, com per exemple la urea amb reacció d'extracció amb macrocicles per encapsulació en aquests.^{76,77} Quan a MLE, trobem un estudi fet pel transport, separació i concentració d'àcid làctic.⁷⁸ D'altra banda, pel transport de gran varietat de sals orgàniques i molècules neutres mitjançant MLV i MLS, se n'ha fet un estudi i descripció mitjançant expressions matemàtiques simples.⁷⁹ L'ús de ML s'ha implementat en sistemes de purificació i concentració d'enzims, de gran relevància en la indústria bioquímica, mitjançant processos d'ultrafiltració, aconseguint millors separacions a altes temperatures i altes velocitats d'agitació del sistema.⁸⁰

1.1.3 MODELITZACIÓ. DEFINICIÓ DE COEFICIENT DE PERMEABILITAT EN SISTEMES DE MLS

La modelització matemàtica de les separacions de membranes líquides és essencial per la predicció acurada i possible extrapol.lació a escales majors d'aquests sistemes. A més, models complerts i acurats permeten identificar les propietats físiques més importants i les condicions d'operació més adients en cada cas.

Es coneixen diferents models per descriure els sistemes de MLS.⁸¹ La majoria d'ells es centren en sistemes amb transport facilitat on la membrana conté agents transportadors no volàtils. Generalment es basen en la reacció,



on A és el solut a separar, B l'agent transportador no volàtil, i AB el complexe solut-transportador. En aquest tipus de sistema, els paràmetres que afecten el seu rendiment són a) la concentració total d'agent transportador (C_T), b) concentració del solut a ambdòs costats de la membrana (C_{A0} a la dissolució carregada, i C_{AL} a la dissolució receptora), c) les constants de formació de les reaccions directa i inversa (k_1 i k_2 , respectivament), d) el gruix de la membrana (L), i e) els coeficients de difusió dels tres components a la membrana líquida (D_A , D_B i D_{AB}). Ens interessarà determinar sempre el flux del solut a través de la membrana, que sovint es descriu arrel d'un factor de facilitació (F) adimensional i definit pel flux total del solut en presència d'agent transportador dividit pel flux difussional del solut sol. Un altre paràmetre emprat per determinar aquest flux total és el coeficient de permeabilitat (P , cm/min), que és funció de l'àrea efectiva de la membrana i del volum de dissolució carregada.^{47,55,82}

$$F = \frac{J_{\text{solut-carrier}}}{J_{\text{solut-difussional}}} \quad (5)$$

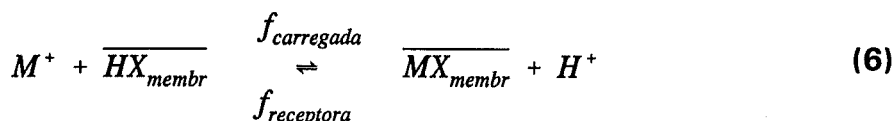
Els primers models es basaven tan en condicions d'equilibri com de quasi-equilibri, de transport unidimensional i per només un sol solut. En Danesi,⁸² va desenvolupar un model per a l'extracció de metalls emprant MLS, que pot estendre's al transport d'altres espècies, *aniòniques i neutres*, com és el nostre cas.

La permeació d'espècies mitjançant MLS es pot descriure formalment com una combinació simultània i en un sol pas d'un procés d'extracció i un de reextracció, que té lloc en condicions de no-equilibri. Es fa necessari doncs un coneixement de l'equilibri d'extracció líquid-líquid i de la cinètica de la transferència de massa, per tal de poder entendre i descriure quantitativament les lleis de velocitat que controlen la permeació d'espècies a través de les MLS, i poder explotar aquestes membranes en el desenvolupament de processos de separació.

El mecanisme de transport acoblat a través de MLS el trobem representat pel cas general de transport d'espècies metàl·liques (M^+) a la figura 1.4.^{47,55} La MLS consisteix en una dissolució d'un reactiu extractant (un agent transportador en terminologia de membranes) en un dissolvent orgànic immiscible amb aigua i de constant dielèctrica baixa, absorbit en un suport polimèric microporós molt prim, amb un gruix entre 25 i 125 μm . El film polimèric que actua com a suport sòlid de la ML, generalment és de polipropilè, polisulfona, o d'altres materials hidrofòbics (com p.e. de difluoropolivinilidè, que nosaltres empram durant els estudis de MLS laminars), i tenen tamanyes de porus entre 0,02 i 1 μm

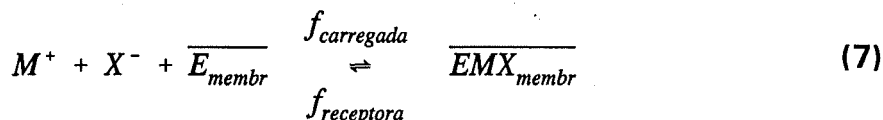
(0,22 μm en el nostre cas). Com ja hem esmentat anteriorment, cal que el coeficient de distribució entre la fase orgànica absorbida en els porus de la membrana i la dissolució aquosa carregada, K_D , sigui suficientment alt per afavorir la reacció d'extracció cap a la fase membrana. En canvi, el coeficient de distribució corresponent a la dissolució receptora ha de ser suficientment baix per aconseguir la reextracció total de les espècies de la fase membrana.

Pel cas més conegut i estudiat de transport d'espècies metàl·liques (en forma de cations), si l'agent transportador és un extractant àcid, HX, la diferència de K_D entre la dissolució carregada ("feed") i la dissolució receptora ("stripping") s'aconsegueix generalment gràcies a un gradient de pH. En aquest cas, cal parlar d'un fenomen de **contra-transport** (figura 1.4), on la reacció química responsable del transport acoblat esquemàticament seria:^{47,55,82}



on $f_{\text{carregada}}$ es refereix al costat de la dissolució carregada (procés d'extracció amb la fase membrana), i $f_{\text{receptora}}$ correspon al costat de la dissolució receptora (procés de reextracció de la fase membrana a la fase receptora).

En canvi, si l'agent transportador és un extractant neutre o bàsic, E (p.e., una alquilamina de cadena llarga), la diferència entre la K_D de la dissolució carregada i la de la dissolució receptora s'obté generalment per un gradient de concentració del contraió, X^- , que acompanya al catió metàl·lic cap a la membrana. La reacció química corresponent a un fenomen de **co-transport**, la representem a continuació (veure fig. 1.4),^{47,55} on $f_{\text{carregada}}$ i $f_{\text{receptora}}$ tenen el mateix significat que en la reacció (6):



Així doncs, molt sovint es fan servir el pH i el gradient de concentració del contraió com a forces impulsores o directrius del transport.

D'aquesta descripció esquemàtica del transport acoblat, es pot afirmar que les espècies metàl·liques (i de fet qualsevol espècie permeable) poden ser transportades a través de la membrana en contra del seu gradient de concentració. Aquest tipus de transport continuarà fins que totes les espècies susceptibles de ser transportades a través de la MLS siguin transferides des de la dissolució carregada fins la dissolució receptora, sempre que la força impulsora es mantingui al llarg del procés.

Equacions describint el transport d'espècies a través de MLS en configuració laminar:⁸²

Els diferents passos que caracteritzen el transport d'espècies metàl·liques (com dèiem abans, extrapolable a d'altres espècies) a través de les MLS es pot descriure fàcilment amb l'ajut de la figura 1.4. En el primer pas, després que les espècies metàl·liques difonen des de la dissolució carregada fins a la interfase amb la MLS, reaccionen amb l'agent transportador. Els H⁺ són alliberats simultàniament cap a la dissolució carregada (pel contra-transport, amb extractant àcid), o els ions X⁻ acompanyen als ions metàl·lics cap a la membrana (pel co-transport, amb agents transportadors neutres o bàsics). En el segon pas, el complex metall-transportador difon a través de la membrana degut al seu gradient de concentració negatiu. Al tercer pas, a la interfase MLS-dissolució receptora, el complex esmentat allibera els ions del metall cap a la dissolució aquosa. Aleshores, ions H⁺ substitueixen als ions M⁺ en la membrana (contra-transport) o els ions X⁻ s'alliberen simultàniament amb els M⁺ a la dissolució receptora (co-transport). En el quart, el transportador sol difon enrera a través de la membrana cap a la interfase amb la dissolució carregada.

Quan el coeficient de distribució a la interfase membrana-dissolució receptora és molt més petit que el de la interfase membrana-dissolució carregada, i la polaritat de la fase membrana és suficientment petita perquè la concentració d'espècies carregades respecte a la de no carregades sigui menyspreable, el flux de membrana global en estat estacionari es pot deduir aplicant la primera llei de difusió de Fick en tres situacions simultàniament: la capa aquosa límit en els costats de la membrana tan de la dissolució carregada com de la dissolució receptora, i a la membrana. Així mateix, expressant el flux interfacial en termes de cinètica interfacial. Si a la interfase suposem que la concentració de les espècies metàl·liques és molt menor que la de l'agent transportador o que la dels ions H⁺ o X⁻ en la dissolució carregada, els seus gradients de concentració seràn pràcticament constants, i podrem emprar les equacions del flux següents:

$$J_a = - D_a \frac{\delta /M^+/}{\delta x} \tag{8}$$

corresponent a la *difusió a través de la capa aquosa límit*, on D_a és el coeficient de difusió de les espècies a la fase aquosa. A continuació expresem el *flux interfacial* segons:

$$J_b = K_1 /M^+/_i - K_{-1} \bar{M}/_i \tag{9}$$

on K_1 i K_{-1} són les constants de velocitat de formació de pseudo-primer ordre de les reaccions interfacials descrites en les equacions (6) i (7); i

$$/M^+/_i \text{ i } \bar{M}/_i$$

són les concentracions interfacials de les espècies metàl·liques a la interfase dissolució

carregada-membrana al costat de la fase aquosa i al costat de la la fase membrana, respectivament. La difusió a través de la membrana suposa el flux,

$$J_c = - D_o \frac{\delta \overline{M}}{\delta x} \quad (10)$$

on D_o és el coeficient de difusió de les espècies metàl·liques M a la dissolució orgànica que forma la membrana. A l'estat estacionari, $J_a = J_b = J_c$, i assumint gradients de concentració lineals, obtenim la següent equació pel flux de membrana, J , i el coeficient de permeabilitat, P .⁸²

$$P = \frac{J}{C} = \frac{K_1}{K_1 \Delta_a + K_{-1} \Delta_o + 1} \quad (11)$$

La definició de Δ_a i Δ_o corresponents a les resistències que ofereixen la fase aquosa i orgànica al transport difussional d'espècies, respectivament, és:

$$\Delta_a = \frac{d_a}{D_a} \quad \Delta_o = \frac{d_o}{D_o} \quad (12)$$

sent d_a el tamany de la capa de difusió aquosa a la interfase amb la fase membrana, d_o el tamany de la fase membrana (difusió orgànica), D_a el coeficient de difusió de les espècies a transportar a la fase aquosa, i D_o el coeficient de difusió a la fase orgànica. A la figura 1.5 representem aquests processos involucrats en el transport d'espècies a través de MLS, i els paràmetres descrits fins ara.

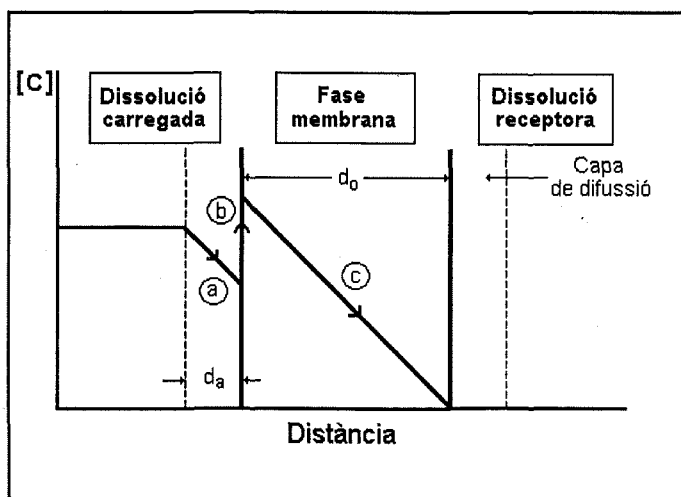


Figura 1.5: Perfil de concentració de l'espècie transportada a través d'una membrana líquida suportada en format laminar, on d_a és el tamany de la capa de difusió aquosa, d_o el de la fase membrana, (a) representa el procés de difusió aquosa de l'espècie a transportar, (b) la reacció química corresponent, i (c) representa la seva difusió a través de la membrana.

En l'equació (11), C és la concentració en cada moment de les espècies que es transporten a la dissolució carregada i varia amb el temps. Dividint el numerador i el denominador d'aquesta equació per K_d , i considerant que

$$\frac{K_1}{K_{-1}} = \frac{\bar{M}/i}{M^+/i} = K_d \quad (13)$$

sent K_d el coeficient de distribució de l'espècie a transportar en qüestió des de la dissolució aquosa carregada cap a la fase orgànica o membrana, quan les reaccions químiques interfacials són molt ràpides (equilibri local), podem simplificar l'equació (11) en:

$$P = \frac{J}{C} = \frac{K_d}{K_d \Delta_a + \Delta_o} \quad (14)$$

La relació matemàtica que correlaciona el flux a través de la membrana amb la concentració, C , de les espècies permeables a la dissolució carregada, amb el volum de la dissolució carregada, V , i amb l'àrea efectiva de la membrana líquida (corregida pel valor de la porositat), A , és la següent:

$$J = - \frac{dC}{dt} \frac{V}{A} \quad (15)$$

Substituint el valor del flux J de l'equació (14) $P=J/C$, en l'equació (15) obtenim:

$$P = - \frac{dC}{C} \frac{1}{dt} \frac{V}{A} \quad (16)$$

integrant aquesta darrera equació trobem l'expressió final,

$$- \ln \frac{C_f}{C_{f,o}} = \frac{A}{V} P t \quad (17)$$

on $C_{f,o}$ i C_f són els valors de concentració a la dissolució carregada al temps zero i t , respectivament. L'expressió (17) correspon a l'expressió de la regressió lineal de $-\ln(C_f/C_{f,o})$ front el temps, tal que del pendent, b , de la recta corresponent, en podem determinar un valor característic del transport d'espècies a través de la membrana que és el coeficient de permeabilitat, P , doncs $b = (A/V)P$. Aïllant P , tenim:

$$P = b \cdot \frac{V}{A} \quad (18)$$

Les equacions (14) i (17), i per tant la (18), són molt útils per caracteritzar el comportament d'una MLS, quan treballem amb dissolucions carregades relativament diluïdes en contingut d'espècies susceptibles de transport. Així, el coeficient de permeabilitat, P , és un paràmetre independent del temps que inclou els paràmetres químics

i físics característics de cada espècie permeant a través d'una MLS determinada que està en contacte amb una dissolució aquosa carregada determinada. L'equació (14) indica que el flux J varia amb la C . Nosaltres treballarem sempre amb dissolucions carregades diluïdes al llarg de tots els casos descrits en la present memòria, de manera que sempre avaluarem el funcionament del transport a través de les MLS corresponents emprant el coeficient de permeabilitat P de les espècies a transportar (anions i molècules neutres), independent del temps, i a partir de les equacions (17) i (18).

Equacions describint el transport de membrana a través de MLS en configuració capil.lar:^{83,84}

En aquest cas, es tracta d'estudiar un sistema de MLS amb suport sòlid lipòfilic en format capil.lar de fibra buida. Cal tenir en compte una hidrodinàmica particular corresponent al tipus de contacte entre les dissolucions aquoses i la membrana. Especial importància tindrà la relació de diàmetres intern i extern de l'esmentat capil.lar a l'hora de definir els processos de transport i difusió al seu través. Per augmentar el rendiment d'aquest sistema de MLS, es desenvolupen mòduls amb n nombre de capil.lars de fibra buida. Una forma d'operació és la de mantenir un volum de dissolució receptora fixe recirculant al voltant de les fibres buides, i menor que el volum de dissolució carregada que també es fa recircular constantment per l'interior dels capil.lars (veure figura I.6). Aquesta diferència de volums ens permetrà assolir certs nivells de concentració respecte la dissolució inicial (estudiat pel cas del vanadi(V) al capítol II).

Fent les mateixes suposicions que en el cas de la MLS laminar,⁸² naturalment adaptades pel sistema de fibres capil.lars, arribarem a un model específic pel transport a través de MLS capil.lars. Aquestes suposicions són: (a) estat estacionari del sistema químic de transport; (b) gradients de concentració lineals; (c) coeficients de partició entre dissolució orgànica i dissolució aquosa de les espècies transportables a la interfase membrana/dissolució carregada més grans que els corresponents a la interfase membrana/dissolució receptora; (d) reaccions químiques interfacials instantànies entre les espècies a transportar i l'agent transportador de la membrana; (e) concentracions molt baixes de les esmentades espècies (ppm); quan a les darreres suposicions afegides pel cas de les fibres capil.lars tenim: (f) la dissolució carregada contenint les espècies a transportar, flueix axialment en el lumen de les fibres en règim laminar; (g) la concentració de l'espècie transportada en el lumen de la fibra buida és la mateixa en cada punt/valor de la coordenada axial z , excepte per una zona anular de gruix d_a ; aquesta zona representa, en la geometria cilíndrica de la fibra buida, la capa de difusió aquosa; (h) el gradient de concentració al llarg de la coordenada axial z és lineal; per últim, (i) el valor de $d_a \ll R$. La figura I.6a mostra una representació esquemàtica de la secció axial d'una MLS capil.lar. A la figura, la línia discontinua representa la capa anular de difusió aquosa de gruix constant,

d_a , que s'extén al llarg de tota la fibra buida. En canvi, la figura I.7 il.lustra les suposicions (b), (c) i (f), i la secció transversal de la MLS capil.lar es mostra a la figura I.6b.

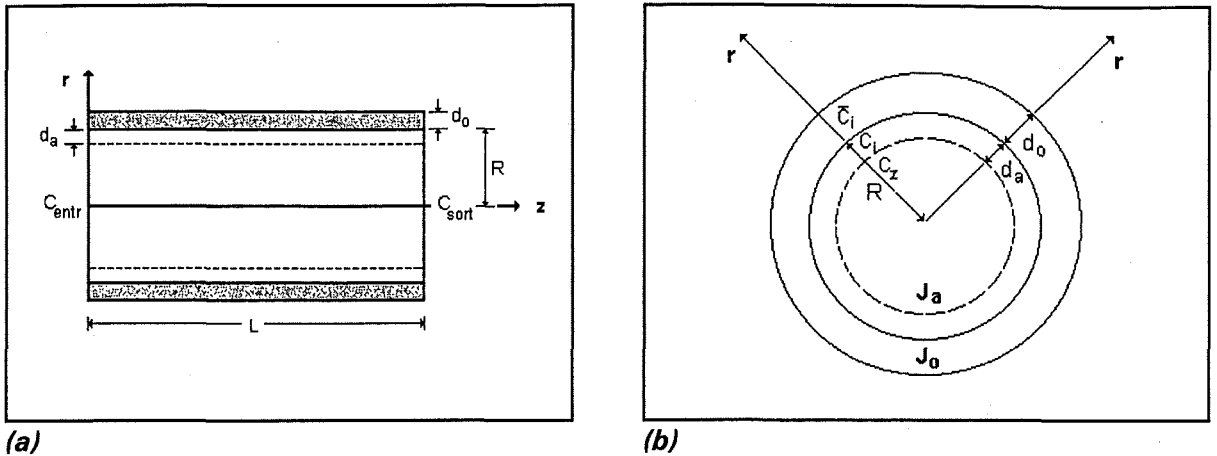


Figura I.6: (a) Secció axial d'una membrana líquida suportada capil.lar, (b) secció transversal d'una membrana líquida suportada capil.lar. On z , és la coordenada axial; r , la coordenada radial; L , longitud de la fibra (cm); C_{entr} és la concentració inicial ($z=0$); C_{sort} és la concentració de sortida ($z=L$); R , és el radi de la fibra (cm); d_a , el gruix de la capa de difusió aquosa (cm); d_o , el gruix de la pared de la fibra buida; J_a , és el flux a $r=R-d_a$; J_o , és el flux a $r=R$; C_i és la concentració al costat de la membrana en la interfase dissolució carregada/membrana ($r=R$); C_1 és la concentració al costat de la fase aquosa en l'esmentada interfase ($r=R$); C_z és la concentració dins la fibra, a z ($0 \leq z \leq L$).

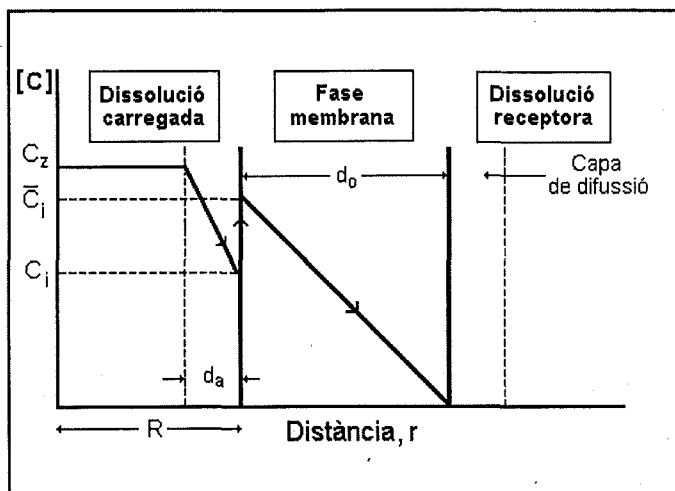


Figura I.7: Perfil de concentració de l'espècie transportada a z , al llarg de la coordenada radial r . C_i , C_1 , C_z , R , d_a , d_o i r tenen el mateix significat que a la figura anterior (figura I.6)

A l'estat estacionari, la correlació entre els fluxos difussionals a les fases aquosa i orgànica, J_a a $r=R-d_a$ i J_o a $r=R$ respectivament, és:

$$J_o = J_a \frac{R-d_a}{R} \quad (19)$$

Quan a les equacions que descriuen els fluxos aquós i de membrana,

$$J_a = \frac{D_a}{d_a} (C_z - C_i) \quad J_o = \frac{D_o}{d_o \tau} \bar{C}_i \quad (20)$$

d'on la relació d'*equilibri interfacial* entre la concentració al costat de la fase membrana en la interfase dissolució carregada/membrana ($r=R$), C_r , i la concentració al costat de la fase aquosa en l'esmentada interfase ($r=R$), C_i , és:

$$K_d = \frac{\bar{C}_i}{C_i} \quad (21)$$

tal que es resolen les equacions expressades simultàniament, i obtenim l'equació següent:

$$J_a = \frac{K_d [R/(R-d_a)] C_z}{K_d [R/(R-d_a)] d_a/D_a + d_o \tau/D_o} \quad (22)$$

En les darreres equacions, recordem que C_r i C_i són les concentracions de les espècies transportades a la interfase dissolució carregada/membrana, on $r=R$, al costat de la membrana i de la fase aquosa, respectivament, i C_z és la concentració de les espècies transportades a la fase orgànica; τ és el factor de tortuositat, que té en conte la forma irregular dels porus transversals a les parets dels capil·lars.

La pèrdua total de mols de les espècies transportades per unitat de temps, es defineix al llarg de tota la longitud de la fibra buida com, m :

$$m = \int_0^L J_a 2\pi(R-d_a) dz \quad (23)$$

Per integrar l'equació (23), cal conèixer la funció C_z . Si considerem valors de z petits, i/o fluxos i concentració de les espècies transportades molt petits, la variació de la concentració de l'espècie decau segons una expressió de primer ordre exponencial amb z , que es pot aproximar a una funció lineal com per exemple:

$$C_z = C_{entr} - \frac{C_{entr} - C_{sort}}{L} z \quad (24)$$

En aquesta regió amb recuperació baixa de producte, la integració de l'equació (23) ens porta a la següent expressió:

$$m = \frac{K_d}{K_d \Delta_a^* + \Delta_o^*} \quad (25)$$

De l'equació (25), definim Δ_a^* i Δ_o^* , sent R el radi intern d'un capil.lar:

$$\Delta_a^* = \frac{R}{R-d_a} \frac{d_a}{D_a} \quad \Delta_o^* = \frac{d_o \tau}{D_o} \quad (26)$$

Un balanç total de massa al llarg de tot el capil.lar de MLS també pot expressar-se com:

$$m = Q (C_{entr} - C_{sort}) = \bar{U} \pi R^2 (C_{entr} - C_{sort}) \quad (27)$$

on Q és la velocitat de flux, és a dir, el cabal a través d'una sola fibra buida (cm^3/s), i \bar{U} és la velocitat mitja lineal del flux (cm/s). Igualant l'equació (25) amb el costat dret de l'equació (27), finalment obtenim:

$$C_{sort} = C_{entr} \frac{\phi - 1}{\phi + 1} \quad (28)$$

on, definim ϵ com la porositat de la MLS, és a dir, la fracció de l'àrea geomètrica útil pel transport de massa, tal que podem definir els factors ϕ i P^* de la manera següent:

$$\phi = \frac{R\bar{U}}{P^*L\epsilon} \quad ; \quad P^* = \frac{K_d}{K_d \Delta_a^* + \Delta_o^*} \quad (29)$$

Quan el mòdul de membrana líquida suportada capil.lar dissenyat conté N fibres iguals, aleshores Q_T (cm^3/s) és el cabal total a través del mòdul i una expressió més convenient de ϕ que inclou aquesta nova situació és:

$$\phi = \frac{Q_T}{P^*L\epsilon\pi NR} \quad (30)$$

P^* és el *coeficient de permeabilitat modificat* que equival al coeficient de permeabilitat mesurat per una MLS laminar (equació 14) quan $d_a \ll R$, i quan comparem membranes amb el mateix factor de tortuositat, la mateixa porositat, gruix i capes de difusió aquoses també del mateix gruix.

