

**Figura V.3:** Esquema del gradient d'elució emprat en l'anàlisi de mostres mescla dels àcids carboxílics en estudi.

Així vam procedir a l'anàlisi conjunt de tots els àcids presents en la dissolució carregada, en les mostres recollides temporalment en els experiments de MLS, per determinar-ne el seu comportament quan a la selectivitat del procés de transport.

**Taula V.3:** Resultats dels temps de retenció corresponents a cada àcid estudiat en l'anàlisi de mostres amb mescla de tots ells mitjançant el gradient d'elució dissenyat.

Àcid	fòrmula empírica	$t_r$
Cítric	$\text{HOOCCH}_2(\text{COOH})\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$	2,25
Acètic	$\text{CH}_3\text{COOH}$	2,10
Succínic	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	3,20
Glutàric	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	5,90
Adipic	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	8,40
Dimetilglutàric	$\text{HOOCCH}_2(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$	12,98

### V.3.4 PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

L'estudi inclou les proves de distribució líquid-líquid i els experiments amb membrana líquida.

En el cas dels estudis de *distribució líquid-líquid*, procedim com en els casos anteriors fent servir els tubs corresponents a l'extracció, amb 2 ml de dissolució carregada i 1 ml de fase orgànica. En aquest cas, treballem amb volums més petits degut a que disposem de petites quantitats dels transportadors sintetitzats (AMM i AMB) i, per tant, preparem volums petits de dissolució orgànica de membrana per tenir concentracions apreciables d'aquests agents extractants. La dissolució carregada conté  $5 \cdot 10^{-3}$  M d'àcid adípic,  $3 \cdot 10^{-4}$  M d'àcid clorhídric per assolir un pH de 3,0 i 0,1 M de NaCl per ajustar la força iònica a 0,1M. Quan a la dissolució orgànica, tenim els transportadors a una concentració d'aproximadament 5mg/ml per l'AMM dissolt en cumè amb un 10% (v/v) de dodecanol, o bé de 10 mg/ml per l'AMB, dissolts en querosè també amb un 10% (v/v) de dodecanol. Després de 24 hores d'agitació, recuperem el màxim possible del volum de la dissolució orgànica i la posem en contacte amb 2 ml de dissolució de reextracció. Quan a la dissolució de reextracció, és a pH 7,0, ajustant la força iònica a 0,1 M amb NaCl. Agitem també 24 hores, i comprovem al final del procés el contingut en adípic de la dissolució de reextracció aconseguint un rendiment d'un 20% de reextracció, i ens trobem també amb presència d'amina a la fase aquosa. Aquest fet és degut a una certa distribució del transportador entre les fases aquoses i orgànica, sent major en el cas de l'agent transportador més hidrofílic, l'AMM en cumè. Comprovarem posteriorment que aquesta distribució de l'amina no és significativa i especialment no s'aprecia en el sistema de transport a través de MLS, degut a les quantitats tant petites de dissolució orgànica que s'incorpora als porus de la membrana. En canvi, quan al dissolvent orgànic emprat, es distribueixen més els agents transportadors cap a la fase aquosa des de cumè que des de querosè, determinant-ne el temps de vida de la membrana.

Per l'estudi del *transport i separació a través de membranes líquides suportades*, emprarem la mateixa cel.la que en els experiments descrits als capítols II i IV, fabricada amb metacrilat amb dos compartiments per a les fases aquoses, i separats per una finestra circular on hi col.loquem la fase membrana (veure figura II.23), que impregnarem també en els mateixos suports microporosos.

Aleshores realitzem el conjunt d'experiments per investigar el comportament d'aquest sistema, de manera que en cada cas procedirem de la mateixa manera. Així, primer de tot, impregnem el suport sòlid microporós amb la fase orgànica corresponent i col.loquem el suport en la finestra rodona de la cel.la. Posteriorment afegim 200 ml de dissolució carregada i dissolució receptora en cada compartiment de la cel.la, i connectem el sistema d'agitació de les fases aquoses, sent aquest moment el temps zero de l'experiència. Mantenim sempre la força iònica constant i igual en les dues fases aquoses,

i treballarem en una habitació termostatitzada a temperatura constant al llarg de totes les experiències, de  $25 \pm 1$  C.

El seguiment de la concentració de l'àcid adípic el fem en la dissolució receptora, doncs ens trobem amb petites variacions de la concentració d'aquest a la dissolució carregada que ens dificultaria la determinació del transport amb precisió. Prenem mostres d'un ml a intervals de temps constant, des de la segona hora de l'experiència prenem una mostra cada hora fins les 9 hores de temps final. Les mostres així recollides, les analitzem per la tècnica de cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC), descrita anteriorment. Les dades de concentració front el temps així obtingudes, les transformem al corresponent coeficient de permeabilitat del sistema per cada experiment, segons l'expressió que recordem a continuació:

$$-\ln \frac{C_f}{C_{f,0}} = \frac{A}{V} P t \quad (1)$$

on  $C_{f,0}$  és el valor de concentració  $C$  de l'adípic al temps zero. L'expressió (1) correspon a l'expressió de la regressió lineal de  $-\ln(C_f/C_{f,0})$  front el temps, i del pendent,  $b$ , d'aquesta recta obtinguda en podem determinar el valor característic del transport d'espècies a través de la membrana que és el coeficient de permeabilitat,  $P$ , doncs  $b = (Q/V)P$ . Aïllant  $P$ , tenim:

$$P = b \frac{V}{A} \quad (2)$$

La **incertesa en el coeficient de permeabilitat** es calcula arrel de la incertesa del pendent,  $b$ , de la recta corresponent, i en aquest cas és de  $\pm 0,0001$  (cm/min).

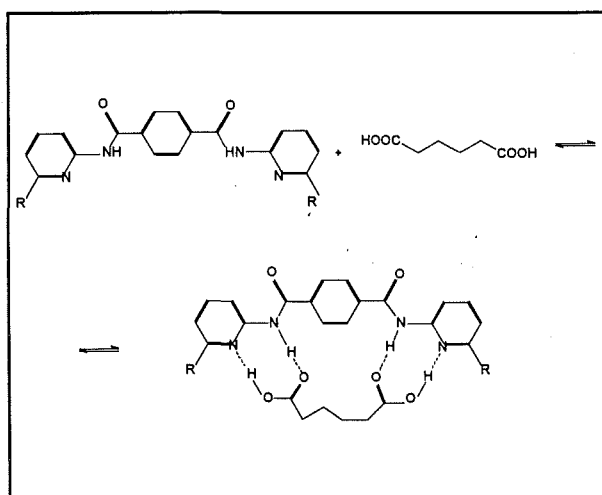
## V.4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

### V.4.1 ESTUDI DELS PROCESSOS DE DISTRIBUCIÓ LÍQUID-LÍQUID

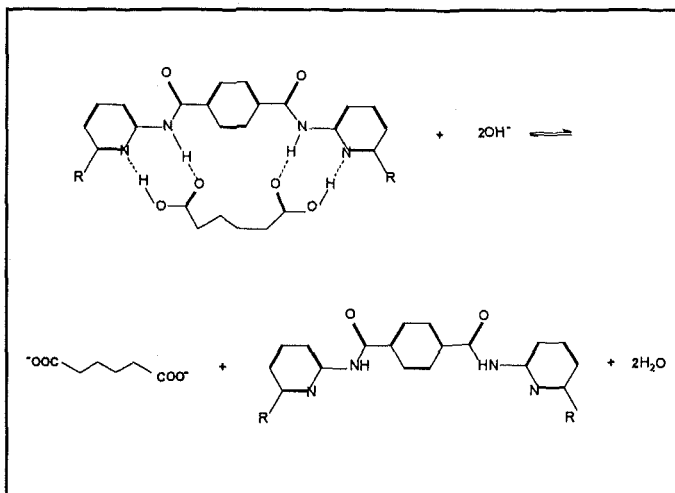
En aquest cas, els estudis de distribució líquid-líquid, van ser una aproximació qualitativa per comprovar que el sistema d'extracció i reextracció dissenyats funcionava, però sense fer-ne un estudi sistemàtic del procés. Només estudiarem el cas de l'àcid adípic, que com ja hem esmentat el prenem com a model per la separació d'una mescla complexa d'àcids dicarboxílics.

