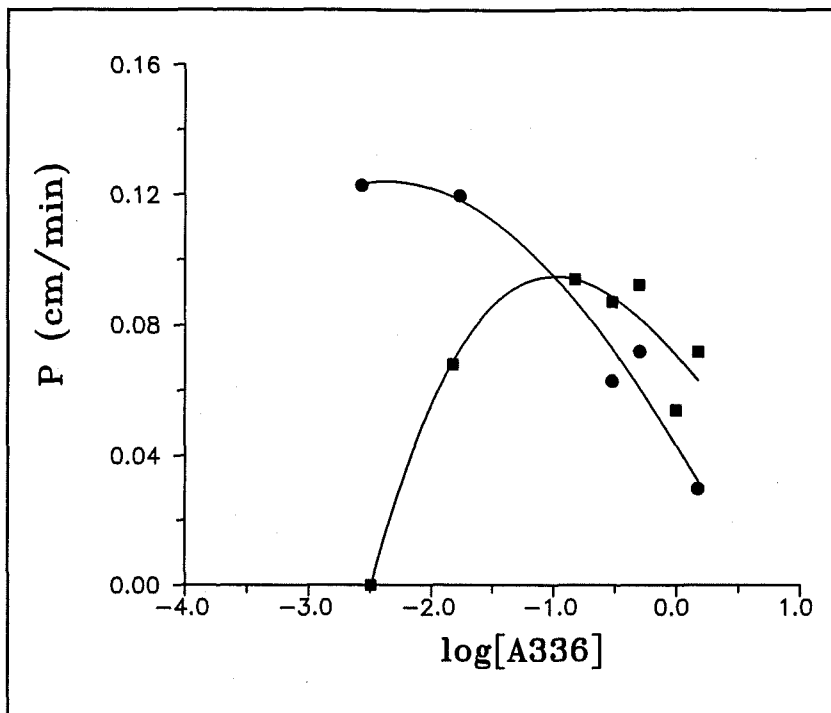


**Figura II.22:** Temps de vida de la membrana líquida pels dos dissolvents estudiats: (■) cumè o (○) dodecà.

Ambdòs dissolvents, cumè i dodecà, es van emprar també com a diluents orgànics en la membrana líquida per a determinar la **influència de la concentració del transportador, Aliquat 336®**, que es va variar en el rang de 0,015 fins 1,500 M. Els resultats obtinguts es mostren en la figura II.23. Com es pot observar, ens trobem amb comportaments diferents segons el dissolvent emprat. Així, mentre les membranes amb dodecà mostren una permeabilitat constant a baixes concentracions, les membranes amb cumè presenten valors molt més baixos i un clar augment del transport a l'augmentar la concentració de l'agent transportador en el mateix rang. A concentracions de l'agent per sobre de 0,30 M, ambdues membranes líquides presenten una disminució de la permeabilitat amb la concentració del transportador.

El major transport observat per les membranes amb dodecà, pot ser conseqüència de les interaccions diluent-transportador. D'aquesta manera, en el cas del cumè les interaccions  $\pi$ - $\pi$  fan que el solvent es trobi molt més estructurat i que s'hagin de superar les barreres energètiques corresponents per assolir el transport a través de la membrana líquida. En el cas del dodecà, l'absència d'aquest tipus d'interaccions ens permet un transport molt més fàcil. A concentracions majors d'agent transportador, la disminució del coeficient de permeabilitat amb ambdòs dissolvents es pot explicar degut a un augment de la viscositat de la dissolució que intensifica la resistència de la membrana.

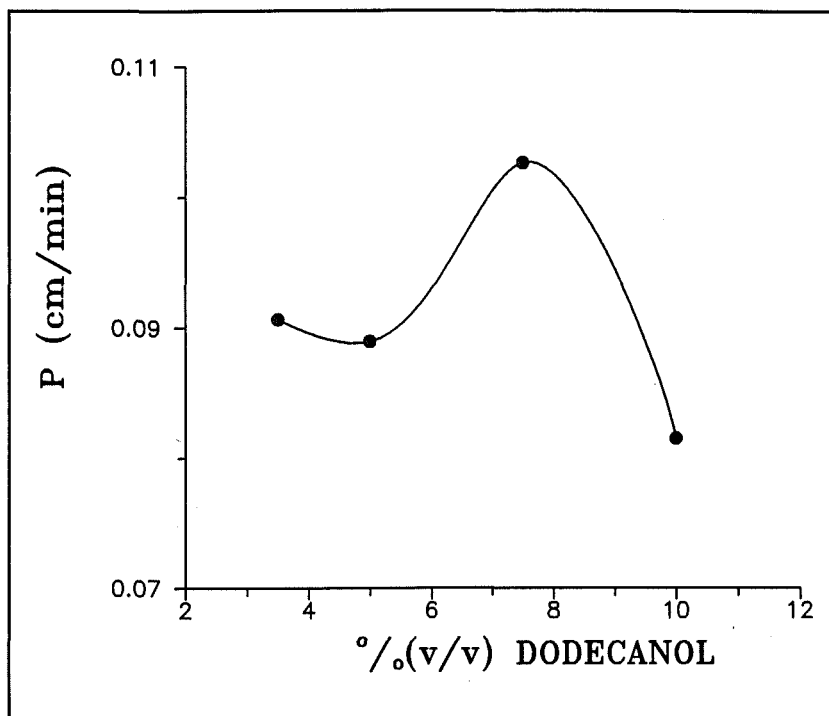


**Figura II.23:** Influència de la concentració de l'agent transportador, Aliquat 336®, amb els dissolvents: (■) cumè i (●) dodecà ( $P \pm 0,001$  cm/min).

El **dodecanol** es va emprar com a additiu per modificar la dissolució orgànica del dodecà. El seu efecte des de 0 fins un 10% en volum es mostra en la figura II.24. Com es pot veure, el coeficient de permeabilitat assoleix un valor màxim quan tenim un 7,5% (v/v) de dodecanol. Aquest comportament pot ser degut a la contribució de dos factors diferents donada la presència del dodecanol: d'una banda, l'augment del transport és degut a un augment de les interaccions polars en la membrana líquida que afavoreix el transport d'espècies iòniques; per l'altra, la disminució que s'observa, pot ser interpretada per la pèrdua de dissolució orgànica dels porus del suport sòlid degut a un augment de la hidrofilitat d'aquestes dissolucions orgàniques. De totes maneres, la concentració de dodecanol es va fixar a 3,5% (v/v) per minimitzar així l'efecte de pèrdua de dissolució orgànica a la fase membrana (que ens afectaria negativament al seu temps de vida).

### II.4.2.3 ESTUDI DE LES VARIABLES QUÍMIQUES DE LES FASES AQUOSES.

Un cop finalitzat l'estudi de la fase membrana, cal endinsar-nos ara en la influència de les variables químiques que determinen cada una de les fases aquoses que es troben a banda i banda de la membrana; establint així el grau de permeació del V(V) de la dissolució aquosa carregada a la dissolució receptora. Per determinar la influència de les variables químiques a les fases aquoses, distingirem primer entre les variables químiques de la dissolució carregada, i les de la dissolució receptora.

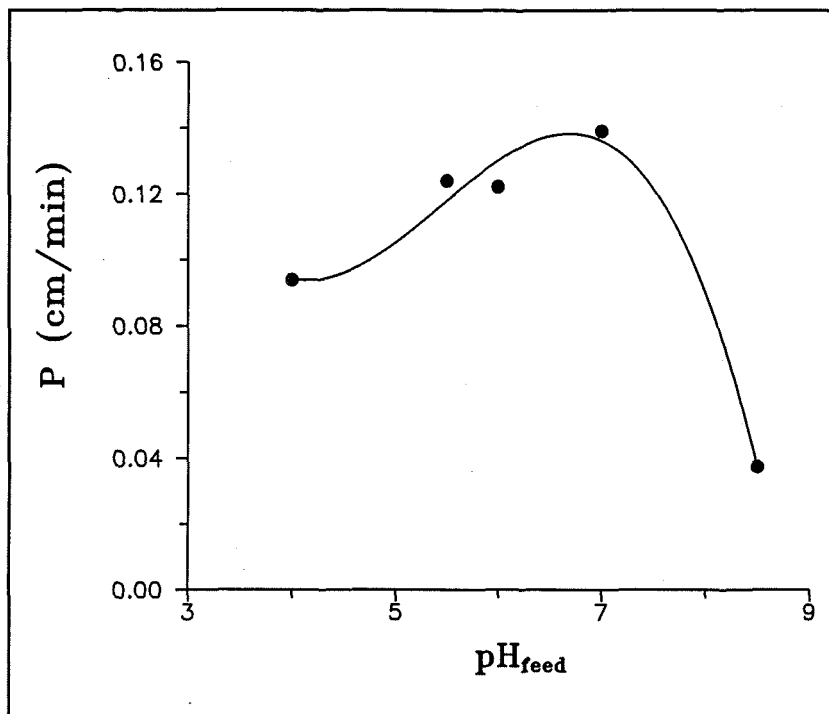


**Figura II.24:** Efecte de la presència de dodecanol en la MLS amb dodecà sobre el coeficient de permeabilitat del V(V) ( $P \pm 0,001$  cm/min).

### DISSOLUCIÓ AQUOSA CARREGADA

Tenint en compte els estudis de distribució líquid-líquid esmentats anteriorment, degut al comportament del vanadi en dissolució, i a la composició de la dissolució carregada (solució tampó d'àcid acètic/acetat), el pH és un paràmetre químic important a caracteritzar. Per determinar la *influència de l'acidesa (pH)* de la dissolució aquosa carregada, es van dissenyar sistemàticament diferents experiments on variàvem el pH entre 4,0 i 8,5 mitjançant tampó àcid acètic/acetat.

Els resultats mostrats en la figura II.25 reflexen un comportament similar a l'obtingut en els estudis de distribució líquid-líquid (veure fig.II.18). La comparació d'aquests resultats amb la corresponent especiació del vanadi en el rang de pH estudiat (fig.II.3), ens revela que el transport de les espècies anomenades metavanadats (que són del tipus  $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$ ) està afavorit, mentre que d'altres oxo-ions, com per exemple  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{VO}(\text{OH})_3$  i  $\text{VO}_3(\text{OH})^{2-}$  (depenent del pH), presenten una clara activitat de permeació molt més baixa a través de la membrana. Aquest comportament pot ser degut a la major interacció selectiva entre l'Aliquat 336® i l'anió  $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$  monocarregat.<sup>2</sup>



**Figura II.25:** Influència de l'acidesa (pH) de la dissolució aquosa carregada sobre la permeabilitat de la MLS laminar pel V(V) ( $P \pm 0,001$  cm/min).

És conegut l'efecte de la presència de l'agent complexant 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) en la fase aquosa carregada, provocant un augment del procés d'extracció del V(V) amb l'Aliquat 336®.<sup>48,81</sup> Per tal de determinar la seva influència en el nostre sistema de MLS, es van preparar experiències per separat amb diferents concentracions de PAR present a la dissolució carregada (veure figura II.26).

Podem veure com trobem un augment en la velocitat de transport del vanadi a través de la membrana líquida suportada (MLS). Aquest efecte es pot explicar per un augment de la velocitat d'extracció del vanadi per formació del complex V(V)-PAR-A336 corresponent<sup>48,81</sup> cap a la fase membrana dodecà/dodecanol. Això vol dir, implícitament, que l'etapa determinant en el transport de vanadi és l'extracció cap a la fase orgànica o la difusió a través d'aquesta fase orgànica.

### **DISSOLUCIÓ AQUOSA RECEPTORA.**

En la dissolució aquosa receptora, determinarem la **influència de la concentració de l'amoniac** necessari per a la reextracció del vanadi de la fase membrana. Vam variar en diferents experiments la concentració de  $\text{NH}_3$  entre 0,10 i 1,50 M. Els resultats es troben recollits en la figura II.27.

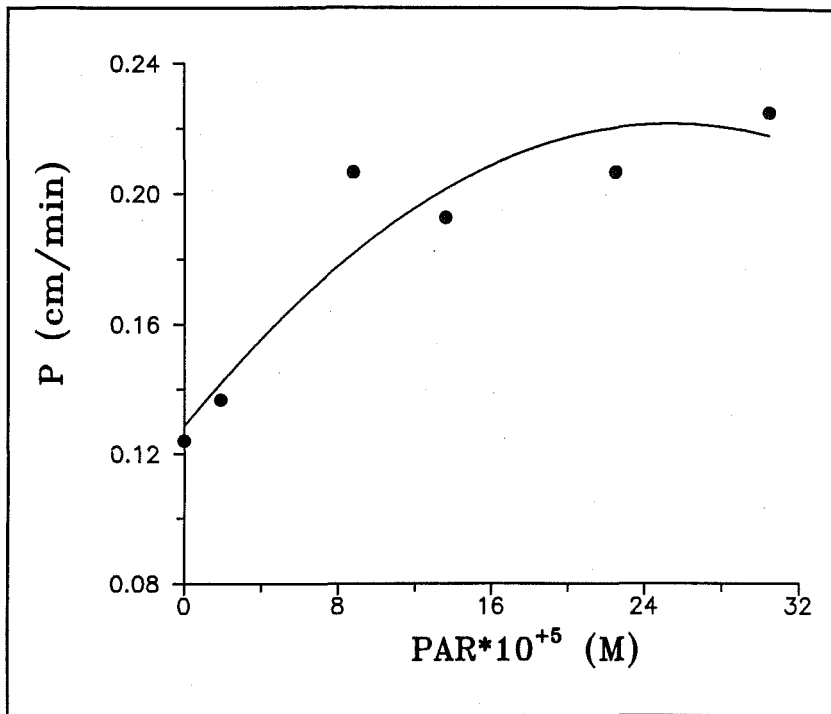


Figura II.26: Efecte del complexant 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) en la fase aquosa carregada en el transport del V(V) ( $P \pm 0,001$  cm/min).

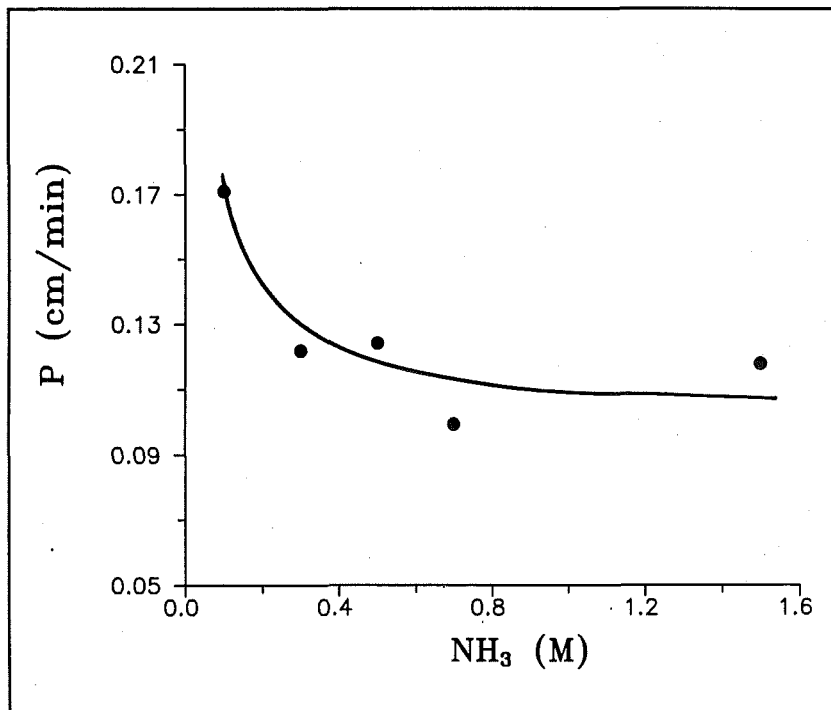
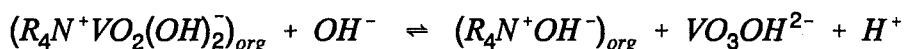
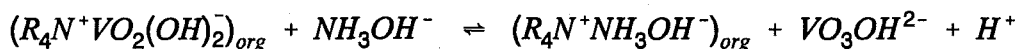


Figura II.27: Influència de la concentració d'amoniac en la dissolució receptora sobre la permeabilitat del V(V) a través de MLS ( $P \pm 0,001$  cm/min).

En la figura es demostra una disminució de la permeabilitat del vanadi per concentracions fins ~0,70 M. Per sobre d'aquesta, s'obté un "plateau" on el transport no es veu pràcticament afectat per variacions en la concentració d'aquest paràmetre. Aquest comportament està relacionat amb un possible efecte interferent del propi amoniac en el procés de reextracció i posteriorment en l'extracció. En els estudis previs de distribució líquid-líquid, hem descrit el procés de reextracció segons la reacció següent:



Si tenim en conte que l'amoniac a concentracions altes es pot trobar en forma de l'espècie  $NH_3OH^-$ , aquesta pot intervenir en la reacció de reextracció amb la mateixa funció química que els hidroxils,  $OH^-$ , de manera que tindriem una reacció paral·lela a l'anterior:



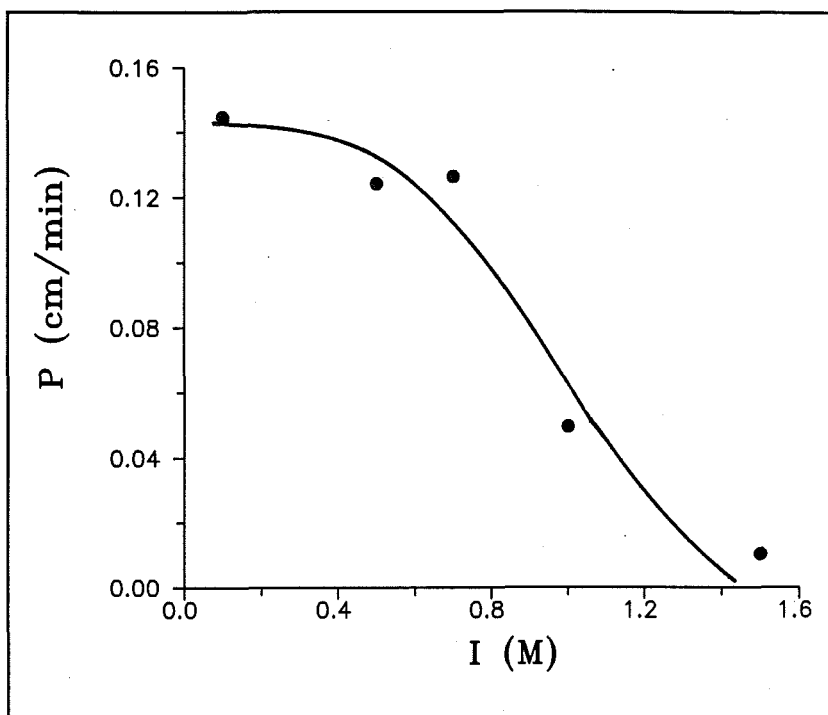
Aquestes espècies presents ara en la fase orgànica al costat de la interfase amb la dissolució de reextracció,  $(R_4N^+OH^-)_{org}$  i  $(R_4N^+NH_3OH^-)_{org}$ , difonen a través d'ella fins arribar a l'altre costat de la membrana (cap a la interfase amb la dissolució carregada). Provablement, la reacció d'extracció del vanadi(V) és més lenta en el cas del compost  $(R_4N^+NH_3OH^-)_{org}$  i provoca una disminució de la permeabilitat global del procés de transport del vanadi(V) des de la dissolució carregada a la dissolució receptora.

### **INFLUÈNCIA DE LA FORÇA IÒNICA EN AMBDES DISSOLUCIONS AQUOSES.**

La força iònica en ambdues dissolucions aquoses, dissolució carregada i dissolució de reextracció, es va variar simultàniament des de 0,10 fins 1,50 M, emprant com a electròlits inerts acetat sòdic en la dissolució carregada i nitrat sòdic en la dissolució receptora. Tal i com podem veure en la figura II.28, quan augmentem la força iònica per sobre de 0,40 M, el transport de vanadi disminueix. Aquests resultats es poden interpretar per un increment de la resistència de les fases aquoses al transport del vanadi degut a un augment de les corresponents capes aquoses de difusió al costat de la fase membrana, quan s'augmenta la força iònica.<sup>82</sup>

### **SELECTIVITAT DEL PROCÉS ENVERS D'ALTRES IONS METÀL·LICS.**

Emprant les condicions òptimes resultants de l'estudi de transferència de vanadi mitjançant membranes líquides, es va preparar una sèrie d'experiències per determinar la selectivitat i separar el vanadi de dissolucions contenint d'altres oxoanions metàl·lics. Per aquest motiu es van preparar dissolucions carregades contenint 5 ppm de Se(IV), Cr(VI), Mo(VI) i V(V).



**Figura II.28:** Disminució del transport de V(V) a través de MLS amb la força iònica de les dissolucions aquoses ( $P \pm 0,001$  cm/min).

El procediment va ser similar al de les experiències descrites anteriorment. En aquest cas, la mescla de metalls en la dissolució es va analitzar seqüencialment per la tècnica d'Espectroscopia d'Emissió Atòmica per Plasma d'Acoblament Inductiu (anomenada ICP-AES).

Els resultats obtinguts es troben recollits en la Taula II.2. Com podem veure, el vanadi és transportat a través de la membrana juntament amb el crom, mentre el seleni i el molibdè van ser discriminats. Aquests resultats demostren que el transport dels corresponents oxo-anions amb l'Aliquat 336® com a transportador, ve determinat pel comportament dels processos d'extracció amb dissolvent corresponents.<sup>46,47,83-85</sup> Per aquesta raó, i seguint el mateix efecte mencionat amb el PAR, el procés d'extracció pot ser considerat com el pas determinant en la permeació a través del nostre sistema de membrana líquida.

**Taula II.2: Resultats del transport amb MLS dels oxo-anions de V(V), Cr(VI), Se(IV) and Mo(VI).**

Element	%Recuperació
V(V)	34.6
Cr(VI)	43.5
Se(IV)	1.4
Mo(VI)	5.2

*Nota: Composició de la membrana, 0.15M A336® en dodecà/dodecanol (3,5%).  
Resultats obtinguts en 1 hora de transport.*

#### **II.4.3 TRANSPORT I CONCENTRACIÓ DE VANADI(V) A TRAVÉS D'UNA MEMBRANA LÍQUIDA SUPORTADA EN CONFIGURACIÓ DE CAPIL.LAR MICROPORÓS (HOLLOW FIBER).**

Una membrana líquida suportada en configuració laminar, és molt útil al laboratori, i en canvi és poc efectiva en processos industrials degut a que tenim en aquests sistemes una proporció d'àrea superficial/volum massa petita. Així, mòduls de fibres capil.lars o buides (hollow fiber) poden ser utilitzats per aconseguir major proporció d'àrea superficial respecte volum,<sup>74,86,87</sup> i emprar-los amb alta eficàcia a la indústria. A més, en aquests sistemes no només aconseguim la separació del component desitjat, sinó que a més, degut a que treballem amb volums fixes més grans de dissolució carregada que de dissolució receptora (veure figura II.16), també aconseguim la concentració de l'esmentat component, podent arribar a factors de concentració força elevats. Aquest fet ens interessa majoritàriament en casos on les dissolucions són de concentracions indeterminables per qualsevol tècnica coneguda, i es requereix concentracions majors per quantificar i esbrinar la influència del component o element en qüestió en el sistema.<sup>86,89</sup> En el nostre cas, ens interessa determinar vanadi(V) de la sang per esbrinar la seva influència sobre l'"estrés" nerviós, i degut als nivells en que es troba que no podem determinar, ens cal separar el vanadi(v) del medi i concentrar-lo.

A partir dels resultats obtinguts pel sistema de transport a través de membranes líquides suportades en configuració laminar, passem a implementar aquest sistema químic en suports de configuració de fibra buida capil.lar o tubular.<sup>86-89</sup> L'esquema de la ML continua sent el mateix que per l'anterior estudi (representat a la fig.II.19).



Com a fase membrana emprem també un suport sòlid lipofílic, microporós (de polipropilè), en aquest cas amb configuració capil.lar, consistent en una fibra en forma de tub i buida per dins, de manera que haurem d'impregnar doncs les parets d'aquest amb la dissolució orgànica extractant corresponent. Així, un cop impregnat el suport actua de membrana de separació entre la dissolució carregada ("feed"), que circula per dins, i la dissolució receptora ("stripping") que circula per la paret externa del tub o fibra porosa capil.lar.

Ens vam proposar doncs d'optimitzar el funcionament d'aquest nou tipus de de MLS capil.lar per tal d'assolir un dels nostres objectius que consisteix en la preconcentració de vanadi(V) de dissolucions diluïdes. Ens vam dirigir a fer un estudi sistemàtic d'algunes variables físiques i químiques que determinen els fenòmens de transport i preconcentració involucrats en el nostre sistema.

Vam determinar la influència d'algunes de les variables químiques més significatives (p.e. temps de vida del sistema de membrana líquida, condicions àcides de la dissolució carregada, força iònica de les dissolucions aquoses) i dels paràmetres físics que determinen el disseny del mòdul de fibres buides capil.lars, en el transport i la preconcentració de vanadi (nombre de capil.lars, longitud, flux de les dissolucions aquoses).

#### II.4.3.1 ESTUDI DE LES VARIABLES QUÍMIQUES MÉS SIGNIFICATIVES.

El *temps de vida* de la membrana va ser estudiat mitjançant determinacions periòdiques del corresponent coeficient de permeabilitat (figura II.29). La disminució de la permeabilitat a les 142 hores és d'un 32%, resultat que pot ser acceptat per aplicacions pràctiques com ara pel tractament de mostres molt diluïdes de manera individualitzada.

Com ja hem esmentat anteriorment, *l'acidesa de la dissolució carregada* és un factor determinant en el funcionament del sistema químic dissenyat. De manera anàloga a la cel.la de membrana laminar, pel mòdul de fibres poroses capil.lars vam estudiar aquest paràmetre preparant diferents dissolucions carregades en un rang de pH comprès entre 4,0 i 9,5 amb tampó àcid acètic/acetat, i determinant-ne la seva influència sobre el coeficient de permeabilitat.

Segons les dades de coeficients de permeabilitat obtingudes (veure figura II.30), podem comprovar que la corba del coeficient de permeabilitat modificat,  $P^*$  front  $\text{pH}_{\text{feed}}$  obtinguda, és similar a la determinada pel sistema de MLS laminar corresponent (fig.II.25). Això significa que el transport de vanadi té com a força impulsora la diferència de potencial químic generat per la diferent especiació del vanadi a ambdós costats de la membrana.

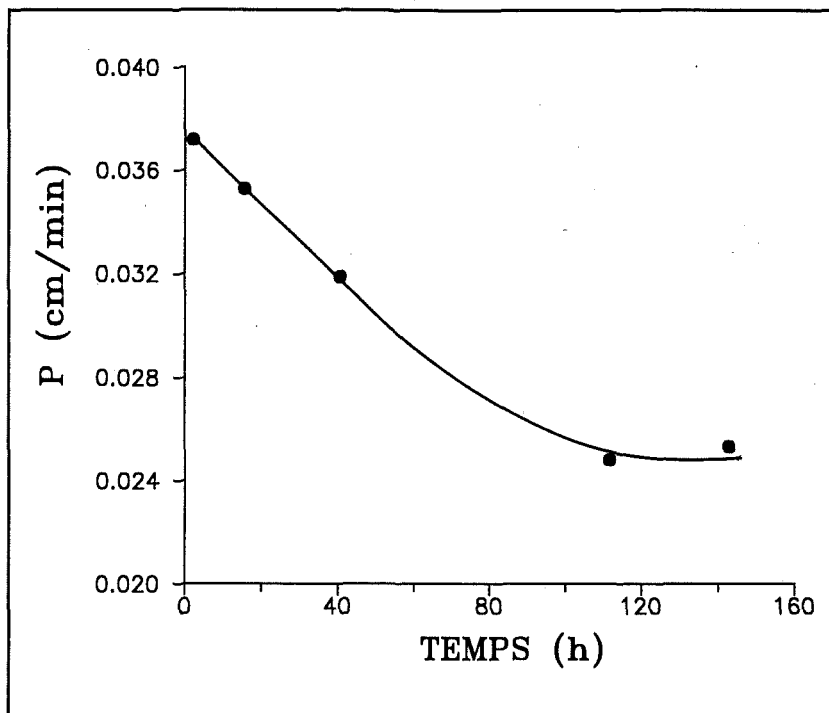


Figura II.29: Temps de vida de la MLS capil.lar amb dodecà/dodecanol de dissolvent orgànic a la fase membrana ( $P \pm 0,001$  cm/min).