Quan la MLS capil.lar opera en mode de recirculació, la dissolució carregada es recircula constantment a través del mòdul per l'interior de les fibres, i la dissolució receptora també es recircula constantment però per les parets externes de la fibra o fibres. De manera que podem deduir una expressió que descriurà la variació de la concentració de

l'espècie transportable en funció del temps, en termes de ϕ . Aquesta situació es descriu a la figura I.8. Si el volum total de la dissolució carregada és V , podem escriure les següents equacions del balanç de massa:

$$(a) -V \frac{dC_{entr}}{dt} = Q (C_{entr} - C_{sort}) ; \quad (b) P^* 2\pi RL\epsilon \frac{C_{entr} + C_{sort}}{2} = Q (C_{entr} - C_{sort}) \quad (31)$$

L'equació (31 a) correspon al balanç de massa pel tanc de dissolució carregada en constant agitació i recirculació, i l'equació (31b) correspon al balanç de massa del mòdul de MLS capil.lar. Igualant els dos termes esquerres d'ambdues equacions i fent servir l'equació anteriorment descrita (28) per correlacionar C_{sort} i C_{entr} obtenim l'expressió final que aplicarem al llarg dels nostres estudis amb membranes líquides suportades capil.lars (capítol II) següent:

$$- \ln \frac{C_{entr}}{C_{entr}^o} = \frac{A}{V} P^* \frac{\phi}{\phi+1} t \quad (32)$$

on C_{entr}^o és el valor de C_{entr} al temps zero, i A és l'àrea interna efectiva total del mòdul de MLS capil.lar que és igual a $2\pi RLN\epsilon$. L'equació (32) té significat físic només quan $\phi > 1$. Quan $\phi \gg 1$, C_{sort} serà sempre molt proper a C_{entr} a cada pas del flux de dissolució carregada a través del mòdul, i l'equació (32) serà idèntica a l'equació (17). En aquest cas, el mòdul de MLS capil.lar es comportarà com el sistema de MLS laminar d'àrea $2\pi RLN\epsilon$ en contacte amb la dissolució carregada de volum V .

De l'equació (32), representant les dades de concentració recollides per un sistema de MLS capil.lar com el $-\ln(C_{entr}/C_{entr}^o)$ front el temps al llarg de l'experiment, del pendent de la recta corresponent, b , calcularem el coeficient de permeabilitat modificat, P^* , tal que:

$$b = \frac{A}{V} P^* \frac{\phi}{\phi+1} \quad (33)$$

substituint l'expressió de ϕ (30), i definint $\phi = z/P^*$, on $z = Q_T/L\epsilon\pi NR$, sent Q_T el cabal total de mostra a través del mòdul de fibres buides, L la longitud del mòdul, ϵ la porositat de les fibres, N el nombre de fibres, i R el radi intern de les fibres buides, tal que arribem a l'expressió final de P^* :

$$P^* = \frac{bzV}{Az - bV} \quad (34)$$

En els estudis realitzats en la present memòria amb MLS capil.lars, treballem sempre amb dissolucions inicials diluïdes i en sistemes en estat químic estacionari, de manera que les equacions que fem servir en aquests casos són les expressions deduïdes anteriorment, corresponents a les equacions (32) i (34).

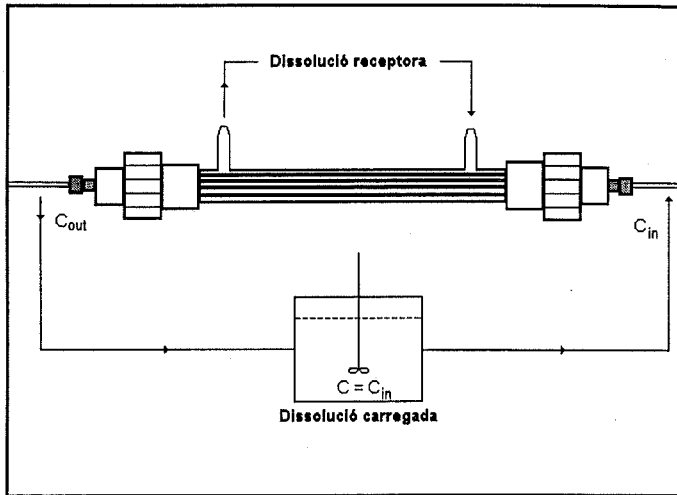


Figura 1.8: Representació esquemàtica d'un mòdul de MLS capil·lar operant en mode de recirculació.

I.2. ELÈCTRODES SELECTIUS A IONS (ISEs)

La presència d'una membrana líquida en contacte amb dissolucions aquoses pot produir sota condicions determinades, el transport d'espècies químiques, conseqüència de l'apropiada diferència de potencial químic entre les dissolucions aquoses que actüen com emissor i receptor d'aquestes espècies químiques. Al mateix temps, la presència de la membrana líquida genera una diferència de potencial entre la dissolució i la membrana que depèn de les característiques físiques de la membrana i de la composició química de les fases en contacte i, per tant, de les seves interaccions químiques. Aquesta diferència de potencial que és coneguda com a **potencial de membrana** és susceptible de mesura electroquímica mitjançant la corresponent cel·la electroquímica, determinant d'aquesta manera els anomenats **elèctrodes de membrana líquida**.^{85,86} L'adequació d'un sistema de membranes líquides de transport facilitat al desenvolupament de sensors electroquímics (elèctrodes selectius), constitueix, no solsament un camp d'aplicació d'aquestes membranes líquides de gran interès i actualitat, sinó també la possibilitat d'investigar els mecanismes de resposta d'aquests sensors electroquímics, i si més no d'aportar una correlació diferent i aclaridora entre un sistema de transport amb membrana líquida i el sistema sensor químic corresponent.

Els elèctrodes selectius d'ions basats en ionòfers dispersos en membranes polimèriques (típicament de clorur de polivinil, PVC), són àmpliament utilitzats per a la determinació d'aquests ions en molts tipus d'anàlisis.⁸⁷⁻⁸⁹ En aquest tipus d'elèctrodes, l'ionòfer es troba dissolt en un plastificant i aglutinat de forma dispersa en una matriu polimèrica. La resposta d'aquests elèctrodes es basa en l'extracció selectiva d'ions d'una mostra aquosa de partida a una membrana líquida orgànica,⁹⁰ produint una modificació estacionària de la interfase que es tradueix en un canvi del potencial elèctric a través d'aquesta interfase mostra aquosa-membrana orgànica. Aleshores, l'activitat i concentració de l'ió en la dissolució aquosa es pot determinar mesurant aquest canvi de potencial que té lloc a través de la membrana. Podem trobar en la literatura diversos treballs amb elèctrodes basats en membranes polimèriques que presenten interessants característiques d'alta selectivitat per cations, fins i tot n'hi ha de ja comercialitzats. Aquests elèctrodes es basen principalment en macroheterocicles, com èters corona i alguns antibiòtics (valinomicina, nonactina, etc.), que tenen com a principal propietat que complexen fortament i selectivament determinats cations.⁸⁷⁻⁸⁹ En canvi, n' existeixen un nombre limitat d'elèctrodes selectius a anions. En la Taula I.1 es mostren alguns d'aquests sistemes incloent-hi els ionòfers emprats com a agents transportadors selectius dels soluts, respectivament.

Existeix una clara correlació entre la selectivitat aniònica que presenten els ionòfers convencionals en un ISE i la lipofilicitat dels anions determinats. De manera que els elèctrodes preparats emprant aquests intercanviadors iònics convencionals (és a dir, amb

formació de parells iònics) tenen major selectivitat per anions lipofílics grossos perquè aquests anions tenen una energia d'hidratació negativa i són, per tant, distribuïts més preferentment cap a la membrana orgànica. La sèrie de selectivitat que es basa en aquesta propietat de lipofilitat dels anions, es coneix com la sèrie d'Hofmeister,⁶³ i d'acord amb ella els elèctrodes "no selectius" responen seguint una sensibilitat a la determinació decreixent pels anions següents:

Anions lipofílics > perclorat > tiocianat > iodur > nitrat > clorur

Taula I.1: Elèctrodes selectius d'anions basats en membranes de tipus polimèric.

Analit	Ionòfer	Interferent	Ref.
ATP	Aza-éters corona	ClO_4^- , SCN^-	91
CO_3^{2-}	Aliquat 336	ClO_4^- , salicilat	92,93
HPO_4^{2-}	Derivats organoestànics	SCN^- , benzoat	94-96
I^-	Derivats lipofílics de la vitamina B_{12}	insignificants	97
NO_2^-	Cobirinats lipofílics	SCN^- , salicilat	62,98-100
Salicilat	Sn(IV) porfirines	insignificants	101
	Mn(III) porfirines	insignificants	102
SO_3^{2-}	Derivats organomercúrics	insignificants	103
SCN^-	Co(III) porfirines	insignificants	104-106
	Mn(III) porfirines	insignificants	102,104

Una classe d'ionòfers que presenta aquest tipus de resposta són les sals d'amoni quaternàries. Dos d'aquests compostos que han estat emprats freqüentment com ionòfers en ISEs són el clorur de tridodecilmetilamoni (TDMAC), i l'Aliquat 336® (clorur de tricaprillimetilamoni).⁸⁵ Aquests elèctrodes basats en sals d'amoni quaternàries no són selectius, tot i que com passa en algun cas, per exemple l'elèctrode de nitrat basat en nitrat de tridodecanilhexadecanilamoni d'ionòfer, s'utilitza comercialment com elèctrode selectiu per nitrat, encara que respón millor a perclorat i a iodur. En general, aquests elèctrodes no selectius sempre poden ser emprats en casos on l'anàlisi està restringit a mostres senzilles, és a dir que contenen matrius senzilles.

Quan es fan servir elèctrodes amb ionòfers diferents als que formen parells iònics convencionals i no selectius, i s'inclouen interaccions específiques entre l'ionòfer i l'anió a determinar, s'aconsegueixen millors selectivitats, com per exemple els casos recollits a la Taula I.1 pel I^- , el NO_2^- , salicilat, SCN^- ,...etc. En aquest sentit, un dels objectius del

present estudi és el de desenvolupar nous elèctrodes de membrana líquida selectius a anions, com per exemple nitrits, tiocianats, salicilats, benzoats, basats aquests elèctrodes en ionòfers selectius. Posteriorment correlacionarem el comportament d'aquests elèctrodes desenvolupats amb el corresponent transport en un sistema de MLS laminar.

1.3. TÈCNIQUES INSTRUMENTALS D'ANÀLISI

A continuació farem una breu exposició de les tècniques analítiques que hem fet servir en els diferents estudis desenvolupats i que s'inclouen a la memòria present.

1.3.1 MÈTODE D'ANÀLISI EN CONTINU PER INJECCIÓ EN FLUX (FIA)

La tècnica d'anàlisi en continu per injecció en flux, abreviadament coneguda com tècnica d'anàlisi FIA (Flow Injection Analysis),^{107,108} ens permet determinar un o més elements d'una mostra en un temps d'anàlisi reduït, i d'un volum de mostra petit. L'anàlisi per injecció en flux consisteix en la injecció d'un volum definit i fixat de dissolució de la mostra en un flux no segmentat d'un líquid que flueix contínuament. Aquest flux és portat cap un detector que enregistra contínuament un determinat senyal analític quan la mostra passa a través de l'anomenada cel.la de flux. Aquest senyal analític, depenent del tipus de detector emprat pot ser l'absorbància, el potencial d'un elèctrode o qualsevol altre propietat física.

La tècnica FIA és una tècnica d'anàlisi amb fonament relativament simple, que es caracteritza pels baixos costos dels muntatges emprats habitualment, de manipulació senzilla, i amb una gran capacitat per obtenir resultats amb rapidesa, exactitud i precisió. D'altra banda, la senzillesa del seu disseny ens permet accedir fàcilment a tots els seus components, modificar-ne les condicions de treball i, per tant, arribar a aconseguir un rendiment del sistema màxim després d'un procés d'optimització acurat. En aquestes condicions, podem aconseguir mètodes de determinació amb alta repetitivitat i eficàcia en l'obtenció de les dades, en les determinacions rutinàries o de control de sistemes químics, amb possibilitat doncs d'automatització.

Els sistemes FIA més simples, són aquells ensamblatges FIA en les que tenim una sola injecció de mostra, i que s'inserta en una única dissolució portadora amb la que pot o no reaccionar, sent transportada la mostra mitjançant un sistema d'impulsió o bomba peristàltica que també impulsa a la dissolució portadora fins al detector. En aquest sentit, el sistema FIA que dissenyarem, i optimitzarem en el capítol II per a la determinació en continu de vanadi(V) per reacció colorimètrica amb el reactiu PAR,¹⁰⁹ es tracta d'un sistema FIA simple amb reacció química, amb mescla i transport, format per tres canals, un d'acondicionament del sistema al pH desitjat (amb dissolució reguladora o tampó), un canal

amb el reactiu colorimètric, i un canal per la mostra que serà posteriorment injectada al flux continu de dissolució.¹¹⁰

Els sistemes FIA s'apliquen per a molt tipus de mostres i analits diferents. D'aquesta manera, és possible la determinació d'**anions** per mètodes d'anàlisi en continu, que nosaltres aplicarem pel control del transport i separació d'espècies aniòniques (com el vanadat, VO_2OH_2^- , pel cas del vanadi(V) del capítol II) a través de MLS. La determinació d'espècies aniòniques per FIA s'ha anat desenvolupant en els darrers anys, per exemple la determinació de silicats i fosfats simultàneament en mostres d'aigües, mitjançant detecció per fluorimetria.¹¹¹ També per a la determinació de cianurs d'aigües residuals mitjançant una combinació de tècniques, FIA i de diàlisi acoblats, per eliminar les interferències possibles del medi de metalls i anions inorgànics.¹¹² S'han dissenyat elèctrodes selectius d'anions,¹¹³⁻¹¹⁵ per exemple pel tiocianat per aplicar-los posteriorment a un sistema de detecció FIA de SCN^- .¹¹⁶ El comportament de l'ISE preparat en aquest cas, es desvia de la sèrie de selectivitat d'Hofmeister,⁶³ doncs respón preferentment pel tiocianat davant d'anions inorgànics com el ClO_4^- , Cl^- , Br^- , i I^- , i davant de varis anions orgànics generalment presents en mostres biològiques (com per exemple, l'ascorbat, el citrat, l'urat i el salicilat).¹¹³ D'una banda, un ISE per a la determinació de Cu^{2+} mitjançant un agent transportador neutre i, d'una altra, ISEs mitjançant els corresponents intercanviadors aniònics per a la determinació de ClO_4^- , SCN^- , NO_3^- , i Cl^- , s'han dissenyat i assajat satisfactòriament en un sistema d'anàlisi FIA aconseguint respostes Nernstianes dels elèctrodes i reproduïbilitats altes.¹¹⁴ Dos tipus d'ISE per anions (un amb sal d'amina quaternària d'agent transportador, i l'altre amb un macrocicle lipofílic de pentamina) es van preparar i assajar en sistemes FIA, comparant-ne sensibilitat i selectivitat, i assolint límits de detecció més baixos que per les tècniques UV convencionals per una vintena d'anions inorgànics analitzats.¹¹⁵ Per l'anàlisi de mostres d'aigua naturals enfocat a la determinació d'anions, metalls i H_2O_2 , s'han dissenyat els respectius sistemes FIA recollits en la bibliografia relativament recent.¹¹⁶ Per a la determinació d'anions inorgànics, metalls i substàncies orgàniques, es van dissenyar una sèrie de manifolds FIA per determinació directa i indirecta, acoblats a determinació espectrofotomètrica atòmica per flama, a espectrofotometria UV-visible, i a ISE, dirigits a l'anàlisi en continu de mostres aquoses de tot tipus.¹¹⁷

Quan a l'ús de sistemes FIA per l'anàlisi de **molècules neutres**, els primers treballs es centraven amb elèctrodes selectius a ions acoblats a sistemes FIA, que contenien agents transportadors neutres de manera que es determinaven cations en forma de parells iònics.^{118,119} Més endavant s'han emprat sistemes FIA acoblats a vèries tècniques per a la determinació de molècules neutres. Així, acoblat a HPLC (cromatografia d'exclusió per tamany) i detectors diversos, s'ha dut a terme la determinació de biopolímers.¹²⁰ Sistemes

FIA Acoblats a diferents tipus de detectors espectrofotomètrics (p.e., espectrofotòmetre d'infrarroig, d'infrarroig proper, de masses, Raman) s'han estudiat a fons i determinat les característiques i funcionament per a la determinació de molècules, ampliant així les possibilitats d'aplicació d'aquesta tècnica a sistemes diversos.¹²¹ Un sistema FIA amb permeació de gasos es va dissenyar per a la determinació de carbonat total de mostres aquoses àcides, a través de la permeació i preconcentració de CO₂. Es van comparar dos mètodes de detecció del CO₂ recollit en un receptor, un mètode fotomètric on mesurem la variació d'absorbància d'un indicador àcid-base incorporat al receptor, i un altre, mesurant un canvi de conductància en el receptor, aconseguint majors reproduïbilitats i sensibilitats per aquest darrer mètode.¹²²

I.3.2. TÈCNICA D'ESPECTROSCOPIA D'EMISSIÓ ATÒMICA EN PLASMA D'ACOBLEMENT INDUCTIU (ICP-AES).

El plasma d'acoblament per inducció, ICP, és una tècnica d'emissió atòmica que fa servir com a font d'excitació un plasma generat mitjançant l'acció d'un corrent induït amb ràdiofreqüència.¹²³⁻¹²⁶

Les especificacions analítiques de la tècnica d'espectroscopia d'emissió atòmica per plasma d'acoblament inductiu (ICP-AES) es recullen a continuació.^{123,124}

- L'espectre del plasma està format per línies molt netes sobre un fons continu dèbil i estable que ens permet tenir límits de detecció molt baixos, de l'ordre de ppb per a molts elements.
- El procés d'atomització, ionització i excitació d'un element no es veu influenciat per les interaccions amb d'altres elements presents, evitant així efectes de matriu en molts casos. Lliure doncs d'interferències químiques.
- Es poden aconseguir BEC (concentració de fons equivalent) baixos.
- Es possible fer anàlisis ràpids i simultanis de varis elements.
- Alta sensibilitat, pràcticament independentment del nivell de concentració considerat.
- Amb precisió i exactituds bones.
- Amb estabilitat i reproduïbilitat bones.
- Amb amples rangs de linealitat, des del límit de detecció fins a tres ordres de magnitud superior.
- La manipulació de la mostra abans de ser analitzada sovint és mínima.
- Podem treballar amb tot tipus de dissolucions (aigües, olis, compostos orgànics), amb gasos i amb sòlids, amb nebulitzadors adequats.

Els avantatges d'aquesta tècnica l'anàlisi són una conseqüència clara de les especificacions analítiques de la mateixa. Així, tenim que:

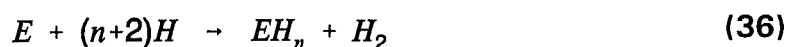
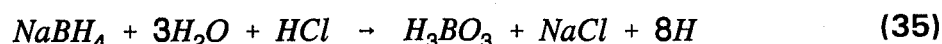
- Ens permet la determinació de varis elements a la mostra, bé de forma seqüencial (com és el nostre cas) bé simultàniament.
- Podem reduir les possibles interferències, sobre tot de la matriu fent la correcció de fons corresponent.
- Es poden determinar alhora mostres a diferents nivells de concentració, des de desenes de ppb fins a mol/l, en un rang de linealitat molt ampli.

Com a principal inconvenient, és una tècnica cara (per les despeses d'Argó) i necessitem considerables volums de mostra, depenent sobretot del nombre d'elements a determinar.

1.3.2.1 GENERACIÓ D'HIDRURS ACOBLADA A ICP-AES

La sensibilitat i la selectivitat en la determinació dels elements que formen hidrurs volàtils com l'arsènic, antimoni, bismut, germani, plom, seleni i tel·luri, mitjançant ICP-AES pot ser augmentada considerablement mitjançant la introducció dels hidrurs corresponents generats in situ, front d'aquells ions que no formen els hidrurs. L'èxit d'aquesta tècnica es basa en l'alta eficàcia amb que els hidrurs es generen i transporten al plasma, aconseguint un rendiment del 100% de mostra que arriba al plasma, en comparació amb un 1-5% assolit amb la nebulització convencional de mostres líquides. Una altra avantatja important d'aquesta tècnica, és que ens permet separar els analits de la matriu de la mostra i del dissolvent, reduint així la possibilitat d'interferències espectrals.

Hi ha varis mètodes que permeten la generació dels hidrurs, però l'emprada més freqüentment consisteix en la reacció de l'element amb borhidruir (NaBH_4) en medi àcid, segons les reaccions següents:



on E és l'element que forma l'hidruir, obtenint H_2 en excés.

Existeixen dos procediments diferents de generar hidrurs, en continu i en discontinu (batch).¹²⁷ La generació en continu és la més emprada generalment, i és la que farem servir en aquest cas per determinar el Se(IV). L'esquema de la tècnica de generació d'hidrurs en continu acoblada a l'aparell d'ICP es mostra en la figura 1.9, on podem veure que els reactius són bombejats contínuament per una bomba peristàtica multicanal a un tipus de càmera de mescla on té lloc la reacció entre la mostra àcida i el borhidruir. Aquesta mescla és conduïda posteriorment cap al separador gas-líquid (figura 1.10) on el líquid passa a un sistema de drenatge, i la mescla gasosa formada per un excés de H_2 i l'hidruir de seleni

(H₂Se) van directament cap a la torxa-plasma de l'ICP, on tindran lloc els processos d'atomització, d'excitació i finalment de determinació corresponents.

Els requeriments bàsics per a la generació d'hidrurs són l'eficàcia en la mescla de la mostra àcida i el borhidrur, un període de temps curt per a completar la reacció, la separació dels productes gasosos dels líquids, mescla uniforme dels productes gasosos amb el flux d'argó transportador, poc excés de H₂ gas, i una petita pressió positiva per a conduir els productes gasosos cap a la torxa-plasma de l'ICP.

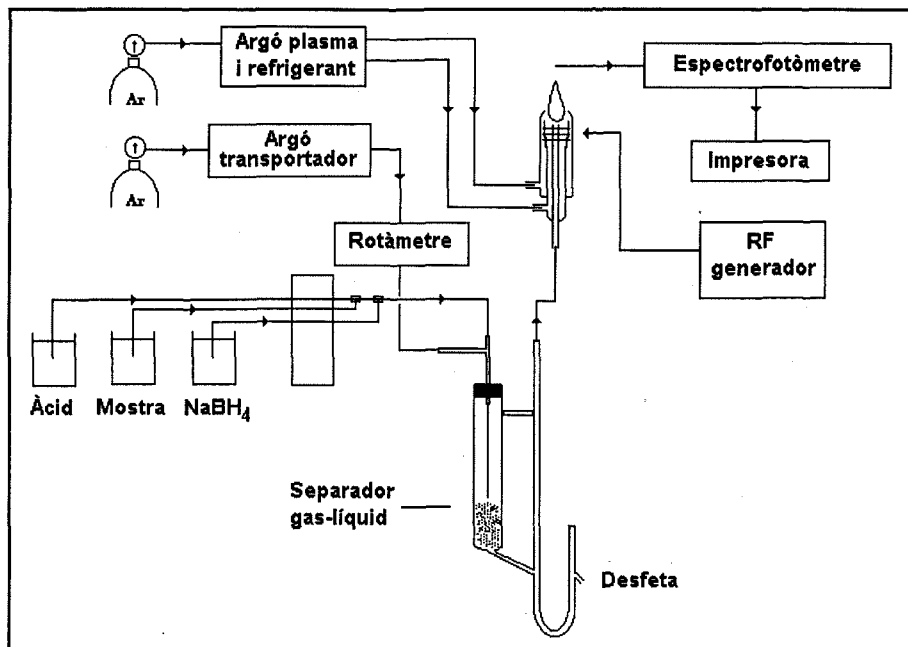


Figura 1.9: Diagrama esquemàtic de la tècnica de generació d'hidrurs acoblada a ICP-AES.