En aquest cas, vam estudiar un sistema d'extracció per reconeixement molecular, de manera que emprem com agents extractants molècules amb dos grups amina i dos grups piridina que actúen de centres actius interaccionant amb els àcids carboxílics per formació d'enllaços per pont d'hidrogen, especialment amb l'adípica. Tenint en conte aquest comportament, escollim com a força impulsora de l'extracció-reextracció de l'àcid adípic un gradient de pH entre la dissolució carregada i la dissolució receptora, de manera que treballem a condicions àcides a la dissolució carregada per tal de tenir l'adípica en la forma àcida i així poder formar el complexe corresponent amb l'agent extractant AMM o AMB, mitjançant l'esmentada formació de ponts d'hidrogen entre els grups amina i piridina d'aquests i els grups carboxílics de l'adípica. Escollim doncs com a pH inicial el  $\text{pH} = 3,0$  on tenim majoritàriament l'adípica en la forma àcida (doncs  $\text{pK}_{a1} = 4,41$  i  $\text{pK}_{a2} = 5,30$ ). Quan al pH de la dissolució receptora, vam escollir un pH neutre ( $\text{pH} = 7,0$ ), de manera que es formaria majoritàriament la forma bàsica i/o dibàsica de l'adípica, trencant-se així els enllaços formats amb l'agent transportador i alliberant-se el cap a la dissolució receptora. A pH més alts podriem tenir fenòmens de precipitació a la fase membrana deguts als grups amina i piridina de l'agent transportador.

A partir d'aquestes dades podriem suggerir que els processos implicats en el sistema d'extracció-reextracció té lloc segons les reaccions:



a) Reacció d'extracció

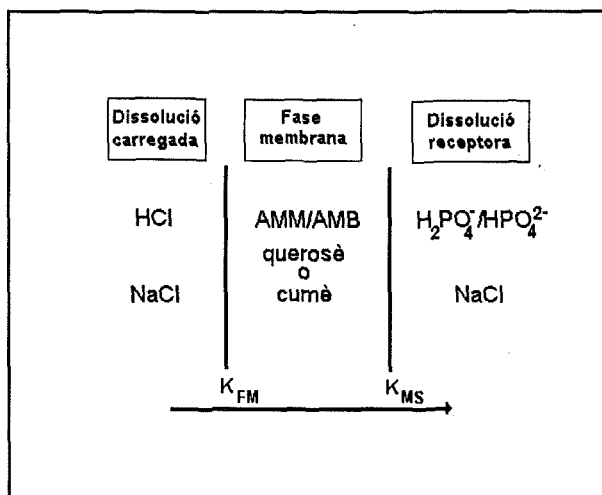


Amb aquestes observacions, passarem a la corresponent implementació del sistema químic assajat a un sistema de transport a través de MLS.

#### V.4.2 ESTUDI DEL TRANSPORT D'ÀCIDS CARBOXÍLICS A TRAVÉS D'UNA MEMBRANA LÍQUIDA SUPORTADA LAMINAR CONTENINT DIAMINES COM AGENTS TRANSPORTADORS

Com ja he mencionat, vam escollir l'àcid adípic com a model per aquests estudi.

La representació esquemàtica d'aquest sistema de MLS laminar pel cas de l'àcid adípic (i per la resta d'àcids orgànics que assajarem), es mostra en la figura V.4.



**Figura V.4:** Esquema de la membrana líquida suportada laminar pel transport de l'àcid adípic entre les dissolucions carregada i receptora.

Per tal d'optimitzar el funcionament d'aquest sistema de MLS laminar, vam realitzar un estudi sistemàtic de les variables químiques que intervenen i afecten els fenòmens de transport del nostre sistema. Escollirem com a condicions hidrodinàmiques del sistema, és a dir, l'agitació de les fases aquoses, les mateixes que pels estudis anteriors on ja havíem comprovat la independència del sistema químic de transport respecte d'aquestes. Així la velocitat d'agitació de les fases aquoses la mantindrem constant al llarg de tots els experiments assajats a 1100 rpm, tan a la dissolució carregada com a la receptora.

Els paràmetres investigats, inclouen el tipus i concentració dels agents transportadors emprats en aquest estudi pel transport d'àcid adípic (AMB i AMM), el tipus de dissolvent emprat en la fase membrana (querosè i cumè), i les condicions químiques de la dissolució receptora, com són el tipus de dissolució reguladora o tampó emprat per aconseguir el pH desitjat (Tris o  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ) i el pH. També ens endinsarem en el comportament selectiu d'aquesta membrana front d'altres àcids orgànics del mateix tipus (àcids dicarboxílics de tamanys diferents, àcid cítric i àcid acètic). La composició inicial de les dissolucions aquoses és la mateixa que l'esmentada en els estudis de distribució líquid-líquid, i per la fase membrana, prepararem primer la dissolució de l'agent transportador més lipofílic (AMB) a la concentració màxima possible (10 mg/ml).

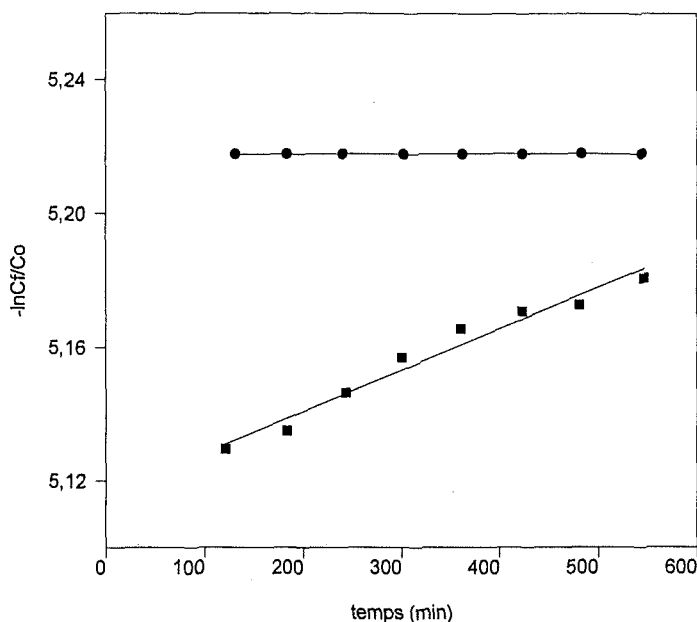
#### V.4.2.1 ESTUDI DE LA INFLUÈNCIA DE LES VARIABLES QUÍMIQUES DE LA FASE MEMBRANA

En aquest cas, l'estudi inclou determinar la influència del dissolvent orgànic (isopropilbenzè i querosè), i de la concentració dels transportadors emprats a la fase membrana.

Quan a la **influència del tipus de dissolvent**, primerament es va comprovar que el nostre sistema funcionés com un procés de transport facilitat per l'adípic, de manera que es va realitzar un experiment en absència dels agents extractants (AMB o AMM), comprovant que amb querosè de dissolvent orgànic a la fase membrana no hi ha transport d'adípic, mentre que pel cumè s'aconsegueix un transport considerable (resultats recollits en la figura V.5). Per tant, la membrana amb cumè no actúa com un sistema de transport facilitat, doncs transporta adípic en absència de l'agent transportador, i per tant, el transport es per dissolució a la fase orgànica i per difusió, és a dir, transport no facilitat.