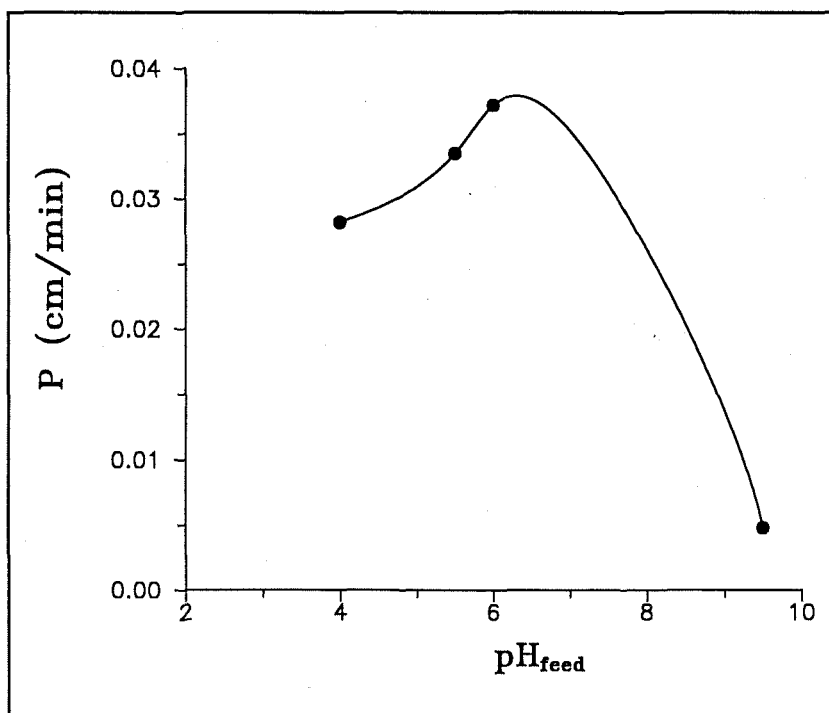


Figura II.30: Influència de l'acidesa (pH) de la dissolució aquosa carregada sobre el coeficient de permeabilitat de la MLS capil.lar pel V(V) ( $P^* \pm 0,001$  cm/min).

### II.4.3.2 ESTUDI DE LES VARIABLES FÍSQUES DEL MÒDUL DE MLS CAPIL.LAR.

El mòdul dissenyat inicialment (veure fig.II.16) és d'uns 15 cm de longitud i conté 10 fibres buides capil.lars que actuen com a suport sòlid de la ML. Aquests dos són els paràmetres físics del mòdul que investigarem per així poder comprovar la seva influència en el transport i preconcentració del V(V). D'altra banda, seria força interessant poder extrapol.lar el comportament de la nostra ML a escales superiors, de manera que aquest mètode pogués ser emprat a gran escala per la separació i preconcentració del vanadi de dissolucions molt diluïdes.

Per aquest treball, va ser necessari primer el disseny i la construcció de nous mòduls amb tamany i nombre de fibres buides diferents. D'aquesta manera vam preparar quatre mòduls: el de 15 cm i 10 capil.lars, un de 15 cm però amb només 4 capil.lars, i dos més de 10 cm, un amb 10 i l'altre amb 4 fibres buides. Podem doncs esbrinar quin factor físic és més significatiu en el transport de massa del vanadi.

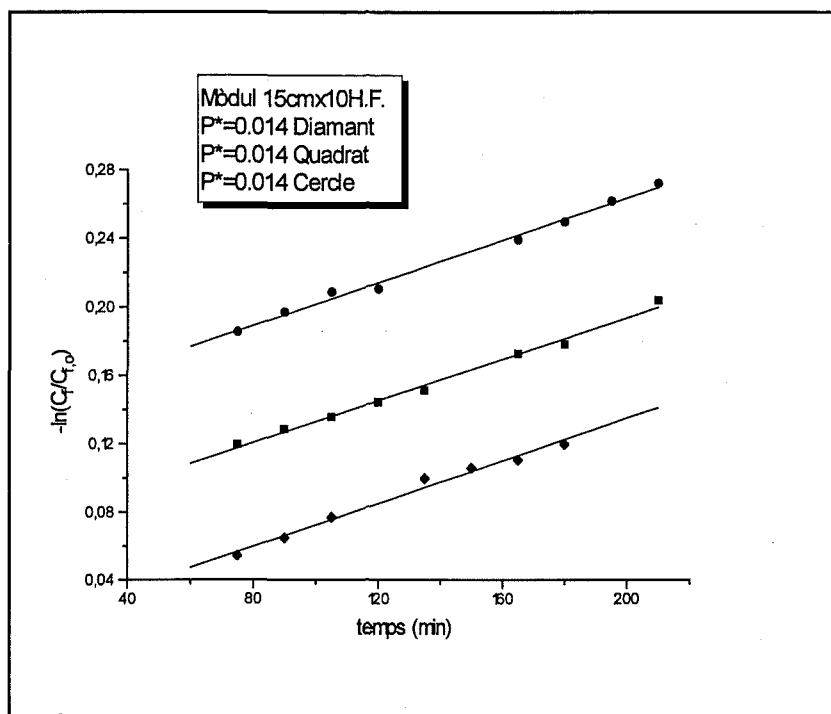
Les dissolucions aquoses emprades contienien 5 ppm de V(V) a la dissolució carregada de pH 6,0 i força iònica de 0,10 M, i amoniac 0,50 M a la dissolució receptora també ajustada a 0,10 M de força iònica amb nitrat amònic. El flux d'aquestes dissolucions es va mantenir constant en tots els experiments a 0,67 ml/min. La dissolució orgànica de la fase membrana era de concentració 0,15 M del reactiu extractant (l'Aliquat 336®) en dodecà/dodecanol com a dissolvent. Com sempre vam treballar a temperatura constant de  $25 \pm 1$  °C.

Primer de tot es va comprovar la reproduïbilitat del mòdul de MLS capil.lar. Fent tres experiències en les mateixes condicions, vam assolir valors del coeficient de permeabilitat pràcticament iguals (veure figura II.31).

Amb els resultats dels experiments realitzats (sempre per duplicat) amb els diferents mòduls, hem confeccionat la Taula II.3 que recull els diferents coeficients de permeabilitat en cada cas.

**Taula II.3:** Resultats expressats en forma del coeficient de permeabilitat dels diferents mòduls assajats ( $P \pm 0,001$  cm/min).

Longitud(cm)	Nº fibres buides	P* (cm/min)
15	10	0,014
15	4	0,033
10	10	0,028
10	4	0,055



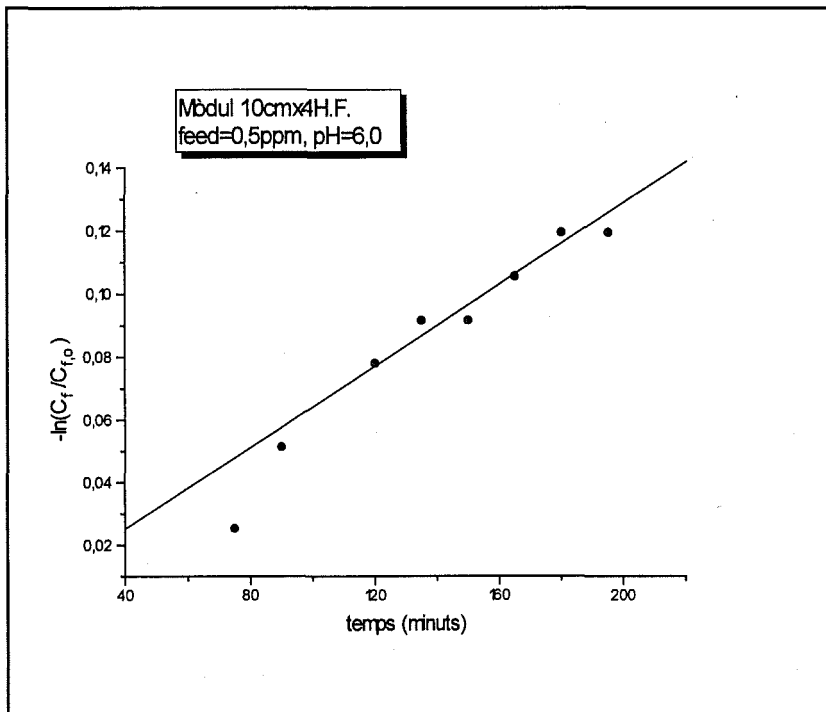
**Figura II.31:** Representació lineal de  $-\ln C/C_{t_0}$  front temps (min), on  $P^*$  en cm/min ( $\pm 0,001$ ).

Com es pot observar, els resultats obtinguts segueixen una proporcionalitat capritxosa amb el nombre de fibres buides i amb la seva longitud. Teòricament, els coeficients de permeabilitat serien d'un valor similar en el cas d'un comportament ideal. Els valors dels coeficients de permeabilitat experimentals són el resultat d'una certa amortiguació ("quenching"). És a dir, el comportament de cadascuna de les fibres buides en un mòdul no és independent de la resta de fibres. Aquesta interdependència és deguda als dos factors considerats. D'una banda, quan a la longitud de les fibres buides, el fet de la impregnació fa que es dilatin sobretot longitudinalment, i això fa augmentar el contacte entre elles distorsionant el comportament individual. El mateix resultat es produeix quan s'augmenta el nombre de fibres.

Després de 24 hores d'iniciat l'experiment, en tots els casos assajats, trobem a la dissolució de reextracció una concentració de vanadi(V) al voltant de 150 ppm. A la dissolució carregada inicial tenim sempre 5,00 ppm de V(V), i hi trobem al final de l'experiència aproximadament 2,50 ppm, de manera que han passat de la dissolució carregada a la receptora els 2,50 ppm restants. Com comentàvem anteriorment, al principi d'aquest apartat de MLS capil.lar, el volum de dissolució receptora (7 ml) és molt més petit que el de la dissolució carregada (de 400 ml), per això aquests 2,50 ppm que s'han

transferit a la dissolució de receptora, corresponent a una concentració final d'uns 150 ppm. Hem aconseguit per tant un factor de concentració de 30, calculat com el quocient entre la concentració final a la dissolució receptora entre la concentració inicial de la dissolució carregada.

La darrera prova assajada posteriorment, consistia en tractar una dissolució carregada de V(V) força més diluïda que fins ara, de 0,5 ppm, per així apropar-nos més a les condicions de concentració de vanadi(V) en la sang. Doncs, tal i com hem indicat al principi d'aquest capítol, ens interessarà aconseguir determinar aquest element en la sang previ tractament químic de separació i concentració. El comportament del sistema es mostra en la figura II.32).



**Figura II.32:** Comportament d'una dissolució diluïda de V(V), 0,5 ppm, en la MLS capil.lar de 10 cm de longitud i amb 10 fibres buides.

En aquest cas, vam assolir una concentració final a la dissolució receptora de 9,0 ppm, aconseguint un factor de concentració de 18, més de la meitat que pels cassos anteriors tot i tenir 10 cops menys de vanadi(V) a la dissolució carregada inicial. Aquesta disminució de la capacitat de concentració és el resultat del sistema químic de bombeig, tal que una disminució en la concentració d'un dels reactius es tradueix en una disminució del producte que es transporta i, per tant, en una disminució de la capacitat de

concentració. Quan al funcionament del sistema, segueix el mateix comportament lineal que anteriorment del  $-\ln(C_t/C_{t,0})$  front temps, demostrant que el sistema de MLS en configuració capil·lar dissenyat ens permet una separació i concentració de vanadi(V) de dissolucions diluïdes, tal i com ens havíem proposat.

## II.5. CONCLUSIONS.

Els treballs que es recullen en el capítol present, descriuen l'estudi realitzat sobre un sistema de membrana líquida suportada, tan laminar com capil·lar, per a la separació i preconcentració respectivament de vanadi(V). Dels resultats obtinguts treiem les següents conclusions més importants:

1. La influència del pH sobre els processos de distribució líquid-líquid entre dissolucions aquoses de vanadi(V) i dissolucions orgàniques de clorur de tricaprilmetilamoni (Aliquat 336®) en dodecà/dodecanol, manifesta la màxima extracció entre pH 5 i 7. Aquesta zona de pH correspon a la zona de predominància de les espècies de metavanadat en el rang de concentració de l'estudi. Aquests resultats determinen el disseny de membrana líquida de transport facilitat en la separació de l'esmentat ió metàl·lic.
2. El comportament del sistema de membrana líquida, tant en configuració laminar com capil·lar, confirma les prediccions 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, depenent de cada configuració de MLS.
3. La utilització de diferents dissolvents a la fase membrana indica una permeabilitat superior dels dissolvents aromàtics respecte als alifàtics. Aquest comportament pot ésser degut a la major solubilitat del transportador en els dissolvents aromàtics.
4. La força iònica de les dissolucions aquoses influeix negativament en el transport de vanadi a través de la membrana líquida. Aquest efecte l'atribuïm a l'augment de resistència de les capes difusionals aquoses quan s'augmenta la concentració salina de la fase aquosa.
5. La presència del reactiu 4-(2-piridilazo)resorcinol, PAR, a la dissolució carregada de vanadi(V) contribueix a augmentar de manera sensible la permeabilitat d'aquesta espècie a través de la membrana líquida. Això és degut a l'augment de la velocitat d'extracció de vanadi per la formació del complex V(V)-PAR que és extret per la fase orgànica.
6. El procés de separació mostra una certa selectivitat envers altres oxo-anions que es correspon perfectament al comportament ja conegut dels processos d'extracció

líquid-líquid, confirmant al procés d'extracció com el pas determinant de la transferència de massa.

7. La implementació del sistema de membrana líquida en suports de fibra buida tubular, confirma el comportament de les variables estudiades en suport laminar, tot i que els valors de permeabilitat resulten ser una mica inferiors.
8. La vida de la membrana en els suports de fibra tubular és major que per la MLS laminar, tenint una alta eficàcia per aplicacions en processos de separació amb preconcentració. En aquest sentit s'han aconseguit factors de concentració de 20 a 30, amb els diferents mòduls emprats.
9. Els resultats obtinguts amb mòduls de diferent longitud i nombre de fibres buides, posen de manifest un efecte amortidor d'aquest tipus de format de les membranes líquides suportades. És a dir, el fet de la impregnació de les fibres afecta a la dilatació d'aquestes, la qual cosa es tradueix en un major contacte entre fibres reduïnt les possibilitats de transport.
10. El procediment d'anàlisi de vanadi per a seguir en continu l'estudi de les diferents variables mitjançant un mètode FIA, ha resultat totalment satisfactori sota les condicions de treball descrites al text i determinades experimentalment de forma sistemàtica.
11. L'aplicació d'un mètode d'anàlisi d'emissió en plasma d'acoblament induït, ICP, a les mostres de vanadi va confirmar els resultats obtinguts amb el mètode FIA i va permetre el seguiment del V(V) a la fase de reextracció així com l'estudi de la influència del PAR en el transport del vanadat, estudi que no permet l'anàlisi espectrofotomètric emprat amb el sistema FIA.



**II.6. BIBLIOGRAFIA**

- 1.- Noble, R.D.; Way, J.F., Liquid Membranes. Theory and Applications, ACS Symposium Series, 347, American Chemical Society, Washington, D.C, (1987).
- 2.- Baes, C.F.; Mesmer, R.E., The Hydrolysis of Cations, John Wiley & Sons, New York, (1976).
- 3.- Kepert, D.L., Isopolyanions and Heteropolyanions, in Comprehensive Inorganic Chemistry, J.C.Bailar et. al., eds., Vol.2, Chap.51, Pergamon Press, Oxford (1973).
- 4.- Clark, R.J.H., Vanadium, in Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol.3, Chap.34, J.C.Bailar et. al., eds., Pergamon Press, Oxford (1973).
- 5.- Pope, M.T.; Dale, B.W., *Quart. Rev.*, 1968, 22, p. 527.
- 6.- Rossotti, F.J.; Rossotti, H.S., *Acta Chem. Scand.*, 1956, 10, p. 957.
- 7.- Brito, F., *An. Quim.*, 1966, 62B, p. 123-193.
- 8.- Brito, F.; Ingri, N., *An. Quim.*, 1960, 56B, p. 165.
- 9.- Sekine, T.; Hasegawa, Y., Solvent Extraction Chemistry. Fundamentals and Applications, Marcel Dekker, Inc., New York & Basel, (1977).
- 10.- Dyrssen, D.; Sekine, T., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, 26, p. 981.
- 11.- Rakib, M.; Stabbouli, M.; Durand, G.; Chesne, A., Extraction of Pentavalent Vanadium from Acid Solutions by n-Decanol: Dilution Studies, "Solvent Extraction 1990", T. Sekine Ed., Elsevier, Amsterdam (1992), pp. 411-416.
- 12.- Akaiwa, H., Kawamoto, H., Hiyamuta, E., Synergistic Extraction of Vanadium(V) With a Mixture of Dithizone and Tributylphosphine Oxide, *Chem. Lett.*, 1979, 7, 793-796.
- 13.- Patrpsky, V., *Talanta*, 1969, 16, p. 156.
- 14.- Vrchlaby, M.; Sommer, L., *Talanta*, 1968, 15, p. 887.
- 15.- Rao, V.P.R.;Sarma, P.V.R.B., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, 31, p. 2141; 1971, 33, p. 1517.
- 16.- Sato, T.; Takeda, T., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, 32, p. 3387.
- 17.- Rigg, T.; Garner, J.O., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, 29, p. 2019.
- 18.- Doadrio, A.; Marone, C.B., *An. Quim.*, 1969, 65, p. 273.
- 19.- McKaveney, J.P.; Freiser, H., *Anal. Chem.*, 1958, 30, p. 526.
- 20.- Satyanarayana, D.; Kurmaiah, N.; Rao, V.P.R., *Chemist. Analyst.*, 1964, 53, p.78.
- 21.- De, A.K.; Rahaman, Md.S., *Anal. Chem.*, 1963, 35, p. 1095.
- 22.- Menis, O.; McClellan, B.E.; Bright, D.S., *Anal. Chem.*, 1971, 43, p. 431.
- 23.- Tanaka, M.; Kojima, I., *Anal. Chim. Acta*, 1966, 36, p. 522.
- 24.- Kurmaiah, N., Satyanarayana, D.; Rao, V.P.R., *Talanta*, 1967, 14, p. 496.
- 25.- Crump-Wiesner, H.J.; Purdy, W.C., *Talanta*, 1969, 16, p. 124.
- 26.- Stary, J., *Anal. Chim. Acta.*, 1963, 28, p. 132.

- 27.- Talvitie, N.A., *Anal. Chem.*, **1953**, *25*, p. 604.
- 28.- Kurmaiah, N.; Satyanarayana, D.; Rao, V.P.R., *Anal. Chim. Acta*, **1966**, *35*, p. 484.
- 29.- Hoenes, H.J.; Stone, K.G., *Talanta*, **1960**, *4*, p. 250.
- 30.- Sato, T.; Sato, K.; Oishi, H.; Takeuchi, Y., "Solvent Extraction 1988", T. Sekine Ed., Elsevier, Amsterdam (1990), pp. 256-261.
- 31.- Kemp, D.M.; Smales, A.A., *Anal. Chim. Acta*, **1960**, *23*, p. 397.
- 32.- Stander, C.M., *Anal. Chem.*, **1960**, *32*, p. 1296.
- 33.- Crowther, P.; Kemp, D.M., *Anal. Chim. Acta*, **1963**, *29*, p. 97.
- 34.- Stary, J.; Smizanska, J., *Anal. Chim. Acta*, **1963**, *29*, p. 545.
- 35.- Sachdev, S.L.; Robinson, J.W.; West, R.W., *Anal. Chim. Acta*, **1967**, *37*, p. 12.
- 36.- Ryan, D.E., *Analyst*, **1960**, *85*, p. 569.
- 37.- Kuehn, P.R.; Howard, O.H.; Weber, C.W., *Anal. Chem.*, **1961**, *33*, p. 740.
- 38.- Bhaduri, A.S.; Ray, P., *Z. Anal. Chem.*, **1957**, *154*, p. 103.
- 39.- Staten, F.W.; Huffman, E.W.D., *Anal. Chem.*, **1959**, *31*, p. 2003.
- 40.- Bode, H., *Z. Anal. Chem.*, **1954**, *143*, p. 182.
- 41.- Bode, H., *Z. Anal. Chem.*, **1955**, *144*, p. 165.
- 42.- Lo, T.C.; Baird, M.H.I.; Hanson, C., Handbook of Solvent Extraction, Vol. 1, Wiley-Interscience i Sons, New York, (1983).
- 43.- Markus, Y.; Kertes, A., Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-Interscience, New York, (1969).
- 44.- Tavlarides, L.L.; Bae, J.H.; Lee, C.K., *Sep. Sci. and Technol.*, **1987**, *22(2&3)*, p. 581-617.
- 45.- Hirai, T.; Komasaawa, I., Extraction of Sc, Y and Lanthanides by Quaternary Ammonium Salts, *Solv. Extr. and Ion Exch.*, **1991**, *9(4)*, 623-635; and in "Solvent Extraction 1990", T. Sekine Ed., Elsevier, Amsterdam (1992), pp. 1015-1020.
- 46.- Bal, Y.; Cote, G.; Bauer, D., The Peculiarities of Molybdenum(VI) and Vanadium(V) Extraction by Lipophilic Quaternary Ammonium Salts, "Solvent Extraction 1990", T. Sekine Ed., Elsevier, Amsterdam (1992), pp. 919-924.
- 47.- Olazabal, M.A.; Orive, M.M.; Fernandez, L.A.; Madariaga, J.M., Selective Extraction of Vanadium(V) from Solutions Containing Molybdenum(VI) by Ammonium Salts Dissolved in Toluene, *Solv. Extr. and Ion Exch.*, **1992**, *10(4)*, 623-635.
- 48.- Marczenko, Z., Ellis Horwood, Separation and Spectrophotometric Determination of Elements, Ellis Horwood Limited Series in Analytical Chemistry, (1986).
- 49.- Betteridge, D.; Fields, B., Construction of pH Gradients in Flow-Injection Analysis and Their Potential use for Multielement Analysis in a Single Sample Bolus, *Analytical Chemistry* **1978**, *50 (4)*, 654.
- 50.- Minerals Industry Group, Market Development Department, Chemical Division, Liquid Ion Exchange, Vanadium, General Mills, Inc., Minneapolis Minn., (1960).

- 51.- Vindel, A., (CES ANALITICA, S.A.), Espectroscopía de emisión por plasma ICP. Instrumentación, (1989).
- 52.- Kolthoff, I.M.; Elving, P.J., Treatise on Analytical Chemistry, Part II, Vol.5, p. 1-60, New York, Interscience Publishers, (1961).
- 53.- Vogel, A., A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 4<sup>th</sup> Ed., Longman, London, (1964).
- 54.- Pollard, F.H.; Hanson, P.; Geary, W.J., *Anal. Chim. Acta*, 1959, 20, p. 26.
- 55.- Betteridge, D.; Todd, P.K.; Fernando, Q.; Freiser, H., *Anal. Chem.*, 1963, 35, p. 729.
- 56.- Gagliardi, E.; Ilmaier, B., *Mikrochim. Acta*, 1967, p. 180.
- 57.- Budevsky, D.; Johnova, L., *Talanta*, 1965, 12, p. 291.
- 58.- Kiriyaama, T.; Kuroda, R., *Talanta*, 1983, 30, p. 261.
- 59.- Yoshimura, K.; Kaji, H.; Yamaguchi, E.; Tarutani, T., *Anal. Chim. Acta*, 1981, 130, p.345.
- 60.- Steinke, I.; *Z. Anal. Chem.*, 1968, 233, p. 265.
- 61.- Kiriyaama, T.; Kuroda, R., *Analyst*, 1982, 107, p. 505.
- 62.- Nishimura, M.; Matsunaga, K.; Kudo, T.; Obara, F., *Anal. Chim. Acta*, 1973, 65, p. 466.
- 63.- Kiriyaama, T.; Kuroda, R., *Anal. Chim. Acta*, 1972, 62, p. 464.
- 64.- Ruzicka, J.; i E.H.Hansen, Flow Injection Analysis, 2<sup>nd</sup> Ed., John Willey and Sons, Inc., New York (1988).
- 65.- Valcárcel, M.; Luque de Castro, M.D., Flow Injection Analysis. Principles and Trends, Ellis Horwood Limited, Chichester (1987).
- 66.- Palet, C.; Muñoz, M.; Valiente, M., "Spectrophotometric determination of vanadium(V) in brines by automated flow injection analysis based on its reaction with 4-(2-piridylazo)resorcinol (PAR), *submitted for publication*.
- 67.- Winge, R.K.; Fassel, V.A.; Peterson, V.J.; Floyd, M.A., Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy. An Atlas of Spectral Information, Physical Sciences data 20, vol.20, Elsevier, 4<sup>a</sup> Impresió (1989).
- 68.- Blumberg, R., Liquid-Liquid Extraction, Academic Press Limited, Academic Press Inc., San Diego, ISBN 0-12-107820-5, (1988).
- 69.- Ritcey, G.M. and Ashbrook, A.W., Solvent Extraction. Principles and Applications to Process Metallurgy, Part I, Elsevier Science Publishers, Netherland, ISBN 0-444-41770-2 (vol.1 part I), (1984)
- 70.- Developments in Solvent Extraction, editor S.Alegret, Ellis Horwood Series Limited in Analytical Chemistry, John Wiley & Sons Limited, Chichester, West Sussex, England, (1988).
- 71.- Yagodin, G.A.; Tarasov, V.V., *Solv. Extr. and Ion Exch.*, 1984, 2(2), p. 139-178.

- 72.- Chaiko, D.J.; Fredrickson, D.R.; Reichley-Yinger, L.; Vandegrift, G.F., *Sep. Sci. and Tech.*, **1988**, 23(12&13), p. 1435-1451.
- 73.- Molinari, R.; Drioli, E.; Pantano, G., *Sep. Sci. and Tech.*, **1989**, 24(12&13), p. 1015-1032.
- 74.- Danesi, P.R., *Sep. Sci. and Tech.*, **1984-85**, 19 (11&12), p. 857-894.
- 75.- Sun-Tak Hwang; Kammermeyer, K., Membranes in Separations, Techniques of Chemistry, *Volume VII*, Willey-Interscience, (1975).
- 76.- Babrork, W.C.; Kelly, D.J.; La Chapelle, E.D.; Smith, K.L.; Baker, R.W., *Hydrometallurgy '81, Society of Chemical Industry*, **1981**, Paper D2, London.
- 77.- Babrork, W.C.; Friesen, D.T.; La Chapelle, E.D., *J. Membr. Sci.*, **1986**, 26(3), p. 303-312.
- 78.- 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.
- 79.- Chaudry, M.A.; Noor-ul-Islam; Yasmin, N., *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles*, **1989**, 129(Iss.2), p. 409-423.
- 80.- Palet, C.; Muñoz, M.; Hidalgo, M.; Valiente, M., *J. of Membr. Sci.*, in press, **1994**.
- 81.- Papp, E.; Inczédy, J., *Talanta*, **1980**, Vol.27, p. 49-51, Pergamon Press Ltd.
- 82.- Aparicio, J.; Valiente, M.; Muhammed, M., *Solv. Extrac. and Ion Exch.*, **1985**, 3(4), p. 485-499.
- 83.- Rao, V.M., Avadhani, V.V.S., *Solv. Extr. Ion. Exch.*, **1984**, 2(6), p. 859-70.
- 84.- Salazar, E., Ortiz, M.I., Urtiaga, A.M., Irabien, J.A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, 31(6), p. 1516-22.
- 85.- Alonso, A.I., Urtiaga, A.M., Irabien, J.A., Ortiz, M.I., *Chem. Eng. Sci.*, **1994**, 49(6), p. 901-909.
- 86.- Danesi, P.R., *J. Membr. Sci.*, **1984**, 20, p. 231-248.
- 87.- Danesi, P.R., *Solv. Extr. and Ion Exch.*, **1984**, 2(1), p.115-120.
- 88.- Tanigaki, M.; Shiode, T.; Ueda, M.; Eguchi, W., *Sep. Sci. and Technol.*, **1988**, 23(10&11), p. 1145-1159.
- 89.- Tanigaki, M.; Ueda, M.; Eguchi, W., *Sep. Sci. and Technol.*, **1988**, 23(10&11), p. 1161-1169.