La generació d'hidrurs acoblada a ICP-AES, permet la determinació de mesclades de trasses dels elements que formen l'hidrur volàtil corresponent, a concentracions no assequibles mitjançant la nebulització convencional per mostres aquoses (nebulització pneumàtica, p.e. Meinhard o de flux creuat).^{123,124}

Amb tot, presenta alguns inconvenients que cal tenir en compte, com són: l'excés de l'hidrogen generat, que pot desestabilitzar el plasma a concentracions altes, i pot extingir-lo ocasionalment; certes interferències químiques que poden exigir un bon pre-tractament de la mostra, efecte de memòria força gran que obliga a temps de rentat llargs, especialment quan es determinen nivells de concentració de 1 µg/l (ppb),¹²⁸ i cal que l'element es trobi en l'estat d'oxidació adequat per permetre la generació de l'hidrur, de manera que pel cas del seleni ha de ser Se(IV).

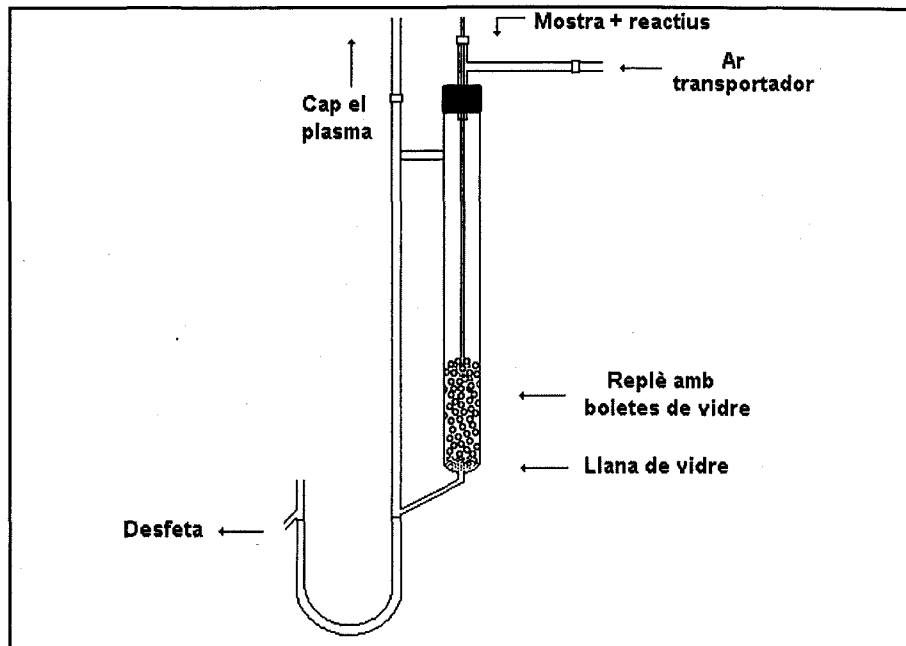


Figura 1.10: Esquema del separador gas-líquid.

1.3.3 ESPECTROFOTÒMETRES DE DIODES EN LÍNIA (DDL)

La utilització d'un sistema de diodes en línia (DDL) ("diode array") en circuit integrat com element fotosensible,¹²⁹ per a la mesura d'absorbància en la regió de l'ultraviolatable, és una de les innovacions instrumentals més importants introduïdes darrerament. La característica més remarcable dels aparells que disposem d'aquest sistema de mesura, és la possibilitat d'enregistrar espectres complets de les mostres en fraccions de segon. Per aquest motiu, una de les principals aplicacions en el camp de l'anàlisi químic d'aquest sistema de detecció, és la utilització d'aquests com a detectors en sistemes dinàmics, principalment en cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC),^{130,131} de manera que incorporem la variable longitud d'ona a les típiques variables en HPLC de senyal i temps; i també en sistemes on ens interessarà fer determinacions de multicomponents de la mostra de manera simultània. Els detectors de diodes en línia, DDL, anomenats també optoelectrònics, transformen les imatges òptiques en senyals elèctrics.

Els principals avantatges d'aquest mètode de detecció de diodes en línia són:

- La possibilitat de la detecció simultània de l'espectre d'absorció d'una mostra en un temps molt petit, al voltant de 0,1 segons. Tot i que generalment es registren els espectres en un segon per millorar la proporció senyal/soroll. Amb aquests temps d'exposició tant petits, s'aconsegueixen minimitzar els problemes de fotodescomposició de les mostres, tot i trobar-se col·locades en l'instrument entre la font de llum i el monocromador, rebent, per tant, tota la radiació incident.

- L'elevada precisió en la mesura de la longitud d'ona, doncs l'instrument en qüestió no disposa d'un sistema mòbil de monocromació. En general, la reproduïbilitat obtinguda sobre l'elecció de la longitud d'ona és molt important sobretot quan es vol seleccionar una longitud d'ona que no correspongui al màxim d'absorció.¹³² Així, al reinicialitzar un espectrofotòmetre convencional, es fan petits errors d'autocalibrat en l'aparell que tenen un efecte mínim en el màxim d'absorció, però que poden resultar importants sobretot quan la longitud d'ona escollida correspon a la zona lateral de la banda espectral. Per aquest motiu, és recomenable realitzar mesures en el màxim d'absorció de la banda espectral (quan treballem amb un espectrofotòmetre convencional), tot i que es pot donar el cas que en d'altres longituds d'ona s'obtingui majors selectivitats. En canvi, quan treballem amb un DDL, la reproduïbilitat és molt alta degut a l'absència de parts mòbils en el sistema de monocromació. També la precisió és molt alta en la selecció de longituds d'ona de mesura per determinacions espectrofotomètriques simultànies en mostres mescla de multicomponents.¹³³

- Un altre avantatge important a tenir en compte treballant amb DDL, és que la relació senyal/soroll de les mesures realitzades en un determinat interval de longituds d'ona és més gran que les obtingudes per un sol detector que hagués d'enregistrar totes les mesures de forma seqüencial.¹³⁴

- Amb els espectrofotòmetres DDL, obtenim sensibilitats més altes, degut a que ens permeten mesurar la suma d'absorbàncies corresponents a varies longituds d'ona properes al màxim d'absorció.¹³⁵

D'altres avantatges amb els de detectors d'escombrat ràpid respecte als espectrofotòmetres convencionals, són la simplicitat operacional, la millor tolerància a la humitat, a les vibracions, camps elèctrics i magnètics, així com la facilitat de manipulació dels espectres enregistrats gràcies al "software" que incorporen, sobretot quan ens interessa treballar amb els espectres de derivades i en l'anàlisi de multicomponents, objectiu de treball per a nosaltres en la determinació de mesclades d'anions per UV-visible en matrius absorbents dins l'estudi dels sistemes de MLS dissenyats (capítol IV). En aquest camp ja s'han descrit nombroses aplicacions,¹³⁶⁻¹³⁸ fins i tot en sistemes dinàmics FIA.¹³⁹⁻¹⁴⁴

Quan a les desavantatges, un dels pocs que pot presentar aquest tipus de detectors de díodes en línia d'escombrat ràpid, és la seva vulnerabilitat als efectes de la llum dispersa degut a que no es pot eliminar tota la radiació dispersa que arriba al policromador mitjançant un filtre de pas de banda estret, com es fa en un espectrofotòmetre convencional.

1.3.3.1 DETERMINACIÓ DE MULTICOMPONENTS EN ESPECTROFOTOMETRIA UV-VISIBLE ("DIODE ARRAY", DDL)

Ens interessa en espectrofotometria UV-visible, com en moltes altres tècniques, aconseguir la determinació simultània de diferents components o espècies d'una mateixa mostra. Per això, es requereix del màxim d'informació possible del senyal analític enregistrat (l'espectre) que ens permeti, de forma ràpida i precisa, l'anàlisi de *multicomponents* de la mostra. D'entrada és un problema difícil de resoldre, que a més es complica quan treballem amb mesclures de components que absorbeixen a la mateixa zona espectral i, per tant, donen clares superposicions de bandes, contribuint de manera diferent a l'absorbància total de la mostra. Gràcies als detectors DDL esmentats anteriorment, i l'acoblament dels espectrofotòmetres a ordenadors capaços de processar grans quantitats d'informació, ha estat possible el desenvolupament de nous procediments analítics per a la resolució de mesclures de multicomponents. Per la posta a punt d'aquests nous mètodes, ens cal recórrer a la quimiometria, la part de la química que, emprant mètodes matemàtics i estadístics, dissenya i selecciona procediments de mesura òptims, i proporciona la màxima informació significativa de les dades analítiques recollides.¹⁴⁵

Ens endinsarem doncs en el *mètode de calibració multivariada* emprat en el capítol IV per a la determinació simultània de mesclures binàries d'anions en espectrofotometria UV-visible, amb detector de diodes en línia, seguint el mètode de la *Regressió Lineal Múltiple (RLM)*.

En general, els mètodes de calibració multivariada són tècniques que permeten establir relacions entre dues o més magnituds analítiques (com en el nostre cas, de valors d'absorbància al llarg de tot l'espectre enregistrat i de les longituds d'ona) i la concentració d'una o més espècies químiques que generen aquestes magnituds.

Els mètodes de calibració multivariada poden diferenciar-se en models rígids o flexibles. Els primers són aquells models que postulen que les magnituds analítiques depenen exclusivament de la concentració o concentracions dels analits; en canvi, en els models flexibles les magnituds analítiques també poden dependre d'altres variables del sistema, com per exemple senyal degut a la matriu de la mostra, interaccions entre els analits, interaccions entre un analit i la matriu de la mostra, etc... El mètode de RLM és un model de calibració rígid.

Regressió Lineal Múltiple (RLM)

La RLM consisteix en el càlcul de les concentracions que millor expliquen les dades experimentals, mitjançant la tècnica de mínims quadrats aplicada al conjunt d'equacions sobredimensionat que s'obté al mesurar l'absorbància a un nombre major de longituds d'ona que d'analits. Aquest mètode, conegut normalment per *Regressió Lineal Múltiple*

(RLM) o simplement Mínims Quadrats, ha estat introduït per Sternberg i col.laboradors,¹⁴⁶ al 1960, on determinaven mescles d'esteroids.

L'aplicació d'aquest anàlisi es basa en la resolució d'aquest tipus d'equacions matricials:

$$A = KC + E \quad (37)$$

on,

$$A = \begin{pmatrix} A_1 \\ \vdots \\ A_i \\ \vdots \\ A_m \end{pmatrix} \quad K = \begin{pmatrix} 1 & K_{11} & K_{12} & \dots & K_{1j} & \dots & K_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ 1 & K_{i1} & K_{i2} & \dots & K_{ij} & \dots & K_{in} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ 1 & K_{m1} & K_{m2} & \dots & K_{mj} & \dots & K_{mn} \end{pmatrix}$$

matriu d'absorbàncies

*matriu de constants de proporcionalitat
(coeficients d'absortivitat)*

$$C = \begin{pmatrix} C_0 \\ C_1 \\ \vdots \\ C_j \\ \vdots \\ C_m \end{pmatrix} \quad E = \begin{pmatrix} e_1 \\ \vdots \\ e_i \\ \vdots \\ e_n \end{pmatrix}$$

matriu de concentracions *matriu d'errors*

Aplicant la Regressió per Mínims Quadrats, es determinen les concentracions C_i que minimitzen la suma dels quadrats residuals o quadrats dels errors (SCE):

$$SCE = \sum_{i=1}^m e_i^2 = \sum_{i=1}^m (A_i - \sum_{j=1}^n (K_{ij} C_j))^2 \quad (37)$$

que en notació matricial s'expressa com

$$SCE = (A - KC)^T \cdot (A - KC) \quad (38)$$

on el superíndex T d'un vector o d'una matriu indica la seva trasposada. El paràmetre SCE es minimitza calculant la primera derivada respecte a la matriu de concentracions de l'esmentat paràmetre, l'igualem a zero, i així obtenim:

$$\hat{C} = (K^T K)^{-1} K^T A \quad (39)$$

on \hat{C} representen les concentracions estimades, i els superíndexs T i -1 indiquen la matriu trasposada i la inversa, respectivament. La matriu de calibració K s'obté a partir de dissolucions patró de cadascun dels components a determinar; en cada columna de la matriu K es situa l'espectre normalitzat a concentració unitat corresponent a cada analit pur.

Aquest model de calibració RLM es pot aplicar a la determinació simultània de varis components, sempre que es compleixin una sèrie de condicions:

- s'han de conèixer tots els Σ components de les mostres que contribueixen a el senyal analític,
- no s'han de produir interaccions químiques ni físiques entre els analits, ni tampoc entre un analit i la matriu,
- el senyal de fons ha de ser aleatori en tot l'interval de longituds d'ona, i de la menor magnitud possible.

L'exactitud de les concentracions estimades vé determinada, en gran part, pel grau de solapament existent entre els espectres dels anàlisis individuals, és a dir de la colinealitat entre les diferents columnes de la matriu K, així com del soroll aleatòri inherent a cadascun dels espectres. Un altre factor important que afecta a l'exactitud dels resultats, és el nombre de components a determinar, així com de l'interval o conjunt de longituds d'ona seleccionats en la quantificació. Així, pel nostre cas treballarem amb barreges de dos components (benzoat i acetat, i salicilat i acetat), i en un determinat interval de λ (vàries λ), de manera que es tractarà de sistemes totalment sobredimensionats. Per validar el mètode analític dissenyat i el rang de longitud d'ona escollit (λ), vam investigar el millor mètode de calibració dels espectres d'absorbància a diferents rangs de λ , emprant com a criteri d'optimització el % d'error predit, ε , per cada analit definit com:

$$\% \varepsilon_{pred-analit_i} = \sqrt{\frac{\sum_j (C_{trobat} - C_{afegit})^2}{\sum_j (C_{afegit})^2}} * 100 \quad (40)$$

triant com a millor rang de λ el que conté el % d'error predit mínim.

A la literatura es troben estudis sobre la determinació simultània de multicomponents, incloent la quantificació de mescles complexes d'ions metàl·lics (per exemple, Al(III), Cu(II), Fe(III), Ni(II) i Co(II)) emprant el mètode de RLM per resoldre l'anàlisi de mescles binàries, terciàries i quaternàries, per reacció amb un agent complexant. En aquest cas, van treballar tan amb els espectres d'absorbància com amb els de primera derivada, afirmant també que s'aconsegueixen espectres més diferenciats en el darrer cas.¹⁴⁷ Una altra possibilitat es recull en la determinació de mescles binàries de Ni(II) i Co(II) per reacció colorimètrica amb el PAR a la zona del visible, també pel mètode del RLM.¹³⁸ Com hem pogut comprovar fins ara, l'aplicació del RLM a la resolució de mescles binàries, com és el nostre cas, s'ha endinsat més en el camp dels metalls que no pas dels anions, problema que ens proposem a resoldre en el capítol IV.

I.3.4 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA D'ALTA RESSOLUCIÓ (HPLC)¹⁴⁸⁻¹⁵⁰

La cromatografia engloba a un grup de mètodes analítics de separació variat i de relevància creixent en els darrers temps, que permet separar, identificar i determinar (quantificar) multicomponents d'una mostra complexa, i que troba aplicació en gairebé tots els camps de la ciència. Les tècniques cromatogràfiques conjuguen de forma sinèrgica les propietats termodinàmiques de la distribució de l'analit entre la fase estacionària i la fase eluent amb les característiques dinàmiques de la difusió d'espècies en aquestes fases. Una classificació fonamental de les tècniques cromatogràfiques és diferenciar aquells mètodes cromatogràfics on la fase mòbil és un líquid (*cromatografia líquida*), un gas (*cromatografia de gasos*), o un fluid supercrític (*cromatografia de fluid supercrític*).

Parlarem de *cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC)*, a la cromatografia líquida amb columnes cromatogràfiques on tenim tamanys del diàmetre de les partícules empaquetades a la fase estacionària molt petits, entre 3 i 10 μm . Actualment, la cromatografia líquida d'alta resolució és indubtablement la tècnica més emprada de totes les tècniques de separació analítiques. Les raons de la seva popularitat són la seva sensibilitat, la rapidesa d'adaptació per aconseguir determinacions quantitatives acurades, la seva capacitat de separar espècies no volàtils, i el fet que es pot aplicar a un ampli ventall de possibilitats, per determinar substàncies de gran interès per a la indústria, en molts camps de la ciència, i en el control analític més variat. Exemples d'aquest tipus de substàncies són els amino àcids, proteïnes, àcids nucleics, hidrocarburs, hidrats de carboni, drogues, pesticides, antibiòtics, espècies organo-metàl·liques, i una àmplia varietat de substàncies inorgàniques. Nosaltres fem servir aquesta tècnica per a la determinació d'àcids dicarboxílics en el capítol V, que són productes de reacció en molts processos de fermentació naturals, tal que el seu seguiment possibilita el control d'aquests processos.

Majoritàriament es treballa amb *cromatografia líquida de partició* de fase estacionària enllaçada. Es distingeixen dos tipus de cromatografia líquida de partició segons siguin les polaritats relatives de les fases mòbil i estacionària. Els primers treballs en HPLC es basaven en fases estacionàries altament polars (com aigua o trietilenglicol suportats en partícules de sílica o alumina), i fases mòbils relativament nopolars (amb dissolvents com hexà o iso-propileter). Aquest tipus de cromatografia s'anomena *cromatografia de partició de fase normal*. En la *cromatografia en fase inversa*, la fase estacionària és no polar, sovint hidrocarburs, i la fase mòbil és relativament polar, per exemple aigua, metanol, o acetonitril. La majoria de vegades es treballa amb columnes de fase inversa amb grups de cadena llarga, C₈ (n-octyl) o C₁₈ (n-octildecil). Nosaltres també farem servir la cromatografia en fase inversa, amb columna C₁₈ per a la separació d'àcids dicarboxílics amb cadenes de diferents tamanys, i fase mòbil de fosfòric a pH 2,7-2,9 amb % de metanol variable segons el component a mesurar, o amb gradient d'el·lució en determinacions de mesclures.

Quan a la separació d'**anions** en HPLC de fase inversa, a part dels treballs esmentats anteriorment per ions,^{151,152} en el cas d'anions trobem estudis realitzats en la separació i determinació de mesclures complexes de nitrats, nitrits i fosfats, amb columna C₁₈ i fase mòbil d'aigua i metanol pels NO₃⁻ i NO₂⁻, i d'aigua, metanol i propanol pels fosfats, i detecció espectrofotomètrica a la zona del UV.¹⁵³ També amb fase inversa C₁₈, amb fase mòbil d'aigua i acetonitril i detecció a l'UV-visible, s'han aconseguit la separació i determinació de fosfats, arseniats i silicats de mesclures complexes.¹⁵⁴ Per mesclures de varis anions ionorgànics, emprant també la tècnica de cromatografia en fase inversa amb detecció directa i indirecta a l'UV, i amb fase mòbil d'aigua i acetonitril, s'aconsegueixen nivells de detecció de desenes de ppb per a la majoria dels anions assajats: F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, HPO₄²⁻, i SO₄²⁻.¹⁵⁵

Per a la separació i determinació de **molècules neutres**, alguns es basen en la derivatització pre-columna per a la millor separació dels diferents components, o bé la derivatització post-columna, per facilitar la detecció. La separació i determinació de molècules neutres i del tipus d'àcids siàlics (sucres amb grups amino de 9 o més àtoms de carboni, que es troba a les mucoproteïnes, mucopolisacàrids, i en alguns mucolípid), contenint oligosacàrids, en matrius de glicoproteïnes es va portar a terme prèvia derivatització amb posterior procés de separació amb fase inversa C₁₈, i el·lució amb fase mòbil d'aigua i acetonitril. La detecció es feia per UV, aconseguint bones separacions per un ampli tipus de molècules neutres.¹⁵⁶ Ressolució de mesclures de complexes neutres isomèrics s'ha dut a terme per HPLC de fase inversa, caracteritzant-los posteriorment per RMN.¹⁵⁷ Podem trobar molts procediments descrits a la bibliografia i en revistes comercials, per nombrosos tipus de molècules neutres com proteïnes, aminoàcids,¹⁵⁸ àcids nucleics,¹⁵⁹ proteïnes,¹⁶⁰ drogues,¹⁶¹ vitamines,¹⁶¹ productes de reaccions bioquímiques,¹⁶¹ etc. Respecte als àcids carboxílics, al capítol V recollim els mètodes més adients que s'han descrit fins ara per a la determinació d'aquest tipus de compostos.

I.4. OBJECTIUS

Els estudis que es presenten a continuació, s'han dut a terme per tal d'aconseguir els següents objectius proposats:

- 1.- Disseny de sistemes de membrana líquida pel transport selectiu d'espècies aniòniques (Vanadat, Selenit i Nitrit) o neutres (àcids dicarboxílics), mitjançant estudis de distribució líquid-líquid.
- 2.- Obtenció de molècules sintètiques com agents transportadors selectius d'espècies aniòniques o neutres i estudi de les seves propietats de reconeixement molecular.
- 3.- Desenvolupament de membranes líquides suportades en materials micro'porosos de format laminar o capil·lar de fibra buida, mitjançant la implementació dels sistemes dissenyats que han mostrat capacitat de bombeig de les espècies químiques en estudi.
- 4.- Estudi sistemàtic de la influència de les diferents variables físiques i químiques sobre el transport facilitat a través de la membrana líquida corresponent.
- 5.- Determinació de la funció del dissolvent orgànic en el transport de les diferents espècies a través de la membrana líquida, i en la selectivitat del procés de separació.
- 6.- Desenvolupament de mètodes d'anàlisis adients per a la determinació acurada de les espècies químiques en estudi i durant el procés de permeació a través de la membrana líquida. En aquest sentit, s'adecuaràn les tècniques analítiques (potenciometria, espectrofotometria molecular, emissió atòmica, HPLC) tan a la monitorització en continu com a la determinació selectiva de baixes concentracions i en matrius complexes.

I.5. BIBLIOGRAFIA

- 1.- Marczenko, Z., Ellis Horwood, Separation and Spectrophotometric Determination of Elements, Ellis Horwood Limited Series in Analytical Chemistry, (1986).
- 2.- Markus, Y.; Kertes, A., Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Willey-Interscience, New York, (1969).
- 3.- Sekine, T.; Hasegawa, Y., Solvent Extraction Chemistry. Fundamentals and Applications, Marcel Dekker, Inc., New York & Basel, (1977).
- 4.- Lo, T.C.; Baird, M.H.I.; Hanson, C., Handbook of Solvent Extraction, Vol. 1, Willey-Interscience i Sons, New York, (1983).
- 5.- Ritcey, G.M. and Ashbrook, A.W., Solvent Extraction. Principles and Applications to Process Metallurgy, Part I, and Part II, Elsevier Science Publishers, Netherland, ISBN 0-444-41770-2 (vol. 1 part I), (1984)
- 6.- Developments in Solvent Extraction, editor S.Alegret, Ellis Horwood Series Limited in Analytical Chemistry, John Wiley & Sons Limited, Chichester, West Sussex, England, (1988).
- 7.- Blumberg, R., Liquid-Liquid Extraction, Academic Press Limited, Academic Press Inc., San Diego, ISBN 0-12-107820-5, (1988).
- 8.- Coetzee, Cornelis J.; Freiser, Henry, *Anal. Chem.*, **1969**, *41(8)*, p. 1128-1130.
- 9.- Brinkman, U. A. Th.; De Vries, G.; De Jong, G. J., *J. Chromatogr.*, **1974**, *102*, p. 309-317.
- 10.- Przeszlakowski, S.; Kocjan, R., *Chromatographia*, **1977**, *10(7)*, p. 358-363.
- 11.- Kocjan, R.; Przeszlakowski, S., *ibid*, **1978**, *11(2)*, p. 96-98.
- 12.- Przeszlakowski, S.; Kocjan, R., *ibid*, **1979**, *12(9)*, p. 587-594.
- 13.- Przeszlakowski, S.; Kocjan, R., *ibid*, **1980**, *13(3)*, p. 175-176.
- 14.- Conte, Daniel R.; Markham, James J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1971**, *33(7)*, p. 2247-2249.
- 15.- Motomizu, S.; Fujiwara, S.; Toei, K., *Anal. Chim. Acta*, **1981**, *128(1)*, p. 185-194.
- 16.- Gallego, M.; Silva, M.; Valcarcel, M., *Z. Anal. Chem.*, **1986**, *323(1)*, p. 50-53.
- 17.- Kubota, H.; Motomizu, S., *Anal. Sci.*, **1990**, *6(5)*, p. 737-745.
- 18.- De Jong, G. J.; Kok, W. T.; Brinkman, U. A. T., *J. Chromatogr.*, **1977**, *135(1)*, p. 249-255.
- 19.- Yamashoji, Y.; Matsushita, T.; Kawaguchi, T.; Tanaka, M.; Shono, T.; Wada, M., *Anal. Chim. Acta*, **1990**, *231(1)*, p. 107-113.
- 20.- Palet, C.; Muñoz, M.; Hidalgo, M.; Valiente, M., *J. of Membr. Sci.*, **1994**, *in press*.
- 21.- Noguerol, J.; Palet, C.; Valiente, M., *J. of Membr. Sci.*, **1994**, *submitted*.
- 22.- Palet, C.; Muñoz, M.; Daunert, S.; Bachas, L.G.; Valiente, M., *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, p. 1533-1536.