Així, si volem aconseguir un transport facilitat treballarem a partir d'ara amb querosè de dissolvent orgànic a la fase membrana. Només per l'estudi de la **influència de la concentració del transportador** tornarem a emprar el cumè, doncs l'agent més hidrofílic, l'AMM, no és soluble en querosè i sí *en cumè* amb un 10% de dodecanol. Vam variar la

concentració des de 0 fins 5 mg/ml D'AMM o d'AMB. Els resultats es recullen a la figura V.6 a i b.



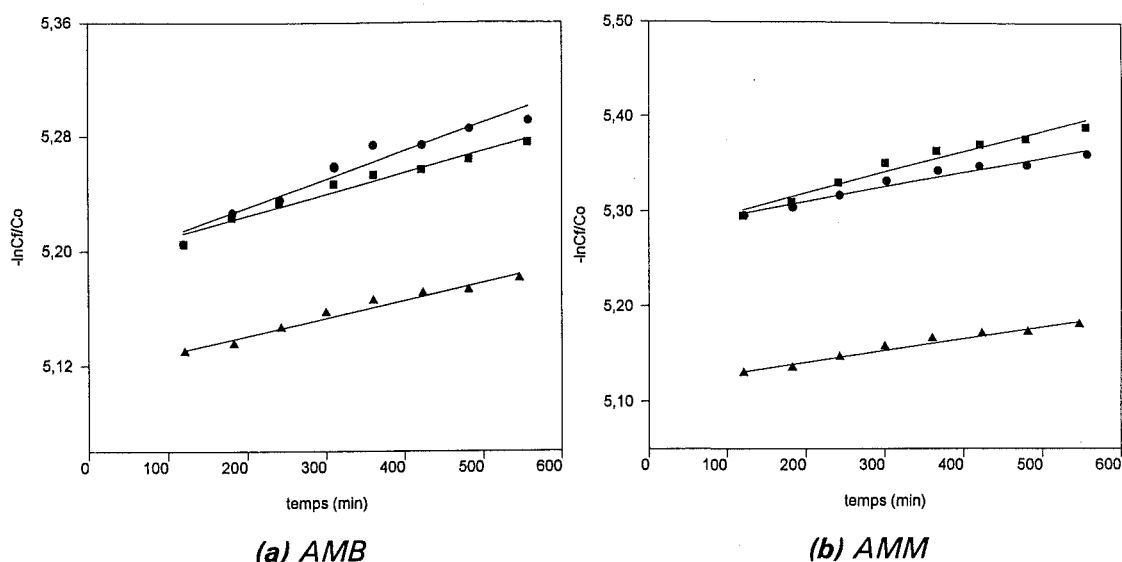
**Figura V.5:** Transport d'adípic en absència d'agent transportador, (●) amb querosè, i (■) amb cumè com dissolvents, tots dos amb 10% de dodecanol.

Aleshores, com es pot observar a la figura V.6a, en el cas del transportador AMB dissolt en cumè, s'observa que l'augment de la concentració produeix un augment en la velocitat del transport de l'adípic, la qual cosa és coherent amb el paper de l'agent transportador. Això vol dir que en aquest cas el transport transcorre per dues vies, per difusió de l'adípic al dissolvent orgànic com ja hem comentat abans (transport no facilitat), i per transport facilitat per l'AMB.

D'altra banda, a la figura V.6b s'observa que l'augment de la concentració de l'agent AMM produeix, si més no, una disminució del transport de l'adípic. Aquest fet que podria semblar sorprenent, no és sinó una conseqüència de les propietats hidrofíliques de l'AMM. És a dir, el complex adípic-AMM, que s'extreu en fase orgànica, també és possible formar-lo en fase aquosa degut a la presència de la part soluble de l'AMM que augmenta amb l'increment de concentració, estabilitzant d'aquesta manera el complex a la fase aquosa, produint el decreixement observat en el transport.

Aquest fet es podria explicar per dos factors que intervenen en el cas del cumè d'una banda, al transport no facilitat que en el cas del querosè no té lloc, i d'altra banda, a la facilitat de difusió del transportador en cumè que ve afavorida per la possibilitat

d'interaccions  $\pi$ - $\pi$  entre els anells aromàtics d'aquest i el cumè, fet que no és possible en el cas del querosè que és fonamentalment alifàtic.



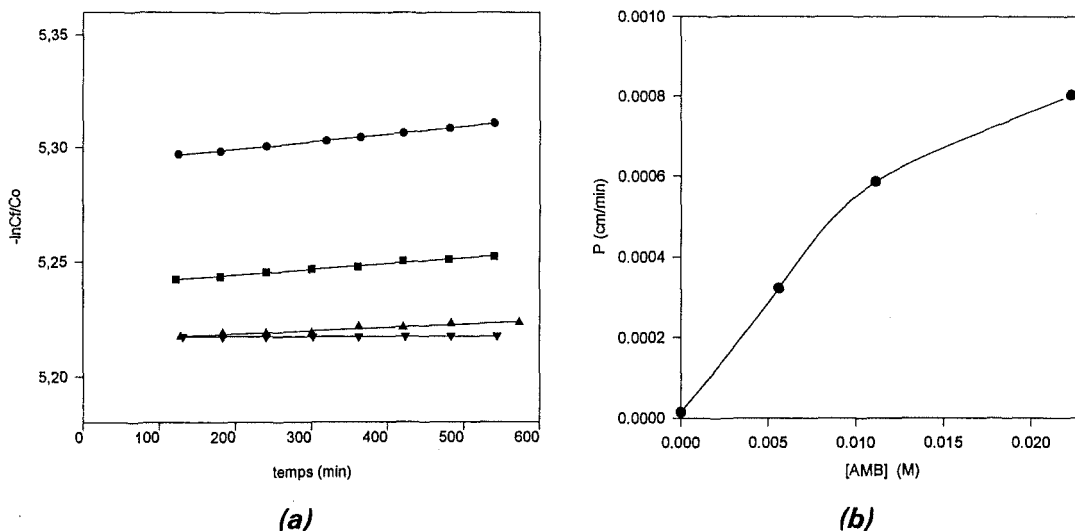
**Figura V.6:** Representació del comportament del sistema segons la concentració de cada transportador en cumè, sent (a) d'AMB (▲) 0,0000 M, (■) 0,0069 M, i (●) 0,0137 M, i (b) d'AMM (▲) 0,000 M, (■) 0,0068 M, i (●) 0,0136 M.

En el cas del querosè també amb un 10% de dodecanol, només tenim doncs els resultats corresponents l'agent més lipofílic, l'AMB (veure figura V.7), que es comporta tal i com calia esperar, és a dir, observant-se un increment de la permeabilitat amb la concentració de l'agent transportador. Fet lògic que correspon a les condicions de no saturació de la membrana quan a la difusió de les espècies transportades. Així mateix, si comparem amb les dades obtingudes amb cumè, el transport és més lent amb querosè.

#### V.4.2.2 INFLUÈNCIA DE LES VARIABLES QUÍMIQUES DE LES DISSOLUCIONS AQUOSES

Cal remarcar primerament que, en el cas de la *dissolució carregada*, vam considerar com a millors condicions químiques una dissolució àcida a pH 3,0 per assegurar-nos, com ja hem discutit, que qualsevol dels àcids dicarboxílics emprats es trobés en la seva forma àcida i, per tant, els podem extreure amb els agents transportadors dissenyats (doncs l'extracció té lloc gràcies a la formació de ponts d'hidrogen entre els grups amina protonats i els grups carbonils (CO), i entre els nitrogens dels grups piridina i els hidrogens àcids dels grups OH, que són els responsables del complex extret). Escollim una força iònica 0,1 M que mantindrem constant i igualada a la de la dissolució receptora al llarg de tots els experiments dissenyats.