## ***CAPÍTOL III***

**EFFECTE DEL DIETILDITIOCARBAMAT SÒDIC (NaDDTC) EN  
EL TRANSPORT I SEPARACIÓ DE SELENIT ( Se (IV) )  
MITJANÇANT UN SISTEMA DE MEMBRANA LÍQUIDA.**

*Continguts Capítol III*

- III.1. Introducció*
    - III.1.1 Característiques generals*
    - III.1.2 Mètodes de separació*
    - III.1.3 Activitat bioquímica del seleni*
  - III.2. Objectius*
  - III.3. Experimental*
    - III.3.1 Reactius i dissolucions*
    - III.3.2 Aparells*
    - III.3.3 Mètodes de determinació*
    - III.3.4 Tècnica d'anàlisi emprada. Generació de l'hidrur de Se(IV) acoblada a l'ICP-AES (GH-ICP)*
    - III.3.5 Procediment experimental*
  - III.4. Resultats i discussió*
    - III.4.1 Disseny de la membrana líquida pel transport de selenit, Se(IV). Equilibris de distribució líquid-líquid pel transport de  $\text{SeO}_3^{2-}$  entre dissolucions aquoses amb Na(DDTC) i TBP o querosè. Estudi dels processos d'extracció i de reextracció*
    - III.4.2 Transport de selenit a través d'una MLS laminar de TBP i/o querosè, fent servir Na(DDTC) com a transportador*
  - III.5. Conclusions*
  - III.6. Bibliografia*
- 

### **III.1. INTRODUCCIÓ**

El seleni es troba en diferents medis i a diferents nivells de concentració, d'on ens interessarà en general separar-lo i/o recuperar-lo degut, per exemple, al seu caràcter tòxic. D'altra banda, la seva presència i activitat en sistemes bioquímics podria ser caracteritzada en relació als fenòmens de transport que tenen lloc a través de les parets cel·lulars i que podrien correlacionar-se amb membranes líquides convencionals. Així doncs, l'interès analític de l'estudi del transport i separació del seleni és sobretot per la seva eliminació de residus en general, per a la seva determinació en medis complexes prèvia separació selectiva del seleni i per l'interès del comportament del seleni en medis bioquímics.

L'estudi que presentem a continuació doncs, requereix del coneixement de les característiques fisicoquímiques del seleni i especialment del seu comportament en dissolució aquosa. Per això, hem cregut convenient la introducció d'aspectes bàsics d'aquest element i de les seves propietats químiques, donant especial èmfasi als processos de separació, els mètodes de determinació ja existents fins ara, i una referència a la seva activitat biològica, doncs les dades bioquímiques aportades pel seleni ens són de gran utilitat pel disseny del transport i separació i determinació analítica del seleni.

El seleni va ser descobert el 1817 per Berzelius en el dipòsit d'una càmera de plom per a la fabricació d'àcid sulfúric. Les característiques d'aquest nou element eren similars a les del tel·luri. L'element va ser anomenat seleni del grec "selene" que significa lluna.

### III.1.1 CARACTERÍSTIQUES GENERALS.

El seleni pertany al grup VI de la taula periòdica, té una configuració electrònica  $3d^{10} 4s^2 4p^4$  i presenta les propietats típiques dels metal·loides. El seleni elemental presenta cinc formes alotròpiques diferents, tres cristal·lines i dues amorfes, tal que depenent de les condicions externes predomina una o altra forma, sent la més estable de totes elles el seleni gris hexagonal. El seleni pot actuar amb els graus d'oxidació (-II), (IV), i (VI), sent el (IV) el més freqüent en dissolucions aquoses (veure diagrama de distribució d'espècies de seleni, figura III.1).

L'àcid selenhídric,  $H_2Se$ , és un representant típic del grau d'oxidació (-II), i es forma per l'acció d'agents fortament reductors i és molt tòxic. En medi aquós es comporta com un àcid dèbil, és menys estable i més reductor que el  $H_2S$ . El Se(IV) és l'estat d'oxidació més usual en medi aquós. El  $SeO_2$  es dissol en aigua formant espècies de l'àcid seleniós,  $H_2SeO_3$ , que es comporta com un àcid de força moderada ( $pK_{a1} = 2,3$  i  $pK_{a2} = 7,8$ ). En dissolucions diluïdes predomina els monòmer tot i que coexisteix amb els possibles dímers que assoleixen concentracions relativament elevades. Els selenits poden ser oxidats per agents oxidants forts, per obtenir els seleniats, Se(VI). L'àcid selènic,  $H_2SeO_4$ , és molt similar l'àcid sulfúric, és un àcid i un oxidant forts.

El seleni és un element que no es troba a l'escorça terrestre en forma de dipòsits, sinó com a impuresa d'altres metalls, generalment en dipòsits de sulfur. La concentració mitja d'aquest element en l'escorça terrestre varia des de 0,05 fins 0,14 ppm.<sup>1</sup> El seleni forma part important doncs d'aproximadament 40 minerals. Normalment es troba com a selenur, tot i que també es pot trobar com òxid de seleni, selenit i seleniat. El seleni en general es convina amb elements de nombre atòmic elevat, tals com Pb, Hg, Bi, Ag, Cu, Co, Fe, Tl, Ni, Zn, Cd.

La principal aplicació industrial del seleni és com a semiconductor en la producció de fotoelements, i termoelements. També s'utilitza en la indústria del vidre, etc.<sup>2</sup>

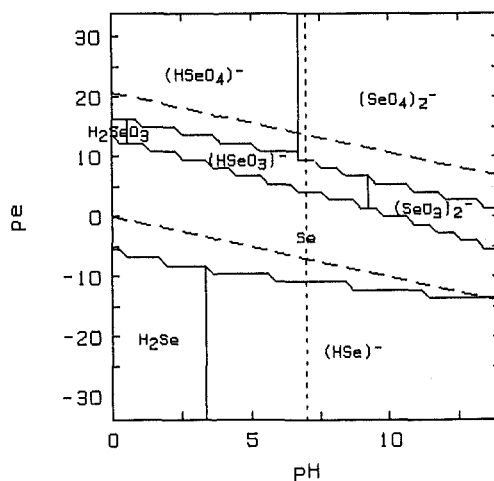


Figura III.1: Diagrama d'àrees de predomini del seleni.

### **Activitat bioquímica del seleni**<sup>3</sup>

Antigament el seleni estava considerat un element molt tòxic i verinós, en canvi des del 1957 es sap que és un oligoelement essencial en la dieta humana, i que la seva deficiència juga un paper secundari important en algunes malalties humanes, les quals poden ser tractades o previstes mitjançant un suplement de seleni. Una de les raons que poden explicar la relació entre la deficiència de seleni i algunes malalties, és que aquest element és un component integral de l'enzim glutatona peroxidasa (GSH-Px), de manera que la deficiència de seleni provoca una disminució de l'anomenat enzim, acumulant-se el peròxid d'hidrogen i productes provinents de la peroxidació de lípids que poden malmetre cèl.lules i teixits. Així doncs, la deficiència de seleni sembla estar relacionada amb algunes malalties de malnutrició, cardiovasculars, de distròfia muscular, pancreàtiques, càncer, alcoholisme, cirrossis, etc.

També s'han realitzat estudis del potencial efecte terapèutic del seleni en la lluita contra el càncer. Al 1956 es va utilitzar una determinada forma de seleni com a agent antineoplàstic amb alguna demostrada activitat. Actualment, s'ha demostrat també en cultius tumorals de cèl.lules animals i humanes, el seu efecte antitumor i el seu potencial benefici clínic. Aquest efecte pot ser explicat, si més no parcialment, per la propietat d'algunes formes de seleni, com poden ser el selenit i la selenometionina, per a oxidar grups sulfidral de la cèl.lula.

El seleni es troba en el medi biològic junt amb d'altres elements, com poden ser Ca, Mg, Fe, Cu, etc. Una de les intencions d'aquest treball amb el selenit, és poder explicar quins serien els aspectes químics del transport de selenit per agents que resideixen en les membranes, i quines són les condicions químiques que fan possible aquest transport a través d'una membrana. Aquestes condicions químiques depenen de quina sigui la naturalesa del transportador. En aquest sentit, una possible contribució d'aquest estudi seria explicar característiques de transportadors de selenit per poder predir, per exemple, si un determinat reactiu, antiviral o antibiòtic en condicions químiques adequades, podria contribuir o modificar el transport de selenit.

### **III.1.2 MÈTODES DE SEPARACIÓ**

Existeixen diferents mètodes per separar les espècies químiques del seleni, incloent mètodes cromatogràfics, mètodes de precipitació, mètodes de destil.lació i mètodes d'extracció amb dissolvent.

#### ***Mètodes cromatogràfics***

Els mètodes cromatogràfics s'han emprat àmpliament per separar seleni d'altres elements. Els mètodes més emprats són les cromatografies de bescanvi iònic, de paper, i de capa fina.



- *Cromatografia de bescanvi iònic:* En medi HCl diluït el Se(IV) és dèbilment absorbit per resines de bescanvi catiònic. En condicions similars, el Se(IV) és absorbit fàcilment per resines de bescanvi aniònic. En dissolucions dèbilment àcides el Se(IV) pot ser separat de Na, Cu, Te i Si mitjançant resines de bescanvi aniònic com Amberlita IR-4B, i després eluït amb HCl 1-10 N, per obtenir SeO<sub>2</sub> pur.<sup>4</sup> La resina Amberlita IRA-400 de bescanvi aniònic, ha estat utilitzada per separar traces de tel.luri i d'altres impureses del seleni emprat com a semiconductor. La mateixa resina pot utilitzar-se per la purificació de l'àcid tel.lúric de traces de seleni.<sup>5</sup>

- *Cromatografia de paper:* Aquest és un dels mètodes més efectius i s'utilitza per separar seleni en l'anàlisi de mostres complexes. Els eluents més emprats són mesclades d'alcohols, als que se'ls hi acostuma a afegir sals alcalines. També es fan servir mesclades d'altres dissolvents que contenen oxigen com cetones o èters. En alguns casos s'aplica la cromatografia de paper en fase reversa, en la qual es formen compostos solvatats amb TBP en dissolucions clorhídriques.<sup>6</sup>

- *Cromatografia de capa fina:* Fent servir plaques de sílica gel i amb fase mòbil 3:7 de TBP:benzè, és possible separar seleni de Hg, Au, Fe, Sb i Bi. També és possible separar bé els diferents estats de valència (IV) i (VI) de Se i Te fent servir com a fase mòbil metil isobutil cetona, acetat d'etil, acetat de n-butil i butanol saturat amb HCl 2 N, i acetona.<sup>7</sup> En plaques de sílica gel emprant com a fase mòbil una mescla d'acetat d'amil i HCl concentrat es poden separar adequadament selenits i tel.lurits.<sup>8</sup>

#### **Mètodes de precipitació**

- *Precipitació de seleni elemental:* Les separacions per precipitació de seleni generalment impliquen la reducció al seu estat elemental, en aquest cas els metalls més electropositius poden interferir. La precipitació amb diòxid de sofre, és el mètode més interessant des del punt de vista de la puresa de l'element precipitat. És possible precipitar seleni d'elevada puresa i lliure de tel.luri a partir d'una dissolució de HCl 8 N.<sup>9</sup> La precipitació amb clorur d'estany, presenta alguns avantatges com per exemple la seva major rapidesa i efectivitat en presència de quantitats considerables d'àcid nítric, també és més assequible i fàcilment manejable. L'inconvenient d'aquesta tècnica és que té més problemes de co-precipitació.<sup>10</sup> El seleni pot ser precipitat amb hidroxilamina quantitativament i selectivament, en presència de tel.luri, i a partir d'una dissolució de HCl calent al 17% o en presència d'àcid cítric o tartàric.<sup>11</sup> També és possible separar completament petites quantitats d'aquest element amb arsènic, després de la reducció del seleni amb hipofosfit sòdic, i a partir de dissolucions de HCl 6 N.<sup>12</sup>

- *Precipitació de selenurs:* És possible la reducció de dissolucions que contenen selenit en presència de metalls pesats, formant-se els selenurs corresponents de Cu,<sup>13</sup> Hg,<sup>14</sup> Ag,<sup>15</sup> Pb, Bi i Tl.<sup>16</sup> Quan s'utilitza Pb o Ag, només és possible separar el 50-60% de seleni, i el Tl és encara menys efectiu precipitant-ne només el 10% de seleni.
- *Precipitació amb hidròxids metàl·lics:* La precipitació dels ions selenit depèn del caràcter de l'hidròxid emprat com agent precipitant, i en general augmenta a l'augmentar el radi iònic i la valència del metall que forma l'esmentat hidròxid. El Se(IV) pot ser precipitat amb els hidròxids de Fe, Al, Cr, Ti, Bi, etc. El Se(IV) és precipitat quantitativament amb Ti(OH)<sub>4</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, a pH < 6, i amb Pb(OH)<sub>2</sub>, Bi(OH)<sub>3</sub>, Be(OH)<sub>2</sub>, i Zn(OH)<sub>2</sub> a pH < 9.<sup>17</sup> També és possible utilitzar La(OH)<sub>3</sub> i Fe(OH)<sub>3</sub>,<sup>18</sup> per separar petites quantitats de seleni.
- *Precipitació amb sals de Pb, Cd, i Mg:* Per exemple, el Se(IV) és selectivament precipitat amb una suspensió de PbSO<sub>4</sub> a partir de dissolucions dèbilment àcides o neutres.

### **Mètodes de destil.lació**

El seleni pot ser destil.lat com a clorur, bromur, fluorur, òxid o hidrur, a partir d'una dissolució aquosa. La utilització d'equips de destil.lació inadequats pot produir pèrdues de seleni, bé perquè part d'ell es quedi en el baló de destil.lació o bé perquè part es volatilitza. Per evitar aquests problemes s'utilitza un sistema de destil.lació convenientment modificat.<sup>19</sup>

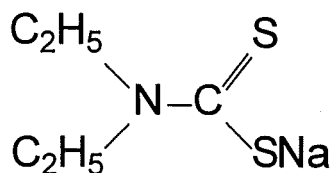
- *Destil.lació de bromurs:* Aquest mètode ha estat estudiat àmpliament,<sup>20</sup> i s'utilitza generalment per separar seleni d'altres espècies interferents com Cu<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, i Fe<sup>3+</sup> entre d'altres.<sup>21</sup>
- *Destil.lació de clorurs:* La destil.lació té lloc en medi clorhídric 7 N, i com en el cas anterior la destil.lació és quantitativa, però més lenta.<sup>22</sup>
- *Destil.lació d'hidrurs:* El Se(IV) pot ser convertit en H<sub>2</sub>Se per l'acció de reductors forts tals com SnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>,<sup>23</sup> o Zn en pols.<sup>24</sup> Si la destil.lació es fa amb HI + NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, és possible aconseguir una destil.lació del 100% del seleni present en la dissolució inicial.
- *Destil.lació d'òxids:* Nombrosos autors han realitzat la destil.lació de SeO<sub>2</sub> en corrent d'oxigen.<sup>25</sup> Així doncs, és possible destil.lar el seleni en unes proporcions del 47% en 40 minuts en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 45%, en 80 min. amb l'àcid al 95%, i en 90 min si utilitzem àcid sulfúric al 98%.<sup>26</sup>

#### **Mètodes d'extracció**

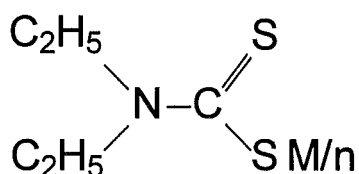
- *Extracció amb fosfat de tributil, TBP:* El seleni en medi clorhídric es pot extreure amb TBP, augmentant la seva distribució a l'augmentar la concentració tant de TBP com de HCl.<sup>27</sup> El seleni és extret amb TBP pur a partir de HCl 6-12 N amb un rendiment del 95-97%,<sup>28</sup> i l'espècie en fase orgànica sembla ser  $H_2SeOCl_4 \cdot 2TBP$ .<sup>29</sup> L'extracció de Se(IV), també depèn de la naturalesa del dissolvent emprat com a diluent del TBP, de manera que és possible separar Se(IV) i Te(IV) a partir de HCl 4,2-4,7 N amb TBP al 30% en querosè.<sup>30</sup> El Se(IV) és extret amb TBP al 60% en toluè d'una solució de  $MgCl_2$  en HCl 4 N, i es pot reextreure amb HCl diluït contenint 3,3'-diaminobencidina.<sup>31</sup> Podem concentrar tant Se(IV) com Se(VI) d'una solució aquosa a pH 6 mitjançant l'extracció corresponent amb una dissolució de TBP al 25% en  $CHCl_3$  contenint dimetiltin-dinitrat 0,1 M, i posterior reextracció amb HCl 1,5 N. Amb el mateix medi extractant podem separar Se(VI) de Te(VI) d'una solució de  $HNO_3$  1 N.<sup>32</sup>

- *Extractants que contenen oxigen:* Aquest tipus de reactius, extreuen Se(IV) només si la concentració de HCl a la fase aquosa és elevada, sent el coeficient de distribució funció de la concentració de l'esmentat àcid.<sup>33</sup> El Se(VI) s'extreu en menor proporció que el Se(IV), per tant els podem separar.<sup>34</sup> Aquest tipus d'extractants són alcohols, cetones, èters, etc., de manera que l'extracció augmenta quan augmenta la concentració de l'àcid a la solució aquosa inicial.<sup>34</sup> Extreuen la forma àcida del Se(IV), de manera que l'espècie extreta és del tipus  $[H_3O(H_2O)_x(org)_x]_2SeCl_6$ .<sup>35</sup> El Se(IV) forma un compost organometàl·lic amb monocetones alifàtiques saturades, que és soluble en  $CHCl_3$  i  $CCl_4$ , i es pot extreure en concentracions altes de HCl (entre 4 i 5 M).<sup>36</sup> L'extracció del compost de Se(IV) amb butanona en cloroform des d'una dissolució de HCl 6,5 N, permet la seva separació de Pb, Cu, Ag i d'altres elements.<sup>37</sup>

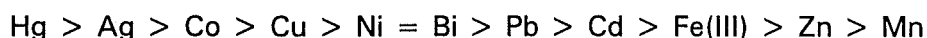
- *Extracció amb agents quelatants:* El seleni forma complexes amb ditizona en un ampli rang d'acidesa, en medi HCl de 1 a 8 N o en  $H_2SO_4$  de 1 a 14 N. Aquests complexes es poden extreure fàcilment amb  $CCl_4$  des de solucions àcides.<sup>38</sup> És possible la separació de Se(IV) i Te(IV) emprant dietilditiocarbamat (DDTC) en la fase aquosa, i extraient el corresponent complex de Se(IV) amb  $CCl_4$ , de manera que el Se(IV) és extret a pH entre 4,0 i 6,2, mentre que el Te(IV) s'extreu a pH entre 8,5 i 8,7. Si s'utilitza TBP com a agent extractant, l'extracció del complex format entre el Se(IV) i el dietilditiocarbamat sòdic té lloc en un ampli rang de concentració de HCl.<sup>39</sup> També és possible la separació de Se(IV) i Se(VI) mitjançant l'extracció amb TBP del complex de Se(IV) amb DDTC, des d'una solució clorhídrica de 0,05 a 0,1 M. La reextracció té lloc amb  $HClO_4$  al 10% contenint  $H_2O_2$ .<sup>39</sup> Aquest sistema químic d'extracció i reextracció és el que estudiarem i implementarem per la separació de Se(IV) a través de MLS. L'estructura d'aquest agent extractant, el NaDDTC, és la següent:



El Na(DDTC) és un agent quelatant que al reaccionar amb els metalls forma quelats amb anells de quatre membres, en general d'estructura:



Són molts els metalls que formen complexos amb el Na(DDTC) a part del seleni i el tel.luri, entre els que podem destacar Cu, Fe, Bi, Mn, Ni, Co, Mo, U, etc. En general, aquests complexos són poc solubles en aigua però són solubles en dissolvents orgànics com cloroform, tetraclorur de carboni, acetona, TBP, querosè, etc. L'estabilitat dels complexos formats entre el Na(DDTC) i els metalls varia segons la sèrie següent:



Emprant la seva diferent estabilitat, és possible augmentar la selectivitat en el procés d'extracció en cloroform, de manera que és possible extreure'n els complexos de molts metalls a partir de dissolucions bastant àcides (p.e. HCl 0,1 M).<sup>40</sup>

El seleni forma aparentment complexos del tipus  $\text{Se(DDTC)}_4$  i  $\text{Se(DDTC)}$  de color groc. En cloroform o tetraclorur de carboni, és possible separar seleni de tel.luri, doncs el complexo amb seleni es pot extreure en un rang de pH entre 4,0 i 6,2, mentre que el de tel.luri s'extreu entre 8,5 i 8,7. Quan s'utilitza TBP com extractant, el complexo format amb Se(IV) es pot extreure quantitativament en un ampli rang de concentracions.<sup>39</sup> En augmentar la concentració de HCl de la dissolució aquosa, el coeficient de distribució de Se(IV) es manté pràcticament constant (de l'ordre de  $10^2$ ), mentre que pel Se(VI) augmenta ràpidament (de  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$ ). Emprant aquest factor, és possible separar Se(IV) de Se(VI) en un rang de concentració de HCl entre 0,05 i 0,1 M. El 99% de Se(IV) es pot reextreure de la fase orgànica amb una dissolució de  $\text{HClO}_4$  al 10% en presència de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>39</sup>

També amb dietilditiocarbamat de dietilamoni al 0,4% en tetraclorur de carboni

extreu seleni(IV) de solucions àcides en un ampli rang d'acidesa, des de 5 M d'àcid sulfúric o clorhídric, fins pH 5,5.<sup>34</sup> D'altres agents quelatants que extreuen seleni(IV) quantitativament són el ditiol,<sup>41</sup> i la 3,3-diaminobencidina.<sup>42</sup> Aquest darrer agent, reacciona amb Se(IV) des de pH 2 fins 3, i el producte resultant és extret en toluè a pH entre 6 i 7. Les espècies extretes absorbeixen amb alta sensibilitat a 340 i 420 nm.<sup>43</sup>

- *Extracció amb amines:* El seleni pot ser extret per amines d'elevat pes molecular de dissolucions aquoses de HCl d'alta concentració, sempre que sigui possible la formació de compostos del tipus  $\text{HSeCl}_5$  i  $\text{H}_2\text{SeCl}_6$ . D'aquesta manera, el Se(IV) pot ser extret amb dodeciltrialquilmetilamina en xilè d'una solució de HCl 9 N. També és possible l'extracció de Se(IV) fent servir tribencilamina en  $\text{CHCl}_3$ , sent però menys eficaç.<sup>44</sup> També es pot extreure amb triioctilamina al 5% en xilè des de solucions d'àcid clorhídric 10 M, gairebé quantitativament.<sup>34</sup>

D'altra banda, i per tal de comparar amb d'altres extractants, la capacitat d'extracció d'amines i de reactius que contenen fòsfor varia tal que:<sup>45</sup>

TOA > TOPO > mescla d'amines > TBP > DAMP

### **III.2. OBJECTIUS**

Els objectius que es pretenen assolir amb el desenvolupament del present treball, en el que s'estudia un sistema d'extracció i transport de selenit, són els següents:

- 1.- Disseny d'un sistema de membrana líquida pel transport de selenit mitjançant estudis de distribució líquid-líquid de selenit en discontinu.
- 2.- Implementació del sistema de membranes líquides en suports sòlids microporosos laminars.
- 3.- Desenvolupament de la tècnica de generació d'hidrurs en continu acoblada a ICP-AES, pel seguiment dels processos de transferència de selenit a través de la membrana líquida.
- 4.- Estudi de la influència de les diferents variables físiques i químiques sobre el comportament del sistema de membrana líquida.
- 5.- Estudi comparatiu del comportament dels dissolvents TBP o querosè en el sistema de membranes líquides dissenyat, emprats com a fase orgànica o fase membrana.

### III.3. EXPERIMENTAL

#### III.3.1 REACTIUS I DISSOLUCIONS

##### Reactius

- Àcid clorhídric (HCl), 37,5% v/v, Panreac P.A., (Espanya)
- Àcid perclòric (HClO<sub>4</sub>), 70% v/v, Merck P.A., (Alemanya)
- Àcid sulfúric (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 96% v/v, Panreac P.A., (Espanya)
- Borhidruir sòdic (NaBH<sub>4</sub>), 97% v/v, Fluka, (Alemanya)
- Clorur sòdic (NaCl), Panreac P.A., (Espanya)
- Peròxid d'hidrogen (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 30 % p/v (100 vol), Probus, (Espanya)
- Hidròxid sòdic (NaOH), 97% p/p, Panreac P.A., (Espanya)
- Querosè, Fluka, (Alemanya)
- N,N-Dietilditiocarbamat sòdic trihidratat (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NS<sub>2</sub>Na·3H<sub>2</sub>O), NaDDTC, 99% p/p, Aldrich, (Alemanya)
- Seleniat sòdic (Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>), 98,0% p/p, Fluka P.A., (Alemanya)
- Selenit sòdic pentahidratat (Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O), 99% p/p, Merck, (Alemanya)
- Sulfat sòdic anhidre (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 99% p/p, Probus R.A., (Espanya)
- Fosfat de tributil (C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>P), TBP, 97% v/v, Merck, (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

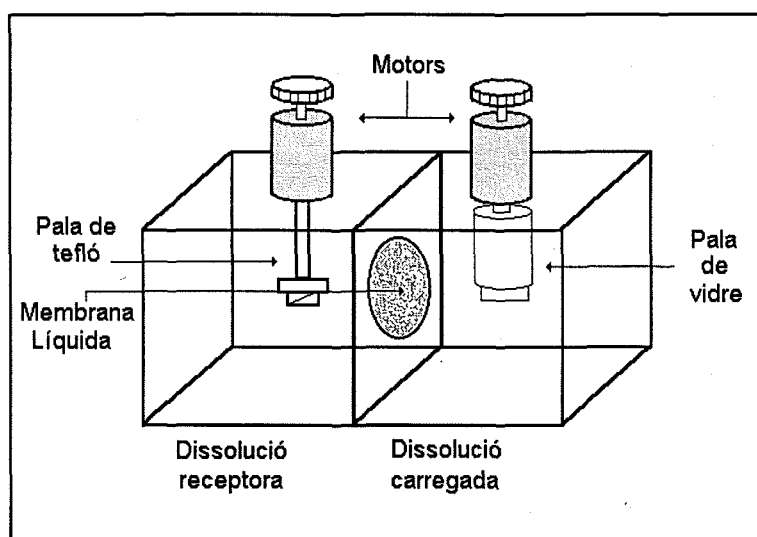
##### Dissolucions

- *Dissolució stock de selenit sòdic, Se(IV)*, en aigua (500 ppm).
- *Dissolucions de Na(DDTC)* en aigua a diferents concentracions segons els tipus d'experiències, èssent 0,04 M quan treballem amb 500 ppm de Se(IV), i generalment de 0,002 M quan treballem amb 10 ppm de Se(IV). Les dissolucions es preparen diàriament.
- *Dissolució carregada o "feed"*. Excepte en les proves inicials d'extracció líquid-líquid que treballavem amb 500 ppm de Se(IV), prepararem la dissolució stock amb 10 ppm de Se(IV) en medi àcid diluït, de concentració 0,0025 M, que pot ser tan HCl com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, i emprem NaCl o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivament per igualar la força iònica amb la dissolució receptora, sobretot en les experiències amb membranes líquides suportades (MLS). A aquesta dissolució, en el moment de començar cada experiència, li afegim un determinat volum de la dissolució de Na(DDTC) en aigua fins assolir la concentració desitjada en cada cas.
- *Dissolució receptora o "stripping"*. Dissolució de HCl amb una concentració entre 1,0 i 3,0 M, o bé de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 M, junt amb H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,24 M.

- *Dissolució orgànica o fase membrana.* En general, fem servir TBP o querosè per impregnar la membrana microporosa, tot i que també s'han realitzat proves amb dissolucions de TBP en querosè, de concentració de TBP variable.
- *Dissolució de borhidrur sòdic,  $\text{NaBH}_4$ ,* de concentració 1,5%(v/v) preparada en dissolució de NaOH 0,10 M, que farem servir per a la tècnica de determinació del Se(IV) per generació d'hidrurs acoblat a ICP-AES. La dissolució es prepara diàriament, tot i que es pot conservar uns dies a la nevera.