- 23.- Palet, C.; Muñoz, M.; Daunert, S.; Bachas, L.G.; Valiente, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, submitted.
- 24.- Wang, D.; Li, H., Solvent Extraction in the Process Industries, ISEC'1993, vol. 2, Ed. by Logsdail, D.H. and Slater, M.J., *SCI, Elsevier*, London, p. 1103-1108.
- 25.- Vieux, A. S.; Rutagengwa, N.; Rulinda, J. B.; Balikungeri, A., *Anal. Chim. Acta*, **1974**, 68(2), p. 415-424.
- 26.- Vieux, A. S.; Rutagengwa, N., *Anal. Chim. Acta*, **1977**, 91(2), p. 359-363.
- 27.- Niitsu, M.; Sekine, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, 51(3), p. 705-709.
- 28.- Clark, Glen A.; Gatrone, Ralph C.; Horwitz, E. Philip, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1987**, 5(3), p. 471-491.
- 29.- Poole, Loree J.; King, C. Judson, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30(5), p. 923-929.
- 30.- Kalema, William S.; Scott, Leon S., *Patent US 92-961323 921015*, (1992).
- 31.- Marcus, Y.; Kolarik, Z., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1974**, 10(4), p. 275-282.
- 32.- Irgolic, Kurt J.; Olivares, Alberto M., *Mikrochim. Acta*, **1974**, 3, p. 369-380.
- 33.- Rydberg, J., *J. Indian Chem. Soc.*, **1974**, 51(1), p. 15-27.
- 34.- Jordanov, N.; Pavlova, M.; Bojkova, D., *Talanta*, **1976**, 23(6), p. 463-465.
- 35.- Mathur, J. N.; Khopkar, P. K., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1987**, 109(2), p. 329-335.
- 36.- Sato, T.; Sato, K., *Hydrometallurgy*, **1990**, 25(3), p. 281-291.
- 37.- Hoh, Ying Chu; Bautista, Renato G., In Conference *Process Fundam. Consid. Sel. Hydrometall. Syst.*, **1981**, p. 187-193. Editor(s): Kuhn, Martin C. Publisher: Soc. Min. Eng. AIME, New York, N. Y.
- 38.- Turner, Dean E., *J. Chem. Educ.*, **1994**, 71(2), p. 173-174.
- 39.- Alessi, V.; Gradella, C.; Penzo, R., Solvent Extraction in the Process Industries, ISEC'1993, vol. 2, Ed. by Logsdail, D.H. and Slater, M.J., *SCI, Elsevier*, London, p. 1095-1102.
- 40.- Marcus, Y.; Migron, Y., Solvent Extraction in the Process Industries, ISEC'1993, vol. 2, Ed. by Logsdail, D.H. and Slater, M.J., *SCI, Elsevier*, London, p. 1124-1131.
- 41.- Nogueira, J.M.; Pereira, J.C., Solvent Extraction in the Process Industries, ISEC'1993, vol. 2, Ed. by Logsdail, D.H. and Slater, M.J., *SCI, Elsevier*, London, p. 1088-1094.
- 42.- Zolotov, Y.A.; Torocheshnikova, I.I.; Pasekova, N.A.; Dmitrienko, S.G.; Pletnev, I.V., Solvent Extraction in the Process Industries, ISEC'1993, vol. 2, Ed. by Logsdail, D.H. and Slater, M.J., *SCI, Elsevier*, London, p. 1132-1137.
- 43.- Patel, A.N., Solvent Extraction in the Process Industries, ISEC'1993, vol. 2, Ed. by Logsdail, D.H. and Slater, M.J., *SCI, Elsevier*, London, p. 1138-1143.
- 44.- Kusakabe, S.; Kawase, Y., Solvent Extraction in the Process Industries, ISEC'1993, vol. 2, Ed. by Logsdail, D.H. and Slater, M.J., *SCI, Elsevier*, London, p. 1144-1147.

- 45.- Ho, W.S.W.; Sirkar, K.K., Membrane Handbook, Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, (1992).
- 46.- Lonsdale, H.K., *J. Membr. Sci.*, **1989**, *43*, p. 1-3.
- 47.- Noble, R.D.; Way, J.D., Liquid Membranes. Theory and Applications, ACS Symposium Series 347, Washington, DC, (1987).
- 48.- Noble, R.D., *Sep. Sci. Tech.*, **1987**, *22(243)*, p. 731-743.
- 49.- Kiani, A.; Bhawe, R.R.; Sirkar, K.K., *J. Membr. Sci.*, **1984**, *20*, p. 125-145.
- 50.- Sirkar, K.K., Immobilized interface solute transfer apparatus. U.S. Patent 4, 789, 468, (1988).
- 51.- Lonsdale, H.K., *J. Membr. Sci.*, **1982**, *10*, p. 81-181.
- 52.- Way, J.D.; Noble, R.D.; Batemen, B.R., Selection of Supports for Immobilized Liquid Membranes. In Material Science of Synthetic Membranes. ACS Symposium Series, n° 269, D.L. Lloyd, editor, (1985).
- 53.- Kimura, S.G.; Matson, S.L.; Ward, W.J., In *Recent Developments in Separation Science*; Li, N.N., Ed.; CRC Press: Cleveland, OH, **1979**, vol. 5, p. 11.
- 54.- LeBlanc, O.G.; Ward, W.J.; Matson, S.L.; Kimura, S.G., *J. Membr. Sci.*, **1980**, *6*, p. 339.
- 55.- Araki, T.; Tsukube, H., Liquid Membranes: Chemical Applications, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, (1990).
- 56.- Kemena, L.L.; Noble, R.D.; Kemp, N.J., *J. Membr. Sci.*, **1983**, *15*, p. 259-274.
- 57.- Ohki, A.; Matsuno, S.; Takeda, T.; Takagi, M.; Ueno, K., *Sep. Sci. Technol.*, **1982**, *17(10)*, p. 1237-1252.
- 58.- Ohki, A.; Takeda, T.; Takagi, M.; Ueno, K., *J. Membr. Sci.*, **1983**, *15(3)*, p. 231-244.
- 59.- Izatt, R.M.; Bruening, R.L.; Christensen, J.J., *ACS Symp. Ser.*, **1987**, *347(Liq. Membr.)*, p. 98-108.
- 60.- Izatt, R.M.; Lindh, G.C.; Bruening, R.L.; Huszthy, P.; McDaniel, C.W.; Bradshaw, J.S.; Christensen, J.J., *Anal. Chem.*, **1988**, *60(17)*, p. 1694-1699.
- 61.- Izatt, R.M.; Bruening, R.L.; Bradshaw, J.S.; Lamb, J.D.; Christensen, J.J., *Pure Appl. Chem.*, **1988**, *60(4)*, p. 453-460.
- 62.- Daunert, S.; Wittowski, A.; Bachas, L.G., Biological and Synthetic Membranes, vol. 292, Ed. D. Allan Butterfield, p. 215-225, (1989).
- 63.- Hofmeister, F., *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.*, **1888**, *24*, p. 247.
- 64.- Chiarizia, R., *J. Membr. Sci.*, **1991**, *55(1-2)*, p. 39-64.
- 65.- Chiarizia, R., *J. Membr. Sci.*, **1991**, *55(1-2)*, p. 65-77.
- 66.- Taylor, M.J.C.; Barnes, D.E.; Marshall, G.D., *Anal. Chim. Acta*, **1992**, *265(1)*, p. 71-79.
- 67.- Sumi, K.; Kimura, M.; Kokufuta, E.; Nakamura, I., *J. Membr. Sci.*, **1994**, *86(1-2)*, p. 155-169.

- 68.- Wang, Z.; Li, Y.; Li, Y.; Guo, Y., *Anal. Lett.*, **1994**, 27(5), p. 957-968.
- 69.- Anticó, E.; Hidalgo, M.; Massana, A.; Salvadó, V.; Valiente, M.,
- 70.- Salvadó, V.; Massana, A.; Hidalgo, M.; Valiente, M.; Muhammed, M., *Anal. Lett.*, **1989**, 22(11&12), p. 2613-2626.
- 71.- Florido, A.; Bachas, L.G.; Valiente, M.; Villaescusa, I., *Analyst*, **1994**, *in press*.
- 72.- Izatt, R.M.; Bruening, R.L.; Wu, G.; Cho, M.H.; Christensen, J.J., *Anal. Chem.*, **1987**, 59(19), p. 2405-2409.
- 73.- Izatt, R.M.; Bruening, R.L.; Bruening, M.L.; LindH, G.C.; Christensen, J.J., *Anal. Chem.*, **1989**, 61(10), p. 1140-1148.
- 74.- Bhattacharyya, D.; Adams, R.; Williams, M., Biological and Synthetic Membranes, vol. 292, Ed. D. Allan Butterfield, p. 153-167, (1989).
- 75.- Watters, J.C.; Miller, D.A.; Le, T.T.; Murrer, D.G., Biological and Synthetic Membranes, vol. 292, Ed. D. Allan Butterfield, p. 181-191, (1989).
- 76.- Van Straaten-Nijenhuis, W.F.; Van Doorn, A.R.; Reichwein, A.M.; De Jong, F.; Reinhoudt, D.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113(9), p. 3607-3608.
- 77.- Van Straaten-Nijenhuis, W.F.; Van Doorn, A.R.; Reichwein, A.M.; De Jong, F.; Reinhoudt, D.N., *J. Org. Chem.*, **1993**, 58(8), p. 2265-2271.
- 78.- Mok, Y.S.; Lee, W.K., *Sep. Sci. Technol.*, **1994**, 29(6), p. 743-764.
- 79.- Visser, H.C.; Reinhoudt, D.N.; De Jong, F., *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, 23(2), p. 75-81.
- 80.- Slater, C.S.; Antonecchis, P.P.; Mazzella, L.S., Chemical Separations, Volume II. Applications, Edited by Judson King, C. and Navratil J.D., *Litarvan Literature*, (1986), p. 25-39.
- 81.- Noble, R.D., *Sep. Sci. Tech.*, **1984**, 19(8&9), p. 469-478.
- 82.- Danesi, P.R., *Sep. Sci. and Tech.*, **1984-85**, 19 (11&12), p. 857-894.
- 83.- Danesi, P.R., *Solv. Extr. and Ion Exch.*, **1984**, 2(1), p. 115-120.
- 84.- Danesi, P.R., *J. Membr. Sci.*, **1984**, 20, p. 231-248.
- 85.- Daunert, S., *Tesi doctoral*, Estudio y Desarrollo de Métodos Bioanalíticos. Inmunoensayos Enzimáticos y Membranas Líquidas, Universitat de Barcelona, Spain, (1991).
- 86.- Moody, G.J.; Thomas, J.D.R., In Ion-Selective Electrode Methodology, Covington, A.K., Ed, CRC Press, Boca Raton, Fla, (1980); p. 111-130.
- 87.- Meyerhoff, M.E.; Opdycke, W.N., *Adv. Clin. Chem.*, **1986**, 25, p. 1-45.
- 88.- Thomas, J.D.R., *Anal. Chim. Acta*, **1986**, 180, p. 289-297.
- 89.- Oggenfus, P.; Morf, W.E.; Oesch, U.; Amman, D.; Pretsch, E.; Simon, W., *Anal. Chim. Acta*, **1986**, 180, p. 299-311.
- 90.- Morf, W.E.; Simon, W., *Helv. Chim. Acta*, **1986**, 69, p. 1120-1131.
- 91.- Umezawa, Y.; Kataoka, M.; Takami, W.; Kimura, E.; Koike, T.; Nada, H., *Anal. Chem.*, **1988**, 60, p. 2392-2396.

- 92.- Meyerhoff, M.E.; Pretsch, E.; Welti, D.H.; Simon, W., *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, p. 144-150.
- 93.- Greenberg, J.A.; Meyerhoff, M.E., *Anal. Chim. Acta*, **1982**, *141*, p. 57-64.
- 94.- Glazier, S.A.; Arnold, M.A., *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, p. 2540-2542.
- 95.- Glazier, S.A.; Arnold, M.A., *Anal. Lett.*, **1988**, *22*, p. 1075-1088.
- 96.- Arnold, M.A.; Glazier, S.A.; DeMeulenaere, R.L., *Pittsburgh Conference 1989*, paper #825.
- 97.- Daunert, S.; Bachas, L. G., *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, p. 499-503.
- 98.- Schulthess, P.; Amman, D.; Simon, W.; Caderas, C.; Stepánek, R.; Kräutler, B., *Helv. Chim. Acta*, **1984**, *67*, p. 1026-1032.
- 99.- Schulthess, P.; Amman, D.; Kräutler, B.; Caderas, C.; Stepánek, R.; Simon, W., *Anal. Chem.*, **1985**, *57*, p. 1397-1401.
- 100.- Stepánek, R.; Kräutler, B.; Schulthess, P.; Lindemann, B.; Amman, D.; Simon, W., *Anal. Chim. Acta*, **1986**, *182*, p. 83-90.
- 101.- Chaniotakis, N.A.; Park, S.B.; Meyerhoff, M.E., *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, p. 566-570.
- 102.- Chaniotakis, N.A.; Chasser, A.M.; Meyerhoff, M.E.; Groves, J.T., *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, p. 188-191.
- 103.- Pranita, D.; Meyerhoff, M.E., *Anal. Chim. Acta*, **1989**, *217*, p. 123-133.
- 104.- Amman, D.; Huser, M.; Kräutler, B.; Rusterholz, B.; Schulthess, P.; Lindemann, B.; Halder, E.; Simon, W., *Helv. Chim. Acta*, **1986**, *69*, p. 849-854.
- 105.- Hodiná, A.; Jyo, A., *Chem. Lett.*, **1988**, p. 993-996.
- 106.- Hodiná, A.; Jyo, A., *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, p. 1169-1171.
- 107.- Valcárcel, M.; Luque de Castro, M.D., Flow Injection Analysis. Principles and Trends, Ellis Horwood Limited, Chichester (1987).
- 108.- Ruzicka, J.; i E.H.Hansen, Flow Injection Analysis, 2nd Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, (1988).
- 109.- Marczenko, Z., Ellis Horwood, Separation and Spectrophotometric Determination of Elements, Ellis Horwood Limited Series in Analytical Chemistry, (1986).
- 110.- Palet, C.; Muñoz, M.; Valiente, M., *Anal. Chim. Acta.*, **1994**, submitted.
- 111.- Linares, P.; Luque De Castro, M.D.; Valcarcel, M., *Talanta*, **1986**, *33(11)*, p. 889-893.
- 112.- Figuerola, E.; Florido, A.; Aguilar, M.; De Pablo, J., *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **1988**, *331(6)*, p. 620-622.
- 113.- Brown, D.V.; Chaniotakis, N.A.; Lee, I.H.; Ma, S.C.; Park, S.B.; Meyerhoff, M.E.; Nick, R.J.; Groves, J.T., *Electroanalysis (N. Y.)*, **1989**, *1(6)*, p. 477-484.
- 114.- Wang, E.; Kamata, S., *Anal. Chim. Acta*, **1992**, *261(1-2)*, p. 399-404.
- 115.- De Backer, B.L.; Nagels, L.J.; Alderweireldt, F.C.; Van Bogaert, P.P., *Anal. Chim. Acta*, **1993**, *273(1-2)*, p. 449-456.

- 116.- Zolotov, Y.A., *Anal. Sci.*, **1991**, 7(Suppl., Proc. Int. Congr. Anal. Sci., 1991, Pt.2), p. 991-996.
- 117.- Kuban, V., *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **1993**, 346(10-11), p. 873-881.
- 118.- Xie, R.Y.; Christian, G.D., *Analyst (London)*, **1987**, 112(1), p. 61-64.
- 119.- Del Mundo, F.R.; Cardwell, T.J.; Cattrall, R.W.; Iles, P.J.; Hamilton, I.C., *Electroanalysis (N. Y.)*, **1989**, 1(4), p. 353-356.
- 120.- Stuting, H.H.; Krull, I.S., *Anal. Chem.*, **1990**, 62(19), p. 2107-2114.
- 121.- Valcarcel, M.; Luque de Castro, M.D., *Anal. Chim. Acta*, **1991**, 250(1), p. 157-168.
- 122.- Kuban, V.; Dasgupta, P.K., *Talanta*, **1993**, 40(6), p. 831-840.
- 123.- Moore, G.L., Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Elsevier, Analytical Spectroscopy Library - Volume 3, (1989).
- 124.- Boumans, P.W.J.M., Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy. Part I: Methodology, Instrumentation and Performance. Part II: Applications and Fundamentals, *Chemical Analysis, vol. 90*, Willey-Interscience, John Willey & Sons, New York, (1987).
- 125.- Fassel, V.A., Quantitative Elemental Analysis by Plasma Emission Spectroscopy, *Science, Reprint Series*, **1978**, V. 202, p. 183-184.
- 126.- Ebdon, L.; Greenfield, S.; Sharp, B.L., The Versatile Inductively Coupled Plasma, *Chem. in Britain*, **1986**, p.123.
- 127.- Thompson, M.; Pahlavanpour, B.; Walton, S.J.; Kirkbright, G.F. *Analyst* **1978**, 103, 568-579.
- 128.- Borgnon, J.; Cadet, J.L. *Analisis* **1988**, 16, n 4.
- 129.- Jones, D.G.; *Anal. Chem.*, **1985**, 57, 1057A i 1207A.
- 130.- Lázaro, F.; Ríos, A.; Luque de Castro, M.D.; Valcárcel, M., *Analisis*, **1986**, 14, p. 378.
- 131.- Alfredson, T.; Sheehan, T., *J. Chromatogr. Sci.*, **1986**, 24, p. 473.
- 132.- Blanco, M.; Coello, J.; Iturriaga, H.; Maspoch, S.; Riba, J., *Anal. Chim. Acta*, **1990**, 234, p. 395-401.
- 133.- DiTusa, M.R.; Schilt, A.A., *J. Chem. Edu.*, **1985**, 62(6), p. 541-542.
- 134.- Talmi, Y., *Anal. Chem.*, **1975**, 47, p.658.
- 135.- Lázaro, F.; Ríos, A.; Luque de Castro, M.D.; Valcárcel, M., *Anal. Chim. Acta*, **1986**, 179, p. 279.
- 136.- James, G.E., *UV/VIS Technical Paper UV-4*, Hewlett-Packard Company.
- 137.- Blanco, M; Coello, J.; González, F.; Hiturriaga, H.; Maspoch, S., *Anal. Chim Acta*, **1990**, 230, p.221-224.
- 138.- Blanco, M.; Coello, J.; Iturriaga, H.; Maspoch, S.; Riba, J., *Quim. Anal.*, **1990**, 9(3), p. 269-279.
- 139.- Wolf, K.; Worsfold, P.J., *Anal. Proceedings*, **1986**, 23, p.365-366.
- 140.- Blanco, M.; Gené, J.; Iturriaga, H.; Maspoch, S.; Riba, J., *Talanta*, **1987**, 34(12),

- p. 987-993.
- 141.- Valcárcel, M.; Luque de Castro, M.D.; Lázaro, F.; Ríos, A., *Anal. Chim. Acta*, **1989**, *216*, p. 275.
- 142.- Lindberg, W.; Clark, G.G.; Hanna, C.P.; Whitman, D.A.; Christian, G.D.; Ruzicka, J., *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, p. 849.
- 143.- Whitman, D.A.; Seasholz, M.B.; Christian, G.D.; Ruzicka, J.; Kowalski, B.R., *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, p. 775.
- 144.- Kuban, V., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **1992**, *23*, p. 15.
- 145.- Massart, D.L.; Vandegiste, B.G.M.; Deming, S.N.; Michotte, Y.; Kaufman, L., *Chemometrics: A textbook*, Elsevier, Amsterdam, (1988).
- 146.- Sternberg, J.C.; Stillo, H.S.; Schwendeman, R.H., *Anal. Chem.*, **1960**, *32*, p. 84.
- 147.- Liang, Y.Z.; Xie, Y.L.; Yu, R.Q., *Anal. Chim. Acta*, **1989**, *222*, p. 347.
- 148.- Skoog, D.A.; West, D.M., *Analytical Chemistry: an introduction, Fourth Edition*, Saunders College Publishing, (1986).
- 149.- Skoog, D.A.; Leary, J.J., *Principles of instrumental Analysis, Fourth Edition*, Saunders College Publishing, (1992).
- 150.- Snyder, LL.R.; Glajch, J.L.; Kirkland, J.J., *Practical HPLC Method Development*, John Wiley & Sons, Inc., (1988).
- 151.- Molnar, I.; Knauer, H.; Wilk, D., *J. Chromatogr*, **1980**, *201*, p. 225-240.
- 152.- Bidlingmeyer, B.A., *J. Chrom. Sci.*, **1980**, *18*, p. 525-239.
- 153.- Kuchnicki, T.C.; Sarna, L.P.; Webster, G.R.B., *J. Liq. Chromatogr.*, **1985**, *8(9)*, p. 1593-1609.
- 154.- Lin, I.Z.; Nonidez, W.K.; Hsieh, L.F., *J. Liq. Chromatogr.*, **1992**, *15(13)*, p. 2273-2288.
- 155.- Riedmann, M.; Glatz, B., *International Chromatography Lab.*, **1994**, *22*, p. 7-14.
- 156.- Kakehi, K.; Suzuki, S.; Honda, S.; Lee, Y.C., *Anal. Biochem.*, **1991**, *199(2)*, p. 256-268.
- 157.- Francesconi, L.C.; Graczyk, G.; Wehrli, S.; Shaikh, S.N.; McClinton, D.; Liu, S.; Zubieta, J.; Kung, H.F., *Inorg. Chem.*, **1993**, *32(14)*, p. 3114-3124.
- 158.- Kirschbaum, J.; Luckas, B.; Beinert, W.D., *International Lab.*, **1994**, *24*, p. 27-30.
- 159.- Oefner, P.J.; Bonn, G.K., *International Lab.*, **1994**, *24*, p. 14-23.
- 160.- Kleinmann, I.; Plicka, J.; Šmídl, P.; Vinš, I., *International Chromat. Lab.*, **1994**, *22*, p. 18-21.
- 161.- Millipore - Waters Chromatography, *The Waters Chromatography Handbook*, (1993-94).