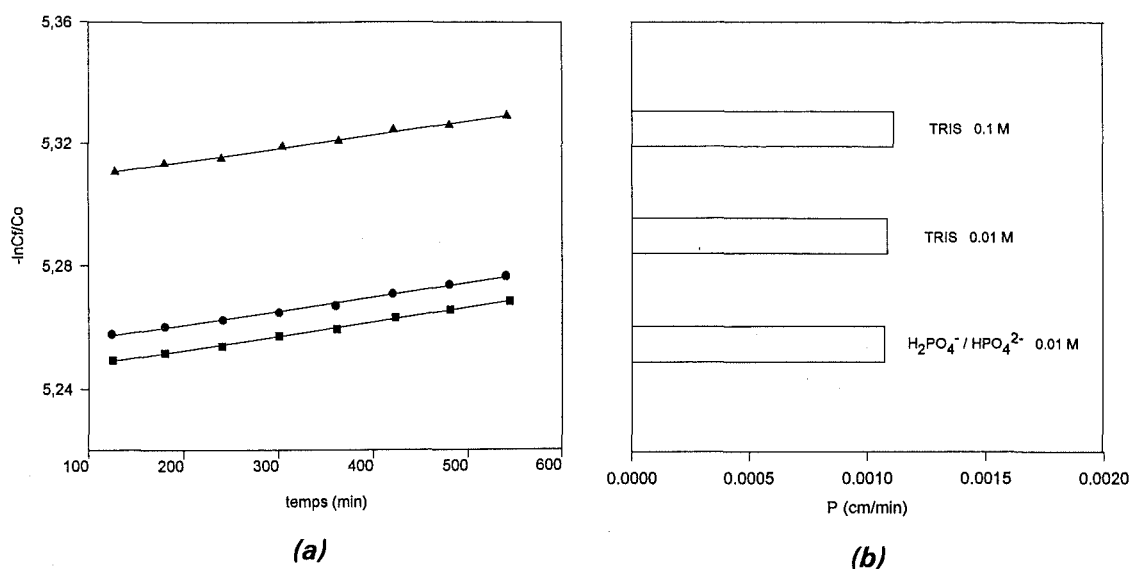




**Figura V.7:** Influència de la concentració d'AMB en querosè, on (●) 0,0223 M, (■) 0,0111 M, (▲) 0,0056 M d'AMB, i (▼) querosè. A la gràfica (b)  $P \pm 0,0001$  cm/min.

Quan a la *dissolució receptora*, vam estudiar les condicions de pH per la reextracció i, per tant, pel millor transport de l'adípic. En els primers experiments, vam triar un pH de 7,0, doncs consideràvem que era suficient per tenir els àcids carboxílics desprotonats, en forma bàsica, que és com es trenca el complex corresponent amb l'agent transportador, i s'allibera el compost cap a la dissolució receptora.

D'aquesta manera, vam estudiar primer la *naturalitat de la dissolució reguladora* de pH 7,0 com dissolució receptora. En la figura V.8 es representen els resultats obtinguts en forma de  $-\ln C_f/C_{f,0}$  front temps amb dos tipus de dissolucions reguladores, TRIS (0,01 i 0,1 M) i  $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$  (0,01 M). Es pot observar a través d'aquestes dades que la permeabilitat de l'àcid adípic amb el transportador AMB és independent de la naturalesa de la dissolució reguladora del pH a la fase receptora. D'altra banda, sota el nivell de concentració d'àcid transportat, és suficient la capacitat tampó d'una dissolució 0,01 M per mantenir el valor del pH, i per tant de la permeabilitat. Així doncs, escollirem a partir d'ara la dissolució reguladora o tampó de di-hidrogen fosfat/hidrogen fosfat ( $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ ) 0,01 M, simplement per similitud amb els components de la fase mòbil (àcid fosfòric) emprada a la determinació per HPLC dels carboxílics.



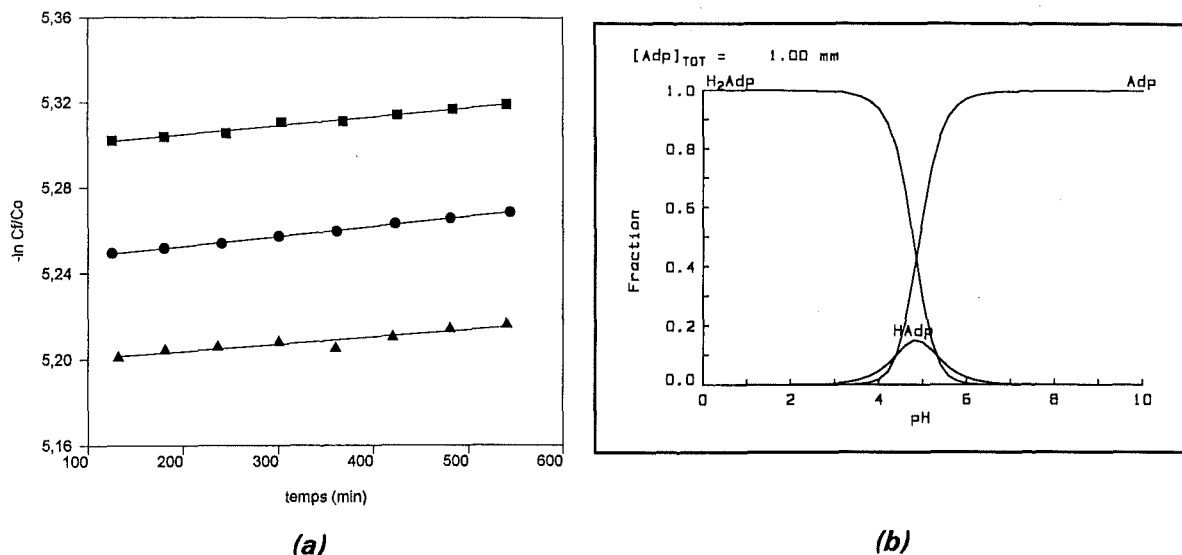
**Figura V.8:** *Influència del tipus de dissolució reguladora a la fase receptora a pH 7,0, fent servir TRIS ( $\blacktriangle$ ) 0,10 M, ( $\bullet$ ) 0,01 M, o  $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$  ( $\blacksquare$ ) 0,01 M. En la figura (b) representem els valors del coeficient de permeabilitat. A la gràfica (b)  $P \pm 0,0001$  cm/min.*

Posteriorment, un cop escollit el tampó, vam procedir a la determinació de la **influència del pH de la dissolució receptora** entre 6 i 7,7, doncs per sobre d'aquest pH podríem tenir fenòmens de precipitació de la fase membrana ja que es tracta d'una diamina. Els pendents de les rectes corresponents, no mostren tampoc cap diferència significativa entre els pH de treball assajats (veure figura V.9). Això vol dir que, en aquest interval de pH la velocitat de transport és constant. Aquest fet, es correspon amb el que seria el mecanisme de reextracció suggerit, és a dir, a la formació del carboxilat corresponent: no és necessària la formació del dicarboxilat per aconseguir la reextracció de l'adípic (figura V.9b). Aquest resultat és coherent amb les dades de selectivitat respecte d'àcids monocarboxílics que no són transportats.

#### V.4.2.3 ESTUDI DE LA SELECTIVITAT DEL SISTEMA DE MEMBRANA LÍQUIDA

Vam procedir a la determinació de la selectivitat del procés de transport del nostre sistema de membrana líquida suportada, treballant en les condicions químiques escollides, i amb mescla d'àcids orgànics a la dissolució carregada. Així, preparam una dissolució amb els següents àcids orgànics tots a concentració  $5 \cdot 10^{-3}$  M: acètic, cítric, succínic, glutàric, dimetilglutàric i l'adípic, acondicionada a pH 3,0 ajustat amb HCl, i força iònica 0,10 M ajustada amb NaCl. A la fase membrana, tenim 10mg/ml d'AMB en querosè amb un 10%

de dodecanol. I a la dissolució receptora, el tampó  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  0,013 M i en medi NaCl fins assolir força iònica 0,10 M.