### III.3.2 APARELLS

- Agitador Rotatori Cenco, per a l'estudi de separació líquid-líquid, (Espanya)
- Centrífuga, a 2500 rpm, Pacisa, (Espanya)
- Bany d'ultrasons, Branson, model B1200, (EUA)
- Tacòmetre òptic, IKA-TRON, model DZM 1, IKA-WERK, Schott, (Alemanya)
- Cel.la de metacril.lat, de transferència de massa a través de membranes líquides suportades (MLS), en configuració laminar (figura II.15), modificada segons es mostra a la figura III.2.



**Figura III.2:** Representació esquemàtica de la cel.la de metacril.lat emprada pels estudis de transferència de massa de selenit a través de MLS en configuració laminar.

- Font d'alimentació, MBT S.A., per als motors d'agitació de la cel.la, (Espanya)
- Motors d'agitació D.C., (JVC; 0-15 V; 0-0,5 A), (Espanya)
- Bomba peristàtica Gilson de 8 canals, Minipuls 3 (França). Equipada amb tubs de tygon groc-groc de  $d_i = 1,4$  mm (pel canal de mostra i d'àcid), i vermell-vermell de  $d_i = 0,5$  mm (pel canal del  $\text{NaBH}_4$ , fabricats per Tecator S.A., (Suècia)



- Tub de tefló (PTFE) de 0,7 mm de diàmetre intern, fabricat per Tecator S.A., (Suècia). Aquest tub s'utilitzava en el sistema de determinació del Se(IV) per generació d'hidrurs-ICP-AES.
- pHmetre, Microcomputer pH-vision, model 6007, Jenco, Izasa, (Espanya)
- Elèctrode de vidre combinat Ag/AgCl U455-S7, Ingold, Crison, (Espanya)
- Elèctrode de Pt (làmina de platí de 1,5 cm<sup>2</sup> de superfície)
- Potenciòmetre Digilab 517, Crison, (Espanya)
- Espectrofotòmetre UV-Visible de díodes en línia, Hewlett-Packard, Model HP-8451A, (Espanya)
- Espectrofotòmetre d'infrarroig, Perkin Elmer, model 16 PC FT-IR, (Espanya)
- Espectrofotòmetre d'emissió atòmica per plasma d'acoblament inductiu (ICP-AES), ARL Model 3410 minitorch, (EUA)<sup>46</sup>

### III.1.3 MÈTODES DE DETERMINACIÓ.

L'àmplia utilització del seleni en nombroses branques de l'enginyeria (emprat com a semiconductor), ha portat a un ràpid desenvolupament de nous mètodes de determinació del seleni. A part dels ja clàssics mètodes gravimètrics i volumètrics, s'han desenvolupat mètodes fotomètrics, fluoromètrics, etc., que resulten ser molt més sensibles, selectius i precisos que els emprats anteriorment. Farem un repàs dels mètodes més utilitzats en la determinació de seleni en diferents tipus de mostres.

#### ***Mètodes gravimètrics***

Els mètodes gravimètrics han estat àmpliament utilitzats.<sup>47-50</sup> Amb tot, es tracta de mètodes no suficientment selectius, i la presència d'impureses d'elements com Cu, Hg, Sn, Sb, Bi, Au, Pt, Pd, etc, poden provocar errors importants degut a la contaminació del precipitat. És necessari l'ús de reductors per aconseguir la precipitació. D'aquests, els reductors orgànics són més adequats que els inorgànics, ja que permeten l'obtenció de precipitats més purs. Així, els reductors emprats més sovint per reduir el seleni a l'estat elemental són diòxid de sofre,<sup>47,48</sup> hidracina, hidroxilamina,<sup>47</sup> hipofosfit sòdic,<sup>49</sup> clorur d'estany,<sup>50</sup> etc.

D'altra banda, també es fan servir mètodes electrogravimètrics que permeten determinar seleni per electròlisi interna utilitzant un elèctrode de Cu-Pt. Aquest mètode es basa en la simultània reducció de H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> i Cu<sup>2+</sup> per Cu metàl·lic a Cu<sub>2</sub>Se, compost que pot ser pesat acuradament doncs no és higroscòpic, i és estable per sota de 130°C.

#### ***Mètodes volumètrics***

Els mètodes volumètrics s'utilitzen freqüentment en la determinació de seleni a nivell de ppm en fangs, pols, al·leacions, acer, semiconductors i d'altres tipus de materials. La major part dels mètodes volumètrics són volumetries redox (és a dir, de reducció-oxidació).

S'acostuma a fer servir reductors com per exemple tiosulfat sòdic,<sup>51</sup> iodur,<sup>52</sup> i sals de Fe(II),<sup>53</sup> Cr(II)<sup>54</sup> i Ti(III),<sup>55</sup> de manera que es troben implicats algun dels processos següents:

- reducció de Se(IV) a Se<sup>0</sup>, o l'oxidació inversa,
- oxidació de Se(IV) a Se(VI), o la reducció inversa.

També es fan servir altres tipus de volumètries no redox, per exemple de precipitació, p.e. formació de PbSeO<sub>4</sub> i valoració de l'excés de Pb<sup>2+</sup> amb EDTA.

### **Mètodes fotomètrics i fluoromètrics**

Entre els mètodes fotomètrics i fluoromètrics més destacats en la determinació de seleni tenim:

- *Mètodes basats en la formació d'hidrosols:* Consisteixen en la determinació colorimètrica d'hidrosols que difereixen entre sí principalment segons l'agent reductor emprat per formar el sol. En general, els més convenients pel seleni són SnCl<sub>2</sub>,<sup>56</sup> i hidracina.<sup>57</sup>

- *Mètodes basats en la formació de piazoselenols:* Es basen en la determinació de compostos formats entre el seleni i orto-diamines. Aquest mètode s'utilitza àmpliament per a la determinació de seleni en diferents tipus de mostres. De les orto-diamines emprades, la més sensible i selectiva pel seleni és la 2,3-diaminonaftalè (DAN).<sup>58</sup>

- *Mètodes basats en la formació de complexos orgànics que contenen sulfur:* Aquests mètodes utilitzen reactius com dietilditiocarbamat, NaDDTC,<sup>59</sup> ditizona,<sup>60</sup> bismutol II,<sup>61</sup> que són altament sensibles, però s'utilitzen menys que els anteriors ja que són d'altra banda poc selectius.

- *Mètodes basats en l'oxidació de compostos orgànics per Se(IV) a sals diazoni:* L'àcid seleniós oxida arilhidracines a sals de diazoni, tal que la posterior reacció amb amines aromàtiques per donar compostos altament colorejats,<sup>62</sup> permet tenir un sistema de determinació de seleni molt sensible. Aquest mètode, requereix però de l'eliminació prèvia dels elements que puguin interferir, així com dels agents oxidants i reductors presents.

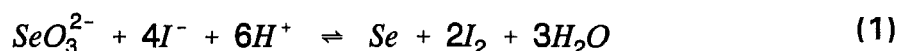
- *Mètodes basats en la formació de complexos de Se(II),* amb semicarbazides fenil-substituïdes o amb tiocarbazides fenil-substituïdes, sent la reacció amb el complexant 1,4-difeniltiosemicarbazida la més sensible de totes.<sup>63</sup>

### **Mètodes electroquímics**

- *Determinació polarogràfica de seleni:* El Se(IV) en solucions àcides és reduït a dos estats, primer a seleni elemental, Se<sup>0</sup>, i després a selenur, Se(-II) desprenent-se hidrogen.

Generalment, la determinació de seleni es realitza en una dissolució tampó a pH 8, èssent el millor electròlit una dissolució de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 N,  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1-1 N contenint 0,001-0,003% de gelatina. La presència de metalls pesants pot interferir, i per això caldrà eliminar-los del medi prèviament a l'anàlisi.<sup>64</sup>

- *Valoració amperomètrica:* El seleni és determinat amperomètricament per la corrent d'oxidació de l'excés d'ions iodur a un potencial de + 1,0 V. La reacció entre l'àcid seleniós i l'iodur és reversible:



Si la concentració de protons és suficient, es pot valorar l'excés de l' directament amb un elèctrode de platí.<sup>65</sup>

- *Valoració columbimètrica i potenciomètrica:* En la valoració columbimètrica es fan servir agents reductors com per exemple Ti(III), Sn(II) i I<sup>-</sup>, els quals són generats electrofòlicament durant el procés de valoració.<sup>66</sup> També és possible utilitzar un mètode indirecte per oxidació del seleni amb  $\text{KMnO}_4$ , i valorant l'excés de reactiu afegit amb Fe(II) electrogenerat. El punt final es determina potenciomètrica o biamperomètricament. El seleni pot ser determinat també per valoració potenciomètrica amb  $\text{KMnO}_4$  en medi alcalí. L'excés d'oxidant és valorat amb àcid oxàlic o fòrmic.<sup>67</sup>

### **Mètodes espectrals atòmics**

Els mètodes espectrals s'utilitzen àmpliament per a la determinació de seleni, tot i que la seva determinació és prou difícil, principalment per dues raons: en primer lloc, per l'estructura i les condicions especials d'excitació de l'àtom de seleni, i en segon lloc, per les seves propietats físico-químiques, ja que és un element fàcilment volatilitzable.

El potencial d'ionització relativament elevat, i l'elevada energia d'excitació de les línies espectrals, són les causes de la baixa selectivitat dels mètodes espectrals directes. Les línies més sensibles del seleni estan situades a la regió de l'UV llunyà (Se 196,1 nm; Se 203,9 nm; Se 206,3 nm), fora del rang dels aparells d'espectroscòpia convencionals.

- *Espectrofotometria de flama:*

Pel seleni, el nivell fonamental és  $3p_2$ , una part del triplet  $3p_2$   $3p_1$   $3p_0$ . Les línies 196,7 i 204,0 nm, que corresponen a les transicions  $3p_2 \rightarrow 3s_1^0$  i  $3p_1 \rightarrow 3s_1^0$  respectivament, absorbeixen fortament; mentre que la línia 206,3 nm que correspon a la transició  $3s_0 \rightarrow 3s_1^0$ , absorbeix dèbilment.<sup>68</sup>

#### - *Absorció atòmica:*

El seleni pot ser determinat per absorció atòmica en les línies 196,1, 204,0 i 206,3 nm. La línia més sensible en una flama d'aire-hidrogen i aire-acetilè és la línia 196,1 nm. L'absorció atòmica de les mostres és funció de la naturalesa de la flama, la proporció de l'aire i acetilè que arriba a la flama, les característiques del tub, la làmpara, del temps des que el cremador va ser encès per darrera vegada, i l'amplada de la banda espectral.<sup>69</sup>

#### - *Espectroscopia d'emissió atòmica en plasma:*

En l'espectroscopia d'emissió atòmica (AES), s'acostumen a emprar fonts de plasma d'acoblament induït (ICP) o de plasma de corrent directa (DCP), per aconseguir l'atomització i excitació necessàries.<sup>70</sup> Aquesta tècnica la comentarem més a fons més endavant, ja que és la tècnica que nosaltres farem servir pel seguiment de la concentració de seleni en el nostre sistema.

#### ***Mètodes d'activació neutrònica***

Aquest mètode s'utilitza per determinar seleni en minerals, meteorits, substàncies biològiques, teixits animals i d'altres tipus de substàncies. Per a la determinació de seleni, s'acostuma a treballar amb l'isòtop <sup>75</sup>Se, amb temps de vida mitja ( $T_{1/2}$ ) de 127 dies.<sup>71</sup> L'isòtop és fàcilment determinat i identificat per 3 pics- $\gamma$  intensos. El  $T_{1/2}$  d'aquest isòtop, permet separar-lo completament d'altres impureses actives. Degut al baix percentatge de <sup>75</sup>Se en el seleni natural (0,87%), la irradiació s'ha de fer amb un fluxe de neutrons suficientment intens i durant períodes llargs de 7 a 14 dies.

#### **III.3.4 TÈCNICA D'ANÀLISI EMPRADA. GENERACIÓ DE L'HIDRUR DE Se(IV) ACOBLADA A ICP-AES (GH-ICP)**

El seguiment de la concentració de seleni al llarg de tot l'estudi de transport a través de membranes líquides, l'hem fet mitjançant la determinació de mostres aquoses diluïdes de la dissolució receptora amb la tècnica d'espectroscopia d'emissió atòmica per plasma d'acoblament inductiu, ICP-AES.<sup>72,73</sup> Vam escollir aquesta tècnica gràcies a les seves característiques esmentades anteriorment (capítol I), com per exemple l'exactitud, la gran precisió en cada anàlisi, i sobretot l'alta sensibilitat, que ens és imprescindible pel seleni, doncs ens trobem que és un element difícil d'analitzar a baixes concentracions.

Així, en els estudis d'extracció líquid-líquid, vam poder analitzar les mostres directament amb ICP-AES, però en el cas dels estudis de membranes va ser necessari augmentar encara més la sensibilitat del mètode, per poder determinar amb precisió les petites variacions de concentració de seleni en la dissolució receptora. Aquest objectiu era fàcilment assequible amb la tècnica de generació d'hidrurs acoblada a la tècnica d'ICP-AES.

### III.3.4.1 PROCEDIMENT EXPERIMENTAL<sup>74</sup>

Seguint el procediment descrit en el capítol I, mostrem en la Taula III.1 les condicions de partida que es van utilitzar per a la posterior optimització de la generació de l'hidrur de Se(IV) segons l'esquema de la figura III.3. Cal assenyalar, que l'equip d'ICP que disposem (ARL model 3410 minitorch) està dotat d'una antorxa de tamany reduït, que fa que alguns paràmetres com el fluxe de reactius i mostra, o el fluxe del gas argó transportador, siguin menors que els valors típics que s'utilitzen amb els tipus de torxes convencionals.

**Taula III.1: Condicions inicials per a la generació del  $H_2Se$**

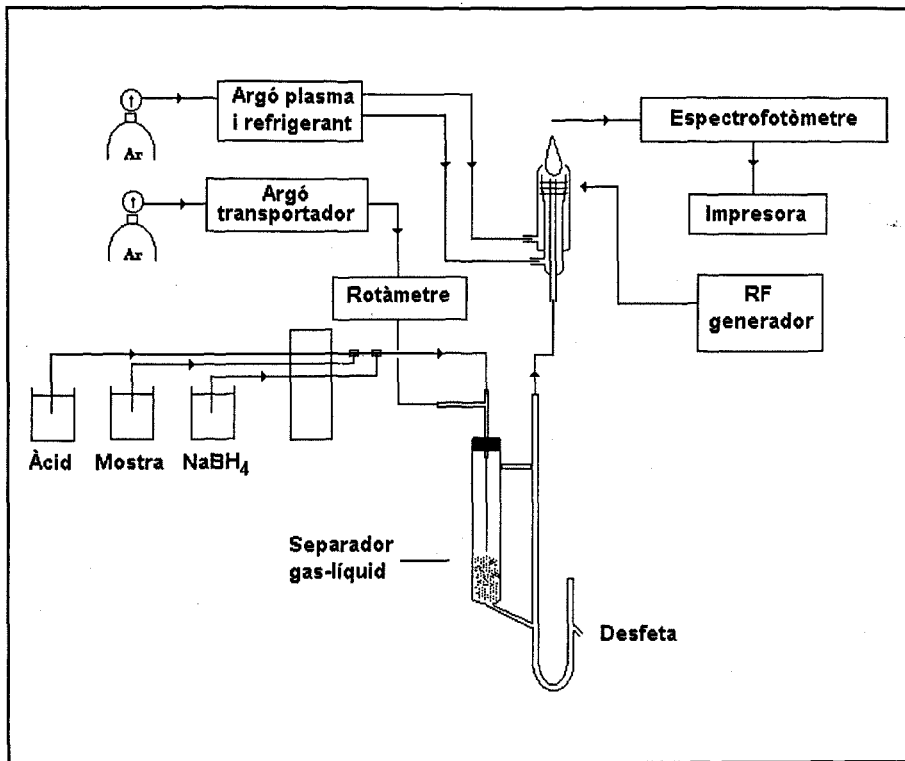
$[NaBH_4]$	1% <sub>en NaOH 0,1 M</sub>	$Ar_{transportador}$	0,4 l/min
$[HCl]$	0,5 M	$Ar_{plasma}$	25 psi
tub $NaBH_4$	d = 0,50 mm	$Ar_{refrigerant}$	30 psi
tub àcid	d = 1,42 mm	Potència incident	650 W
tub mostra	d = 1,42 mm	Potència reflexada	< 5 W
Flux total	5,57ml/min	$\lambda_{Se, ICP-AES}$	196,089 nm
Separador g-l	10 cm alçada	Rang lineal, ppm Límit Detecció Sensibilitat	0,05 - 0,20 0,003 ppm 56,4

### III.3.4.2 OPTIMITZACIÓ DE LA GENERACIÓ DE L'HIDRUR DE Se(IV)

Partint doncs d'aquestes condicions inicials, i seguint el procediment experimental anteriorment descrit, ens dirigim a la optimització de la generació de l'hidrur de seleni(IV) acoblada a l'ICP-AES. L'estudi de cadascuna de les variables que afecten al sistema d'anàlisi es va fer de forma sistemàtica, és a dir, cada paràmetre es va fer variar mantenint constants la resta, i determinant així l'efecte de cada una sobre la resposta analítica.

#### **Fluxe de l'argó transportador**

Comencem aquest estudi sistemàtic variant el fluxe de l'argó transportador o carrier degut a que és un paràmetre crític, de tal manera que sí no és suficient l'hidrur no arriba al plasma i no observem pic en la línia del seleni. No investigarem els altres fluxes d'argó, el plasma o plasmogen i el refrigerant, degut a que la seva influència sobre el sistema és molt menys important, només baixarem l'argó plasma de pressió 30 a 25 psi per evitar la inestabilitat i possible extinció del plasma, i mantindrem l'argó refrigerant a les condicions habituals de treball de 30 psi.



**Figura III.3:** Esquema del sistema de generació en continu de l'hidrur de Se(IV) acoblat a la tècnica d'ICP-AES.

Pel control del flux d'argó transportador va ser necessari incorporar un rotàmetre que mantingués el flux constant a valors molt precissos i relativament baixos (en comparació amb el flux emprat en condicions d'anàlisi convencional), que determinen l'efectivitat del transport de l'hidrur, evitant l'excés d'hidrogen que ocasionaria l'extinció del plasma, cosa que no és possible d'aconseguir amb el manòmetre del propi ICP.

En la Taula III.2 i en la figura III.4 es mostren els resultats obtinguts al realitzar una sèrie d'espectres amb el patró de Se(IV) de 0,100 ppm, variant-ne el flux d'argó transportador. Les dades recollides en forma d'intensitat d'emissió,  $I$  (Kcounts), ens mostren com a l'augmentar el flux de l'argó transportador disminueix la línia base, mentre que la senyal augmenta fins als 0,500 l/min, baixant per fluxes superiors. Com es pot observar, l'alçada de pic més alta es troba a un flux de 0,600 l/min.

**Taula III.2. Efecte del flux d'argó transportador sobre la intensitat d'emissió (Kcounts) a  $\lambda = 196,089 \text{ nm}$ .**

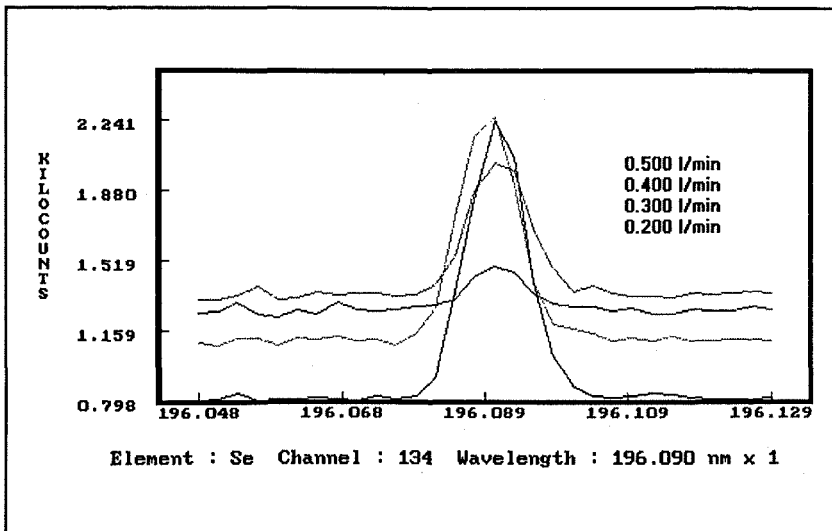
Flux (l/min)	Base	Senyal	Alcada
0,200	1,258	1,489	0,231
0,300	1,355	2,026	0,691
0,400	1,105	2,256	1,156
0,500	0,798	2,218	1,420
0,600	0,565	2,161	1,596
0,700	0,420	1,871	1,451
0,800	0,371	1,677	1,306
0,900	0,323	1,290	0,967

Aleshores, vam passar a comprovar el comportament lineal del senyal tot construint una recta de calibrat en un rang de concentració de Se(IV) entre 0,050 i 0,200 ppm. Els resultats recollits a la figura III.5, mostren que el màxim pendent i, per tant, la major sensibilitat, la trobem entre 0,500 i 0,600 l/min. Això concorda amb la informació extreta del espectres registrats (figs. III.4a i III.4b), tal i com era d'esperar, de manera que escollirem com a flux òptim de 0,500 l/min, el més petit dels dos més sensibles per tal d'obtenir un plasma més estable, amb menys  $\text{H}_2$  del generat en excés en el procés de generació de l'hidrur de seleni(IV). Per això, a fluxes baixos pràcticament no arriba mostra al plasma perquè doni un senyal prou sensible, fins arribar a 0,500 o 0,600 l/min on trobem el màxim d'intensitat del senyal de seleni. A partir d'aquí, degut a que també es genera més hidrogen, el senyal disminueix considerablement.

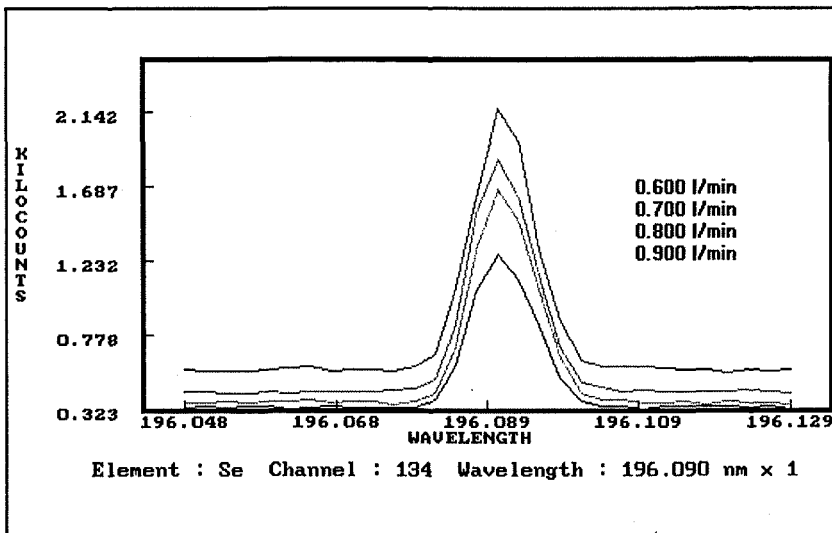
### **Condicions hidrodinàmiques del sistema**

En aquest cas, determinem l'efecte del flux de mostra i de reactius sobre el sistema d'anàlisi GH-ICP dissenyat, i ho farem mitjançant el control de les rpm de la bomba peristàtica (b.p.). En la Taula III.3 s'especifica la relació entre les rpm de la bomba i els fluxes (ml/min) corresponents a la mostra, als reactius i al flux total.

Vam comprovar com afectaven aquests diferents fluxes a la sensibilitat de la recta de calibrat obtinguda amb els patrons de Se(IV), obtenint un augment de el senyal d'emissió ( $I$ , Kcounts) a l'augmentar el flux total, que es corresponia doncs amb un augment de la sensibilitat del mètode (veure fig.III.6), fins a assolir el màxim a un flux de 6,67 ml/min (20 rpm b.p.). Ara bé, amb aquest flux ens trobem amb un augment del risc d'extinció del plasma, sobretot en l'interval de temps en que no hi arriba mostra, en particular per a concentracions superiors al 1% de  $\text{NaBH}_4$ . Per evitar això, escollim el flux de 5,66 ml/min (17,5 rpm b.p.) com a flux òptim, tot i que mostrava una sensibilitat lleugerament inferior.



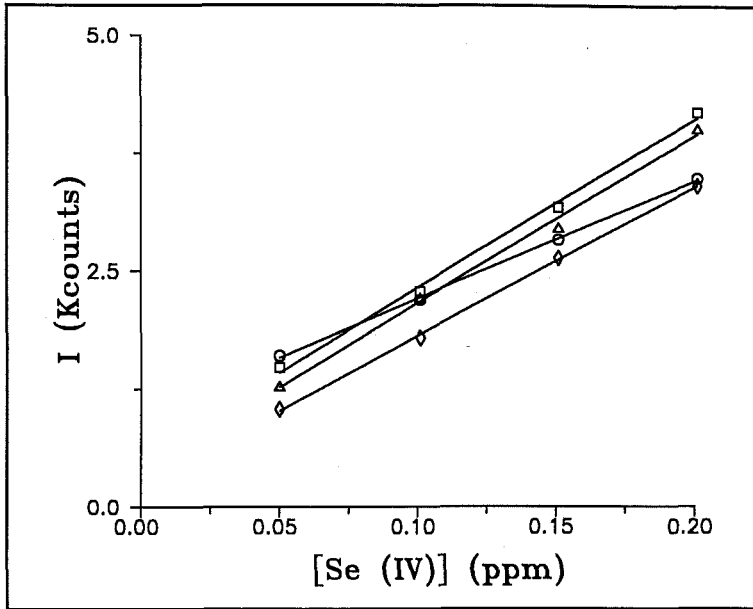
(a)



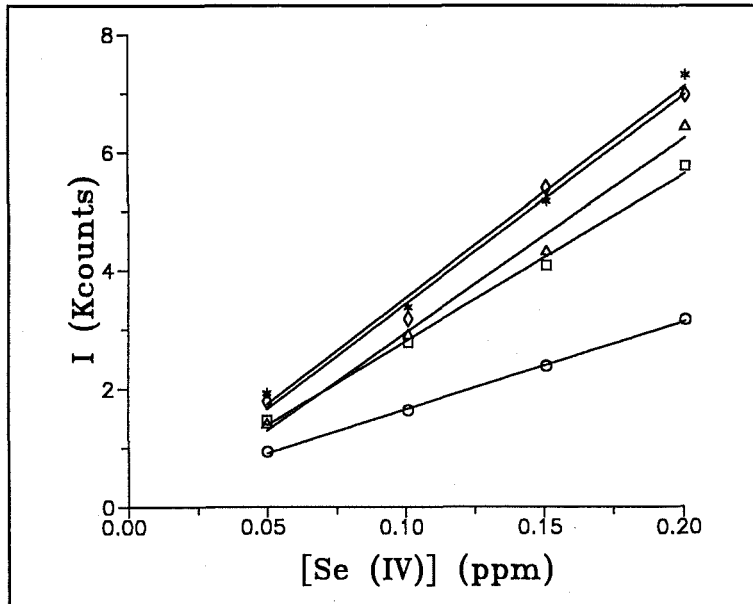
(b)

**Figura III.4:** Efecte del flux de l'argó transportador sobre l'espectre d'emissió del Se(IV). En la figura (a), el pic més petit correspon a un flux de 0,20 l/min, i continuen per ordre creixent fins el més gran corresponent a 0,50 l/min. En la figura (b), els espectres es representen per ordre decreixent, el més gran és el primer de 0,6 l/min fins arribar al més petit a 0,9 ml/min.





**Figura III.5:** Influència del flux d'argó transportador sobre la recta de calibrat de Se(IV), i per tant sobre la sensibilitat, sent (○) 0,400, (□) 0,500, (Δ) 0,600, i (◇) 0,700 l/min.