CAPÍTOL II

**PERMEACIÓ DE VANADAT MITJANÇANT UNA
MEMBRANA LÍQUIDA SUPORTADA CONTENINT CLORUR
DE TRICAPRILILMETILAMONI COM A TRANSPORTADOR**

Continguts Capítol II

- II.1. Introducció*
 - II.1.1 Comportament del vanadi en dissolució aquosa*
 - II.1.2 Extractants del vanadi*
 - II.2. Objectius*
 - II.3. Experimental*
 - II.3.1 Reactius i dissolucions*
 - II.3.2 Aparells*
 - II.3.3 Tècniques d'anàlisi emprades*
 - II.3.4 Procediment experimental*
 - II.4. Resultats i discussió*
 - II.4.1 Disseny del sistema de membrana líquida. Equilibris de distribució líquid-líquid de l'espècie $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$ amb clorur de tricaprilmetilamoni (Aliquat 336®) com a transportador en isopropilbenzè i dodecà.*
 - II.4.2 Permeació de vanadi(V) a través d'una membrana líquida en suport laminar contenint Aliquat 336® com a transportador.*
 - II.4.3 Transport i concentració de vanadi(V) a través d'una membrana líquida suportada en configuració de capil·lar microporós (hollow fiber).*
 - II.5. Conclusions*
 - II.6. Bibliografia*
-

II.1. INTRODUCCIÓ

La necessitat de separar selectivament vanadi(V) va ésser originada pel coneixement que el seu nivell de concentració en la sang pot afectar al sistema nerviós humà, fent augmentar el que anomenem nivell d'"estrès". El vanadi(V) però, tot i alterar sensiblement al nostre organisme, es troba a uns nivells de concentració indeterminables per les tècniques convencionals. Aquesta idea va ésser recollida en un projecte de recerca finançat per la Comissió de la Unió Europea, JRC-Geel Establishment (Contract number CRG 890610), tot essent l'objectiu principal l'establiment de les bases físico-químiques per un sistema de separació-concentració de vanadi(V) mitjançant la tècnica de membranes líquides. D'altra banda, la possible selectivitat d'aquest sistema de separació pot aconseguir les condicions adients per determinar V(V) per mètodes colorimètrics senzills, tot podent, d'aquesta manera, implementar-se mètodes de determinació en continu.

Prèviament al disseny del sistema de membrana líquida cal conèixer les condicions adequades d'extracció i de reextracció del vanadi(V). Tot i que el coneixement del sistema d'extracció líquid-líquid no és suficient per aplicar-ho en un sistema de membrana líquida eficient, sí que cal un coneixement exhaustiu del sistema d'extracció per a poder optimitzar el procés en membrana líquida. Per aconseguir-ho, cal endinsar-nos primer en conèixer el comportament tan del vanadi en dissolució aquosa, com dels seus possibles extractants.

En el cas del vanadi(V), ens proposem estudiar la seva separació afavorida per un mecanisme de transport acoplat. Aquest tipus de transport es produeix quan l'espècie a separar és acompanyada, en el mateix sentit o en el sentit contrari, pel transport d'una

altra espècie iònica que proporciona el balanç de càrregues necessari.¹

II.1.1. COMPORTAMENT DEL VANADI EN DISSOLUCIÓ AQUOSA

El vanadi té la configuració electrònica $3d^3 4s^2$, tal que els seus possibles estats d'oxidació en dissolució aquosa són +2, +3, +4 i +5; el catió tetravalent és especialment estable en la forma de l'ió vanadil, VO^{2+} . La distribució del vanadi en els seus diferents estats d'oxidació enfront del pH es mostra en la figura II.1,² on podem veure que el vanadi(II) és inestable en aigua com s'indica pel tras discontinu a pH 4,0-6,0 de l'aigua, i el vanadi(V) és el més estable fins i tot en presència d'aire doncs té un potencial redox elevat.

Es coneix la hidròlisi del V^{3+} , VO^{2+} , i VO_2^+ , els quals són estables en medi àcid 1M. L'ió vanadil, VO^{2+} , és el més estable dels ions oximetàl·lics, del qual es coneixen bé les seves propietats físico-químiques:

- en l'aigua es troba en la forma de $VO(H_2O)_5^{2+}$ com a bipiràmide tetragonal,
- el seu espectre IR mostra una banda "stretching" del $V=O$ a 985 cm^{-1} ,
- una característica significativa de la seva estructura electrònica és l'enllaç π entre oxigen i vanadi.

El vanadi trivalent s'hidrolitza de forma similar com altres elements de transició de la primera sèrie de transició. El vanadi tetravalent s'hidrolitza produint un dímer en dissolucions diluïdes (com ara de 10^{-3} M). El vanadi pentavalent té un comportament hidrolític molt complexe, arribant a formar anions decanuclears en dissolucions àcides, encara que la polinuclearitat d'altres compostos aniònics disminueix en varis estats fins arribar a l'anió més bàsic, VO_4^{3-} , que es forma a pH alts. El vanadi(V) forma també heteropoliàcids.³

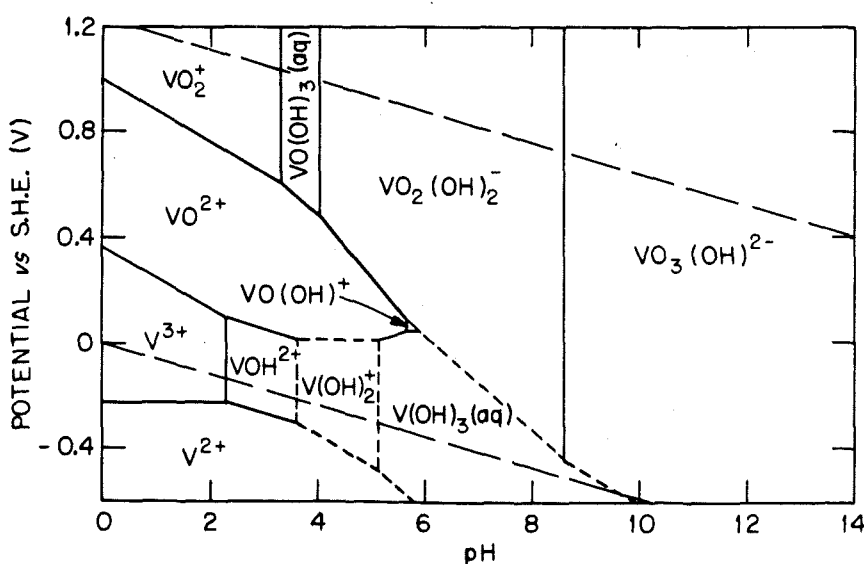


Figura II.1: Diagrama de distribució del vanadi en els seus diferents estats d'oxidació front pH.

Hidròlisi del vanadi(V) en dissolució

El vanadi(V) té la configuració electrònica de l'argó. Es coneixen un gran nombre de productes d'hydròlisi la majoria dels quals estàn definitivament establerts arrel de diferents estudis. El pentòxid de vanadi és relativament soluble. L'únic catió present a concentracions al voltant de 10^{-3} M és el VO_2^+ , anomenat pervanadil, que correspon al catió no hidrolitzat quan es defineixen els equilibris d'hydròlisi corresponents.³⁻⁵

Les espècies i equilibris existents en aquest sistema es basen en quatre zones indicades en la figura II.2.²

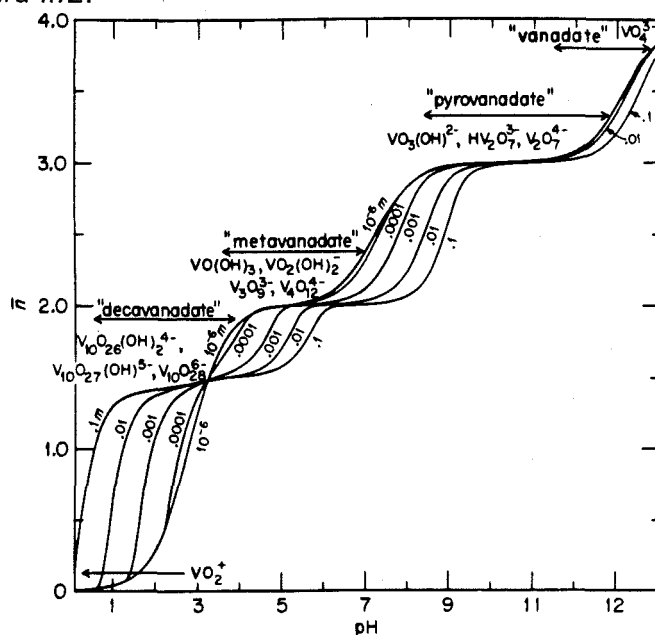


Figura II.2: Diagrama de distribució de les espècies de vanadi(V) n-atòmiques en dissolució aquosa front pH.

Com veiem en la figura II.2, tenim: 1) dissolucions diluïdes, on només trobem espècies mononuclears; 2) la regió del decavanadat, per $\bar{n} = 1,5-2,0$, i $pH < 5,0$; 3) la regió del metavanadat, on predominen espècies amb la fórmula general $(VO_3)_x^x$ i amb $\bar{n} = 2,0-2,5$ i $5,0 < pH < 9,0$; 4) la regió del pirovanadat, on predominen espècies $V_2O_7^{4-}$ amb $\bar{n} = 3,0$ i $8,0 < pH < 12,0$; i 5) per últim la regió del vanadat monoatòmic per $\bar{n} = 4,0$ i $pH 11,0-13,0$. Escriurem les fórmules de les espècies mononuclears en la forma de $VO_{4-n}(OH)_n^{(3-n)-}$. I pels ions decavanadat com a $V_{10}O_{28-2z}(OH)_z^{(6-2z)-}$.

Espècies Mononuclears. Trobem aquest tipus d'espècies a concentracions variables dependent del pH segons podem veure a la figura II.3, i són VO_2^+ , $VO(OH)_{3(aq)}$, $VO_2(OH)_2^-$, $VO_3(OH)^{2-}$, i VO_4^{3-} .² Podem veure les regions de predominància d'aquestes espècies en el diagrama de predominància de la figura II.3. Podem observar un comportament diferencial enfront el pH quan afegim àcid al $VO_2(OH)_2^-$ i quan afegim base al VO_2^+ . També veiem que l'espècie $VO(OH)_{3(aq)}$ té una regió de predominància molt estreta.

Decavanadats. Les espècies predominants entre pH 1,0 i 6,0 en concentracions de 0,01M V(V), van ser descrites primer per Rossotti i Rossotti⁶ segons equilibris (en NaClO₄ 1,0M) basats en dades potenciomètriques obtingudes amb electrode de vidre.

Metavanadats. Els metavanadats, (VO₃)_x^{x-}, es formen lentament quan l'equilibri s'assoleix per l'extrem àcid,⁷ en canvi per l'extrem bàsic són més ràpids, segons Brito i Ingri.⁸

Pirovanadats. Apareixen per sobre de pH = 8,0 i per n = 3,0. On tenim la conversió de V₃O₉³⁻ a V₂O₆(OH)³⁻, i a VO₂(OH)₂⁻.⁸

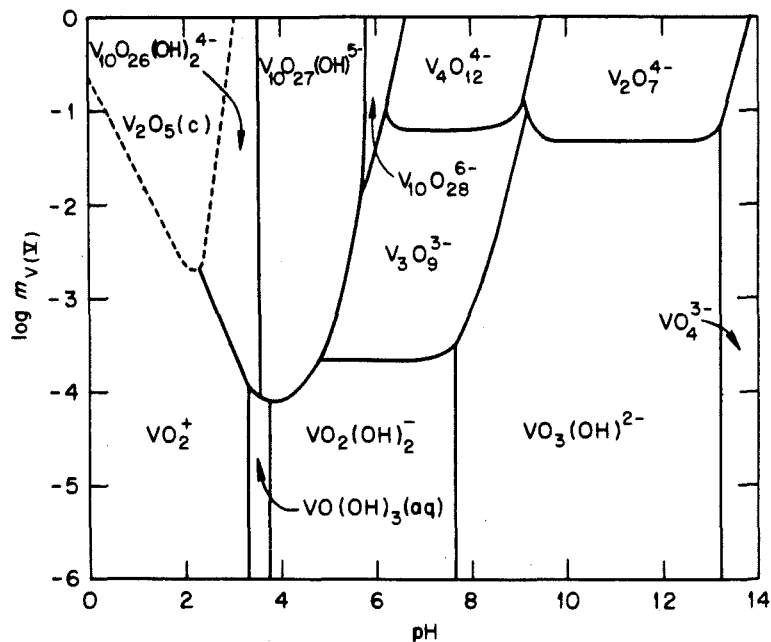


Figura II.3: Diagrama de distribució de les espècies monoatòmiques de vanadi(V) segons la seva concentració en dissolució aquosa front el pH d'aquesta dissolució.

Resumint, en dissolucions aquoses i a concentracions moderades podem trobar-nos amb dotze espècies diferents amb estat d'oxidació V. Observem a concentracions relativament elevades de vanadi(V) i condicions d'acidesa moderades, que VO₂⁺ polimeritza per formar decavanadats. A pH < pH_{neutre}, es formen metavanadats, principalment V₃O₉³⁻ i V₄O₁₂⁴⁻. En la regió bàsica es formen pirovanadats, i finalment el vanadat més bàsic, el VO₄³⁻. Tots els equilibris són relativament ràpids excepte en la regió del metavanadat on tenim temps d'equilibri de varies hores a 25°C.

II.1.2. EXTRACTANTS DEL VANADI

L'extracció amb dissolvent de vanadi ha estat objecte de bastants treballs d'investigació.⁹ L'extracció de vanadi(V) mostra, en general, una forta dependència amb el pH de la dissolució, la qual cosa s'explica donat el comportament abans esmentat del

vanadi en dissolució aquosa.

L'hidròxid de vanadi(V) sense càrrega, $V(OH)_5$ o HVO_3 , s'extreu en 4-metil-2-pentanol,¹⁰ assolint el màxim d'extracció al voltant de $pH = 3,5$. L'extracció del vanadi(V) d'una dissolució de nitrat amb barreges d'òxids trialquilfosfina té lloc a pH entre 1 i 2,5. Alcohols alifàtics com n-dodecanol, s'han fet servir com a extractants del vanadi(V).¹¹ Per altra banda, s'aconsegueixen efectes sinèrgics en l'extracció de V(V) amb mescles de ditizona i òxid de tributilfosfina.¹²

El vanadi(V) forma complexes estables amb halurs que s'extreuen amb **extractants neutres** i en determinades condicions. Com el niobi(V) i el tàntal(V), el vanadi(V) forma complexes estables amb fluorur, però la seva extracció és més pobre que les corresponents amb niobi i tàntal.⁹ En medi clorhídric, el vanadi(V) s'extreu amb dissolvents que continguin oxigen. En la Taula II.1 recollim alguns coeficients de distribució, K_D , del vanadi(V) entre dissolució d'àcid clorhídric 9 M i fase orgànica per diferents agents transportadors. L'extracció amb TBP és més gran del 90% amb àcid clorhídric 4M, i les espècies formades en fase orgànica es suposa que són $VOCl_3(TBP)_n$, on n és 2 o 3.

Es poden extreure espècies aniòniques de vanadi(IV) i (V) amb **amines**;^{9,13} en el cas del vanadi(V) les espècies extractades solen ésser vanadat i polivanadat, i en segons quins casos també es pot extreure en forma de complexes aniònics de vanadi(V) amb diferents tipus d'anions. Aquests complexes aniònics de vanadi (V) poden ser extrets en forma de parells iònics en presència de certs cations en el medi. Un exemple clar de l'extracció d'espècies de vanadi(V) aniòniques, el tenim amb l'ió decavanadat que es pot extreure formant parell iònic amb els cations d'amoni quaternari i de tetrafenilfosfoni. Complexes aniònics de vanadi(V) amb clorur, tiocianat, i d'altres anions lligands s'estreuen també com a parells iònics amb diferents cations voluminosos.^{14,15}

Taula II.1: Comparació dels coeficients de distribució (K_D) del vanadi(V) per diferents dissolvents

dissolvent	K_D
acetat d'amil	34
propilcetona	63
alcohol hexílic	38
èter dibutílic	0.86
TBP	270

El vanadi també s'extreu amb àcids dialquilfosfòrics. L'àcid di-(2-etil-hexil)-fosfòric (HA) s'ha fet servir diverses vegades.¹⁶ De manera que les espècies de vanadi(IV) extretes són del tipus $VO(A_2H)_2$,¹⁷ assolint el màxim d'extracció a pH entre 3,2 i 3,7, i es nota un

lleuger augment de l'extracció a l'afegir-hi TBP,¹⁶ tot i que en canvi, l'extracció del vanadi(V) en presència d'aquest reactiu assoleix el seu màxim a pH entre 1,5 i 1,7. Per altra banda, trobem el coeficient de distribució màxim només a 0,4-0,2 M de HA en querosè.

S'han estudiat també un cert nombre d'*extractants quelatants* per a l'extracció del vanadi. L'acetilcetona, per exemple, extreu al vanadi en els seus estats +3, +4, o +5.¹⁸ Una mescla 1:1 d'acetilcetona i cloroform extreu quantitativament al vanadi(III) a pH entre 2,3 i 3,0, tal que el complex format absorbeix a 390 nm. La mateixa mescla extreu un 80% del vanadi(IV) entre pH 2 i 4 i el 68% de vanadi(V) a pH 2; en el darrer cas, el complex amb el vanadi(V) absorbeix a 355 nm i 452 nm.¹⁹ Una altra mescla, 1:1 d'acetilcetona i alcohol butílic, extreu el 99% de vanadi(V) a pH 1,1.²⁰

També s'han fet servir per a l'extracció de vanadi (IV) i (V) el dibenzoilmetà i el tenoiltrifluoroacetona, TTA.²¹ D'altra banda, la tècnica d'extracció líquid-líquid s'ha fet servir per estudiar reaccions de vanadi en medi aquós. Així, el β -dicetona s'ha fet servir per a la determinació de la hidròlisi del vanadi(IV).⁹ D'altra banda, la formació del complex de vanadi(V) amb β -isopropiltropolona ha estat determinat per un mètode d'extracció.²²

El vanadi(V) pot ésser extret eficientment amb oxina:²³⁻²⁵ se sap que una dissolució 0,1 M d'oxina en cloroform extreu quantitativament vanadi(V) a pH entre 2,0 i 6,0,²⁶ de tal manera que quan la concentració de l'oxina és menor el rang de treball de pH és major.²⁷ El complex en cloroform absorbeix a 380 i 550 nm,²⁷ tal que es segueix un procediment espectrofotomètric per a determinar l'evolució del sistema d'extracció. També s'han emprat derivats de l'oxina per fer aquesta extracció.^{26,28} De manera que s'ha fet servir α -benzoinoxima i d'altres oximes pel vanadi(V); l' α -benzoinoxima extreu l'ió metàl·lic a pH = 2,2 en cloroform,²⁹ i a pH entre 1,8 i 3,0 en tetraclorur de carboni.⁹ En aquest darrer cas el màxim d'absorció correspon a 450 nm. El vanadi pentavalent es pot extreure de medis lleugerament àcids amb una dissolució de 8-hidroxiquinoleina, o dels seus derivats en cloroform.³⁰

Es coneixen d'altres extractants quelatants amb coordinació per l'oxigen i/o el nitrogen que són efectius pel vanadi. Per exemple, el cupferron extreu al vanadi(IV) i al vanadi(V).^{25,31-35} De manera que s'aconsegueix una extracció quantitativa del vanadi(IV) d'una dissolució d'àcid clorhídric 0,5M en acetat d'etil quan tenim una concentració de cupferron $> 9,0 \times 10^{-2} \text{M}$;³² i pel vanadi(V), l'extracció és quantitativa a pH entre 0 i 2,5 amb $5,0 \times 10^{-3} \text{M}$ de cupferron en cloroform.³⁴ S'ha vist que el cupferron pot reduir el vanadi(V) a vanadi(IV), de manera que aquest darrer pot ser extret pel mateix reactiu.³³

Un altre reactiu que extreu vanadi és el N-benzoil-N-fenilhidroxilamina;³⁶ l'extracció és quantitativa des d'una dissolució aquosa d'àcid clorhídric entre 2,8 i 4,3 M a una de cupferron on la concentració del reactiu és 0,1%. El complex es determina espectrofotomètricament entre 510 i 530 nm ($\epsilon = 4,5 \cdot 10^3$).³⁶ Convé fer la determinació

ràpidament doncs desapareix el color degut a la reducció del vanadi (V) a vanadi (IV). És possible l'extracció de vanadi amb àcid benzoilhidroxàmic³⁷ i compostos derivats,³⁸ com per exemple el PAN (1-(2-Piridilazo)-2-naftol)³⁹ i derivats; l'extracció amb PAN en cloroform es produeix a pH entre 3,5 i 4,5, tal que el quelat extractat absorbeix a 615 nm ($\epsilon = 1,7 \cdot 10^4$).³⁹

D'altres compostos quelatants amb coordinació a través d'un àtom de sofre poden extreure al vanadi, encara que les reaccions d'extracció són força complicades. Per exemple, la tiooxina redueix el vanadi(V) a vanadi(IV) i extreu a aquest en cloroform o toluè a pH=4. El complex en cloroform absorbeix a 412 nm ($\epsilon = 7,4 \cdot 10^3$).⁹ El metavanadat forma un complex amb ditizona el qual és soluble en aigua i en cloroform.⁹ El dietilditiocarbamat s'ha fet servir per a l'extracció del vanadi. Així, pel vanadi(V) en tetraclorur de carboni i en presència de dietilditiocarbamat a concentració entre 0,01 i 0,03 M, l'extracció és quantitativa a pH entre 3 i 6.^{40,41} Un altre quelatant a través de sofre és el xantat, tal que s'aconsegueix una extracció efectiva des de dissolucions lleugerament àcides en cloroform o tetraclorur de carboni.⁹

Entre els extractants de vanadi s'hi troben els de bescanvi iònic que, donades les característiques del vanadi en dissolució aquosa tenen una activitat molt significativa. Per això els descriurem de forma detallada.

Extractants de bescanvi iònic⁴²

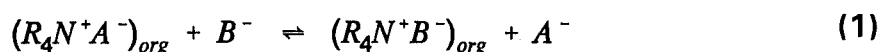
Aquest tipus d'extractants actuen mitjançant la formació de parells iònics; en el nostre cas ens interessen els bescanviadors aniònics, de manera que ens cal tenir en la dissolució aquosa inicial al metall en forma d'un anió. Tenim doncs que els extractants són normalment molècules d'alt pes molecular protonades; per exemple, les amines primàries, secundàries, terciàries o amines i compostos quaternaris formen part d'aquest grup.

Cal conèixer en quina forma es troba l'extractant en qüestió tan a la fase aquosa com a la fase orgànica i el seu comportament quan a la distribució, per poder entendre qualsevol procés d'extracció. Pels bescanviadors aniònics és essencial elucidar la formació i naturalesa de la sal quaternària i la seva relació amb la corresponent base conjugada en el medi.

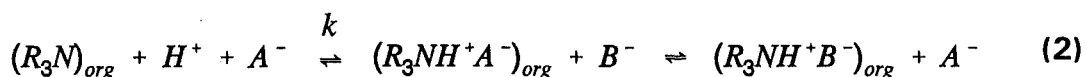
Les sals d'amina i els compostos d'amoni quaternari són els més emprats en processos comercials.^{43,44} Una característica important d'aquests últims és el seu caràcter iònic, el qual es manté tan en condicions àcides com bàsiques. Estan inclosos en dos tipus de grups diferenciats segons la seva solubilitat, activitat superficial i tendència a l'associació molecular. Els que tenen 24 o més àtoms de carboni per molècula, són solubles en dissolvents orgànics i donen un coeficient de distribució alt quan l'extracció és entre un electròlit aquós i una fase orgànica immiscibles. En canvi, els compostos d'amoni quaternaris amb 5 o menys àtoms de carboni són solubles en aigua. Sals amb pes molecular alt són només poc solubles en aigua i es comporten com a electròlits forts. A

baixes concentracions, trobem en dissolució aquosa sals d'amoni quaternari de cadena alquíllica curta en forma de monòmers. De totes maneres, a mida que la concentració augmenta es formen micel·les, i la concentració crítica per a la formació de micel·les depèn de la naturalesa de la molècula de solut, de la longitud de les cadenes hidrocarbonades, de la temperatura, i de la presència i concentració d'altres electròlits. En dissolució aquosa, les sals d'amoni quaternari tendeixen a formar agregats, augmentant aquest efecte quan augmenta el pes molecular del solut. Normalment les sals d'alt pes molecular són solubles en hidrocarburs aromàtics no polars i en la majoria de dissolvents polars com el nitrobenzè i dicloretilè, i poc solubles en hidrocarburs alifàtics.