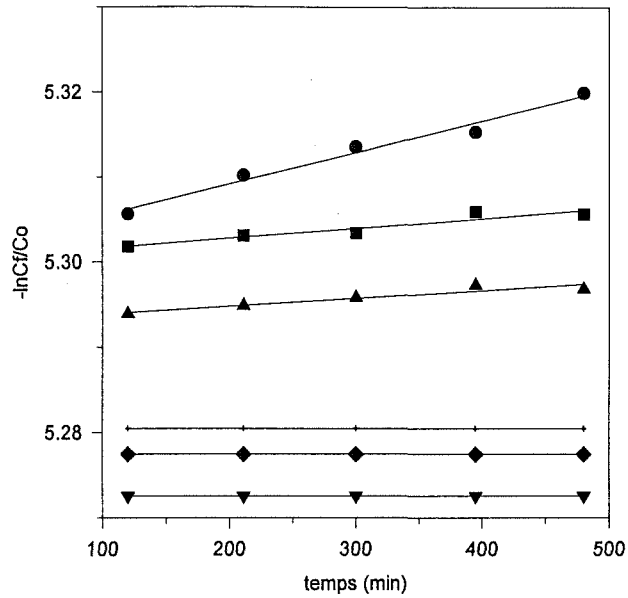


**Figura V.9:** Influència del pH a la dissolució receptora amb tampó  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ , on (a) el pH és (■) 6,26, (●) 6,75, i (▲) 7,69, i (b) correspon al diagrama de distribució de l'adípica.

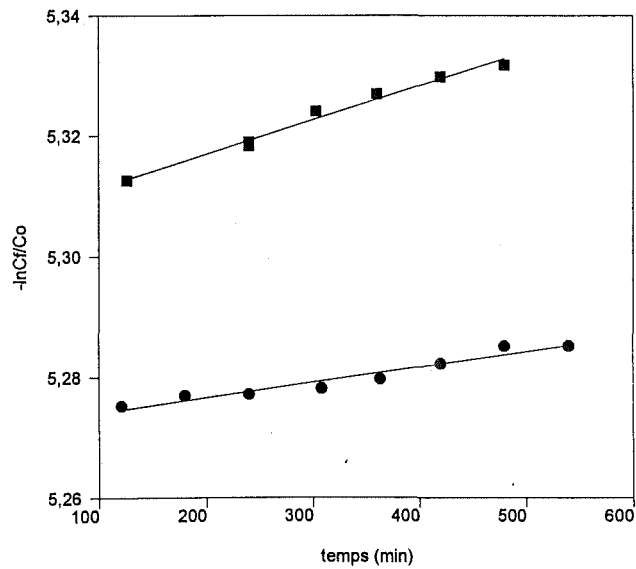
En aquestes condicions, realitzem l'experiment en qüestió tot seguint el mateix procediment ja descrit, i analitzem finalment la mescla de tots els àcids orgànics de les mostres recollides de la dissolució receptora, mitjançant la tècnica emprada d'HPLC, ja descrita. Dels resultats recollits a la figura V.10, també en forma del  $-\ln C_1/C_{f,0}$  front el temps de l'experiment, podem afirmar que la membrana es comporta selectivament pel transport dels àcids glutàric, adípica i dimetilglutàric front de la resta. S'observa que el transport de dimetilglutàric és més eficient que no pas el del glutàric i de l'adípica. Aquesta selectivitat s'atribueix a l'agent transportador que és el que en principi facilita la permeació. Donat que aquest transport es fa per la interacció àcid-base ja esmentada, i que està condicionada per característiques astèriques, es podria entendre que, pel cas dels àcids seleccionats, fós la molècula d'AMB la que es conformés a les diferents dimensions d'aquestes molècules que només difereixen en la longitud d'un grup metil.

El que és sorprenent, és el fet que en el cas del glutàric i del dimetilglutàric es donin diferències de transport tant acusades (veure Taula V.5). És per això que vam realitzar un experiment per tal d'observar un possible transport no facilitat de dimetilglutàric. El resultat d'aquest experiment es troba a la figura V.11. Com es pot observar, existeix un transport no facilitat suficientment apreciable. Això explicaria les diferències observades tan rellevants amb el glutàric, el qual no es transporta sense l'AMB. L'explicació del transport

no facilitat del DMG és deguda a les seves característiques més lipofíliques que el corresponent àcid glutàric.

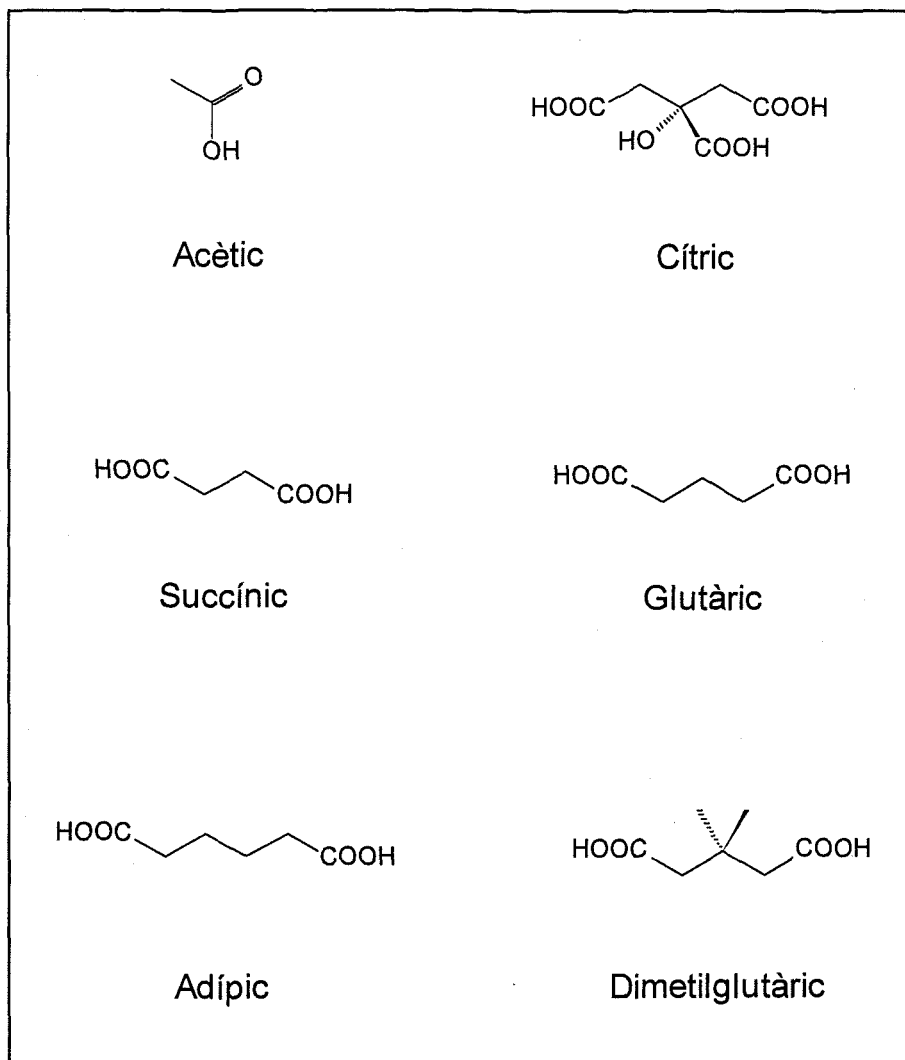


**Figura V.10:** Selectivitat del sistema de MLS laminar amb AMB en querosè a la fase membrana. En la gràfica, (●) dimetilglutàric, (■) adípic, (▲) glutàric, (▼) succínic, (◆) cítric, i (+) acètic.



**Figura V.11:** Comportament del dimetilglutàric, (■) en presència d'AMB, i (●) en absència de l'AMB que actua com a transportador en querosè.