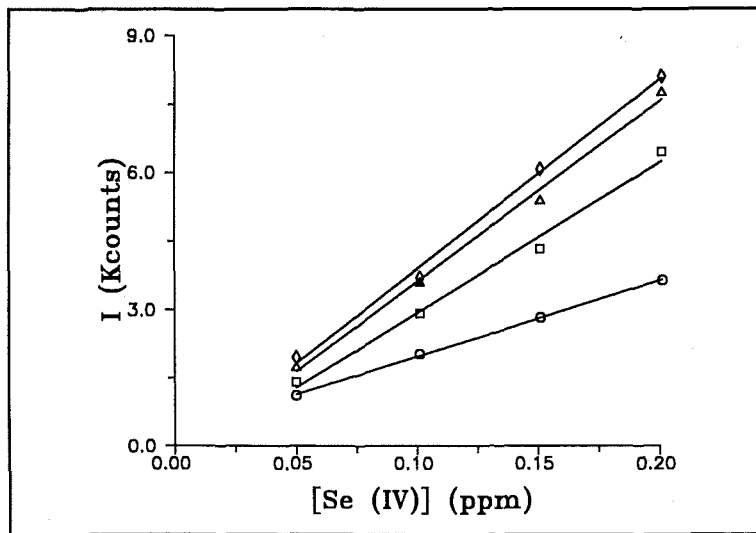
**Figura III.6:** Influència del flux total (mostra + reactius) sobre el calibrat del sistema, sobre la seva sensibilitat, éssent (○) 3,47, (□) 5,06, (Δ) 5,66, (◇) 6,67, i (\*) 8,39 ml/min..

**Taula III.3.** Correlació entre les rpm i el flux,  $F$ , (ml/min) de mostra i reactius.

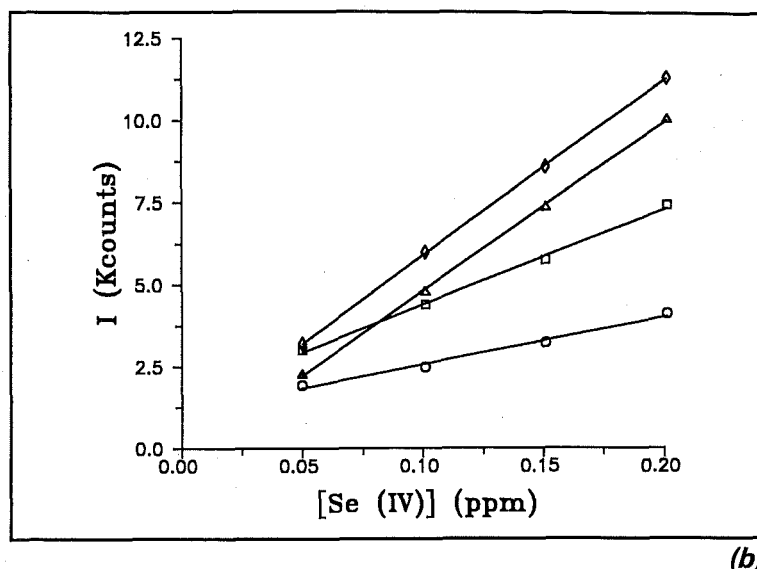
rpm	$F_{\text{NaBH}_4}$	$F_{\text{Ac+Mostr}}$	$F_{\text{Total}}$
5,0	0,12	1,58	1,70
7,5	0,18	2,33	2,51
10,0	0,24	3,23	3,47
12,5	0,30	3,82	4,12
15,0	0,36	4,69	5,06
17,5	0,40	5,26	5,66
20,0	0,48	6,19	6,67
25,0	0,60	7,79	8,39

**Concentració del borhidruir ( $\text{NaBH}_4$ )**

Degut a que fem servir dos àcids diferents ( $\text{HCl}$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) en la separació de  $\text{Se(IV)}$  a través de les ML, analitzarem la influència de la concentració de borhidruir en aquests dos medis. En ambdós casos s'observa un augment similar del senyal d'emissió i de la sensibilitat a l'augmentar la concentració del borhidruir, fins arribar al 1,5% de  $\text{NaBH}_4$  a partir del qual l'augment és molt petit, mentre que s'incrementa molt el risc d'extinció del plasma, ja que es genera més quantitat de  $\text{H}_2$  que l'instabilitza (veure fig. III.7). Així, va ser impossible analitzar els patrons de  $\text{Se(IV)}$  amb una concentració del 3% de  $\text{NaBH}_4$ , ja que en aquestes condicions la quantitat d' $\text{H}_2$  generat era suficientment elevada per apagar el plasma. Per tot això, hem escollit una concentració òptima de borhidruir del 1,5%, tan si es fa servir clorhídric com sulfúric per acidificar la mostra. Aquests resultats posen demanifest que no hi ha diferències significatives en la generació d'hidrurs entre els àcids  $\text{HCl}$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als nivells de concentració estudiats.



(a)

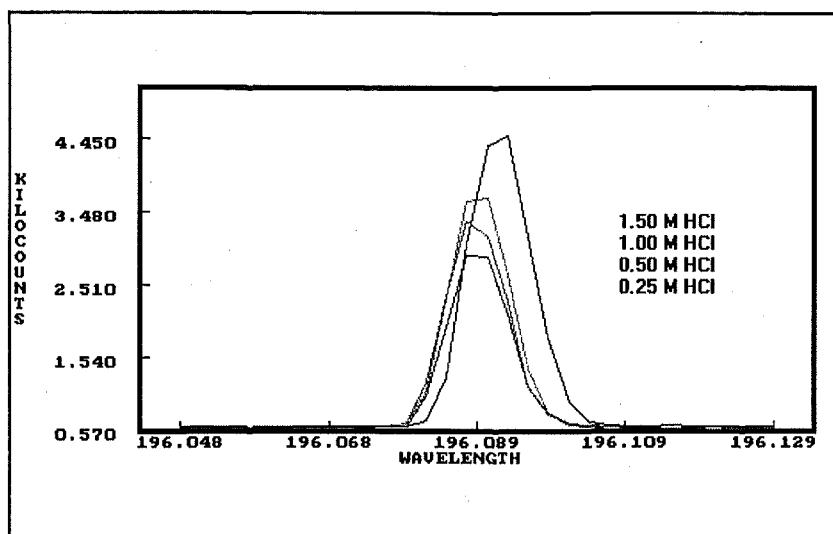


**Figura III.7:** Influència de la concentració de  $\text{NaBH}_4$  en el calibrat del sistema GH-ICP; (a) en medi  $\text{HCl}$  on (○) 0,5, (□) 1,0, (Δ) 1,5, i (◇) 2,0 % de  $\text{NaBH}_4$ . I (b) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  on (○) 0,5, (□) 1,0, (Δ) 1,5, i (◇) 2,0 % de  $\text{NaBH}_4$ .

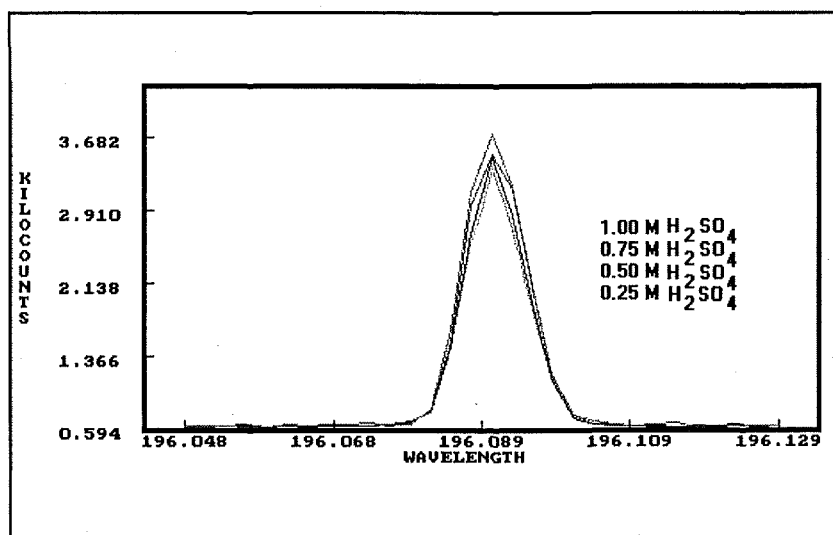
### Concentració de l'àcid

Tenint en conte els resultats anteriors, estudiem l'efecte de la concentració de l'àcid clorhídric o de l'àcid sulfúric sobre el senyal d'emissió i sobre el calibrat del sistema FIA. Els espectres d'emissió obtinguts (figura III.8), ens mostren un comportament diferent per a cada àcid al variar la seva concentració. De manera que, l'augment de el senyal observat a l'augmentar la concentració de l'àcid, és més important pel  $\text{HCl}$  que pel  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , fet que pot ser degut a la major volatilitat que el  $\text{HCl}$  pot proporcionar a l'hidrur generat.

Quan a l'efecte de la concentració dels àcids sobre la sensibilitat, tal i com queda recollit a les figura III.9, aquest paràmetre hi afecta de manera poc important, i a partir de 1,0 M la sensibilitat pràcticament no varia, tot i que el senyal sí augmenta. Escollim com a concentració òptima en el cas del  $\text{HCl}$  1,0 M, i pel  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Observem un increment de la sensibilitat major pel  $\text{HCl}$  que pel  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a l'augmentar-ne la concentració, aconseguint doncs majors sensibilitats pel  $\text{HCl}$  que emprarem per a generar l'hidrur de  $\text{Se(IV)}$ .

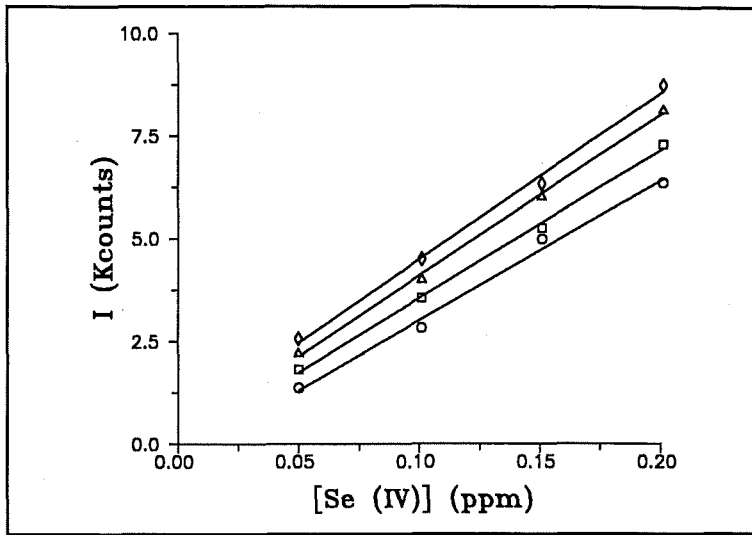


(a)

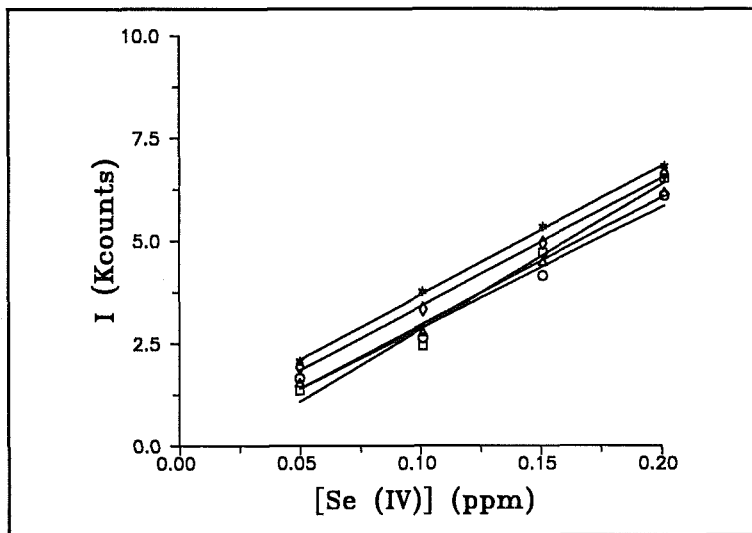


(b)

**Figura III.8:** Efecte de la concentració d'àcid sobre l'espectre d'emissió del Se(IV):  
 (a) en medi HCl, i (b) en medi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



(a)



(b)

**Figura III.9:** Efecte de la concentració dels àcids sobre la sensibilitat del mètode d'anàlisi, (a) per HCl (○) 0,25, (□) 0,50, (△) 1,00, i (◇) 1,50 M. i (b) pel H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (○) 0,12, (□) 0,25, (△) 0,50, (◇) 0,75, i (\*) 1,00 M.

### Disseny del separador gas-líquid

El separador gas-líquid, del que ja n'hem esmentat al capítol I la seva funció de separació de les fases líquida i gasosa de la mescla-reacció entre mostra i reactius, requereix un disseny apropiat (veure fig.III.3), amb un espai reblert de boles de vidre que permeten tan l'homogeneització de la mescla com un millor contacte entre l'argó

transportador i l'hidrur generat, amb el que facilitem poder arrossegar aquest darrer cap al plasma. El tamany d'aquest espai ocupat per les boles, afecta tan a la intensitat del senyal d'emissió obtingut, com al temps necessari per aconseguir un senyal estable. Això és degut provablement a que si el reblert no és suficient, les fases no es separen bé, i si és massa gran la mostra es dispersa produint-se la dilució de l'hidrur generat. Així vam decidir d'optimitzar aquest paràmetre físic.

La longitud (en cm) del separador gas-líquid ocupada per les boles de reblert, és el paràmetre que vam emprar per identificar la influència del seu disseny físic en la determinació del  $H_2Se$ . De les diferents longituds assajades, incloses en el rang de 0-15 cm, obtenim la màxima sensibilitat entre 5 i 10 cm de reblert (veure figura III.10). Si no fem servir gens de reblert ens trobem que el senyal és molt inestable, mentre que si s'ocupa una longitud més gran de 10 cm la intensitat del senyal d'emissió disminueix considerablement; escollim 10 cm de longitud de reblert.

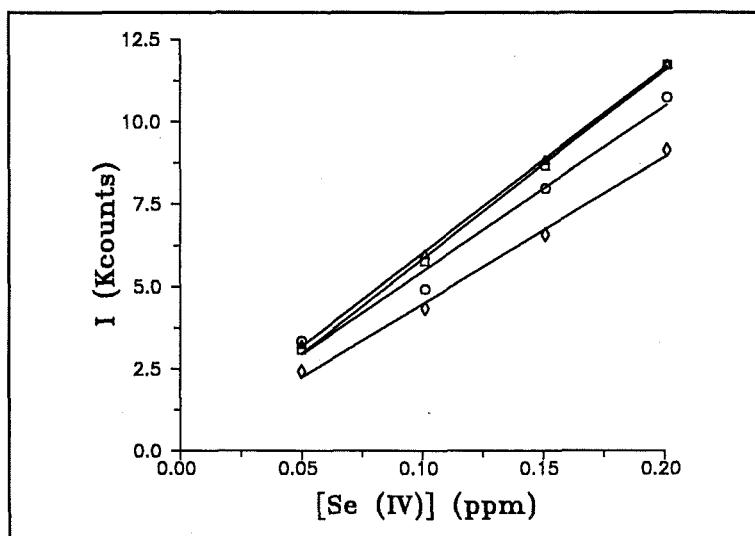
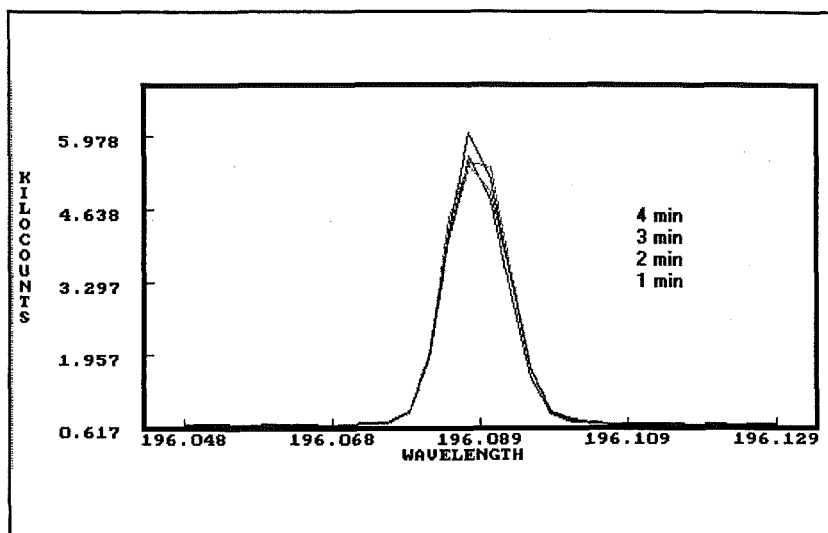


Figura III.10: Influència de la longitud de reblert del separador gas-líquid en el calibrat del sistema GH-ICP, sent (○) 0, (□) 5, (Δ) 10, i (◇) 15 cm.

A continuació vam fixar-nos en el temps necessari per arribar a aconseguir un **senyal d'emissió estable** pel seleni, doncs al principi del procés d'optimització del disseny del separador gas-líquid, vam detectar una tendència d'anar augmentant el senyal a mida que anava passant la mateixa mostra, especialment quan la longitud del reblert era d'uns 15 cm. En la figura III.11, on es mostren els espectres obtinguts amb un patró de Se(IV) de 0,100 ppm segons el temps que portava passant la mostra, detectem una reproduïbilitat del senyal bastant acceptable des del primer minut, acceptant aquest valor com a temps òptim per a realitzar les mesures analítiques. Aquesta estabilitat és fruit del compromís

entre la generació de l'hidrur i l'homogeneïtat en l'arrossegament per l'Argó que produeixi el necessari estat estacionari.



**Figura III.11:** Estabilitat del senyal d'emissió del  $H_2Se$  amb el temps.

Un altre factor important que vam tenir en compte és l'**efecte memòria**, ben conegut en la generació d'hidrurs i que ve provocat per la quantitat d'analit ( $H_2Se$  en aquest cas) que resta en el separador després de passar la mostra. Caldrà optimitzar doncs el temps de rentat entre mostra i mostra per intentar minimitzar aquest efecte. El rentat entre mostres es fa amb el mateix àcid emprat en el sistema de generació de l'hidrur (HCl). Comparant el senyal d'emissió del patró de Se(IV) de 0,100 ppm amb l'obtingut després de passar diferents temps de rentat amb aigua (espectres recollits a la figura III.12), podem veure que l'efecte de memòria del nostre sistema és relativament important respecte al senyal de la mostra corresponent, i resulta ser una de les principals limitacions d'aquest mètode. Ens calen doncs temps de rentat molt alts per aconseguir eliminar completament aquest efecte, fet que ens perjudica molt en la freqüència de les determinacions, augmentant el temps i el cost de l'anàlisi doncs a més temps major consum d'argó.

Per tal d'intentar minimitzar aquest efecte, és convenient treballar amb patrons el més diluïts possible, i augmentar el temps de rentat entre mostres si es desitja determinar variacions en la concentració de l'ordre de ppb. Com a situació de compromís, escollirem un temps de rentat òptim de dos minuts, temps que dependrà de les condicions de les mostres en cada cas, p.e. a major concentració de patrons i mostres més gran haurà de ser el temps de rentat.

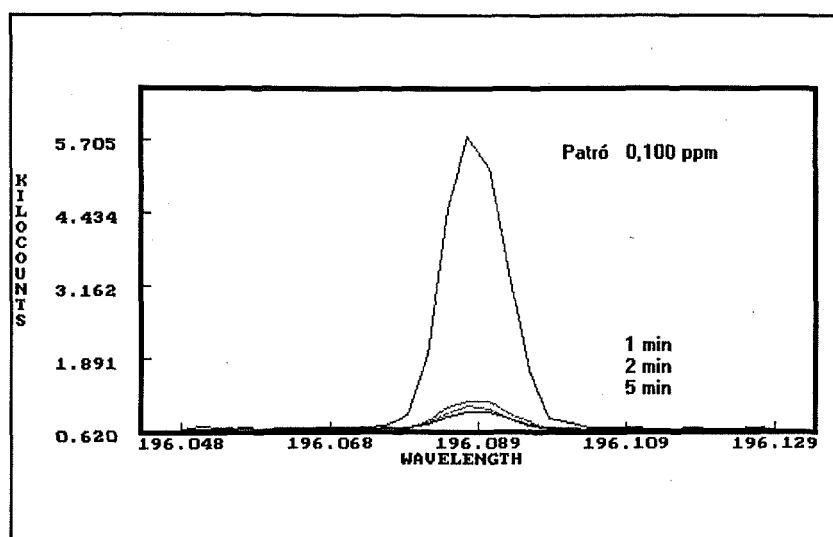
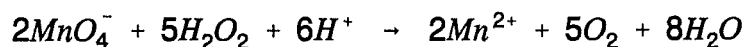


Figura III.12: Influència del temps de rentat sobre l'efecte memòria.

#### Interferències degudes a l'aigua oxigenada (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Un cop finalitzada l'optimització de totes les variables que afecten a la generació de l'hidrur de seleni, quan vam començar a analitzar les nostres mostres de la dissolució receptora del sistema de ML suportades dissenyat, es va detectar una disminució del senyal respecte a l'esperat. La raó d'aquesta disminució és la presència de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en l'esmentada dissolució receptora, que fins i tot pot eliminar completament el senyal de seleni, és a dir que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pot enmascarar la formació del H<sub>2</sub>Se a partir d'un cert nivell de concentració. En la figura III.13 es pot apreciar la disminució del senyal i de la sensibilitat obtingudes a mida que augmentem la concentració de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> des de 0 fins 0,048 M (concentració equivalent a una dilució de les mostres de la dissolució receptora de 1:5).

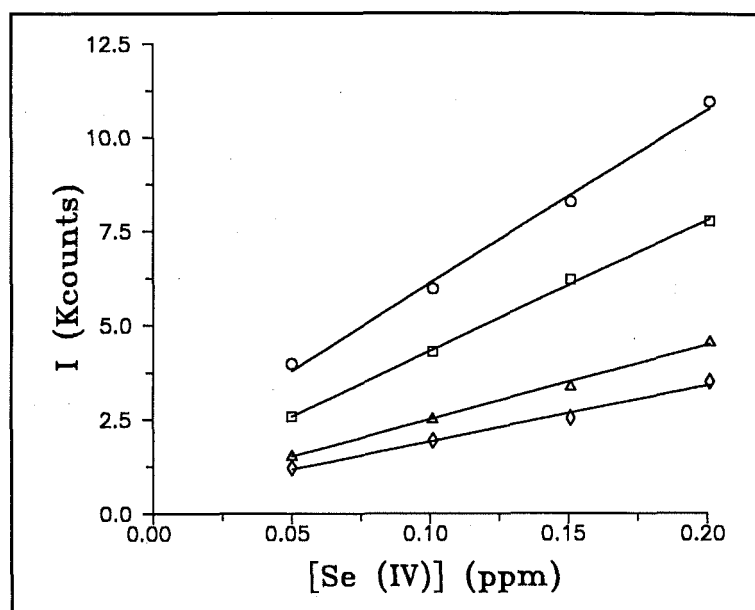
Vam fer diverses proves per a intentar eliminar aquesta interferència deguda a l'aigua oxigenada. La primera prova va consistir en intentar oxidar-la amb permanganat potàssic seguint la reacció següent:



Aquesta prova no va donar el resultat esperat, ans el contrari ens baixava encara més el senyal, fins als nivells d'intensitat d'emissió del blanc. La raó d'aquest resultat és de fet del tot raonable, tenint en compte que per l'aigua oxigenada E° = 1,78 V, i pel parell Se(IV)/Se(VI) E° = 1,09 V, no podem mai oxidar l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sense oxidar també al Se(IV). Com

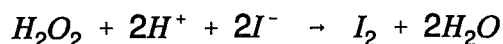


la generació de l'hidrur de seleni només és possible a partir del Se(IV), així doncs tindriem tot el seleni en la forma de Se(VI) i no es formaria pas l'hidrur corresponent.



**Figura III.13:** Efecte de la concentració de  $H_2O_2$  en el calibrat del sistema GH-ICP. On (◇) 0,048 M, (Δ) 0,024 M, (□) 0,002 M, i (O) 0,000 M de  $H_2O_2$ .

Altres intents per solucionar el problema es basaven en l'opció contrària, en reduir a l' $H_2O_2$ , per exemple amb iodur:



Aquesta prova tampoc va funcionar degut que, a part de precipitar una gran quantitat de iode, a més el Se(IV) es redueix a  $Se^0$ , i no forma l'hidrur de seleni desitjat. D'altres reductors assajats, com el  $Fe^{2+}$  o l'àcid ascòrbic van donar també resultats del tot negatius.

Davant d'aquests resultats, vam decidir preparar els patrons en idèntiques condicions d'acidesa, concentració d'aigua oxigenada i rang de concentració de seleni que les mostres de la dissolució receptora a analitzar, després d'aplicar-ls-hi una dilució 1:10. Ens queda així un medi d' $H_2O_2$  de concentració 0,024 M, que ens provoca una disminució força important de la sensibilitat del mètode (fig.III.13), fins a més de la meitat de sensibilitat, 19,7, que sense aigua oxigenada, 56,4. Quan al límit de detecció, aquest va augmentar des de 0,003 ppm sense  $H_2O_2$  fins 0,010 ppm amb aigua oxigenada. Aquest efecte va ser menor en HCl que en  $H_2SO_4$ . En qualsevol cas, el mètode de determinació de seleni per generació de l'hidrur corresponent, tot i els inconvenients descrits en presència

d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, és molt més sensible, unes 100 vegades més sensible, i més selectiu que la determinació per nebulització convencional de les mostres líquides (nebulització pneumàtica) en qualsevol rang de concentració de Se(IV), i alhora permet una determinació molt més precisa.

### **III.3.5 PROCEDIMENT EXPERIMENTAL**

En primer lloc, seguint les dades extretes de la bibliografia,<sup>38</sup> s'estudien les condicions d'extracció de seleni inicialment a 500 ppm de concentració per poder reproduir els resultats de referència.<sup>38</sup> Posteriorment, vam investigar les mateixes condicions d'extracció a un nivell de concentració de Se(IV) més baix, de 10 ppm, més propera pels nostres objectius de transport i separació a través de membranes líquides. Les proves d'extracció es realitzen en tubs de vidre tapats convenientment, on posem en contacte 10 ml de la dissolució carregada contenint el Se(IV) en medi àcid, amb 10 ml de dissolució orgànica, bé amb querosè o TBP. Afegim el Na(DDTC) a la fase carregada just abans d'iniciar l'agitació dels tubs, per evitar la formació del complex amb seleni(IV) que és instantània i, per tant, controlar la seva extracció durant el temps d'estudi. Vam prosseguir l'agitació durant 5 minuts quan fem les proves a nivell de 500 ppm, i durant 15 minuts per 10 ppm, quan aconseguim les condicions d'equilibri entre les dues fases, i finalment determinem a la fase aquosa la concentració de seleni restant amb la tècnica de GH-ICP. Els resultats de l'extracció els expressem com:

$$\%E = \frac{C_{f,0} - C_f}{C_f} * 100$$

on  $C_{f,0}$  i  $C_f$ , corresponen a la concentració de la dissolució carregada inicial i final respectivament. Seguint aquest procediment, investigarem l'efecte de les variables que intervenen en el procés d'extracció.

Un cop conegut el comportament de l'extracció de Se(IV), vam procedir a determinar-ne la reextracció de la següent manera: en un embut de decantació posem en contacte volums iguals de dissolució carregada i fase orgànica pel mateix procediment abans descrit, i agitem fins completar l'extracció, separem les fases, i en tubs de vidre afegim 10 ml d'aquesta dissolució orgànica carregada amb 10 ml de la dissolució àcida de reextracció contenint H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que afegim també just abans de començar l'agitació de les fases, també per evitar que comenci la reextracció abans de contar el temps de l'experiment. Agitem durant 60 minuts, i separem les fases, determinant la concentració del seleni en la dissolució de reextracció final per GH-ICP ( $C_s$ ) i al mateix temps el percentatge de la reextracció mitjançant l'expressió:

$$\%R = \frac{C_s}{C_{org}^o} * 100$$

Amb el coneixement previ de la concentració de seleni en la dissolució orgànica carregada ( $C_{org}^o$ ) que hem determinat en el procés d'extracció. Vam seguir aquest procediment per investigar l'efecte de les variables que intervenen en el procés de reextracció.