Les sals d'amoni quaternari intercanvien anions segons la reacció següent:



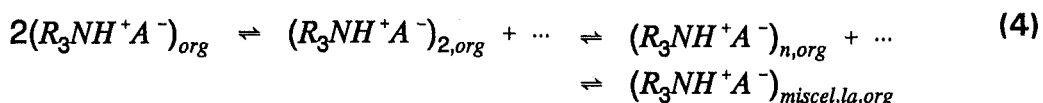
En canvi, per amines primàries, secundàries i terciàries cal primer protonar-les abans de poder actuar com a intercanviadors aniònics; tenen així propietats àcides d'extracció en la forma de base lliure tal que:



que ens dona una constant d'equilibri k :

$$k = \frac{[(R_3NH^+A^-)_{org}]}{[(R_3N)_{org}][H^+][A^-]} \quad (3)$$

La força bàsica de les amines alifàtiques mesurada pels valors de k , varia àmpliament segons el dissolvent orgànic fet servir en les mesures. El valor de k augmenta a l'augmentar la concentració de la sal d'amina, i això és degut a l'agregació de la sal en la fase orgànica, que acaba formant micel·les:



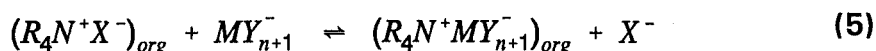
El grau d'agregació depèn de les propietats del dissolvent i de la naturalesa del catió amoni i de l'anió (per exemple augmenta segons $I^- < Br^- < Cl^-$).^{42,43} Per altra part, aquesta associació disminueix augmentant la polaritat o la constant dielèctrica del dissolvent. Quan a la constant d'acció de masses per l'extracció àcida, k , augmenta en sentit contrari i segons l'ordre de dissolvents següent:^{42,43}

ciclohexà < tetraclorur de carboni < benzè < cloroform < nitrobenzè.

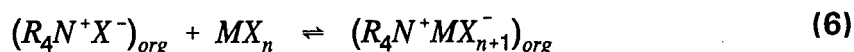
Segons sembla la quantitat d'aigua co-extreta amb l'anió per formació del parell iònic amb la sal d'amina, depèn del caràcter iònic d'aquesta i de la naturalesa del dissolvent, doncs cada dissolvent té una determinada habilitat per a solvatar el parell iònic de la sal d'amina i l'anió. L'efecte de l'aigua co-extreta en el grau de l'extracció no és del tot clar.⁴²

Extracció de complexos metàl·lics amb amines quaternàries:

L'extracció de complexos metàl·lics pot procedir bé segons una reacció d'intercanvi aniònic, o bé segons una reacció d'addició:



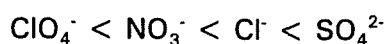
o bé,



El factor controlant és la concentració de X^- lliure en la fase aquosa, tot essent les espècies en la fase aquosa $MX^{(n-1)+}$, $MX_2^{(n-2)+}$, ..., MX_n , MX_{n+1}^- , etc. A concentracions altes de X^- , la reacció dominant serà (6), mentre que a baixes concentracions de X^- , la reacció predominant serà (5).

La interacció entre les sals d'amina i/o els ions d'amoni quaternari amb els complexos metàl·lics aniònics és principalment electroestàtica. A més, tal com el grau o nivell de l'extracció està relacionat amb l'extensió de la formació del parell iònic, la selectivitat dependrà de la càrrega, del tamany, i de l'extensió de la formació del complexe en la fase aquosa. S'aconsegueix major selectivitat variant la concentració de lligand en la fase aquosa. En aquest tipus de sistemes i segons els processos d'agregació, pot tenir lloc la formació d'una tercera fase resultant de l'escissió de la fase orgànica en dues parts. Això normalment succeeix en fases orgàniques força denses i riques en complexe metàl·lic amb la sal d'amina. La formació d'aquesta tercera fase es pot evitar afegint-hi modificadors al dissolvent orgànic, per exemple alcohols alifàtics de cadena llarga que compleixen funcions de solvatació específica de sals d'amina i de complexos metàl·lics mitjançant interaccions dipol-dipol o per enllaços per pont d'hidrogen.

Alguns autors han trobat diverses espècies aniòniques de metalls que són extractables, és a dir, diversos complexos metàl·lics amb varis tipus diferents de lligands. Per exemple, alguns metalls es troben en forma d'oxoanions els quals són extractables per les amines, com ara ReO_4^- , TcO_4^- , MnO_4^- i VO_4^{3-} .^{42,43} Pel crom, molibdè i tungstè, també es formen els oxoanions, però el sistema és més complexe tal que és possible l'agregació i associació protònica amb els complexos aniònics. També poden formar complexos amb ions metàl·lics els anions d'àcids minerals, de manera que l'extensió de la complexació seguiria l'ordre següent:



D'aquesta manera l'extracció de metalls amb sals d'amina quaternària s'afavoreix amb la presència de certs lligands del metall en fase aquosa segons l'ordre expressat.^{42,43} D'altres sistemes estudiats que formen complexos metàl·lics aniònics són, per exemple, tiocianat; carboxilats, concretament acetat, formiat i oxalat; i fosfat.⁹

La separació de V(V) i Mo(VI) s'ha aconseguit en alguns treballs mitjançant l'extracció amb clorur de tri-n-octilmetilamoni (TONAC), també anomenat clorur de tricaprilmetilamoni (Aliquat 336®), de dissolucions aquoses en el rang de pH de 5 a 7 on predominen les espècies de metavanadat, i amb reextracció selectiva.⁴⁵⁻⁴⁷

En el nostre cas, hem escollit doncs el clorur de tricaprilmetilamoni, $\text{R}_3\text{R}'\text{NCl}$ (Aliquat 336®),⁴⁸ degut a les seves característiques d'estabilitat, velocitat de reacció, i de reactiu comercial que ja ha estat emprat en d'altres processos al nostre laboratori, que el fan del nostre interès.

II.2. OBJECTIUS

L'estudi que es presenta a continuació, s'ha dut a terme per tal d'aconseguir els següents objectius proposats:

1. Disseny d'un sistema de membrana líquida per a la separació i concentració de vanadi(V).
2. Desenvolupament del sistema de membrana líquida dissenyat en suports sòlids microporosos laminars de fluoropolivinilidè.
3. Estudi sistemàtic de la influència de les diferents variables físiques i químiques del sistema dissenyat.
4. Aplicació del sistema en un procés de flux continu mitjançant l'ús de membranes líquides en suports sòlids capil.lars microporosos de polipropilè, per tal d'aconseguir la separació i concentració del vanadi(V) en un sol pas.
5. Optimització sistemàtica dels paràmetres físics i químics que intervenen en el sistema de separació i concentració de vanadi(V) amb MLS.
6. Disseny de tècniques d'anàlisi que permetin un seguiment en continu dels processos de transferència de massa (tècnica d'anàlisi per injecció en flux continu o FIA).

II.3. EXPERIMENTAL

II.3.1 REACTIUS I DISSOLUCIONS

Reactius

- 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR), puresa > 99%, Merck, (Alemanya)
- Àcid acètic (HAc) glacial, Probus R.A., (Espanya)
- Acetat sòdic trihidratat (NaAc.3H₂O) sòlid, 99% riquesa, Panreac P.A., (Espanya)
- Metavanadat d'amoni anhidre (NH₄VO₃), 99% riquesa, Panreac P.A., (Espanya)
- Amoniac (NH₃) concentrat (15M), Panreac P.A., (Espanya)
- Nitrat amònic (NH₄NO₃), 98% p/p riquesa, Panreac PRS, (Espanya)
- Iso-propilbenzè (cumè), 99.5% v/v, Farmitalia Carlo Erba, RPE, (Itàlia)
- Dodecà, > 98% puresa, Fluka Chemika, (Alemanya)
- Dodecanol, Merck per a síntesi, (Alemanya)
- Clorur de Tricaprililmetilamoni (A336®), Fluka Chemie, (Alemanya)
- Membrana microporosa laminar de difluoro-polivinilidè, Durapore GVPH 047 00 (Millipore, EUA), de 125 µm de gruix, porositat del 75%, i tamany de porus de 0,22 µm
- Membrana microporosa capil.lar de polipropilè, Henka (Alemanya), tamany de porus de 0,2 µm, i $\phi_{\text{ext}}/\phi_{\text{int}}$ de 1/0,6 mm

Dissolucions

- *Dissolució de PAR* en aigua bidestil.lada a la concentració de 0.1 g/l.
- *Dissolució tampó àcid acètic/acetat (HAc/Ac⁻)*, a pH = 5,5 i 0,5 M de força iònica (I), per a la detecció espectrofotomètrica per formació del complex V(V)-PAR. A un determinat volum d'àcid acètic 1,7 M hi afegim acetat sòdic fins a pH i I, abans esmentats.
- *Dissolució patró de vanadi(V)* de 500 ppm.⁴⁸
- *Dissolució carregada o "feed"*. Preparam dissolucions de V(V) per dilució adequada de la dissolució patró (escollim 5 ppm de concentració de vanadi(V) al feed) i en un tampó acètic/acetat a un pH determinat que serà optimitzat.
- *Dissolució de reextracció o "stripping"*.^{49,50} Preparam dissolucions amb diferents concentracions de NH₃, i de força iònica igualada amb la de la dissolució carregada tot fent servir NH₄NO₃. Inicialment escollim [NH₃] = 0,5 M i I = 0,5 M.
- *Dissolució orgànica o fase membrana*. Preparam volums petits de dissolució orgànica d'A336® (10 ml) amb dos tipus de dissolvents a estudiar: el cumè i el dodecà; en el segon cas cal afegir dodecanol per augmentar-ne la solubilitat de l'amina. La concentració de l'A336® caldrà optimitzar-la també. Inicialment escollim 0,15 M.

II.3.2 APARELLS

- Agitador Rotatori Cenco, per a l'estudi d'extracció líquid-líquid, (Espanya)
- Centrífuga, a 2500 rpm, Pacisa, (Espanya)
- Bany d'ultrasons, Branson, model B1200, (EUA)
- Cel.la de metacril.lat, de transferència de massa a través de membranes líquides suportades (MLS), en configuració laminar (figura II.23)
- Font d'alimentació de voltatge variable (0-24 volts) i fins 1 A d'intensitat, pels motors d'agitació de la cel.la, (Espanya)
- Tacòmetre, IKA-TRON, model DZM 1, 5/20000, per a determinar les revolucions per minut (rpm) dels agitadors de la cel.la, (Alemanya)
- Motors d'agitació D.C., (JVC; 0-15 V; 0-0,5 A), (Espanya)
- Pels "manifolds" FIA, tub de tefló (PTFE) de 0,7 mm de diàmetre intern, (Reactius Scharlau, Espanya)
- Bomba peristàltica Gilson de 4 canals, Minipuls 2 (França)
- Bomba peristàltica Gilson de 8 canals, Minipuls 2 (França)
Equipades, ambdues bombes peristàltiques, amb tubs de tygon groc-groc de $d_i = 1,4$ mm (Reactivos Scharlau, Espanya)
- Vàlvula d'injecció Omnifit, de 6 canals (Reactius Scharlau, Espanya)
- Tub de tefló (PTFE) de 0,7 mm de diàmetre intern, fabricat per Tecator S.A., (Suècia)
- Espectrofotòmetre UV-Visible Perkin-Elmer, Model 554, (Espanya)
- Colorímetre Scharlau Science (RU), emprant un filtre òptic a 545 nm, i equipat amb una cel.la de flux (Hellma, Alemanya) (volum $80 \mu\text{l}$; longitud pas de llum 10 mm)
- Registrador, Linseis, L 6522, (Alemanya)
- Espectrofotòmetre d'emissió atòmica per plasma d'acoblament inductiu (ICP-AES), ARL Model 3410 minitorch, (EUA)⁵¹

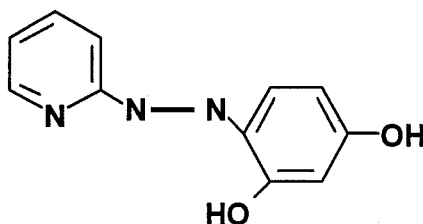
II.3.3 TÈCNiques D'ANÀLISI EMPRADES

La determinació de vanadi(V) es pot fer per diferents tècniques analítiques com volumetries, mètodes elèctrics, tècniques espectrofotomètriques.⁴⁸ Aquestes últimes, en el nostre cas ens aporten una sèrie de característiques analítiques de precisió, sensibilitat, manipulació i temps d'anàlisi adequades per dur a terme la determinació de les nostres mostres. De manera que hem escollit fer la determinació de vanadi(V) en dissolució aquosa per tècniques espectrofotomètriques,^{52,53} emprant tan mètodes d'espectrofotometria molecular (visible) com d'espectroscopia d'emissió atòmica (ICP), tot seguint les tècniques i els procediments que a continuació es descriuen.

II.3.3.1 DETERMINACIÓ ESPECTROFOTOMÈTRICA, EN LA ZONA DEL VISIBLE, MITJANÇANT LA FORMACIÓ DEL COMPLEXE V(V)-PAR (4-(2-PIRIDILAZO)RESORCINOL)

En la literatura,⁴⁸ trobem diferents mètodes espectrofotomètrics per a determinar vanadi que fan servir reactius com la 8-hidroxiquinoleïna (HOx, oxina), el N-benzoil-N-fenilhidroxilamina, àcid fosfòric i tungstat sòdic per formar un heteropoliàcid tungstofosfovanàdic de color groc verdós; àcids hidroxàmics com l'àcid benzohidroxàmic; reactius azo com el PAR, el PAN, bromo o cloroderivats del piridilazofenol, Picraminazo H, Sulfonazo, etc.

Hem escollit el mètode que fa servir el 4-(2-piridilazo)-resorcinol, altrament dit, PAR que és un sòlid a temperatura ambient, de color carbassa, soluble en aigua, forma complexos solubles amb diferents ions metàl·lics,^{54,55} i de fórmula:⁴⁸



Donada la importància que aquest reactiu tindrà en el desenvolupament de la investigació present passarem a donar alguns detalls del mateix. El PAR pot existir en sis formes diferents: en dissolució del 90% de H_2SO_4 i a $\text{pH} < 2$, tenim presents les formes protonades H_5R^{3+} , H_4R^{2+} , i H_3R^+ ; en canvi la molècula neutra existeix en la zona de pH entre 2,1 i 4,2 (amb absorció màxima a 385 nm); l'anió HR^- (a 413 nm) apareix pel rang de pH entre 4,2 i 7; i en dissolucions alcalines, a pH entre 10,5 i 13, els dos grups hidroxils del reactiu estan dissociats formant R^{2-} (a 490 nm).⁴⁸ Amb ions metàl·lics multivalents el PAR dona complexos colorejats, tal que la determinació de metalls amb PAR es realitza en dissolucions aquoses. Les dissolucions de complexos de PAR tenen color vermell o violeta.

El PAR reacciona amb els ions V(IV) o V(V) en un rang de pH entre 1 i 7, donant diferents complexos 1:1 solubles en aigua i de color vermell. A pH entre 1 i 4,5, es formen els complexos corresponents amb λ_{max} al voltant de 525 nm i valors de ϵ entre $1,6 \cdot 10^4$ i $1,7 \cdot 10^4$, respectivament. A valors de pH entre 4,5 i 7, la λ_{max} correspon a 545 nm i els valors respectius de ϵ són de $3,6 \cdot 10^4$ pel VO_2^+ (V(V)), i $3,3 \cdot 10^4$ pel VO^{2+} (V(IV)). En els dos rangs d'acidesa, reaccionen amb el vanadi formes del reactiu PAR ben diferenciades.⁴⁸ L'excés de reactiu lliure no interfereix pràcticament a la λ_{max} del complex amb vanadi.⁵⁶

En cas de tenir d'altres ions metàl·lics en dissolució que també serien acomplexats pel PAR, i per evitar aquestes interferències en la determinació del vanadi seria convenient afegir l'àcid 1,2-diaminociclohexà-tetracètic, DCTA;⁵⁷ aquest acomplexaria a tots els metalls frenant-ne la seva reacció amb el PAR, excepte al vanadi, aconseguint així un

mètode suficientment selectiu pel vanadi.

El mètode amb PAR s'ha fet servir per determinar vanadi en acer, al·leacions,⁵⁶ roques de silicat,^{58,59} tetraclorur de titani, olis de petroli,⁶⁰ materials biològics,⁶¹ aigües residuals i aigües naturals.^{58,62,63}

Aquest mètode de determinació espectrofotomètrica de vanadi es va aplicar de dues maneres diferents:

Determinació de Vanadi en Discontinu⁴⁸

En els experiments de disseny del sistema de membrana, que corresponen als estudis dels equilibris de distribució líquid-líquid, per la determinació del Vanadi es va seguir el següent procediment: a 0,5 ml de la mostra de vanadi, prèviament neutralitzada, afegim 2 ml de dissolució del reactiu PAR i 0,5 ml de tampó HAc/Ac a pH=5,5. Esperem mitja hora, temps establert sota les nostres condicions per assegurar-nos que s'ha complert la formació del complex, i procedim a la determinació del vanadi mitjançant la mesura de l'absorbància a $\lambda_{\max} = 513$ nm en l'espectrofotòmetre descrit anteriorment.

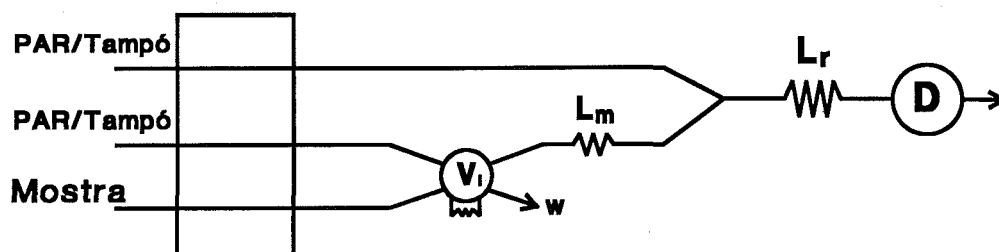
Determinació de Vanadi en Continu Mitjançant la Tècnica d'Anàlisi per Injecció en Flux (FIA)⁶⁴

En canvi, l'estudi de les variables del sistema de membrana líquida es van fer amb un sistema de determinació de V(V) en continu, fent servir la tècnica d'anàlisi per injecció en flux, FIA,⁶⁴ acoblada al sistema de cel·la de membrana líquida en suport laminar (figura II.20). Aquest sistema FIA consisteix en la injecció d'una mostra en dissolució en un flux continu no segmentat. El segment injectat sofreix una dispersió o dilució parcial perfectament reproducible i controlable a través de les característiques geomètriques i hidrodinàmiques del sistema; i si en el flux portador hi tenim el reactiu, el PAR, aleshores reaccionarà amb aquest formant el complex vanadi-PAR que volem determinar. El pas del perfil de concentració per la unitat de detecció (un colorímetre amb registrador) origina un senyal transitori característic del qual extreïem la informació analítica.

La tècnica FIA es distingeix per la seva elevada versatilitat, temps d'anàlisi curts i resultats reproduïbles i exactes. Es a més una tècnica de baix cost i de simple construcció.⁶⁵ El sistema FIA utilitzant la reacció colorimètrica entre vanadi(V) i PAR, es va aconseguir emprant diferent tipus de manifolds que tot seguit descriurem. El manifold es defineix com l'ensamblatge específicament pels sistemes FIA, i fem un manifold enlloc d'ensamblatge per raons de simplicitat d'expressió. Es van avaluar successivament configuracions diferents de manifolds FIA per arribar a assolir un disseny del sistema de detecció FIA òptim. En els diferents esquemes o manifolds FIA mostrats a continuació, V_i representa el volum de mostra injectada, L_m i L_r són respectivament les longituds dels capil·lars de mescla de la mostra i de reacció, D representa al detector, que en aquest cas es tractava del colorímetre descrit anteriorment amb un filtre òptic de 545 nm per mesurar

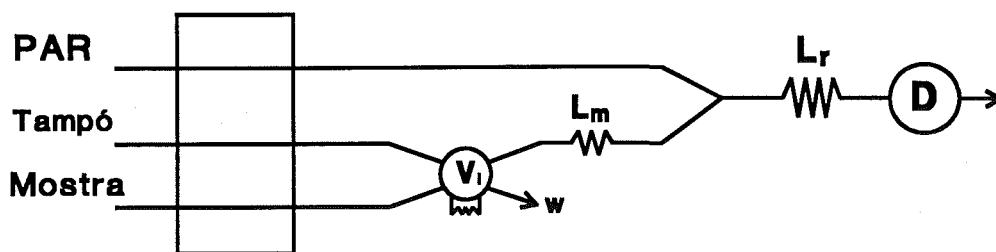
el color (en forma d'absorbància front temps) del complexe format, i w representa el canal de desfeta del sistema. Es van mesclar en l'ordre apropiat dissolucions de vanadi(V), tampó acètic/acetat i reactiu PAR per tal d'aconseguir un medi transparent i reproducible per la mesura de les absorbàncies.

Per començar, en el primer manifold assajat, es va injectar la mostra de vanadi en una dissolució en la que el PAR es trobava ja dissolt en la dissolució reguladora o tampó acètic/acetat, i després aquesta mescla es va ajuntar a un altre canal de dissolució PAR-tampó per garantir les condicions necessàries de pH per a la reacció colorimètrica. En aquest cas, ens vam trobar amb problemes en observar dipòsits sòlids en la cel.la de flux que ens provocaven la consegüent distorsió de el senyal. Això es va atribuir a la lenta precipitació del PAR en les condicions del tampó emprat.



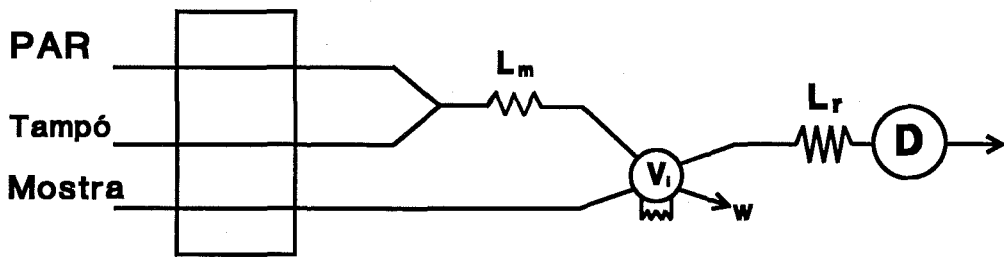
manifold (a)

Per aquesta raó, el següent manifold provat suposava la separació dels reactius PAR i tampó en canals diferents. Ara, la mostra s'introduïa en el canal del tampó i posteriorment es mesclaven amb el PAR, eliminant així la formació del precipitat esmentat. En aquest cas el sistema prenia la següent forma:



manifold (b)

Vam observar una disminució del senyal així com un empobriment de la seva repetitivitat. Aquest efecte es va atribuir al fet que la mescla entre la mostra i el reactiu colorimètric PAR no es feia al pH òptim, ja que aquest es trobava sense tamponar en el moment de produir-se la reacció de complexació. Es tractava doncs d'aconseguir un sistema de compromís, on els reactius entréssin per canals diferents i, això sí, es mescléssin prèviament per tenir el medi tamponat adequat on injectar posteriorment la mostra. Això es va aconseguir tot fent servir l'esquema o manifold següent.



manifold (c)

D'aquesta manera la repetitivitat del senyal i el procés de calibració van èsser molt adients. La figura II.8 mostra aquestes característiques de repetitivitat de vàries mesures amb una de les mostres assajades.

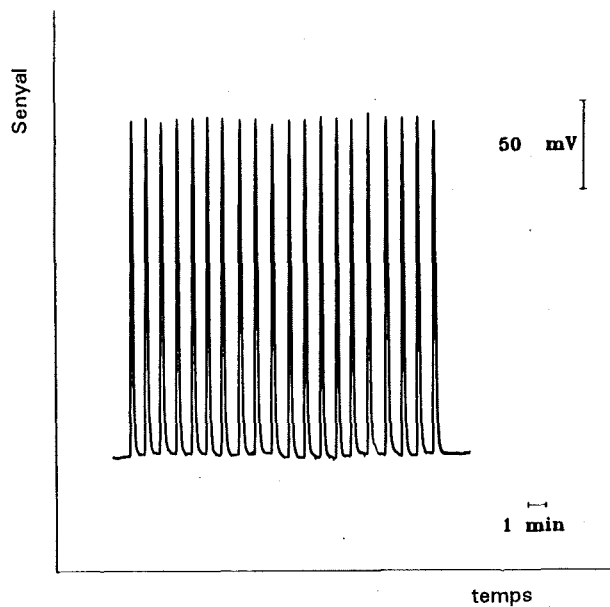


Figura II.8: *Repetitivitat del senyal FIA per a injeccions successives fent servir el manifold (c).*

Un cop dissenyat el sistema FIA, es van investigar de forma sistemàtica els paràmetres físics que afecten al funcionament del sistema FIA (volum d'injecció de mostra, longitud dels capil.lars i característiques hidrodinàmiques), i aquells paràmetres químics que afecten a la reacció vanadi(V)-PAR (concentració dels reactius, condicions de pH i concentració salina de les mostres). D'aquesta manera vam poder determinar les condicions necessàries per assolir una relació lineal òptima entre el senyal de resposta i la concentració de vanadi(V) en el rang de concentracions de 0,6 a 5 ppm, incloint òptima sensibilitat, precisió i velocitat de mostreig.