**Taula V.5:** Representació molecular dels àcids carboxílics emprats en aquest estudi.



## V.5. CONCLUSIONS

1. L'extracció amb dissolvent de l'àcid adípic és possible des de dissolucions aquoses àcides, mitjançant fases orgàniques contenint molècules amb grups actius diamina i dipiridina en querosè (di-2-amido-6-metilpiridina, AMM, i di-2-amido-6-butilpiridina, AMB). La formació del complex entre l'agent extractant i l'àcid, vé determinada per la formació d'enllaços per ponts d'hidrogen entre els grups actius de l'àcid (CO i OH) i els grups amina i piridina de l'agent extractant, respectivament.
2. La reextracció de l'adípic de la dissolució orgànica, s'aconsegueix a pH neutre, on l'àcid passa a la seva forma bàsica (doncs  $pK_{a1}$  és 4,41 i  $pK_{a2}$  5,30) i consegüentment es trenca el complex format per ponts d'hidrogen amb l'agent extractant, i s'allibera l'adipat cap a la dissolució de reextracció.
3. Per mantenir el pH de la dissolució receptora constant al llarg dels experiments de transport a través de la membrana líquida dissenyada suportada en làmines microporoses, vam utilitzar una dissolució reguladora de pH de dihidrogen fosfat/hidrogen fosfat ( $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ ) 0,01 M. Tot i treballant a concentracions baixes del tampó, aquest té suficient força reguladora per mantenir el pH constant al llarg dels experiments, durant 24 hores.
4. Quan al comportament de les fases membrana assajades, es va observar transport no facilitat amb el dissolvent cumè (cas de l'adípic i del cítric), i amb el querosè, només pel cítric i el dimetilglutàric.
5. L'aplicació del sistema de membrana líquida sobre suports sòlids microporosos polimèrics, ha estat possible i adequada pel transport d'adípic. L'estudi sistemàtic de les condicions químiques de treball de les fases membrana i receptora, ens permeten l'optimització del procés de transferència d'adípic en MLS laminar. De manera, que obtenim el transport més eficient amb l'agent transportador AMB dissolt en querosè (0,022M) a la fase membrana. I amb una dissolució receptora a pH 7,0 amb  $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$  0,01 M de tampó. No es varen trobar influències en la naturalesa del tampó de la fase receptora ni del pH d'aquesta fase entre pH 6,26 i 7,70.
6. El mètode de determinació cromatogràfica de l'adípic emprant una columna de fase reversa amb una fase mòbil polar de fosfòric amb metanol en HPLC, va ser

optimitzat convenientment. Així, les condicions d'anàlisi òptimes eren un flux de fase mòbil de fosfòric al 0,3% i pH entre 2,7 i 3,0 amb un 15% de metanol.

7. Quan a la determinació de la mescla d'àcids orgànics, vam emprar el mateix sistema de determinació i la mateixa columna i fase mòbil, permetent l'optimització adequada amb un gradient d'el·lució que ens assegurés la determinació de tots els àcids de la mescla, amb el màxim de resolució i el mínim temps possible. Així, d'aquest estudi vam arribar a un sistema de determinació de la mescla d'acètic, cítric, succínic, glutàric, adípic i dimetilglutàric, obtenint un cromatograma amb sis pics resolts dels àcids per l'ordre esmentat.
  
8. Quan a la selectivitat del transport, hem determinat que la MLS és selectiva per glutàric, adípic i dimetilglutàric discriminant altres àcids dicarboxílics, els tricarboxílics i els monocarboxílics. Fins i tot en el cas del dimetilglutàric, demostrem que aquest compost és transportat, possiblement degut al seu caràcter més hidrofòbic, per difusió cap a la fase orgànica on és relativament soluble. Per la qual cosa els transportadors utilitzats es poden qualificar amb bones propietats de reconeixement molecular.

**V.6. BIBLIOGRAFÍA**

- 1.- Pirkle, W.H.; Doherty, E.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, p. 4113-4114.
- 2.- Yoshikawa, M.; Mori, Y.; Tanigaki, M.; Eguchi, W., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, *63*, p. 304-306.
- 3.- Yoshikawa, M.; Kishida, M.; Tanigaki, M.; Eguchi, W., *J. Membr. Sci.*, **1989**, *47*, p. 53-65.
- 4.- Nijenhuis, W.F.; van Doorn, A.R.; Reichwein, A.M.; de Jong, F.; Reinhoudt, D.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, p. 3607-3608.
- 5.- Furuta, H.; Furuta, K.; Sessler, J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, p. 4706-4707.
- 6.- Grinberg, A.; Povimonski, D.; Apelblat, A., *Solv. Extr. and Ion Exch.*, **1991**, *9(1)*, p. 127-135.
- 7.- Marcus, Y.; Kertes, A.S., Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, *Wiley-Interscience*, (1969).
- 8.- Ohki, A.; Yamura, M.; Sumiyoshi, Y.; Takagi, M.; Maeda, S., *Anal. Sci.*, **1990**, *6*, p. 291.
- 9.- Sella, C.; Bauer, D., *Solv. Extr. and Ion Exch.*, **1993**, *11(3)*, p. 395-410.
- 10.- Noel, D.E.; Meloan, C.E., *Separ. Sci.*, **1972**, *7(1)*, p. 935-943.
- 11.- Hatten, J.L.; Nauck, K.R., Jr.; Mims, S.S., *U.S.*, *4 pp.*, *Patent*, (1973).
- 12.- Vieux, A.S.; Rutagengwa, N.; Rulinda, J.B.; Balikungeri, A., *Anal. Chim. Acta*, **1974**, *68(2)*, p. 415-424.
- 13.- Vieux, A.S.; Rutagengwa, N., *Anal. Chim. Acta*, **1977**, *91(2)*, p. 359-363.
- 14.- Niitsu, M.; Sekine, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, *51(3)*, p. 705-709.
- 15.- Clark, G.A.; Gatrone, R.C.; Horwitz, E.P., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1987**, *5(3)*, p. 471-491.
- 16.- Kalema, W.S.; Scott, L.S., *U.S.*, *4 pp.*, *Patent*, (1993).
- 17.- Kuceski, V.P., *U.S.*, *6 pp.*, *Patent*, (1974).
- 18.- García-Tellado, F.; Goswami, S.; Chang, S.-K.; Geib, S.J.; Hamilton, A.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, p. 7393-7394.
- 19.- Vicent, C.; Hirst, S.C.; García-Tellado, F.; Hamilton, A.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, p. 5466-5467.
- 20.- Metzler, D.E., Bioquímica. Las reacciones químicas en las células vivas, *Ediciones Omega S.A.*, (1981).
- 21.- IUPAC Chemical Data Series, N° 21., Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part B. Organic Ligands, *Pergamon Press*, Oxford, UK, (1982).
- 22.- Alcázar, V.; Morán, J.R.; Diederich, F., *Israel Journal of Chemistry*, **1992**, *32*, p. 69-77.
- 23.- Weber, G.; Switala, C.; Braun, E.; Valenta, J.N., *Abstract n° 444, Pittsburgh Conference*, **1994**.