L'estudi del transport facilitat de selenit s'ha dut a terme mitjançant la tècnica de **membranes líquides suportades** en configuració laminar, emprant com a suport sòlid membranes microporoses laminars impregnades amb la fase orgànica corresponent. En el cas del selenit, i degut a la formació en la fase aquosa carregada del complex insoluble groc entre el Se(IV) i el Na(DDTC), vam haver de modificar una mica la cel.la de membrana emprada en el capítol anterior (figura II.19). El problema estava en la deposició d'aquest precipitat sobre la pala de tefló del compartiment de la dissolució carregada, influint directament en una disminució del transport del complex, i per tant del seleni. Així doncs, vam substituir aquesta pala de tefló per una de vidre, tal i com es mostra a la figura III.2.

Per cada experiment es va procedir de la mateixa manera, primer de tot impregnem el suport sòlid microporós amb la fase orgànica corresponent en un bany d'ultrasons durant 2 minuts. Un cop col.locada la membrana líquida en la finestra circular de la cel.la, afegim 200 ml de dissolució carregada i de dissolució receptora en els respectius compartiments de la cel.la, i connectem el sistema d'agitació (pales-motors) de les fases aquoses. En el moment que comença l'agitació li assignem el temps zero de l'experiència. Vam treballar sempre en condicions de força iònica constant i igualada entre les fases aquoses, i a temperatura també constant de 25 °C.

El seguiment del transport de selenit el fem mitjançant la seva determinació a la dissolució receptora al llarg del temps de l'experiment, doncs en aquest cas (a diferència del cas del vanadi) ens trobem amb el complex precipitat a la dissolució carregada que ens impediria la correcta determinació del Se(IV). Prenem mostres d'un mililitre a intervals de temps constant durant 3 hores, i diluïm aquestes mostres 10 vegades per analitzar-les mitjançant la tècnica de GH-ICP. Recordem que les dades de concentració així recollides es tracten convenientment per obtenir-ne els corresponents valors dels coeficients de permeabilitat, segons les equacions següents:

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

on  $C_{f,0}$  i  $C_f$  són les concentracions de Se(IV) a la dissolució carregada inicialment i al temps  $t$ , respectivament,  $V$  és el volum de la dissolució carregada, i  $A$  és l'àrea efectiva de la

membrana líquida. Calculem la incertesa en la permeabilitat arrel de la incertesa del pendent,  $b$ . En aquest cas **la incertesa en el coeficient de permeabilitat és de  $\pm 0,001$  (cm/min)**.

### III.4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

#### III.4.1 DISSENY DEL SISTEMA DE MEMBRANA LÍQUIDA PEL TRANSPORT DE SELENIT, Se(IV). EQUILIBRIS DE DISTRIBUCIÓ LÍQUID-LÍQUID DE $\text{SeO}_3^{2-}$ ENTRE DISSOLUCIONS AQUOSES AMB Na(DDTC) I TBP O QUEROSÈ.

##### ESTUDI DELS PROCESSOS D'EXTRACCIÓ I DE REEXTRACCIÓ.

Com ja és prou conegut, el coneixement dels processos de distribució líquid-líquid corresponents és imprescindible pel disseny apropiat d'un sistema de transport i separació a través de membranes líquides (ML). Per això es va procedir a determinar les condicions físiques (temps d'agitació) i químiques (p.e. estabilitat del Na(DDTC) en TBP, concentració del Na(DDTC), concentració d'àcid (HCl o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), concentració de Se(IV), concentració de TBP en querosè, concentració de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a la dissolució receptora) més favorables per a l'extracció del Se(IV) primer, i la seva posterior reextracció.

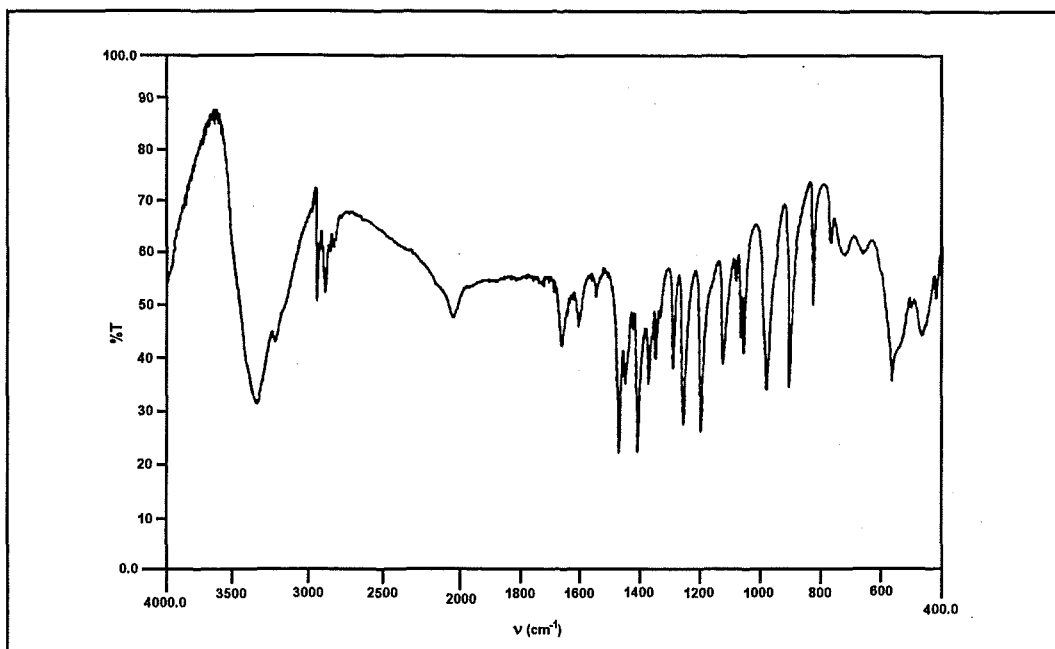
L'estudi de distribució líquid-líquid pel Se(IV) es va realitzar en dues etapes, primer vàrem investigar les millors condicions que afavoreixen la seva extracció, i seguidament vam determinar-ne les condicions de reextracció.

Dels possibles extractants pel seleni prèviament esmentats en la introducció d'aquest capítol, vam escollir el dietilditiocarbamat sòdic, Na(DDTC), en medi àcid que actua com agent complexant del Se(IV), tal que aquest complex s'extreu fàcilment amb TBP (cal esmentar que el Se(VI) no forma complexes amb el Na(DDTC), de manera que pot ser un bon mètode de separació de Se(IV) i Se(VI)).<sup>38</sup> La reextracció té lloc en medi àcid, inicialment  $\text{HClO}_4$  segons la bibliografia, contenint  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>38</sup>

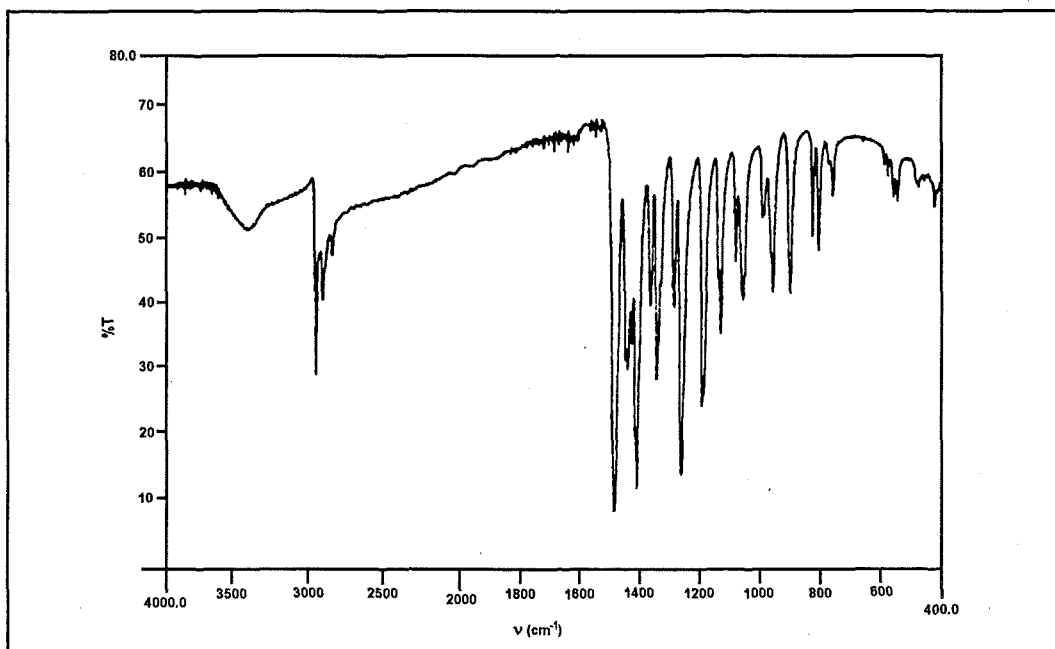
##### III.4.1.1 SISTEMA D'EXTRACCIÓ.

L'estudi sistemàtic de les variables del sistema es va realitzar variant cadascun dels paràmetres que hi intervenen, i mantenint la resta constant, per així poder conèixer l'efecte individualitzat d'aquests paràmetres.

Primerament, vam voler endinsar-nos en el **comportament del Na(DDTC)** arrel dels primers assatjos realitzats amb 500 ppm de Se(IV) en la fase aquosa, on observem que el complex format entre el reactiu i el Se(IV) de color groc, no és soluble en fase aquosa. Vam determinar l'espectre d'infraroig (IR) d'aquest complex insoluble en aigua i el vam comparar amb el de l'agent complexant lliure, trobant diferències significatives que ens confirmaven la formació de l'esmentat complex (veure figura III.14). La formació d'aquest precipitat a la dissolució aquosa carregada no ens convé massa per treballar amb membranes líquides suportades, ja que podria donar problemes d'obtenció de la membrana, d'irreproduïbilitat de les experiències, etc.



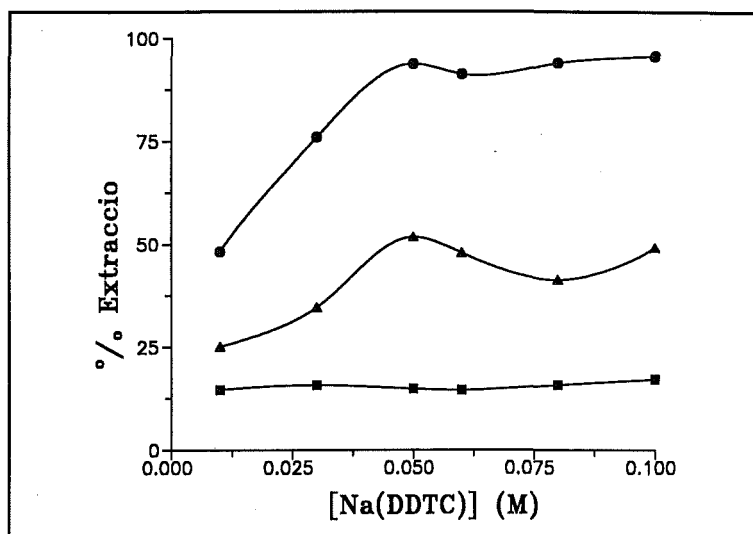
(a)



(b)

**Figura III.14:** Espectres IR de (a) Na(DDTC) i (b) Se-DDTC

Per evitar aquest problema, vam intentar dissoldre el Na(DDTC) en TBP, preparant solucions de Na(DDTC) en TBP en un rang de concentracions entre 0,01 i 0,1 M, que vam posar en contacte amb volums iguals de solucions aquoses àcides de 500 ppm de Se(IV). Agitem durant dues hores, i repetim l'experiment durant varis dies amb les dissolucions de Na(DDTC) preparades el primer dia (figura III.15).



**Figura III.15:** Estabilitat de Na(DDTC) en TBP durant (●) 1 hora, (▲) 1 dia, i (■) 5 dies.

Vam poder comprovar com el percentatge d'extracció de Se(IV) va disminuir a mida que augmentava el temps de preparació de les dissolucions de Na(DDTC) en TBP, arribant pràcticament a suprimir-se als 5 dies.

Per a recolzar aquest comportament d'envelliment, vam enregistrar alguns espectres d'UV-Visible d'una dissolució de Na(DDTC) en TBP i en aigua, per així poder determinar l'estabilitat de l'agent complexant-extractant de Se(IV) en ambdós medis. En els espectres mostrats a les figures III.16a i III.16b, s'observa un desplaçament amb el temps de la banda d'absorció corresponent al Na(DDTC) molt important quan aquest es troba dissolt en TBP (figura III.16a), fet que demostra la seva inestabilitat en aquest medi orgànic. Mentre que, quan tenim el Na(DDTC) en una dissolució aquosa (figura III.16b), l'espectre pràcticament no varia a llarg dels dies (enregistrem l'espectre de la mateixa dissolució al llarg del temps).

Així doncs, davant d'aquests resultats obtinguts, ja que no aconseguim evitar els problemes de precipitació per una banda, i que ens trobem amb dissolucions inestables d'una altra, vam decidir abandonar aquesta via. De manera que vam continuar l'optimització de l'extracció dissolent el Na(DDTC) en la fase aquosa carregada, tot i la presència de precipitat format que, en contra de les nostres previsions, veurem posteriorment no afectarà al transport i separació de seleni a través de les membranes líquides.

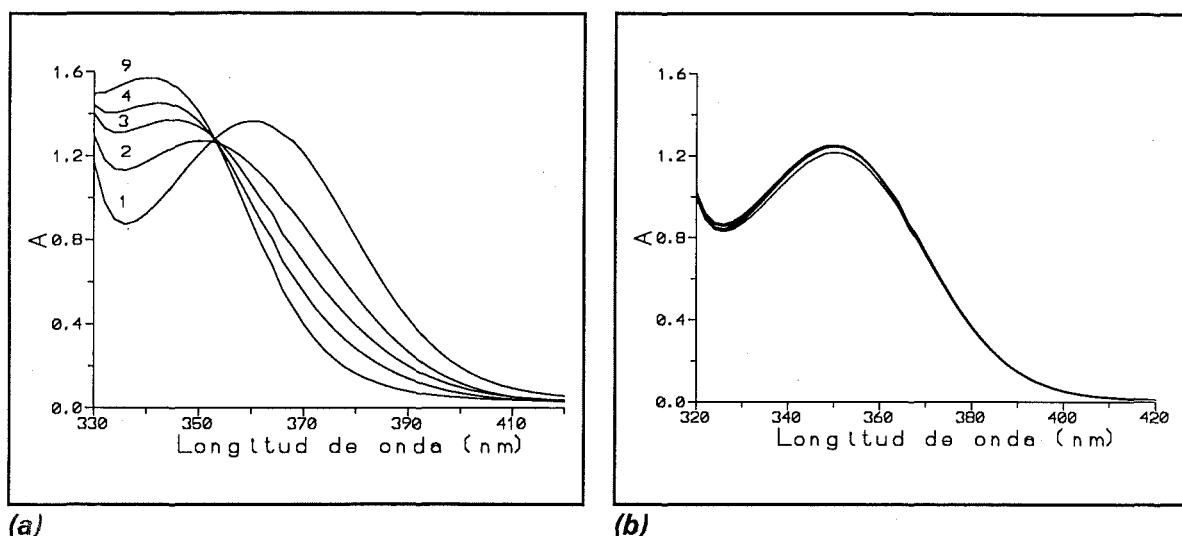


Figura III.16: Espectres UV-Visible enregistrats durant 9 dies del Na(DDTC), (a) en TBP, i (b) en aigua.

A continuació vam determinar el **temps per aconseguir l'equilibri de la reacció d'extracció**, a dos nivells de concentració diferents: amb 500 ppm de Se(IV), en HCl 0,05 M i ajustant la força iònica a 0,1 M amb NaCl 0,05 M, afegint el Na(DDTC) 0,04 M just abans d'iniciar l'extracció amb TBP; i amb 10 ppm de Se(IV), en HCl 0,0025 M, en aquest cas un cop comprovat que els Cl<sup>-</sup> no afecten a l'extracció, ja no vam ajustar la força iònica amb [Cl<sup>-</sup>] constant. Afegim Na(DDTC) 0,002 M també amb TBP. El temps d'agitació va ser de 120 i 90 minuts, respectivament.

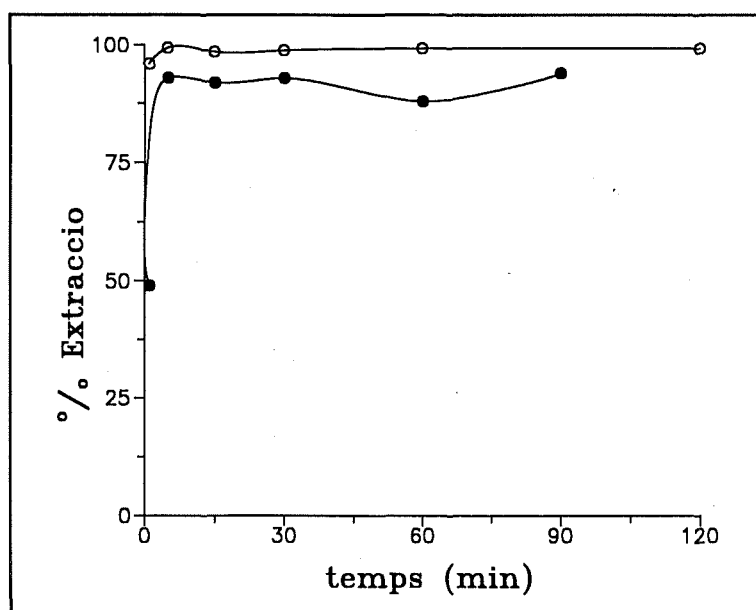


Figura III.17: Temps d'equilibri de l'extracció de Se(IV) amb TBP. En la gràfica: (○) 500, i (●) 10 ppm de Se(IV).



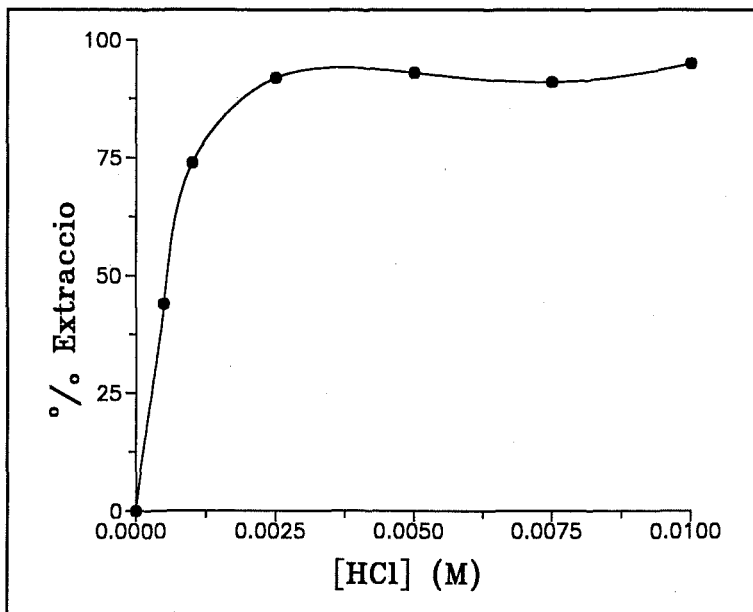
En la figura III.17 comprovem l'alta velocitat del procés d'extracció escollit pel seleni, pels dos nivells de concentració assajats (500 i 10 ppm) amb un rendiment gairebé quantitatiu. Per 500 ppm de seleni, amb un minut tenim un elevat % d'extracció, tot i que observem encara la presència de precipitat (complexe insoluble per extreure) en la dissolució aquosa carregada, i escollim 5 minuts com temps d'agitació suficient per completar l'extracció. En el cas de treballar amb 10 ppm de Se(IV), amb 5 minuts obtenim extracció prou elevada, però escollim 15 minuts per assegurar-nos arribar a l'estat d'equilibri.

A partir d'aquest instant, un cop hem comprovat i comparat el funcionament del sistema d'extracció, quan al temps d'agitació a nivell de 500 ppm (segons la bibliografia), i 10 ppm (del nostre interès per ML), vam continuar amb l'optimització sistemàtica dels paràmetres químics que afecten a l'extracció de Se(IV) en les condicions en les que ens interessarà treballar posteriorment, quan implementem l'estudi de distribució líquid-líquid a un sistema de transport facilitat i selectiu mitjançant membranes líquides suportades (és a dir, amb 10 ppm de Se(IV) inicialment en la dissolució carregada).

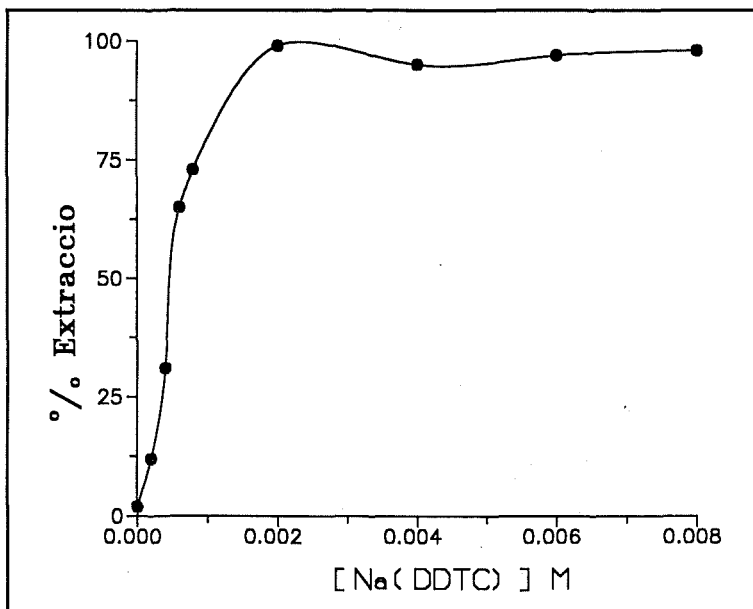
La **concentració de l'àcid (HCl)** influeix en l'extracció de Se(IV) amb TBP, de tal manera que vam determinar el seu efecte en una sèrie d'experiments amb concentracions diferents de HCl (des de 0,00 fins 0,01 M). Dels resultats obtinguts, recollits en la figura III.18 en forma de % d'extracció vs. la concentració de HCl, podem afirmar que és necessària una concentració mínima de l'àcid de 0,0025 M per assolir el màxim d'extracció. D'altra banda, vam poder comprobar com en absència de l'àcid no es forma el complexe groc i insoluble entre el Se(IV) i el Na(DDTC), i per tant no s'extreu res de selenit. Vàrem comprobar que utilitzant d'altres àcids com el sulfúric, obtenint rendiments d'extracció similars.

Aquest comportament de l'extracció, el podem correlacionar amb el diagrama de distribució d'espècies del seleni de la figura III.1, de manera que a concentracions prou altes d'àcid predomina l'espècie àcida del seleni  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  o  $(\text{HSeO}_4)^-$  que s'extreure per formació del corresponent complexe amb el NaDDTC. En canvi, a concentracions menors, la presència d'aquestes espècies a extreure és molt petita, i per això el rendiment de l'extracció és inferior.

La **variació de concentració de l'agent extractant, Na(DDTC)**, ens dona un efecte similar a l'àcid en el rang de concentració estudiat, entre 0,000 i 0,008 M. En aquest cas trobem que la concentració adient de Na(DDTC) és de 0,002 M, equivalent a 15-16 vegades la concentració del Se(IV) present a la fase aquosa carregada (de 10 ppm), doncs és el valor mínim a partir del qual augmentant-lo no augmentem per res el rendiment de l'extracció que oscil·la entre un 95 i un 100%.



**Figura III.18:** Influència de la concentració d'HCl en l'extracció de Se(IV). Concentració de NaDDTC 0,002 M.

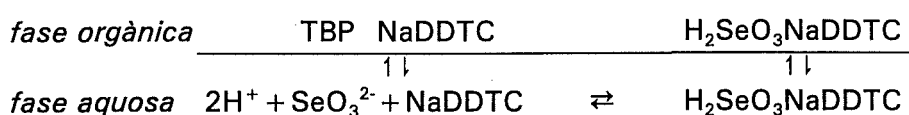


**Figura III.19:** Efecte de la concentració del reactiu, Na(DDTC), en el procés d'extracció de Se(IV). Concentració de HCl = 0,0025 M.

En absència de Na(DDTC), l'extracció és pràcticament nul·la. Així doncs, també escollirem aquesta concentració (de 0,002 M) on s'obté el màxim d'extracció de Se(IV). Veure dades de la figura III.19.

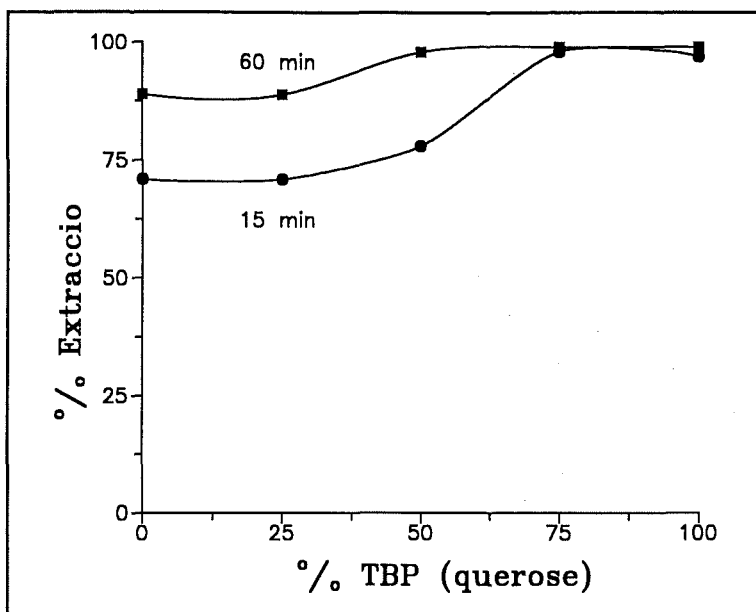
La darrera variable química estudiada de la fase aquosa carregada va ser la **concentració de selenit**. Vam comprovar el seu efecte en el rang de concentració de 1 a 20 ppm de Se(IV), de manera que a mida que augmentava la concentració per sobre de 10 ppm, el rendiment de l'extracció baixava, tal i com era d'esperar, degut a que la concentració de Na(DDTC) que manteníem constant en aquesta sèrie d'experiències no era suficient per complexar el seleni amb total eficàcia.

A partir d'aquests resultats obtinguts, suggerim que el procés d'extracció es podria interpretar segons el següent esquema:

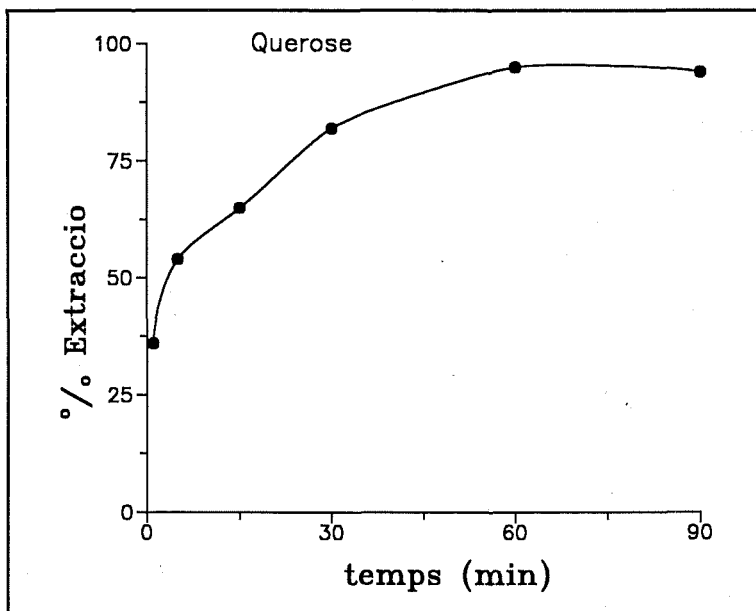


Quan a la fase orgànica, vam determinar l'efecte de la **concentració de TBP fent servir querosè** com a dissolvent. Vam triar el querosè, doncs és un bon dissolvent orgànic per a treballar amb MLS, amb baixa volatilitat necessària per el temps de vida de la membrana corresponent. Aleshores, preparam diferents tubs amb volums iguals de la mateixa dissolució aquosa carregada (amb 10 ppm de Se(IV), HCl 0,0025 M, NaCl 0,1 M, i a l'últim moment hi afegim el Na(DDTC) fins a una concentració final de 0,002 M), que posem en contacte amb el mateix volum de fase orgànica tot variant la concentració de TBP, entre 0 i 100% (v/v) en querosè. D'aquesta manera realitzem dues sèries d'experiments on mantenim l'extracció per agitació dels tubs durant quinze i seixanta minuts respectivament. Les formes de les respectives corbes són molt semblants, però la segona sèrie, la de 60 min. d'agitació, es desplaça cap a valors d'extracció més alts (veure figura III.20).