Es van obtenir corbes de calibrat en forma del senyal d'absorbància (a la longitud d'ona corresponent al màxim d'absorbància) en funció de la concentració de vanadi(V).

D'aquestes representacions lineals en determinem els corresponents pendents, és a dir, les sensibilitats de manera que l'optimització sistemàtica dels diferents paràmetres del sistema (esmentats anteriorment) es porta a terme comparant-ne les sensibilitats del calibrat. En la figura II.9 es mostren els corresponents pics obtinguts al fer un calibrat del sistema.

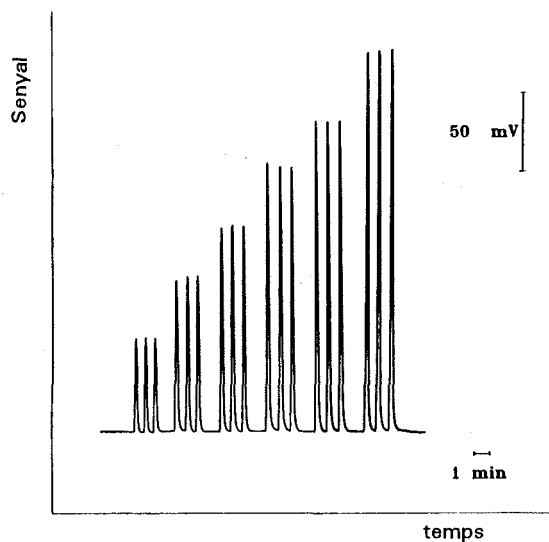


Figura II.9: Calibrat en forma de pics front temps.

El manifold final va ser optimitzat variant sistemàticament els valors dels seus paràmetres característics, com són longitud dels capil.lars de mescla i reacció, volum d'injecció de mostra i flux lineal. Els resultats d'aquest estudi s'han recollit gràficament. Les figures II.10a i II.10b, en forma de corbes de sensibilitat i calibrat respectivament, mostren la influència del volum d'injecció de mostra.

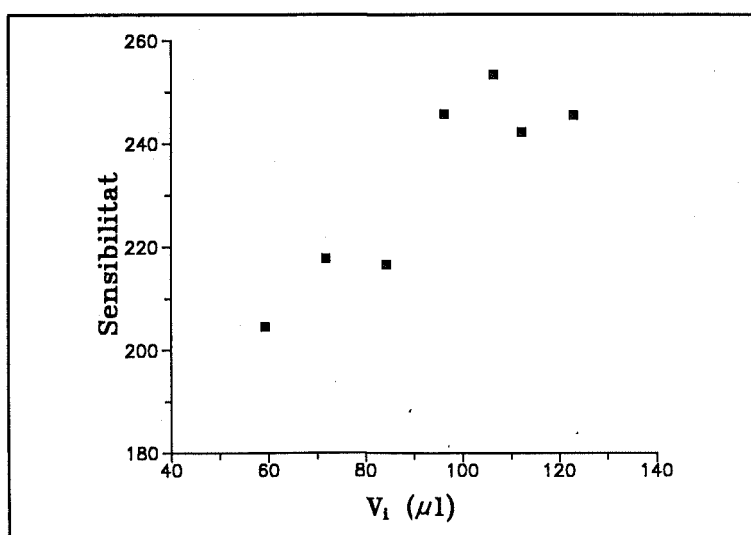


Figura II.10a: Influència del volum d'injecció de mostra (V_1) en la sensibilitat.

El volum de mostra es va variar entre 59,3 i 123,1 μl tot mantenint la resta de paràmetres constants: capil.lar mescla (L_m) de 51,5 cm; capil.lar de reacció (L_r) de 200 cm; cabal PAR de 1,10 ml/min; cabal tampó de 1,13 ml/min; cabal total de 2,21 ml/min. Com podem veure, un V_i entre 96,3 i 123,1 μl és el més recomenat en termes de sensibilitat.

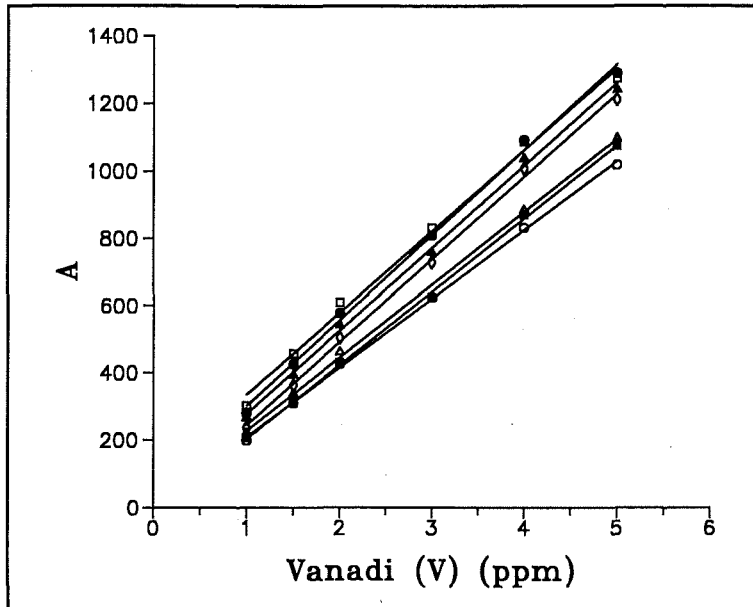


Figura II.10b: Influència del volum de mostra en les corbes de calibrat.
 En el gràfic, V_i en μl és: (○) 59,3; (■) 71,8; (△) 84,3; (◇) 96,3; (●) 106,5; (□) 112,3 i (▲) 123,1.

L'efecte en la variació de la longitud del capil.lar de reacció es mostra en les figures II.11a i II.11b. L_r es va variar entre 102 i 400 cm. Com podem observar en les figures, longituds entre 100 i 200 cm són les més apropiades per assolir un temps de reacció prou gran, i obtenir així el producte de la reacció amb la màxima sensibilitat del sistema de detecció.

D'altra banda, es va trobar que la longitud del capil.lar de mescla no afectava a la sensibilitat del senyal obtingut en un rang de 26,9 a 100 cm.

Quan al flux lineal o flux total del sistema FIA, es va variar entre 0,96 i 4,62 ml/min. Els resultats de la figura II.12, mostren que pel millor funcionament del sistema cal treballar a partir de 2,64 ml/min, ja que un augment d'aquest flux no implica variació de la sensibilitat.

També, es va poder comprovar que variacions del flux lineal per cada canal no afecten a la sensibilitat del senyal.

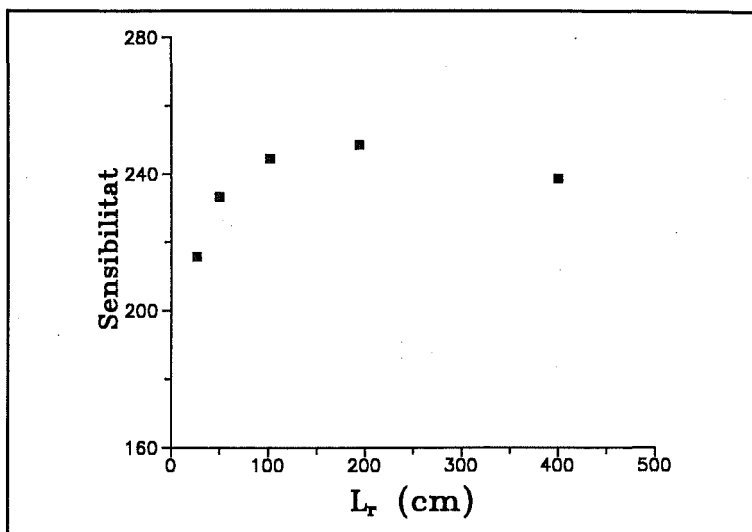


Figura II.11a: Influència de la longitud del capil.lar de reacció en la sensibilitat.

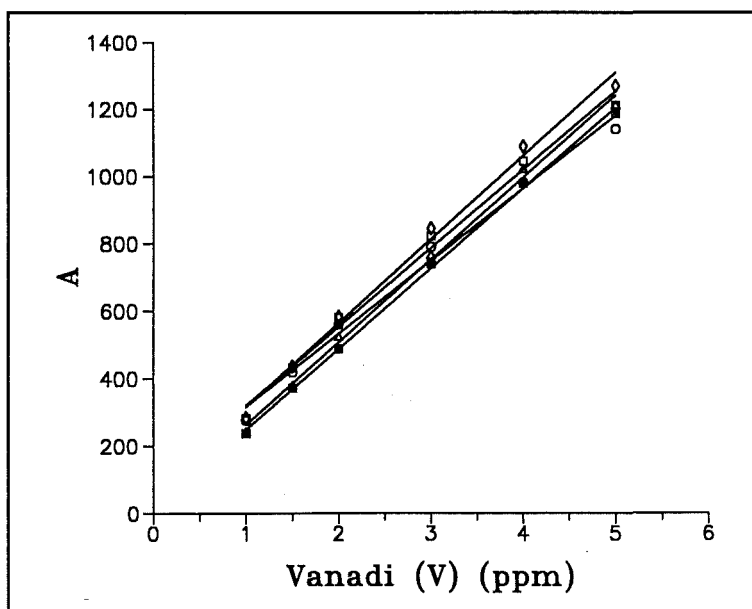


Figura II.11b: Influència de la longitud del capil.lar de reacció.
 En el gràfic L_r en cm és: (○) 26,4; (□) 50,1; (Δ) 101,8; (◇) 194 and (■) 400.

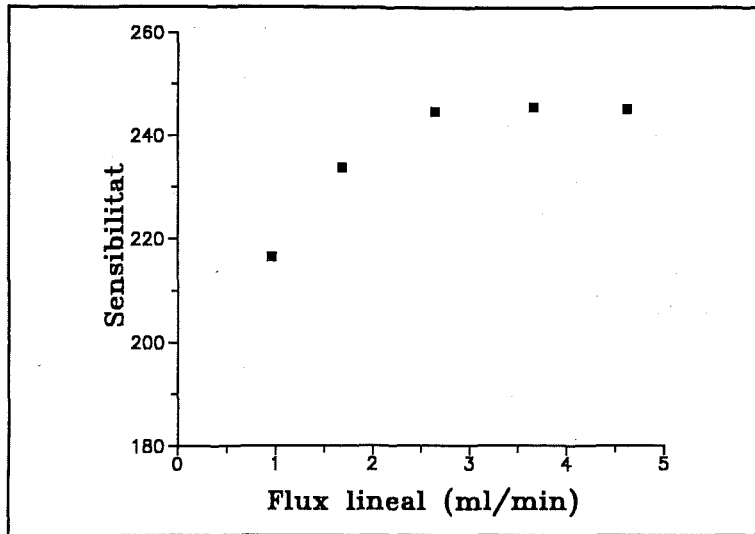


Figura II.12a: Influència del flux lineal total en la sensibilitat.

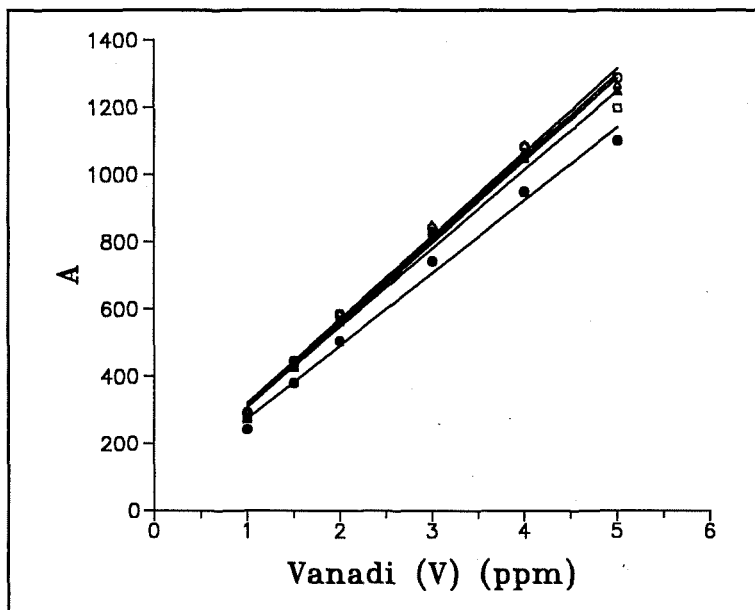


Figura II.12b: Influència del flux lineal en les corbes de calibrat.

En la gràfica (a) flux lineal en ml/min és: (●) 0,96; (□) 1,68; (Δ) 2,64; (◇) 3,66 i (○) 4,62.

Els resultats descrits anteriorment van ser verificats repetint els experiments amb els paràmetres òptims obtinguts. Aquest procediment ens va permetre validar els resultats de l'estudi sistemàtic obtinguts. Així, es van fer servir les següents condicions pel manifold FIA optimitzat: 123,1 μ l V_i , 51,5 cm de L_m , 200 cm L_r , i un flux lineal de 2,64 ml/min. Sota aquestes condicions vam poder assolir una velocitat de mostreig de 120 mostres/h.

Posteriorment, es va passar a estudiar els paràmetres químics del sistema de determinació FIA, centrant-nos bàsicament en la versatilitat del mateix per les anàlisis de mostres amb alt contingut salí. Pel mateix procediment emprat fins ara, vam comparar els resultats obtinguts amb el tampó a diferents forces iòniques fins aconseguir un sistema químic prou bo per a la determinació de mostres en un rang de força iònica entre 0,5 i 4,5 M. El sistema químic final va ser modificat respecte de l'inicial emprant un tampó d'acètic/acetat a força iònica 3,4 M que ens permetrà la determinació de mostres de contingut salí diferent en un rang de 0,5 a 4,5 M de força iònica; i un capil·lar de reacció del manifold c de 304 cm. Els resultats obtinguts es recullen en la figura II.13.

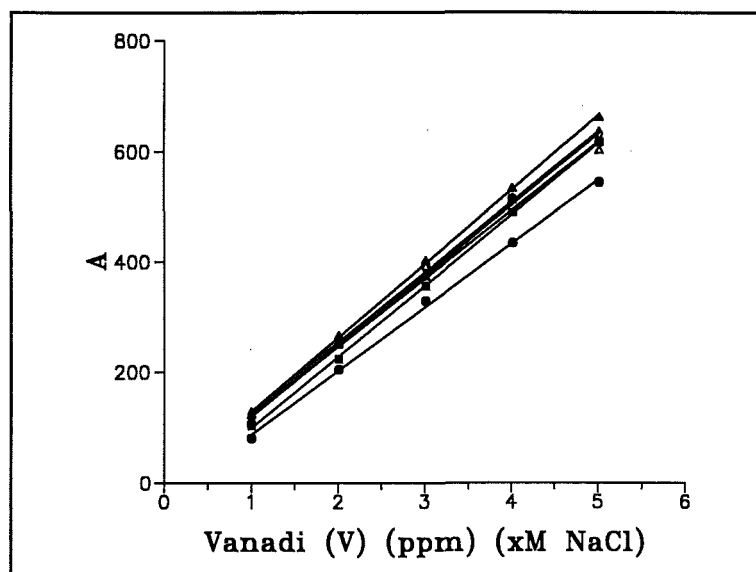


Figura II.13: Influència de la força iònica de la mostra. En la gràfica, la força iònica en mol/l (M) és: (●) 0,5; (|) 1,0; (▲) 2,0; (◇) 3,0; (○) 4,0; (□) 4,3 and (Δ) 4,5.

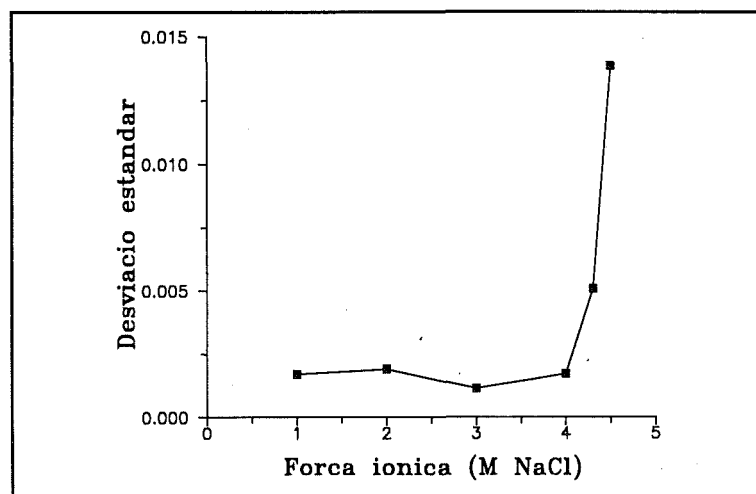


Figura II.14: Desviació estàndard de les mesures a diferents concentracions salines de les mostres.

En la figura II.14 on es mostra la desviació estàndar en les mesures a cada força iònica assajada, hi podem comprovar que des de 0,50 fins 4,00 M, tenim desviacions molt petites, i per forces iòniques majors augmenta l'error en la determinació, però sense arribar a ser important. Aleshores, en aquest rang de concentració salina és possible determinar vanadi(V) amb el nostre sistema automatitzat (FIA).⁶⁶

II.3.3.2 DETERMINACIÓ ESPECTROFOTOMÈTRICA PER EMISSIÓ ATÒMICA EN PLASMA D'ACOBLEMENT PER INDUCCIÓ (ICP-AES)

Tots els avantatges esmentats en el capítol anterior de la tècnica d'anàlisi per ICP respecte a d'altres tècniques i el fet que vam disposar d'un aparell a partir d'un determinat moment, ens van permetre fer les anàlisis en discontinu amb una tècnica ràpida i reproducible que ens facilità la determinació del vanadi.

Per a l'anàlisi de les nostres mostres es va fer servir la línia d'emissió 311,071 nm del vanadi, amb un límit de detecció de 0,002 ppm i rang lineal entre 0,02 i 200 ppm, segons les especificacions de l'aparell.^{51,67} L'elevada concentració salina de les nostres mostres és un punt d'inestabilitat que vam haver de solucionar diluint-les prèviament a l'anàlisi.

II.3.4 PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

El conjunt d'experiments necessaris per caracteritzar els processos de *distribució líquid-líquid* de vanadi(V), es van dur a terme en discontinu. En diferents tubs d'extracció d'uns 25 ml de volum, vam posar en contacte 10 ml de dissolució aquosa amb 1 o 5 ppm de V(V) (solució carregada, ajustant-ne el pH amb tampó HAc/Ac⁻ a concentració salina total de 0,5 M) amb 10 ml de dissolució d'A336® 0,15 M en cumè o en dodecà. Es portaven els tubs a agitació constant i homogènia durant el temps corresponent. Finalment, separant les fases i determinant el contingut de vanadi(V) remanent a la dissolució carregada, podem calcular el grau d'extracció del sistema químic assajat, segons les expressions següents:

$$E = \frac{(C_{feed,ini} - C_{feed,fin})}{C_{feed,ini}} * 100 \quad \text{o bé,} \quad K_D = \frac{[V(V)]_{org}}{[V(V)]_{aq}}$$

Per l'estudi dels sistemes de *membrana líquida suportada laminar*, es va utilitzar una cel.la fabricada amb metacrilat, (figura II.15) amb dos compartiments (A) separats per una finestra circular, B, de 4,0 cm de diàmetre, on es col.loca la membrana. La membrana líquida es prepara per impregnació del suport laminar microporós amb la dissolució orgànica d'Aliquat 336® en isopropilbenzè (cumè) o dodecà, i es situa a la finestra circular esmentada de la cel.la. Aquest suport polimèric és de di-fluoro-polivinilidè.

Seguidament, introduïm volums iguals, 200 ml de dissolucions carregada i de reextracció en els compartiments **A** de la cel.la, a cada costat de la membrana respectivament. Acabem de montar la cel.la, incorporant-hi el sistema d'agitació que consta d'unes pales de tefló (veure figura II.15) a les fases aquoses impulsades per motors de corrent contínua, que es connecten a una font d'alimentació adient que ens regula la velocitat d'agitació. Emprem un tacòmetre per mesurar aquesta velocitat. Les experiències comencen a partir de l'instant en que es connecta el sistema d'agitació d'aquestes dissolucions, considerant-lo com el temps zero per a la transferència de V(V).

La força iònica de les dissolucions carregada i de reextracció es va mantenir igualada en tots els experiments, per evitar flux d'aigua degut a la pressió osmòtica.⁵⁰ Les experiències es van desenvolupar en una habitació termostatitzada a 25 ± 1 °C.

El transport del vanadi a través de la membrana líquida es va monitoritzar mitjançant mesures "on-line" de la concentració de V(V) en la dissolució carregada. Aquestes determinacions es van fer amb el sistema d'anàlisi per injecció en flux (FIA),⁶⁴⁻⁶⁶ descrit anteriorment. Es van recollir les dades experimentals de transport de vanadi en forma de la seva concentració front del temps, prenent la primera mostra als 10 minuts de funcionament, i la resta de punts cada 10 minuts durant una hora. Les dades així recollides són transformades (tal i com s'ha explicat en el capítol I), per obtenir els valors de coeficient de permeabilitat corresponents. Recordem que pel càlcul dels coeficients de permeabilitat fem servir l'expressió següent:

$$-\ln \frac{C_f}{C_{f,0}} = \frac{A}{V} P t \quad d'on, \quad P = b \frac{V}{A}$$

on $C_{f,0}$ i C_f són les concentracions de vanadi(V) a la dissolució carregada ("feed") inicial i al temps t , respectivament; V correspon al volum de la dissolució carregada, i A a l'àrea efectiva de la membrana líquida.

Aquests coeficients ens serviran per poder caracteritzar el funcionament del nostre sistema de MLS laminar pel transport del V(V). Cada valor obtingut és el resultat de dos a tres replicats, de manera que **la incertesa obtinguda pel coeficient de permeabilitat és de $\pm 0,001$ (cm/min)**, calculada a partir de la incertesa del pendent, b .

En el cas dels experiments en presència de PAR com a reactiu complexant a la dissolució carregada,⁸¹ no podem realitzar la determinació espectrofotomètrica amb FIA donada la interferència del PAR. Per aquest motiu, la monitorització del transport de vanadi es fa prenent mostres (1 ml) periòdicament durant el temps de l'experiment. Mostres que s'analitzen mitjançant la tècnica d'emissió atòmica per plasma d'acoblament inductiu (ICP-AES), descrit anteriorment. En aquest cas es tracta d'un sistema de determinació "off-line".

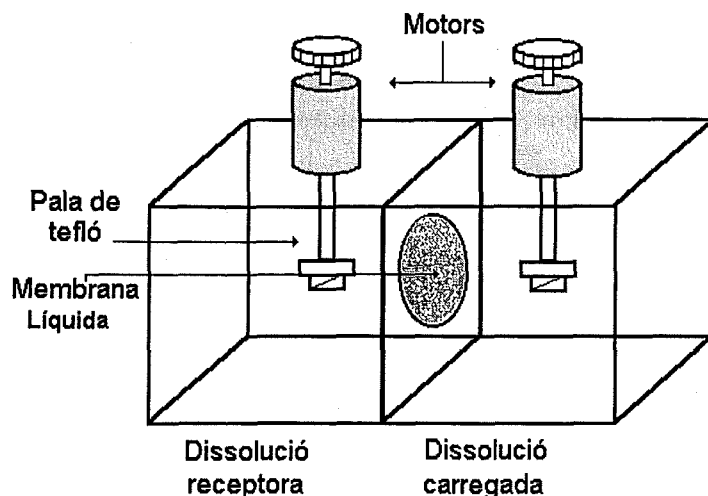


Figura II.15: Esquema de la cel·la de transport a través de membranes líquides suportades en configuració laminar. Dimensions: 15x10x10 cm.

Per augmentar el rendiment del sistema de **MLS capil.lar**, dissenyem un mòdul (veure figura II.16) inicialment amb 10 fibres capil.lars. Aquestes fibres es troben dins d'una espècie de tub d'assaig (de 15 cm de longitud), on hi encabim la dissolució de reextracció a un volum fixe i petit respecte al volum de dissolució carregada inicial que podem tractar, i que tindrem recirculant al llarg de cada experiment per la part interna de les fibres.