- 24.- Mahler, H.R.; Cordes, E.H., Biological Chemistry, *Harper International Edition*, (1969).
- 25.- Devlin, T.M., Textbook of Biochemistry, with clinical correlations, *Editor, 3<sup>era</sup> Ed.*, *John Wiley & Sons, INC. Publication*, (1992).
- 26.- Handbook of Chemistry and Physics, 63<sup>rd</sup> Edition, *CRC Press, Edited by Weast, R.C. and Astle, M.J.*, (1982-1983), p. D-157.
- 27.- Derivatization of Compounds, *Carboxylic acids*, p. 111-125, (1986).
- 28.- Skoog, D.A.; West, D.M., Analytical Chemistry: an introduction, *Fourth Edition*, *Saunders College Publishing*, (1986).
- 29.- Snyder, LL.R.; Glajch, J.L.; Kirkland, J.J., Practical HPLC Method Development, *John Wiley & Sons, Inc.*, (1988).
- 30.- Wilson, T.D.; Forde, M.D.; Crain, A.V.R., *J. Pharmaceutical Sci.*, 1985, 74(3), p. 312-315.
- 31.- Anderson, R.G.; Fox, N.V., *Anal. Proceedings*, 1991, 28, p. 43-44.
- 32.- Elbert, W.; Breitenbach, S.; Neftel, A.; Hahn, J., *J. Chromatogr.*, 1985, 328, p. 111-120.
- 33.- Yamaguchi, M.; Hara, S.; Matsunaga, R.; Nakamura, M., *J. Chromatogr.*, 1985, 346, p. 227-236.
- 34.- Miwa, H.; Yamamoto, M.; Asano, T., *Anal. Biochem.*, 1990, 185, p. 17-23.
- 35.- Millipore - Waters Chromatography, The Waters Chromatography Handbook, (1993-94).
- 36.- Hrdlička, A.; Havel, J.; Valiente, M., *J. High Resolution Chromatogr.*, 1992, 15, p. 423-427.

## ***CONCLUSIONS***

Les principals conclusions dels estudis realitzats sobre sistemes de membrana líquida suportada pel transport facilitat d'espècies químiques aniòniques o neutres i que es troben recollits en la present memòria, poden resumir-se com segueix:

1. S'han establert les condicions òptimes per a l'extracció ( $4 < \text{pH} < 6$ ) i la reextracció ( $8 < \text{pH} < 13$ ) de **vanadat (vanadi(V))** emprant Aliquat 336® d'agent extractant a la fase orgànica, tan en cumè com en dodecà de dissolvents orgànics. Aquestes condicions han estat la base inicial per implementar membranes líquides suportades per al bombeig de vanadat entre dissolucions aquoses de naturalesa diferent.
2. S'ha determinat un comportament dels dos dissolvents orgànics emprats en MLS clarament diferenciat. Així, per concentracions d'agent transportador (Aliquat 336®) inferiors a 0,30 M trobem que la permeabilitat de vanadat és pràcticament constant en dodecà, mentre que en cumè augmenta de manera sensible amb la concentració de transportador. Al mateix temps, el transport de vanadat és major en dodecà que no pas en cumè. Aquests resultats s'expliquen per les interaccions presents entre transportador i dissolvent. Aleshores, en el cas del cumè les interaccions  $\pi$ - $\pi$  permeten una major estructuració del dissolvent, tal que cal superar barreres energètiques més altes per assolir el transport. En el cas del dodecà, l'absència d'aquestes interaccions facilita el transport a través de la membrana líquida. A concentracions del transportador més altes, la disminució del coeficient de permeabilitat en ambdós casos es pot relacionar amb l'augment de la viscositat de la dissolució orgànica que intensifica la resistència de la membrana.
3. El comportament del sistema de membrana líquida pel transport de vanadat confirma les prediccions extretes dels estudis de distribució líquid-líquid de l'efecte del pH de la dissolució a tractar, observant un màxim de permeabilitat a l'entorn del rang de pH entre 6,0 i 7,0. Comparant aquests resultats amb l'especiació corresponent del vanadi(V) en el rang de pH estudiat, s'observa que el transport de vanadat és afavorit amb la presència de les espècies de metavanadat (del tipus  $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$ ) pel que atribuïm a aquest tipus d'espècies la responsabilitat del transport de vanadat. Aquest comportament pot ser degut a la interacció més selectiva entre l'A336® i l'anió monocarregat  $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$ .
4. La presència de PAR (4-(2-piridilazo)resorcinol) en la dissolució carregada augmenta la velocitat del transport de vanadi(V) a través de la MLS. Aquest augment es pot explicar per l'augment de la velocitat d'extracció del complex V(V)-PAR-A336 corresponent cap a la fase membrana de dodecà/dodecanol.

## Conclusions

---

5. Quan als estudis de selectivitat front d'altres oxoanions, el vanadat és transportat a través de la membrana juntament amb el cromat, mentre que el selenit i el molibdat són discriminats. Aquests resultats demostren que el transport d'aquests oxoanions amb l'Aliquat 336® bé determinat pel corresponent comportament dels processos d'extracció líquid-líquid. Per aquesta raó i seguint l'efecte del PAR mencionat, el procés d'extracció es pot considerar com el pas determinant de la permeació o transport en aquest sistema de membrana líquida.
6. Aquest sistema de MLS implementat en configuració de capil.lars de fibres buïdes, produeix la separació i concentració del vanadat fins a 30 vegades quan fem servir un mòdul de 10 cm de longitud i amb 4 fibres buïdes.
7. Un sistema FIA optimitzat per la determinació en continu de vanadi(V) per reacció colorimètrica amb el PAR, es va emprar en la monitorització del transport de vanadat des de la dissolució carregada, tan en els estudis del sistema de MLS laminar com capil.lar. A més, en el cas de la MLS capil.lar, vam analitzar la dissolució receptora final per la tècnica d'espectroscòpia d'emissió atòmica per plasma d'acoplament inductiu (ICP-AES), per poder determinar així els factors de concentració assolits.
8. Quan a la distribució líquid-líquid del **selenit** en presència de dietilditiocarbamat i en relació al dissolvent emprat a la fase orgànica, ens trobem amb extraccions més ràpides amb TBP que amb querosè, tot i que els rendiments que es poden aconseguir en ambdós casos són similars. Quan implementem aquest sistema químic a una cel.la de transport facilitat a través de MLS, ens trobem també amb comportaments diferenciats entre ambdós dissolvents, observant-se que en TBP tenim transport de manera no selectiva i transport no facilitat, mentre que en querosè ens cal la presència d'un agent transportador com el Na(DDTC) per al transport facilitat i selectiu de selenit.
9. En el cas del selenit, les condicions hidrodinàmiques de la cel.la de membrana són crítiques degut a la presència d'una tercera fase sòlida a la dissolució carregada corresponent al complex format entre el selenit i el Na(DDTC) que serà extret i, per tant, transportat a través de la membrana líquida suportada. En aquest sentit, vam emprar una velocitat d'agitació òptima per tal de minimitzar els dipòsits d'aquesta tercera fase en l'agitador de vidre i en les parets del compartiment de la dissolució carregada.

10. La concentració òptima de HCl a la dissolució receptora s'ha determinat 2 M, de manera que per sota d'aquest valor el transport de selenit disminueix bruscament, i per sobre de 2 M la disminució és més lleugera. Aquest comportament es pot explicar per a la possible formació d'una espècie ternària entre el Se(IV), el HCl i el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Per aquesta raó, concentracions de HCl altes afavoriran la presència de H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> enlloc del HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup>, que seria l'espècie responsable de la formació del compost ternari mencionat. Aquesta interpretació és coherent amb la determinació de l'estat d'oxidació del seleni en la dissolució receptora.
11. Observem transport selectiu (separació) de Se(IV) i Cu(II) en presència de Mg(II), Fe(III) i Ca(II).
12. La monitorització del transport de selenit s'ha dut a terme mitjançant la tècnica de la generació del corresponent hidrur de Se(IV) acoblada a l'ICP-AES a  $\lambda$  196.089nm, per a la determinació del Se(IV) en les mostres de la dissolució de reextracció recollides temporalment, amb límits de detecció al voltant de 0.01 ppm, i rang lineal entre 0.05 i 0.20 ppm. L'optimització dels paràmetres que determinen el mètode analític, es va portar a terme de manera sistemàtica.
13. Cobirinats lipofílics, heptapropil i heptametil cobirinat d'aquocianocobalt(III) (HPC i HMC), derivats de la vitamina B<sub>12</sub> preparats convenientment, han mostrat ser efectius com a transportadors selectius d'anions, especialment *nitrits*, a través de membranes líquides suportades en configuració laminar corroborant els resultats obtinguts en els estudis amb elèctrodes selectius d'anions fent servir els mateixos compostos. En aquest estudi doncs, hem observat una correlació específica entre les propietats sensores dels ISEs i el fenomen de transport a través de MLS. Dels dos cobirinats assajats, el més hidrofòbic (HPC) ens dona els millors resultats de transport en MLS i la millor resposta en els ISEs.
14. En el transport de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, l'augment de la concentració de l'agent transportador, tan pel HPC com pel HMC, mostra un augment del coeficient de permeabilitat amb la concentració. Aquest efecte es pot atribuir a la interacció selectiva dels transportadors cobirinats amb el nitrit. A concentracions altes dels transportadors, el coeficient de permeabilitat pel nitrit assoleix un "plateau" indicant un procés limitat per processos de difusió a la fase orgànica. El transport de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ha estat determinat com un transport facilitat.
15. La presència d'un contra-anió com el tiocianat, SCN<sup>-</sup>, produeix un augment de permeabilitat a mida que augmenta la seva concentració. Aquest efecte es pot

explicar per la lleugera preferència del transportador pels anions tiocianat front dels nitrits, tal i com s'ha observat en els experiments amb ISEs.