Els resultats experimentals obtinguts ens van fer pensar que l'extracció de Se(IV) amb querosè és possible, però més lentament que amb TBP, per això vam decidir determinar la **velocitat d'extracció amb querosè**. Comparant la corba obtinguda ara amb el querosè (figura III.21), amb la del TBP de la figura III.17, sempre amb 10 ppm de Se(IV) al feed, podem deduir que s'aconsegueixen similars rendiments d'extracció del seleni de dissolucions aquoses àcides amb querosè com amb TBP. En el cas del querosè però, es requereixen temps d'extracció-agitació molt més llargs que pel TBP fins assolir l'equilibri. Com veurem més endavant, aquestes diferències entre querosè i TBP seràn determinants del disseny del sistema de membrana líquida corresponent.



**Figura III.20:** Influència de la concentració de TBP en querosè sobre l'extracció de Se(IV). On [HCl] 0,0025 M, i NaDDTC 0,002 M.



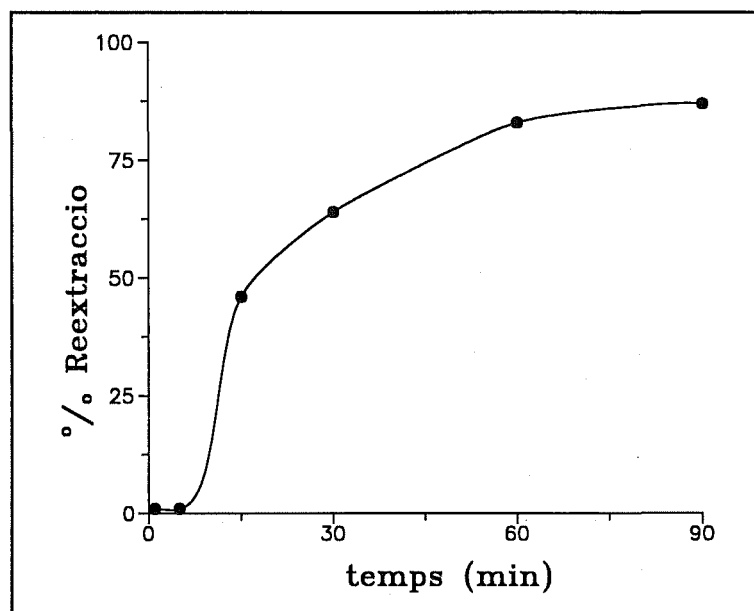
**Figura III.21:** Condicions d'equilibri de l'extracció de Se(IV) amb querosè. On [HCl] 0,0025 M, i NaDDTC 0,002 M.

### III.4.1.3 SISTEMA DE REEXTRACCIÓ.

Veient que el procés d'extracció líquid-líquid de Se(IV) es pot aconseguir amb el mateix rendiment amb querosè que amb TBP, vam decidir realitzar l'optimització de la

reextracció amb querosè doncs, com dèiem, es tracta d'un dissolvent molt adequat pels estudis de MLS que ens proposem. Com en els casos anteriors, seguirem l'estudi sistemàtic d'aquest procés.

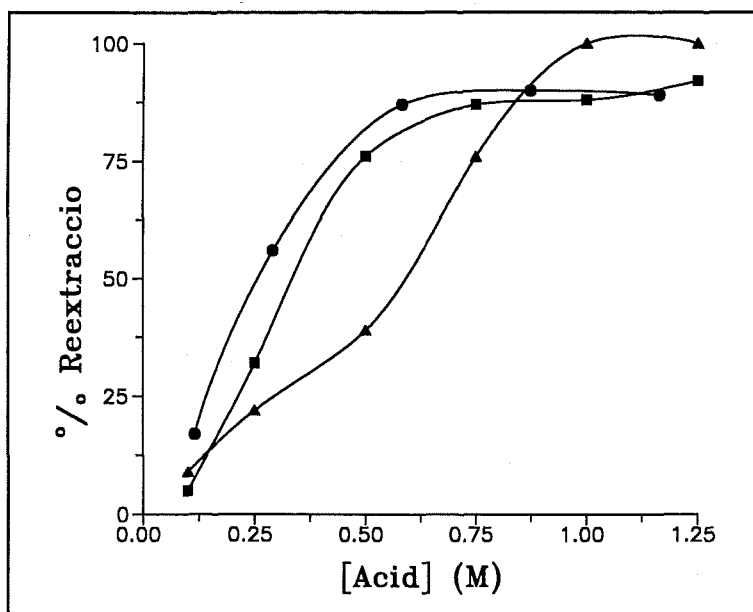
Ens cal conèixer primer el **temps de contacte entre fases** necessari per assolir l'estat d'equilibri de reextracció. De manera anàloga als casos anteriors, prenem volums de fase orgànica carregada amb 10 ppm de Se(IV) i els posem en contacte amb volums iguals de dissolució de reextracció contenint HClO<sub>4</sub> al 10% (0,87 M), i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 0,71% (0,21 M),<sup>37</sup> durant temps diferents des de 1 a 90 minuts. Determinem el seleni a la dissolució de reextracció final amb GH-ICP. Comparant la corresponent figura III.22 amb la figura III.21 de l'extracció del seleni en querosè enfront del temps d'agitació-extracció, veiem que el procés de reextracció és més lent. Per exemple, necessitem quinze minuts per aconseguir un rendiment mínim de reextracció d'aproximadament el 50%, davant dels cinc minuts necessaris en l'extracció per aconseguir al voltant del 55%. En aquest cas, escollim com a temps necessari per assolir l'equilibri de la reacció de reextracció, 60 minuts, doncs temps més llargs pràcticament no milloren el rendiment obtingut.



**Figura III.22:** Temps d'equilibri de la reextracció amb querosè de dissolvent orgànic a la fase membrana.

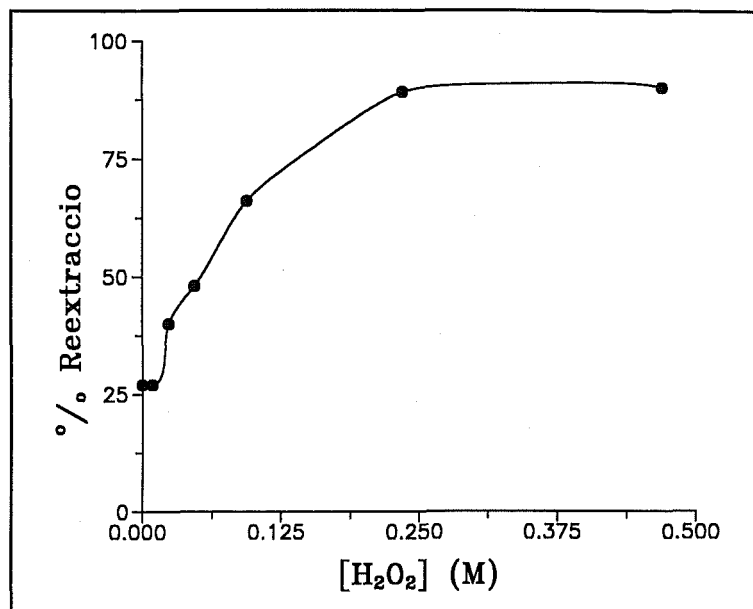
Quan als paràmetres químics de la fase receptora que intervenen en el procés de reextracció del Se(IV), tenim la concentració de l'àcid i de l'aigua oxigenada. Per la **concentració de l'àcid**, vam provar el comportament de varis àcids, com per exemple el perclòric (HClO<sub>4</sub>),<sup>38</sup> el sulfúric (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) i el clorhídric (HCl). Comprovem que la reacció és

possible amb els tres àcids assajats, trobant comportaments semblants pel  $\text{HClO}_4$  i el  $\text{HCl}$ , necessitant concentracions de 0,6 a 0,7 M per assolir la màxima reextracció. El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  funciona de manera diferent amb menor eficàcia a concentracions baixes, però amb majors rendiments de reextracció a concentracions altes, superiors a 1,0 M. Els resultats experimentals dels tres àcids els recollim en la figura III.23, com %reextracció vs. concentració de l'àcid. Escollim el  $\text{HCl}$  0,75 M simplement per similitud a la dissolució carregada.



**Figura III.23:** Comparació de l'efecte de varis àcids en el procés de la reextracció del seleni. En la gràfica, (●)  $\text{HClO}_4$ , (■)  $\text{HCl}$ , i (▲)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Es va fer servir  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  0,21 M.

El darrer paràmetre investigat en el procés de reextracció és la **concentració de l'aigua oxigenada,  $\text{H}_2\text{O}_2$** , que vam variar entre 0,00 i 0,47 M mantenint la resta de paràmetres constants. Segons la forma de la corba experimental de la figura III.24, comprovem com en absència de  $\text{H}_2\text{O}_2$  el rendiment de la reextracció és força baix, d'un 25% aproximadament, i augmenta fins assolir un màxim a partir de 0,24 M, concentració que farem servir pels estudis de MLS.



**Figura III.24:** Efecte de la concentració de  $H_2O_2$  en la reextracció.  $[HCl]$  0,75 M.

### III.4.2 TRANSPORT DE SELENIT A TRAVÉS D'UNA MLS LAMINAR DE TBP I/O QUEROSÈ, FENT SERVIR Na(DDTC) COM A TRANSPORTADOR.

Els resultats anteriorment descrits, determinen les característiques químiques necessàries per un sistema de membrana líquida que proporcioni un transport facilitat de seleni. Sota les millors condicions químiques obtingudes als processos de extracció i reextracció, vàrem procedir a desenvolupar un sistema de membrana líquida suportada, tot estudiant sistemàticament les variables principals que l'afecten, seguint la mètodica emprada pels estudis de distribució líquid-líquid previs. Vàrem investigar també l'ús de dos tipus de dissolvents a la fase membrana, TBP i querosè, doncs ja hem vist que presenten comportaments significativament diferents. El TBP és actiu, és a dir, és capaç d'extreure selenit per sí mateix, pel que podria actuar d'agent transportador, mentre que el querosè no és actiu i necessita la presència d'un agent transportador per l'extracció de selenit des d'una fase aquosa. Aquest agent transportador és l'agent complexant Na(DDTC), que forma un complex amb Se(IV) susceptible de ser transportat a través de la MLS.

Vam estudiar dos dissolvents orgànics diferents a la membrana líquida, TBP i querosè. Solament en el cas del querosè es va utilitzar Na(DDTC) a la fase aquosa carregada. En el cas del TBP, només descriurem l'efecte de la seva concentració en querosè, doncs vam comprovar prèviament (apartat III.4.2.1) que no és capaç de transportar seleni en contra d'un gradient de concentració, com s'espera d'una ML amb

transport facilitat, ni és selectiu ja que les espècies químiques incloent-hi els protons i els ions sodi també permeen a través de la membrana. Per tant no té interès estudiar el TBP com a transportador pel sistema de MLS. En el cas del querosè, i en presència de Na(DDTC), investigarem primer les condicions hidrodinàmiques del sistema, la concentració de l'extractant, la concentració de l'àcid a la dissolució receptora, i la selectivitat de la membrana.

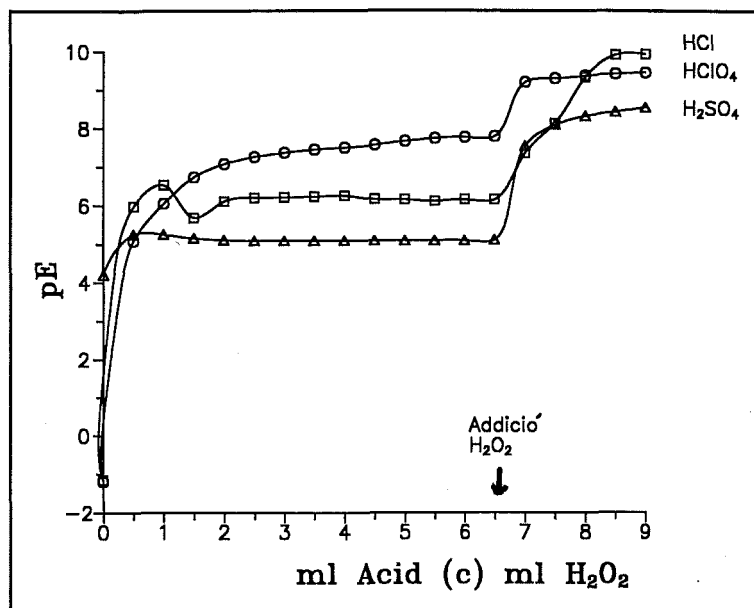
#### III.4.2.1 EXPERIMENTS PRELIMINARS

Vam realitzar una sèrie de proves previes a la implementació dels resultats de distribució líquid-líquid a membranes líquides, per tal de conèixer més profundament els processos químics que regeixen el nostre sistema. D'aquesta manera, incloïm a continuació mesures de la variació del potencial redox, pE, entre la dissolució carregada i la dissolució de reextracció, així com la determinació de l'estat d'oxidació del seleni, i l'efecte de l'aigua oxigenada en la dissolució receptora, sobre el transport i la capacitat de bombeig de seleni de la possible membrana líquida.

**Variació del pE** del sistema al variar des de les condicions de la dissolució carregada a les de reextracció. Per realitzar aquest experiment fem servir un elèctrode de platí com a elèctrode de mesura, i un elèctrode de Ag/AgCl de referència. La diferència de potencial entre ambdós elèctrodes sumergits en la dissolució és mesurada amb un potenciòmetre. A la dissolució carregada de partida, 100 ml, li anem afegint volums de 0,5 ml d'àcid fins assolir la concentració final d'àcid a la dissolució receptora o de reextracció (0,75 M). Després, afegim volums també de 0,5 ml de  $H_2O_2$ , fins arribar a les condicions finals que tenim a la dissolució de reextracció (0,24 M). Vam realitzar aquesta experiència en tres medis diferents: HCl/HClO<sub>4</sub>, HCl/HCl, i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, corresponents a les parelles d'àcids que tenim en la dissolució carregada i en la de reextracció. Les dades recollides es troben representades en la figura III.26.

Com es pot observar, en els tres experiments el potencial redox augmenta bruscament inicialment fins arribar a un valor estable que, a l'addicionar la  $H_2O_2$ , torna a augmentar bruscament estabilitzan-se en les darreres addicions. El canvi de pE entre les condicions de partida de la dissolució carregada i les de la dissolució receptora és aproximadament de 4 unitats en el cas del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, corresponent a un valor de 0,255 volts (V), i d'unes 11 unitats pel HCl i HClO<sub>4</sub> que corresponen a uns valors de 0,653 i 0,627 V, respectivament. Pel H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la diferència de potencial no és suficient per passar de Se(IV) ( $E^\circ = 0,74$  V) a Se(VI) ( $E^\circ = 1,09$  V), mentre que pel HCl i el HClO<sub>4</sub> la diferència de potencial és suficient per que pugui tenir lloc l'oxidació del seleni. Aquests resultats estan directament relacionats amb el diagrama d'àrees de predomini de les espècies del seleni a la figura III.1, on els hi podem comprovar.





**Figura III.25:** Variació del potencial redòx, pE, al variar la composició des de la dissolució carregada fins les condicions de la dissolució receptora. A l'eix d'abscisses s'indica el moment de l'addició de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tot sumant-se al volum d'acid afegit.

Ens interessa determinar doncs l'**estat d'oxidació del seleni** en la dissolució receptora, per poder determinar el tipus de reaccions químiques que governen el procés d'extracció-reextracció i, per tant, el procés de transport a través de la membrana (en particular el procés de la reextracció). D'altra banda, l'etat d'oxidació ens pot condicionar també la tècnica de detecció, ja que és necessari que el seleni es trobi majoritàriament en l'etat d'oxidació (IV) per poder aplicar la tècnica de generació d'hidrurs i aconseguir la formació del corresponent H<sub>2</sub>Se.

Existeixen alguns reactius que permeten la identificació de Se(IV) en presència de seleniats sense que aquests interfereixin. Un d'ells és el pirrol que és oxidat pel Se(IV) a un colorant blau de composició desconeguda anomenat "blau de pirrol".<sup>75</sup> Aquest assaig ha estat realitzat sense èxit degut a que interfereixen les espècies amb capacitat d'oxidar al pirrol, com per exemple la H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de la dissolució receptora. Un altre reactiu és la diamino-bencidina, que en presència de Se(IV) dona lloc a un precipitat de color groc corresponent al piazoselenol.<sup>30</sup> Aquest mètode però, tampoc es pot aplicar ja que altre cop interfereixen les espècies oxidants. Un possible mètode per identificar el Se(IV) sense que interfereixi el Se(VI), és fer servir el propi Na(DDTC), ja que aquest només forma complexos amb el Se(IV) de color groc, i insolubles en aigua.

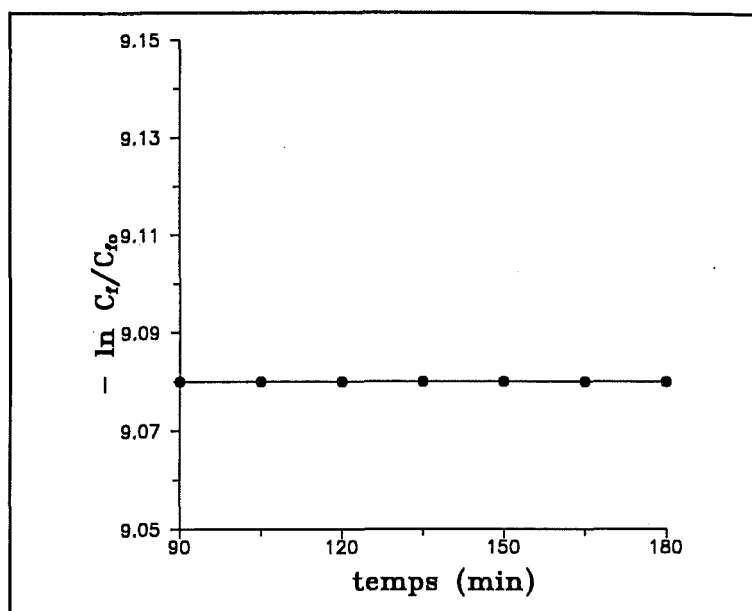
Així preparem les dissolucions convenientment per realitzar aquesta identificació, amb blanc de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 100 ppm de Se(IV) en el mateix medi, i 100 ppm de Se(VI)

també en sulfúric i aigua oxigenada, i una mostra obtinguda a partir de la reextracció corresponent. A cadascuna d'aquestes dissolucions, li afegim 1 ml de dissolució de Na(DDTC) en aigua a la concentració necessària per reaccionar, si s'escau, amb el seleni. Observem els següents resultats: el blanc deixa de ser transparent i passa a ser una dissolució tèrbola de color blanc, degut a la reacció coneguda del Na(DDTC) amb l'àcid; la dissolució amb 100 ppm de Se(IV), també s'enterboleix, però de color groc degut a la formació del complex entre el Se(IV) i el Na(DDTC); la dissolució de 100 ppm de Se(VI), ara és tèrbola de color blanc, de les mateixes característiques que l'assaig del blanc. De fet, aquest resultat era d'esperar doncs no es forma pas complex entre el Se(VI) i el Na(DDTC). Quan a la mostra, tenim una dissolució tèrbola de color groc de les mateixes característiques que la dissolució de Se(IV). Aquestes proves ens permeten deduir que tenim Se(IV) en les mostres de la dissolució receptora o de reextracció.

Per últim, la *funció del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el transport del seleni* va ser investigada. En les proves de distribució líquid-líquid vam realitzar un estudi de la influència de la concentració de la H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre el procés de reextracció del seleni. Es va observar aleshores una disminució dràstica del rendiment de la reextracció en absència de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (veure fig.III.24). Volem determinar ara si en absència de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> té lloc el transport de seleni a través d'una membrana líquida suportada, i d'aquesta manera poder interpretar quin és el paper de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el nostre sistema.

Realitzem un experiment en la cel.la de membrana líquida suportada en configuració laminar, amb 200 ml de dissolució carregada amb 10 ppm de Se(IV), i 200 ml de dissolució receptora sense H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, seguint el procediment experimental ja descrit, determinarem doncs el transport de seleni mitjançant l'anàlisi periòdic de la seva concentració a la dissolució receptora. En la gràfica de la figura III.27, s'observa que el pendent de la recta obtinguda representant el  $-\ln(C_t/C_{t,0})$  (èssent C la [Se(IV)]) front el temps (minuts) és nul, la qual cosa indica que no hi ha transport de seleni en absència de la H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la dissolució receptora.

Després de tots els resultats obtinguts en aquestes proves, podem interpretar que el paper del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no és el d'oxidant del Se(IV) a Se(VI), com es podia suposar al principi que l'oxidació provocaria la destrucció del complex de Se-DDTC, amb la conseqüent alliberació del seleni. Així doncs, nosaltres proposem que la formació d'un complex més estable i soluble del Se(IV) i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en medi àcid, com passa amb d'altres ions, p.e. Ti(IV), seria el responsable de la reextracció i per tant del transport final de Se(IV). Aquesta possibilitat no ha estat descrita fins ara.

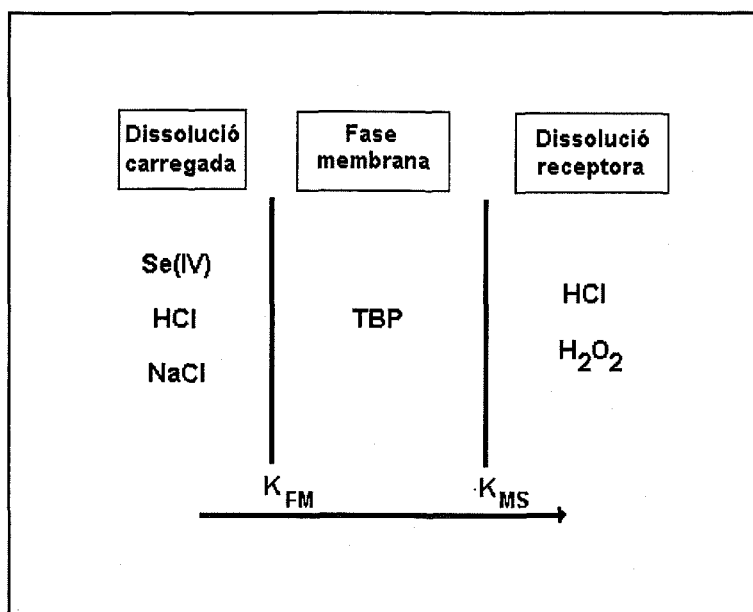


**Figura III.27:** Determinació del transport de seleni(IV) en absència de  $H_2O_2$  en la dissolució receptora.

A continuació, ens interessarà determinar primerament la capacitat de transferir selenit tant amb TBP com amb Na(DDTC) com agents transportadors abans d'endinsar-nos en l'optimització respectiva; i, d'altra banda, compararem el funcionament de les MLS amb les membranes líquides de volum (MLV), per tal d'esbrinar el comportament del nostre sistema singular.

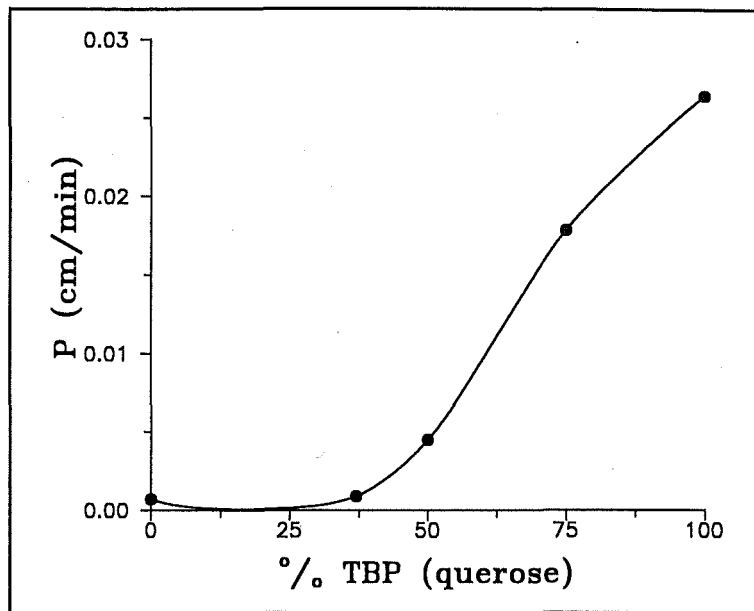
Una de les característiques de les membranes líquides és la seva capacitat de transportar espècies en contra d'un gradient de concentració, altrament dit **capacitat de bombeig de les ML**. En el cas del TBP sense Na(DDTC) (figura III.28), realitzem l'experiment amb 10 i 15 ppm de Se(IV) a la dissolució carregada i a la dissolució receptora, respectivament. Vam seguir la concentració de selenit a la dissolució receptora, tot observant-ne la seva disminució, mostrant d'aquesta manera que el pas de selenit té lloc des de la dissolució receptora a la dissolució carregada, és a dir de la dissolució més concentrada a la més diluïda fins que totes dues dissolucions aquoses s'equilibren. Per tant, la membrana líquida amb TBP no ofereix cap tipus de discriminació química, per la qual cosa no té interès el seu estudi com a sistema de transport de selenit. Tot i aquest comportament de la membrana líquida amb TBP, vàrem tractar de determinar el tipus de contribució d'aquest agent als fenòmens de transport. Per això, vàrem dur a terme uns experiments amb MLS en els que el TBP es dissolia en querosè (de 0 fins a 100%). Els resultats expressats com a coeficients de permeabilitat,  $P$ , es recullen en la figura III.29. Com es pot observar, el transport de Se(IV) no comença a ser significatiu fins a un valor

d'un 50% de contingut de TBP a la membrana líquida. A partir d'aquesta concentració el transport de selenit creix de manera molt apreciable (sempre amb la limitació d'arribar a l'igualtat de concentracions a tots dos costats de la membrana). Al mateix temps, també augmenta el transport d'altres ions, per exemple  $H^+$  (figura III.30) i  $Na^+$ , vers la dissolució carregada, és a dir, en sentit contrari al  $Se(IV)$ . Aquest tipus de comportament es podria interpretar com el resultat de la creació de canals no selectius de transferència de massa amb molècules de TBP que podrien incorporar molècules d'aigua amb la suficient concentració com per facilitar el transport lliure d'ions.

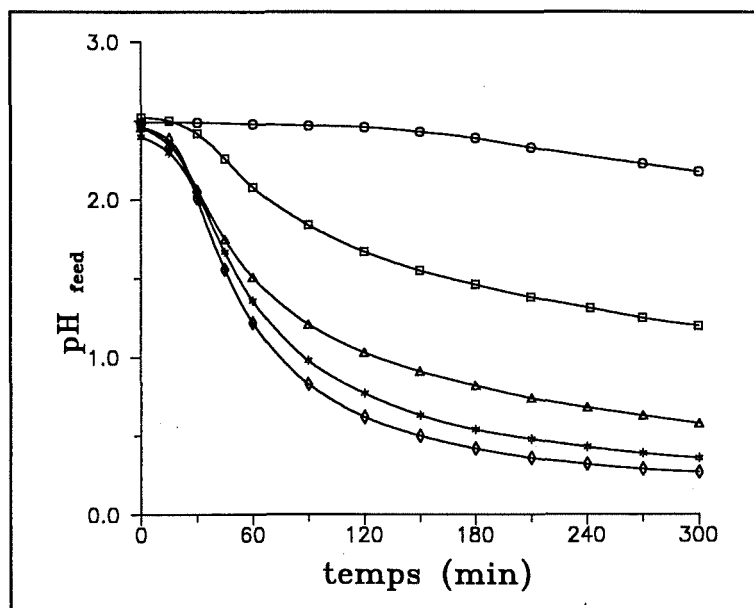


**Figura III.28:** Esquema de la membrana líquida suportada pel transport de selenit ( $Se(IV)$ ) entre les dissolucions carregada i receptora, amb TBP a la fase membrana.