Per l'impregnació del suport sòlid de la membrana cal tenir les fibres en dissolució, de manera que, primer de tot, introduïm la dissolució receptora (d'amoniac 0,50 M) al mòdul evitant la formació de bombolles d'aire (doncs ocuparien un volum que hauria de correspondre a la dissolució receptora i ens farien perdre rendiment de reextracció i reproduïbilitat). Posteriorment, impulsem la dissolució orgànica extractant (A336® en dodecà/dodecanol) per dins de les fibres buides amb l'ajut d'una bomba peristàltica, i la mantenim en recirculació durant aproximadament una hora, temps suficient per aconseguir impregnar totalment el suport. En aquest punt, recirculem aigua bidestil.lada per l'interior de les fibres durant uns deu minuts, i així arrosseguem i eliminem l'excés de fase orgànica, és a dir, la que no s'ha impregnat a les parets de les fibres. Finalment, introduïm la dissolució carregada inicial pel mateix conducte i també la recirculem al llarg de l'experiència (400-500 ml). Les experiències comencen a partir de l'instant en que la dissolució carregada surt per l'extrem de sortida del mòdul i iniciem així la recirculació.

La força iònica de les dissolucions aquoses es va mantenir igualada en tots els experiments per evitar flux d'aigua degut a la pressió osmòtica.⁵⁰ Les experiències es van dur a terme en una habitació termostatitzada a 25 ± 1 °C.

El transport del vanadi es va monitoritzar també amb el sistema FIA descrit anteriorment, prenent la primera mostra de la dissolució carregada als 15 minuts de l'inici de l'experiència, i la resta de punts cada 15 minuts durant 3 hores, recollint dades d'absorbància front temps que tractarem convenientment per obtenir els valors de concentració de vanadi(V), i calcular posteriorment els coeficients de permeabilitat corresponents. A diferència del cas de la MLS laminar, aquest sistema de MLS capil.lar resulta ser un sistema de transport de vanadi(V) més lent, de manera que per això agafem mostres més espaiades en el temps (per trobar valors de concentració de vanadi(V) de mostres de la dissolució carregada recollides temporalment, significativament diferents), i també el temps total de l'experiència és, conseqüentment, més llarg. Al final de l'experiència, es recollia en alguns casos la dissolució de recuperació per determinar-ne així la concentració final i, per tant, el factor de concentració assolit.

Amb les dades de concentració de vanadi(V) de la dissolució carregada, recordem com arribem a calcular els coeficients de permeabilitat segons les equacions següents (veure capítol I):

$$-\ln \frac{C_{entr}}{C_{entr}^o} = \frac{A}{V} P^* \frac{\phi}{\phi+1} t \quad d'on, \quad b = \frac{A}{V} P^* \frac{\phi}{\phi+1}$$

on C_{entr}^o i C_{entr} són les concentracions de la dissolució carregada a l'entrada del mòdul de capil.lars o fibres buides, inicial i al temps t , respectivament; P^* és el coeficient de permeabilitat modificat, V és el volum de la dissolució carregada, i A correspon a l'àrea efectiva de la membrana líquida corresponent a l'àrea efectiva dels suports de fibra buida del mòdul (figura II.16).

Substituint $\phi = Q_T/P^*L\epsilon\pi NR$, i definint $\phi = z/P^*$, on $z = Q_T/L\epsilon\pi NR$, arribem a l'expressió final de P^* :

$$P^* = \frac{bzV}{Az - bV}$$

Aquests coeficients ens serviran per poder caracteritzar el funcionament del nostre sistema de MLS capil.lar pel transport del V(V). Cada valor obtingut és el resultat de dos a tres replicats, de manera que **la incertesa obtinguda pel coeficient de permeabilitat és de $\pm 0,001$ (cm/min)**.

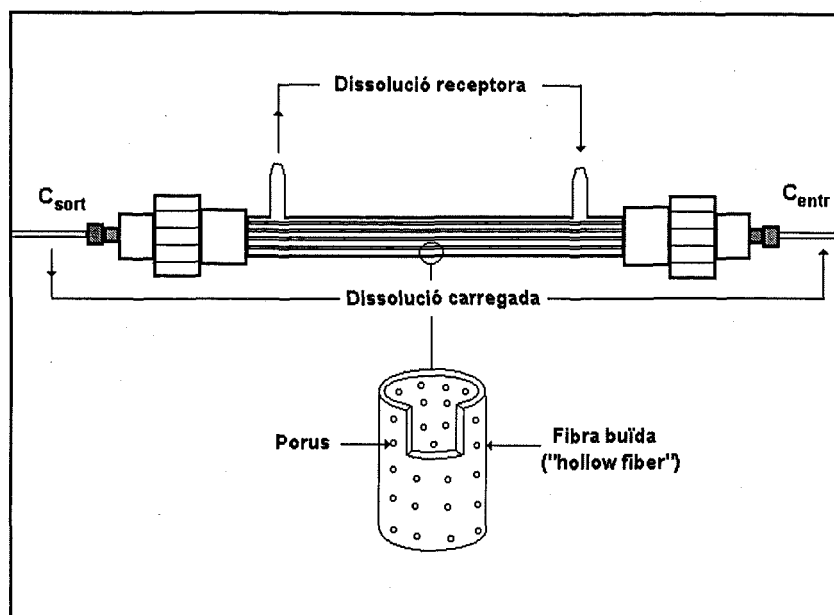


Figura II.16: Esquema del mòdul de capil·lars de fibra buïda (hollow fiber) pel transport-preconcentració de vanadi(V) a través de membranes líquides suportades.

II.4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

II.4.1 DISSENY DEL SISTEMA DE MEMBRANA LÍQUIDA. EQUILIBRIS DE DISTRIBUCIÓ LÍQUID-LÍQUID DE L'ESPÈCIE $\text{VO}_2(\text{OH})_2$ AMB CLORUR DE TRICAPRILMETILAMONI (ALIQUAT 336®) COM A TRANSPORTADOR EN ISOPROPILBENZÈ I DODECÀ.

La separació d'ions amb membranes líquides es basa en els processos de distribució líquid-líquid de l'ió a separar, i és per això que cal conèixer aquests processos prèviament al disseny del sistema de membrana líquida pel transport de l'ió en qüestió.⁶⁸⁻⁷² Ens vam centrar primer en determinar el temps necessari per aconseguir l'equilibri en el procés d'extracció del V(V) amb A336®, i posteriorment vam estudiar la influència del pH en dit procés pels diferents dissolvents utilitzats (doncs és ben coneguda la influència del dissolvent orgànic en els processos d'extracció i en els de separació a través de membranes líquides).⁷³ Per això, vam realitzar experiments en discontinu de distribució líquid-líquid on variavem el temps d'extracció i el pH de la dissolució carregada en cada cas, per determinar-ne així quines són les millors condicions d'extracció de vanadi(V) per l'Aliquat 336® dissolt en cumè o en dodecà.

II.4.1.1 DETERMINACIÓ DEL TEMPS D'EQUILIBRI DE L'EXTRACCIÓ

Quan a la determinació del temps d'equilibri del sistema químic d'extracció, seguint el procediment anteriorment descrit, en varis tubs d'extracció vam prendre dissolució carregada amb 1 ppm de V(V) a pH 5,5 i 0,5 M amb dissolució orgànica en cumè. En el cas del dodecà, la dissolució carregada contenia 5 ppm de V(V) en les mateixes condicions. La dissolució de dodecà contenia un 10% de dodecanol per facilitar la solubilitat de l'amina en el dodecà.

Els resultats obtinguts es recullen en la figura II.17 en forma de rendiment de l'extracció (E) front el temps d'agitació (min). S'observa com assolim el màxim d'extracció ràpidament i pràcticament igual per tots dos dissolvents. La diferència en els valors d'E entre el dodecà i el cumè no és representativa, donat que les condicions de partida (concentració de vanadi) eren força diferents.

II.4.1.2 INFLUÈNCIA DEL pH DE LA DISSOLUCIÓ CARREGADA EN LA DISTRIBUCIÓ-EXTRACCIÓ DEL VANADI(V)

Com hem pogut comprovar en els apartats anteriors, la química del vanadi(V) en dissolució és complexa i depèn tan de la concentració en què es treballa en la dissolució carregada com del seu pH (veure figura II.3).² Degut a que treballem amb petites concentracions, de l'ordre de ppm (mg/l), només tindrem espècies monomèriques del vanadi(V) en dissolució.

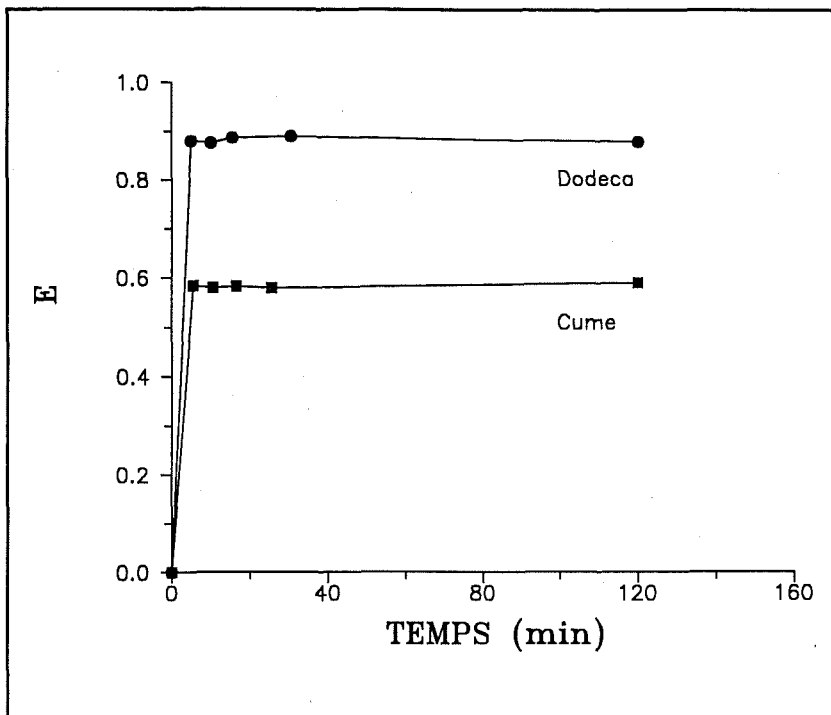


Figura II.17: Determinació del temps d'equilibri en el procés de distribució líquid-líquid pels dos dissolvents emprats.

Per tal d'estudiar la influència del pH de la dissolució carregada, vam realitzar una sèrie d'experiments a diferents valors de pH inicial d'aquesta dissolució per a cada dissolvent (cumè i dodecà), tot agitant durant 5 minuts (suficients per assolir l'estat d'equilibri químic, veure figura II.17). Els resultats obtinguts es troben representats en la figura II.18, en forma de logaritme del coeficient de distribució de vanadi(V), $\log K_D$, front pH.

Com es veu, l'extracció màxima de vanadi s'assoleix al voltant de pH 5 tan en el cas del cumè com pel dodecà, trobant un marge de treball més ample i un comportament més regular amb el dodecà. Aquests factors, juntament amb el fet que el dodecà és menys volàtil i menys agressiu pels suports sòlids emprats en el sistema de membrana líquida suportada, fan que l'escollíssim per al posterior estudi del nostre sistema.

Com podem veure al diagrama de distribució d'espècies de vanadi(V) en funció del pH de la figura II.3,² entre pH 4 i 8 i a concentracions inferiors a $5 \cdot 10^{-3}M$, l'espècie majoritària és el $VO_2(OH)_2^-$ (metavanadat), tal que li atribuïm la major responsabilitat en l'extracció per formació d'un parell iònic amb l'extractant escollit (amina quaternària, A336®). La menor extracció observada als extrems de l'interval de pH estudiat suggereix que aquest parell iònic es modificarà amb el pH per aconseguir així la reextracció del vanadi en una nova fase aquosa.

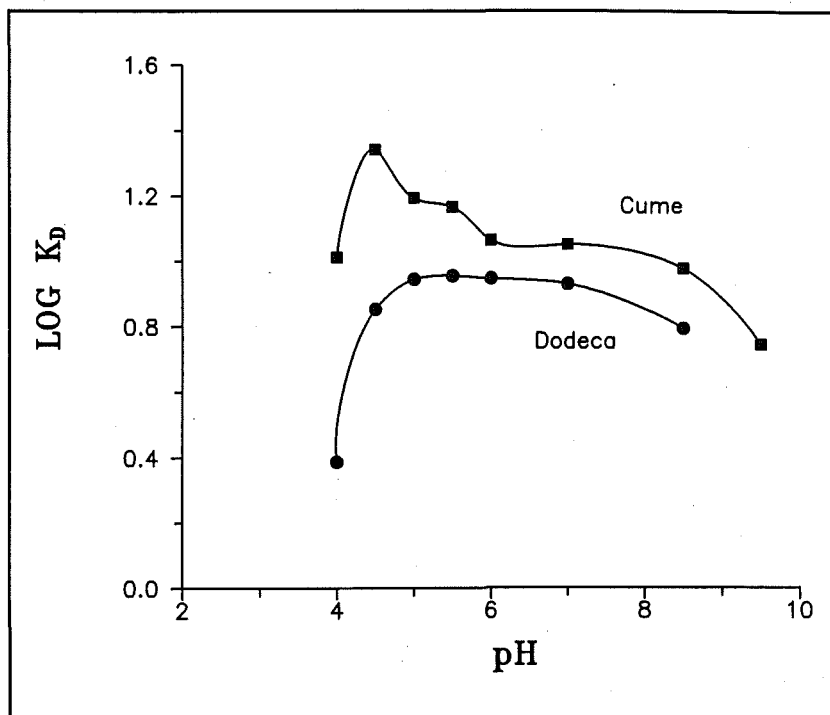
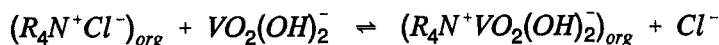


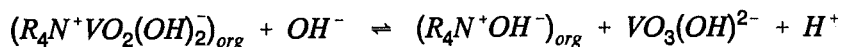
Figura II.18: Influència del pH de la dissolució carregada en la distribució del vanadi(V) pels dos dissolvents estudiats.

De les observacions realitzades i dels resultats obtinguts, podem suggerir que el nostre sistema d'extracció és el resultat de la següent reacció:



II.4.1.3 ESTUDI DEL SISTEMA DE REEXTRACCIÓ

El procés de reextracció s'ha basat en la baixada de l'extracció a pH bàsics, que es podria interpretar segons l'equació:



Com es veu en la reacció, els OH^- serien els responsables de la reextracció del vanadi(V) trencant el parell iònic format a la membrana amb el reactiu extractant, i intercanviant el vanadat pels OH^- . Ens interessa doncs un pH bàsic a la dissolució de reextracció. A pH bàsics, l'espècie predominant és VO_3OH^{2-} (pirovanadat).²

El medi escollit és un medi bàsic d'amoniac, NH_3 ,⁴⁹ i per tal d'evitar processos d'òsmosi, tan la dissolució a tractar com la de reextracció es van acondicionar a la mateixa força iònica, afegint NH_4NO_3 a la dissolució receptora.⁵⁰ Per començar, vàrem emprar 0,5 M de NH_3 i $I=0,5$ M.⁴⁹

II.4.2 PERMEACIÓ DE VANADI(V) A TRAVÉS D'UNA MEMBRANA LÍQUIDA EN SUPORT LAMINAR CONTENINT ALIQUAT 336® COM A TRANSPORTADOR.

A partir dels resultats de distribució líquid-líquid obtinguts, implementem el nostre sistema químic en la tècnica de separació de membranes líquides (ML). Particularment estudiarem la configuració de les ML suportades, que es poden representar esquemàticament pel cas del vanadi segons la figura II.19 :^{1,44,70,74,75}

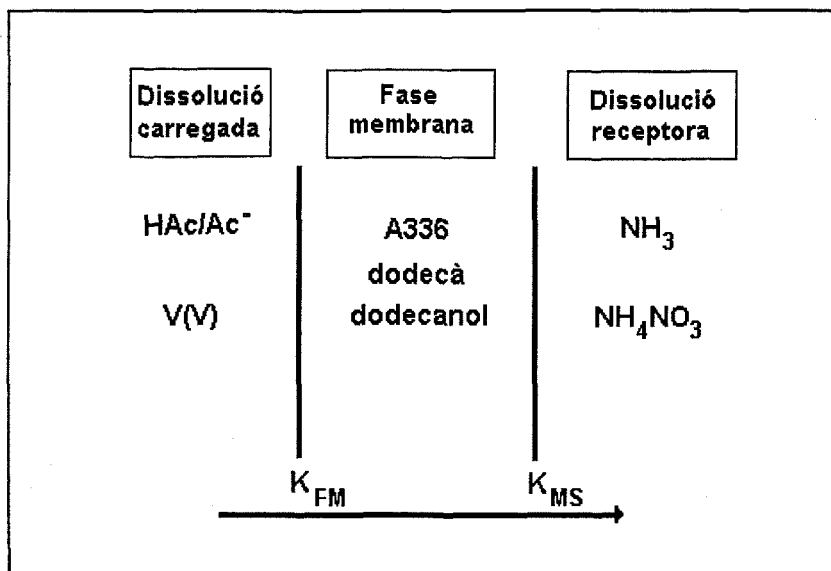


Figura II.19: Esquema de la membrana líquida suportada pel transport de vanadi(V) entre les dissolucions carregada i receptora.

Pel sistema de membranes líquides suportades, MLS o SLM (Supported Liquid Membranes),^{1,74,75} fem com a fase membrana un suport sòlid lipofílic i microporós (difluoro-polivinilidè) **en configuració laminar**, el qual cal impregnar de la dissolució orgànica d'A336®, de manera que actua de membrana de separació entre les dissolucions carregada ("feed") i de reextracció o receptora ("stripping"), facilitant el transport selectiu del component desitjat, en el nostre cas del V(V) (veure figura II.20).

Ens vam proposar d'optimitzar el funcionament del sistema de membrana líquida suportada laminar, per tant ens vam dirigir a fer un estudi sistemàtic de les variables físiques i químiques que determinen els fenòmens de transport involucrats en el nostre sistema.⁷⁶⁻⁸⁰

Es va investigar la influència dels paràmetres, tan químics (p.e. condicions de la membrana, condicions àcides de la dissolució carregada, força iònica de les fases aquoses) com físics (p.e. influència de l'agitació) en el transport de massa de vanadi.

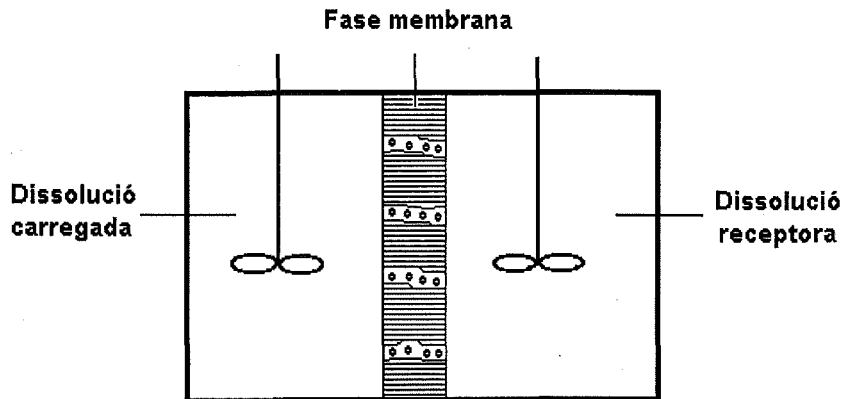


Figura II.20: Representació esquemàtica i general d'una membrana líquida suportada laminar

El sistema de membrana líquida suportada pel vanadi(V) l'hem indicat prèviament en la figura II.19, on la dissolució carregada és una dissolució aquosa tamponada a $\text{pH} = 5,5$ ajustat amb HAc/Ac^- 0,50 M (I), contenint aproximadament 5 ppm de V(V). La fase membrana consisteix en una dissolució orgànica d'Aliquat 336® 0,15 M en cumè o dodecà (+10% dodecanol). I la dissolució receptora més adequada es tracta d'una dissolució amoniacal de 0,5 M, ajustada a la mateixa força iònica que la dissolució carregada fent servir nitrat amònic.

II.4.2.1 INFLUÈNCIA DE LES CONDICIONS HIDRODINÀMIQUES DEL SISTEMA.

Les condicions hidrodinàmiques del sistema venen determinades per la velocitat d'agitació de les dissolucions aquoses en la cel.la de membrana ja descrita. Per aquest estudi es van dissenyar diverses experiències variant les revolucions per minut (rpm) del sistema d'agitació esmentat des de 300 fins a 1100.

Els resultats obtinguts, representats en la figura II.21, ens mostren com el coeficient de permeabilitat s'observa pràcticament independent a la velocitat d'agitació per sobre de 500 rpm. Tenint en compte aquests resultats, vam escollir 800 rpm d'agitació per assegurar una mínima influència dels processos de difusió sobre la permeabilitat de la membrana, i la vam fer servir per a la resta d'experiències.^{1,74}

II.4.2.2 ESTUDI DE LA COMPOSICIÓ QUÍMICA DE LA FASE MEMBRANA EN DOS TIPUS DE DISSOLVENTS.

En aquest cas, l'estudi inclou determinar la influència del dissolvent orgànic, de la concentració del transportador (anomenat "carrier") i l'ús de modificadors, a la fase membrana.

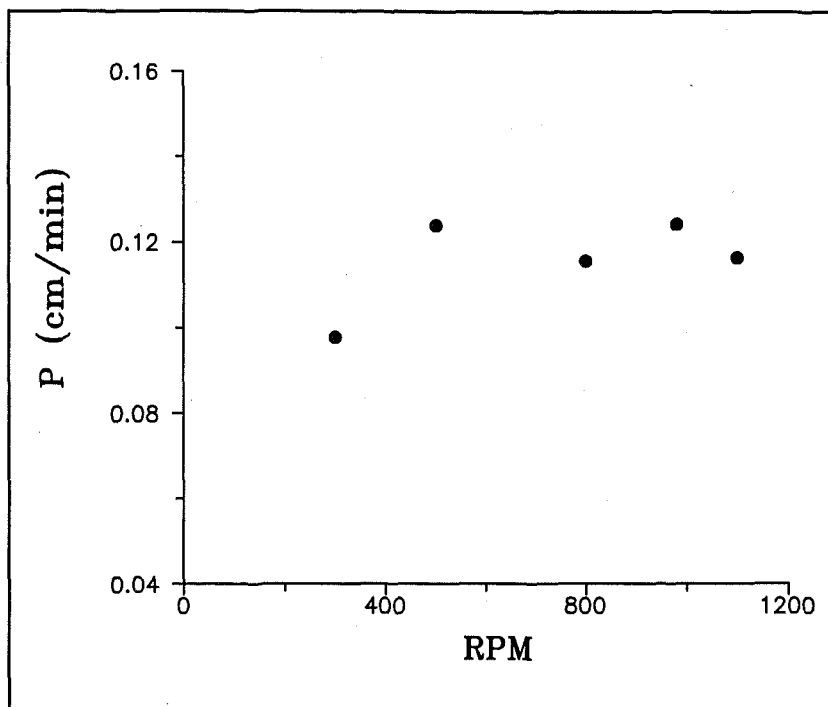


Figura II.21: Influència de les condicions hidrodinàmiques del sistema ($P \pm 0,001$ cm/min).

Primerament es va comprovar que el nostre sistema funcionava com un procés de transport facilitat pel vanadi(V), de manera que es va dissenyar una experiència en absència de l'agent extractant a la fase membrana (l'A336®), comprovant que amb el dodecà de dissolvent orgànic a la fase membrana no hi ha transport de vanadi, mentre que pel cumè s'aconsegueix transportar vanadi a nivell de ppb.

Quan al **temps de vida** de la membrana, és a dir l'estabilitat amb el temps de la membrana líquida, també va ser investigat mitjançant determinacions periòdiques del corresponent coeficient de permeabilitat (Figura II.22). S'observa que el coeficient de permeabilitat (que és funció del pendent de la representació gràfica) disminueix més ràpidament en el cas del cumè que en el cas del dodecà. Això, que és interpretat com una pèrdua de l'activitat de la membrana líquida, implica que el sistema de membrana líquida suportada (MLS) emprant dodecà com a solvent té temps de vida més llarg que quan emprarem cumè.

Aquests resultats són coherents amb el comportament diferenciat de tots dos dissolvents, més agressiu en el cas del cumè, fet que pot influir en un deteriorament més ràpid del suport amb la conseqüent pèrdua de dissolució i la reducció de la vida de la membrana líquida.