16. D'altra banda, en absència de tiocianat tenim permeabilitat pel nitrit significant, tot i que reduïda. Aquesta observació suggereix que el transport de nitrit es pot induir també per un gradient de pH. L'augment de la permeabilitat observat amb el pH es pot atribuir a l'activitat de reextracció dels ions hidròxid. En aquest sentit, els estudis amb ISEs varen demostrar un efecte del pH significatiu sobre la resposta dels elèctrodes, tot indicant una possible coordinació dels ions hidròxid amb l'ionòfor (en aquest cas l'agent HPC). Aquest fet es pot explicar per una afinitat del transportador significativament més alta pel nitrit que per l'hidròxid.
17. Emprant el compost HMC (més hidrofílic) d'agent transportador, inicialment trobem un augment del coeficient de la permeabilitat al augmentar la concentració del tiocianat a la dissolució receptora. Si més no, a partir de  $1,00 \times 10^{-2}$  de NaSCN observem una disminució del coeficient de permeabilitat. De la mateixa manera, s'observa un augment de la permeabilitat amb el pH fins a pH 9,0 a partir del qual la permeabilitat decreix. En ambdós casos, obtenim valors de permeabilitats menors que els corresponents al transportador més lipofílic, HPC. Aquesta menor eficiència pel transport de nitrit es pot explicar per la reducció de la concentració de l'agent transportador a la membrana degut a la seva solubilitat en la fase aquosa que augmenta amb l'augment de la concentració de l'agent de reextracció que estableix en fase aquosa el complex corresponent.
18. Elèctrodes selectius d'ions (ISEs) basats en membranes plastificades amb clorur de polivinilidè contenint amb l'agent transportador HPC, van comportar-se selectivament pel nitrit, el salicilat i el tiocianat. D'altra banda, la naturalesa del plastificant afecta la selectivitat dels elèctrodes. El benzoat va ser un dels anions pel qual el canvi en la selectivitat va ser més significatiu.  
Les propietats selectives de les membranes líquides amb HPC, mostren alta preferència pel benzoat; els coeficients de permeabilitat foren:  $0.010 \pm 0.001$ ,  $0.011 \pm 0.001$ ,  $0.021 \pm 0.002$ , i  $0.025 \pm 0.001$  cm/min pel nitrit, el tiocianat, el salicilat, i el benzoat, respectivament. Les interaccions entre l'isopropilbenzè o cumè, emprat de dissolvent orgànic en la fase membrana, i el benzoat (interaccions  $\pi$ - $\pi$ ) poden contribuir a facilitar l'extracció d'aquest ió cap a la membrana líquida, la qual cosa explica l'alt coeficient de permeabilitat trobat pel benzoat. Aquest fet és paral·lel a l'observat en els experiments amb ISEs doncs quan empram l'èter d'o-nitrofeniloctil (NPOE) enlloc del sebacat de dioctil (DOS) de plastificant, assolim

respostes més sensibles pel benzoat. Fet consistent amb l'existència d'interaccions  $\pi$ - $\pi$  entre el NPOE i el benzoat.

19. El transport de molècules neutres com és el cas dels **àcids orgànics carboxílics**, ha posat de manifest l'efectivitat de transportadors basats en grups amina i dissenyats amb característiques de reconeixement molecular. D'aquesta manera, s'aconsegueix la distribució d'adípica des de dissolucions aquoses àcides (per tenir així l'adípica en forma àcida) cap a fases orgàniques contenint agents extractants amb grups diamina i dipiridina, de manera que l'extracció té lloc per la formació d'enllaços per pont d'hidrogen amb aquests grups actius de l'agent extractant i els grups actius de l'àcid adípica (COOH). La reextracció s'aconsegueix per formació de l'anió corresponent de manera que s'allibera per trencament dels esmentats enllaços per pont d'hidrogen.
20. S'ha determinat el comportament diferenciat dels dos dissolvents orgànics emprats. Així, mentre amb el dissolvent querosè només hi ha transport facilitat, amb el dissolvent cumè el transport es porta a terme simultàniament per dues vies: amb l'agent transportador (transport facilitat) i sense l'agent transportador (transport no facilitat), aquest darrer aprofitant la diferència de solubilitat de l'àcid adípica entre l'aigua i la dissolvent cumè. D'aquesta manera, el transport amb dissolvent querosè és més lent que el corresponent amb el dissolvent cumè.
21. Les propietats hidrofíliques dels agents transportadors di-2-amido-6-metilpiridina i di-2-amido-6-butilpiridina de fenil (AMM i AMB, respectivament) determinen el seu comportament en el transport facilitat d'àcid adípica. Així, mentre que l'AMB augmenta el transport d'adípica amb l'augment de la seva concentració, en el cas de l'AMM (més hidrofílic) l'augment de concentració produeix una disminució del transport d'adípica. En aquest cas, el complex adípica-AMM que s'extreu en fase orgànica, també és possible formar-lo en fase aquosa degut a la presència de la part soluble de l'AMM que augmenta amb l'increment de concentració, estabilitzant d'aquesta manera el complex a la fase aquosa i produint el decreixement observat en el transport.
22. El coeficient de permeabilitat de l'àcid adípica amb el transportador AMB és independent de la naturalesa de la dissolució reguladora del pH a la fase receptora (TRIS o  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ). D'altra banda, sota el nivell de concentració d'àcid transportat, és suficient la capacitat també d'una dissolució 0,01 M per mantenir el valor del pH, i per tant de la permeabilitat.

## **Conclusions**

---

23. En l'interval de pH estudiat (de 6,0 a 7,7) la velocitat de transport és constant. Aquest fet, es correspon amb el que seria el mecanisme de reextracció suggerit, és a dir, a la formació del carboxilat corresponent. No és necessària la formació del dicarboxilat per aconseguir la reextracció de l'àcid adípic.
  
24. La membrana líquida suportada va determinar la selectivitat del transport dels àcids glutàric, adípic i dimetilglutàric front de la resta, acètic, cítric i succínic. Aquesta selectivitat s'atribueix a l'agent transportador que és el que facilita la permeació. S'observa que el transport de dimetilglutàric és més eficient que no pas el del glutàric i de l'adípic. Això és degut a que existeix un transport no facilitat de dimetilglutàric suficientment apreciable. Això explicaria les diferències tant rellevants amb el glutàric, el qual no es transporta sense l'AMB. El transport no facilitat del dimetilglutàric és degut a les seves característiques més lipofíliques que el corresponent àcid glutàric.
  
25. La tècnica de HPLC s'ha mostrat molt efectiva per la monitorització del transport dels àcids carboxílics, especialment de les mescles estudiades d'aquests àcids. Les condicions optimitzades determinen un flux total de 0,8 ml/min i un gradient de metanol.