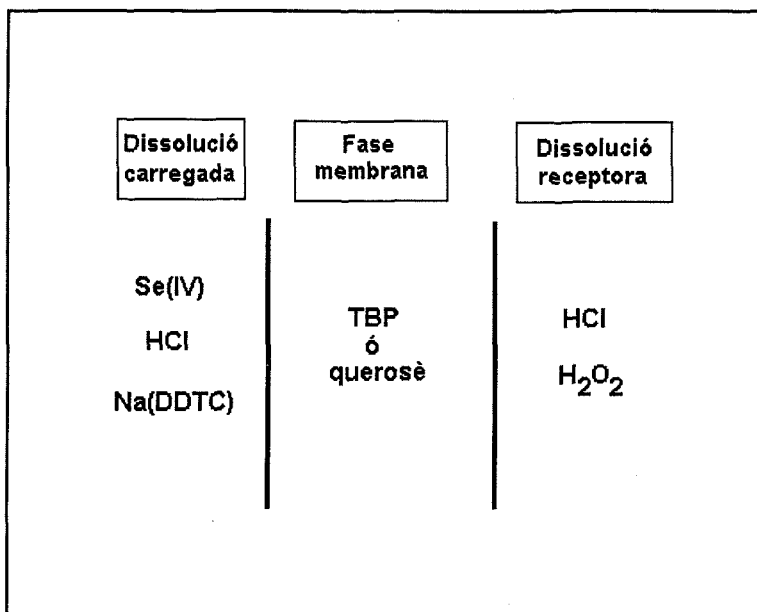
D'altra banda, el cas del querosè i amb  $Na(DDTC)$  present a la fase carregada (figura III.31), ara amb 10 ppm de  $Se(IV)$  en les dues dissolucions aquoses, sí vam trobar un augment de la concentració de seleni a la fase receptora i, per tant, hi ha transport en contra d'un gradient de concentració. Tanmateix, es tracta d'un transport facilitat, doncs ens cal el  $Na(DDTC)$  com agent transportador. Les dades experimentals corresponents estan representades gràficament en forma de  $-\ln(C_r/C_{r,0})$  o  $-\ln([Se]_r/[Se]_{r,0})$  front el temps (minuts) en la figura III.32, amb un valor de coeficient de permeabilitat,  $P$ , de  $0,022 \pm 0,004$  cm/min.



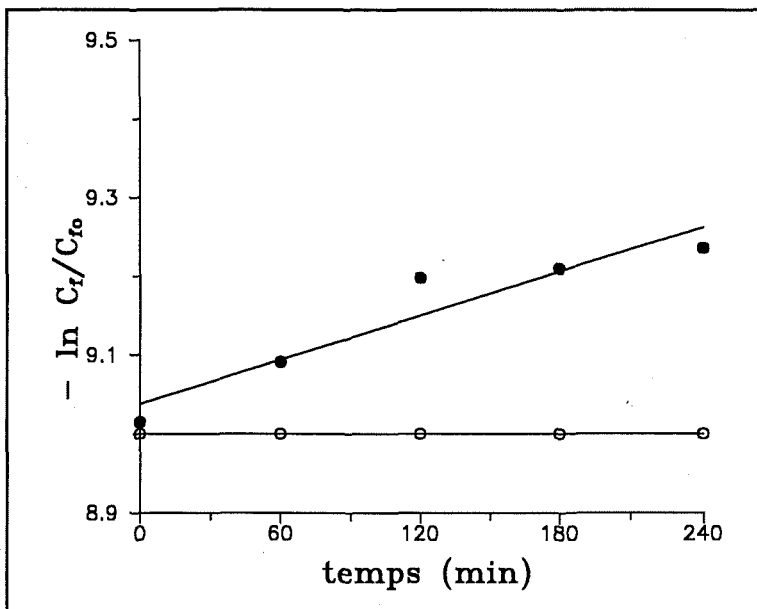
**Figura III.29:** Efecte de la concentració de TBP sobre el coeficient de permeabilitat de seleni(IV) a través de la MLS corresponent ( $P \pm 0,001$  cm/min). Dissolució carregada: 10 ppm de Se(IV) en HCl M, dissolució receptora amb HCl M i  $H_2O_2$  M, agitació 1200 rpm.



**Figura III.30:** Efecte de la concentració de TBP sobre el pH del feed (○) 0%, (□) 37%, (Δ) 50%, (\*) 75%, (◇) 100%.



**Figura III.31:** Esquema de la membrana líquida suportada pel transport de selenit (Se(IV)) entre les dissolucions carregada i receptora, amb Na(DDTC) d'agent transportador.



**Figura III.32:** Determinació de la capacitat de bombeig de selenit a través d'una ML amb Na(DDTC) d'agent transportador a la fase aquosa carregada, i querosè de dissolvent orgànic a la fase membrana. On (○) en absència de Na(DDTC), i (●) amb Na(DDTC) 0,0024 M.

D'altra banda, vam realitzar un experiment amb **membrana líquida de volum (MLV)**, per comparar la seva eficàcia amb la de les MLS, tot tenint present la singularitat del nostre

sistema que passa per la formació d'un complexe insoluble a la fase aquosa carregada. En aquest cas és important observar la contribució de la fase orgànica a la dissolució d'aquest complexe Se(IV)-DDTC que transportem des de la fase aquosa carregada, fet que podria contribuir a la velocitat del transport. En aquest cas, tenim 120 ml de dissolució carregada amb 10 ppm de Se(IV) en medi HCl/NaCl, 60 ml de dissolució receptora (HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), i fem servir 50 ml de querosè com membrana líquida. En aquests experiments, fem servir la cel.la que es mostra en la figura 1.2 (capítol I). En aquest tipus de cel.la, l'àrea de contacte efectiva entre la dissolució carregada i la fase membrana correspon a l'àrea de la corona circular de contacte de 24,12 cm<sup>2</sup>, obtenint un valor del coeficient de permeabilitat de 0,0008 ± 0,0001 (cm/min). Per tant, l'eficàcia de les membranes de volum és molt menor que per MLS. Vàrem comprovar que el procés d'extracció és molt més ràpid que per MLS, com ja prevèiem, doncs l'alta solubilitat del complexe Se(IV)-DDTC a la fase membrana, juntament amb un major volum d'aquesta fase afavoreixen l'extracció. Aquest seguiment visual l'aconsegüim gràcies a la coloració groga del complexe, que va apareixer a la fase orgànica i alhora a la ràpida desaparició del complexe insoluble de la fase aquosa carregada. Però la reextracció era molt lenta quedant gran part del complexe format i ja extret retintut a la fase orgànica, observant-se l'esmentat color groc del complexe Se (IV)-DDTC.

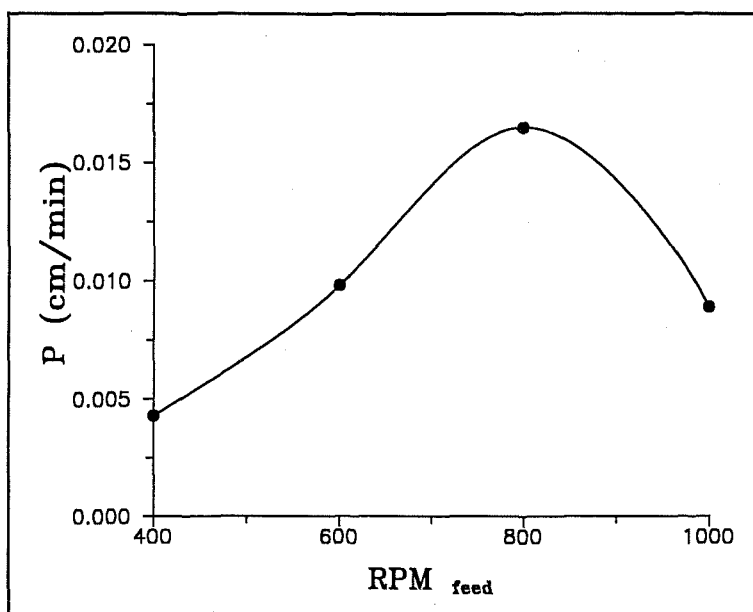
A la vista dels resultats anteriorment obtinguts, vàrem decidir dur a terme, de forma sistemàtica, l'estudi del transport de selenit a través d'una MLS amb querosè i facilitat per la presència de NaDDTC a la fase aquosa carregada.

### **III.4.2.3 INFLUÈNCIA DE LES CONDICIONS HIDRODINÀMIQUES DEL SISTEMA**

Aquestes condicions es refereixen al efecte de la velocitat d'agitació de les dissolucions aquoses sobre la permeabilitat del sistema. En el nostre cas, resulta ser un paràmetre molt sensible i crític degut a la presència d'una tercera fase en la dissolució carregada per la formació de l'anomenat complexe Se(IV)-DDTC.

Amb aquest objectiu, vàrem realitzar una sèrie d'experiments preparant 180 ml de dissolució carregada amb 10 ppm de Se(IV) en HCl 0,0025 M i NaCl 2 M, a aquesta dissolució li afegim 20 ml de Na(DDTC) 0,0022 M, en NaCl 2 M. Quan a la dissolució receptora, consisteix en 200 ml de HCl 2 M i 0,24 M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en el cas de MLS es va comprovar que amb 0,75 M HCl no hi havia pràcticament transport, fig III.35, de manera que vam necessitar una concentració força més elevada, 2 M. La fase orgànica és querosè. En aquesta sèrie d'experiments es va variar l'agitació de la dissolució carregada de 400 a 1000 revolucions per minut (rpm) i mantenint constant a 1200 rpm l'agitació de la dissolució receptora. La velocitat d'agitació es controla amb l'ajut d'un tacòmetre òptic que mesura les rpm dels agitadors. No ens és possible augmentar l'agitació de la dissolució carregada per sobre de 1000 rpm, ja que la pala de vidre ens desplaça molt més volum de líquid que en l'altre compartiment, produint-se pèrdues de la dissolució per la turbulència

generada. Els resultats obtinguts es mostren en la figura III.33 en forma del coeficient de permeabilitat front la velocitat d'agitació (rpm) de la dissolució carregada. Aquests resultats venen determinats pel comportament de la tercera fase en aquesta dissolució.



**Figura III.33:** Variació del coeficient de permeabilitat del seleni(IV) en MLS amb la velocitat d'agitació de la dissolució carregada, en rpm ( $P \pm 0,001$  cm/min).

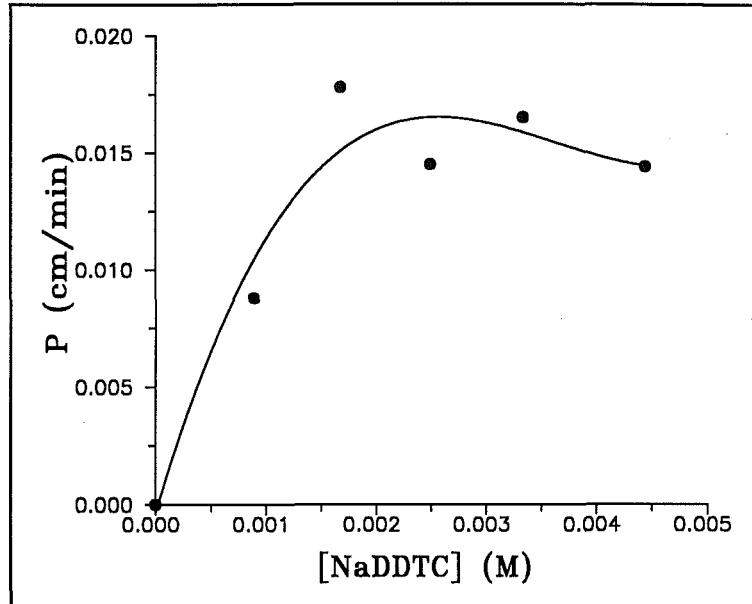
Així, mentre a velocitats d'agitació baixes s'observa un dipòsit parcial del complex sobre la superfície de la pala, a velocitats més elevades augmenta la quantitat de complex que es deposita a les parets de la cel.la de membrana. Això és degut probablement, a que una agitació prou forta permet que el precipitat sigui llençat contra les parets del compartiment corresponent de la cel.la, facilitant que les partícules s'aglutinin als cantons d'aquest compartiment. La velocitat d'agitació òptima per la dissolució carregada, que reflexa un compromís entre totes dues tendències, correspon a 800 rpm que serà l'emprada a partir d'ara, davant de les 1200 rpm de la dissolució receptora.

#### III.4.2.4 INFLUÈNCIA DE LES VARIABLES QUÍMIQUES DE LES FASES AQUOSES.

Quan a la fase aquosa carregada, hi investiguem l'efecte de la concentració de l'agent transportador,  $Na(DDTC)$ , en el rang de 0 a 0,0044 M de concentració. Els resultats d'aquesta sèrie d'experiments es mostren a la figura III.34, on es representa el coeficient de permeabilitat de la MLS pel seleni a cada concentració assajada. S'observa com a l'augmentar la concentració de l'agent transportador, augmenta el transport de seleni(IV) fins assolir un valor que es manté pràcticament estacionari amb la concentració de  $Na(DDTC)$ . En absència de  $NaDDTC$ , el transport de seleni és nul, la qual cosa confirma el paper de transportador d'aquest agent.



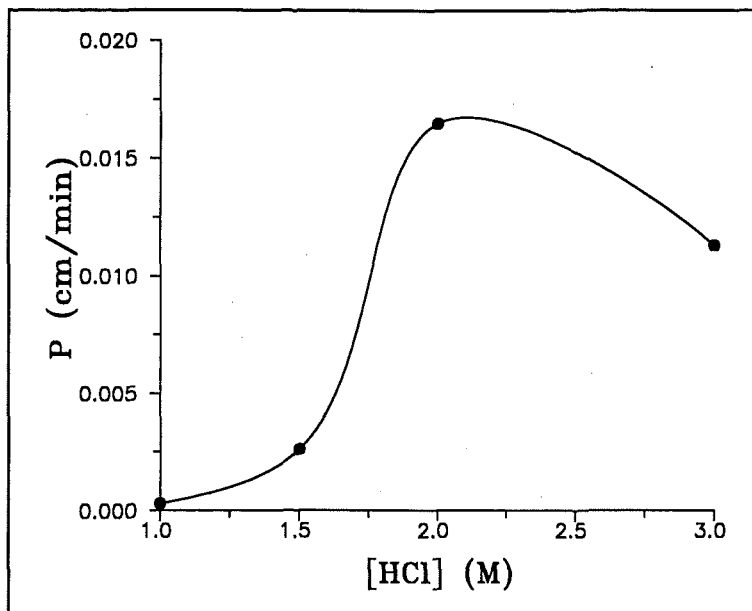
En tots aquests estudis, cal destacar que la presència de l'esmentada tercera fase (complex insoluble de Se(IV) amb Na(DDTC)) ens afecta constantment a la reproduïbilitat de les experiències dissenyades i a la precisió dels resultats obtinguts. De totes formes, els valors de coeficient de permeabilitat,  $P$ , han estat confirmats per duplicat.



**Figura III.34:** Variació del coeficient de permeabilitat del seleni amb MLS amb la concentració del Na(DDTC) en la dissolució carregada ( $P \pm 0,001$  cm/min). Les condicions del sistema són les expressades en el text a la pàgina 177.

Quan a la fase aquosa receptora, investiguem la **influència de la concentració de l'àcid, HCl**, entre 1 i 3 M, variant també la concentració de NaCl de la dissolució carregada per mantenir igualada la força iònica entre les dues fases aquoses. La concentració de Na(DDTC) es manté constant a 0,0033 M. En la figura III.35 es representen els resultats experimentals obtinguts. En aquest cas s'observa com la concentració més adient de HCl pel transport de seleni és a l'entorn de 2 M. Per sota d'aquesta concentració, el transport disminueix bruscament i el valor de  $P$  es fa aproximadament deu vegades més petit quan la concentració de HCl baixa a 1,5 M. A concentracions d'àcid superiors a 2 M, també disminueix considerablement el transport, tot i que no tant significativament.

Aquest comportament es pot interpretar com a conseqüència de la reacció de reextracció que estableix al Se(IV) en medi àcid i en presència de  $H_2O_2$ , respecte a l'estabilitat del Se(IV)-DDTC a la fase membrana. Provablement la formació d'un complex d'hidrogen selenit amb  $H_2O_2$ ,  $HSeO_3 \cdot H_2O_2$ , podria explicar aquests resultats. Així, l'alta concentració de HCl afavoreix la formació de l'espècie  $H_2SeO_3$  que seria menys estable que el complex format amb  $H_2O_2$ .

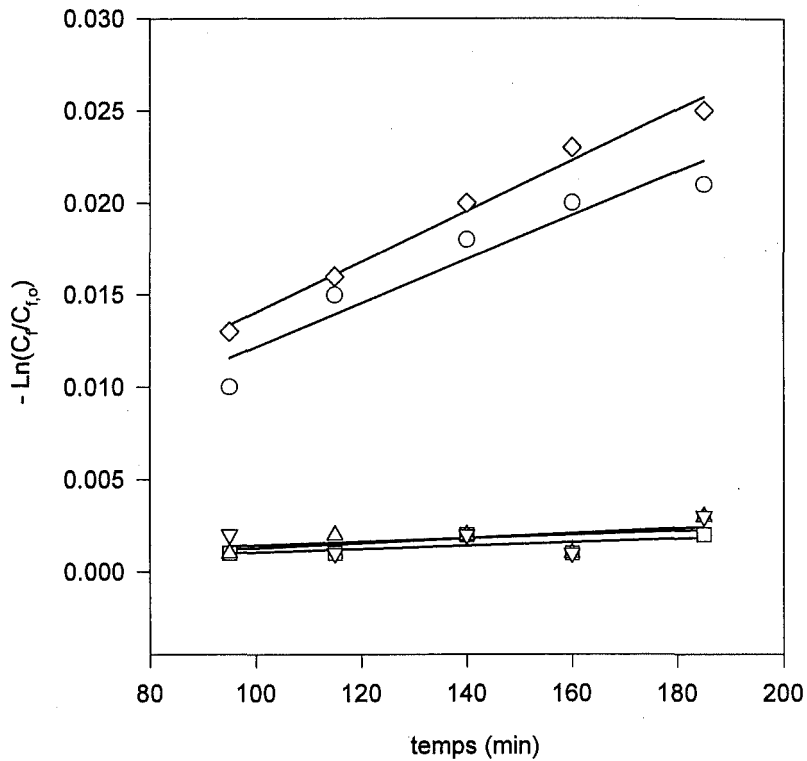


**Figura III.35:** Influència de la concentració de HCl en la dissolució receptora sobre el coeficient de permeabilitat del Se(IV) en MLS ( $P \pm 0,001$  cm/min).

Per últim vam voler determinar les característiques de **selectivitat de la membrana líquida** dissenyada, pel transport de seleni en presència d'altres ions en la dissolució carregada. Procedim com en els casos anteriors, però ara a la dissolució carregada la preparam amb 10 ppm de cadascun dels elements següents: Se(IV), Ca(II), Mg(II), Cu(II) i Fe(III). L'elecció d'aquests ions ha estat feta tot tenint en compte la seva presència en un hipotètic medi biològic. En aquest sentit,  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  són discriminats a l'igual que  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  per la no interacció amb el DDTC. El seguiment del transport dels diferents elements des de la dissolució carregada a la receptora a través de la membrana líquida suportada, es realitza com en casos anteriors. Prenem mostres de la dissolució receptora i analitzem la concentració de cada element per la tècnica d'ICP seqüencialment i amb nebulització neumàtica convencional de les mostres líquides, excepte pel seleni que continuem emprant la tècnica de GH-ICP.

En la figura següent, fig. III.36, s'aprecia com el Ca, Mg i Fe pràcticament no són transportats, mentre que el Cu i el Se es transporten amb eficàcia similar. Aquest comportament es pot explicar en termes de complexació, ja que el Ca i el Mg no formen complexos amb el Na(DDTC) i per tant aquest no pot actuar de transportador per aquests ions. En canvi, en el cas del Se(IV), Cu(II) i Fe(III), sí que es forma el complex corresponent, tot i que l'estabilitat del complex de ferro és molt menor i fa que no es transporti davant del Se(IV) i el Cu(II). Representem les dades recollides temporalment en

forma de  $-\ln[C_f/C_{f,0}]$  front temps (minuts) per cada element tot fent la comparació del possible transport.



**Figura 36:** Selectivitat de la MLS amb Na(DDTC) com agent transportador i TBP de fase membrana, on ( $\diamond$ ) Se(IV), ( $\circ$ ) Cu(II), ( $\square$ ) Ca(II), ( $\Delta$ ) Mg(II), i ( $\nabla$ ) Fe(III).

## II.5. CONCLUSIONS.

La distribució de Se(IV) entre dissolucions aquoses i orgàniques de TBP i/o querosè, segueix un comportament clarament diferenciat segons el dissolvent emprat a la fase membrana. Així, l'extracció amb TBP és més ràpida que amb querosè, tot i que els rendiments que es poden aconseguir en ambdós casos són similars.

Per una altra banda, va ser necessària una mínima concentració d'àcid en la dissolució carregada o "feed" per aconseguir transportar Se(IV) a través de les membranes líquides suportades (MLS).

El reactiu Na(DDTC) emprat generalment com agent complexant, va ser necessari en el nostre sistema inicial de distribució líquid-líquid amb TBP, actuant com agent extractant de Se(IV), sent el complex Se(IV)-DDTC el que s'extreu.

Quan implementem els resultats de distribució líquid-líquid en el disseny i desenvolupament de sistemes de membranes líquides (ML) pel transport facilitat de Se(IV), comprovem que el TBP en aquest cas actua com agent transportador no selectiu de seleni en absència de Na(DDTC). De manera que no només transporta seleni, sinó també trobem transport d'ions sodi i protons.

Quan fem servir querosè a la fase membrana, necessitem Na(DDTC) com agent transportador, aconseguint en aquest cas el transport facilitat i selectiu de selenit.

L'aplicació del sistema de membrana líquida sobre suports sòlids microporosos polimèrics, ha estat possible i adequada. L'estudi sistemàtic de les condicions de treball, tan físiques com químiques, permeten l'optimització del procés de transferència de Se(IV). Així, els millors resultats s'obtenen per una agitació de 800 i 1200 rpm a la dissolució carregada i receptora respectivament, a partir de 0,0017 M de Na(DDTC) a la dissolució carregada, i amb concentració d'àcid en la dissolució receptora de 2 M.

El mètode de determinació espectrofotomètrica de seleni(IV), emprant la tècnica de generació d'hidrurs en continu acoblada a ICP-AES (GH-ICP), ha estat optimitzat tot tenint en compte les condicions de treball especialment la presència de  $H_2O_2$  que interfereix el senyal, arribant a enmascarar la formació del  $H_2Se$ . Aquest mètode és

adient per obtenir la necessària sensibilitat i selectivitat de les anàlisis respecte a la determinació directa amb ICP-AES, sobretot per mostres diluïdes i complexes.

8. Els resultats obtinguts en aquest estudi que determinen les possibilitats de separació de selenit amb la tècnica de MLS, exemplifiquen, al mateix temps, una tècnica per la lixiviació selectiva de complexes insolubles en medi aquós.

**III.6. BIBLIOGRAFIA.**

- 1.- Baes, C.F.; Mesmer, R.E. The Hydrolysis of Cations; Eds., John Wiley & Sons, New York, (1976).
- 2.- Nazarenko, I.I.; Ermakov, A.N. Analytical Chemistry of Selenium and Tellurium; John Wiley & Sons, New York, (1972).
- 3.- Schrauzer, G.N., Selenium. Biological Trace element Research, (1988), v. 15.
- 4.- Schuman, H. GDR Patent 32681. 1964.
- 5.- Veale, C.R. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, 10, p. 333.
- 6.- Lederer, M.; Kertes, S. *Analytica Chim. Acta* **1956**, 15, p. 226.
- 7.- Kendjiro, H.; Toshio, O. *Japan Analyst* **1965**, 14, p. 1146.
- 8.- Rai, J.; Kukreja, V.P. *Chromatographia* **1969**, 1, p. 18.
- 9.- Lenher, V.; Kao, C.H. *J. Amer. Chem. Soc.* **1925**, 47, p. 769.
- 10.- Schoeller, W.R.; Powell, A.P. *Analysis of Minerals and Ores of Rare Elements* **1955**, p. 230.
- 11.- Lenher, V.; Kao, C.H. *J. Amer. Chem. Soc.* **1925**, 47, p. 2454.
- 12.- Luke, C.L. *Analyt. Chem.* **1959**, 31, p. 572.
- 13.- Bode, H.; Möseuthin, H. *Z. Analyt. Chem.* **1958**, 164, p. 232.
- 14.- Bonhorst, C.W.; Mattice J. *Analyt. Chem.* **1959**, 31, p. 2106.
- 15.- Hahn, H.; Bartels, H. *Mikrochim. Acta*, **1961**, 250.
- 16.- Hahn, H.; Kleinwort, W. *Z. Analyt. Chem.* **1956**, 40, p. 98.
- 17.- Mecke, Z. *ibid.* **1900**, 39, p. 468.
- 18.- Ishibashi, M. et al., *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. section*, **1967**, 88, p. 76.
- 19.- Schulek, E.; Foty, GY. *Analytica Chim. Acta* **1949**, 3, p. 665.
- 20.- Kotowska, M.; Marezenko, L. *Chim. Analyt.* **1960**, 5, p. 235.
- 21.- Barcza, L., Sommer, L. *Z. Analyt. Chem.* **1963**, 192, p. 304.
- 22.- Dolique, R.; Perahia, S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 13[5], p. 44.
- 23.- Kiba, T.; Akaza, I.; Hachino, H. *Bull. Soc. Chim. Japan* **1959**, 32, p. 454.
- 24.- Athavale, H. *Analyt. Chem.* **1961**, 33, p. 311.
- 25.- Gebauhr, W.; Sprang, A. *Z. Analyt. Chem.* **1960**, 175, p. 175.
- 26.- Bock, R.; Jacob, D. *ibid*, **1964**, 200, p. 118.
- 27.- Reddy, A.S.; Reddy, B.R.; Reddy, M.L.P.; *Radiochim. Acta* **1982**, 31, p. 161.
- 28.- Inarida, M. *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chemistry Section* **1955-60**, 80: 273, p. 280.
- 29.- Korkish, J., Navratil, J.D., and Schulz, W.W. Science and Technology of Tributyl Phosphate, Editors CRC Press, Boca Raton, Florida, (1987), Volume II: Part A, p. 103.

- 30.- Hoh, Y.C.; Chang, C.C.; Cheng, W.L.; Shaw, I.S. *Hydrometallurgy* **1983**, *9*, p. 381.
- 31.- Sebesta, F.; Havlik, B. *J. Radioanal. Chem.* **1975**, *24*, p. 337.
- 32.- Spivakov, B.Ya.; Shkinev, V.M.; Zolotov, Yu.A. *J. Anal. Chem. U.S.S.R.* **1975**, *30*, p. 1833.
- 33.- Fletcher, J.M. Purification by Solvent-Extraction, Refining Rare Metals, (1956), p. 15-33.
- 34.- Nazarenko, I.I.; Ermakov, A.N. Analytical Chemistry of Selenium and Tellurium; John Wiley & Sons, New York, (1972).
- 35.- Nazarenko, I.I.; Ermakov, A.N. Analytical Chemistry of Selenium and Tellurium; John Wiley & Sons, New York, (1972) p. 158.
- 36.- Iordanov, N.; Futekov, L. *Talanta* **1966**, *13*, p. 163.
- 37.- Iordanov, N. *Z. Anal. Chem.* **1967**, *228*, p. 62.
- 38.- Nazarenko, I.I.; Ermakov, A.N. Analytical Chemistry of Selenium and Tellurium; John Wiley & Sons, New York, (1972), p. 163.
- 39.- Inarida, Mariko *Bull. Chem. Soc. Japan* **1966**, *339*, p. 403.
- 40.- Malissa, H. and Gomiscek, S. *Z. Anal. Chem.* **1959**, *169*, 401.
- 41.- Clark, R.E., *Analyst, London*, **1958**, *83*, p. 396.
- 42.- Cheng, K.L., *Anal. Chem.*, **1956**, *28*, p. 1738.
- 43.- Parker, P.A.; Harvey, L.C., *Analyst, London*, **1961**, *86*, p. 54.
- 44.- Genkichi Nakagawa *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chemistry Section* **1960**, *81*, p. 1255.
- 45.- Nazarenko, I.I.; Ermakov, A.N. Analytical Chemistry of Selenium and Tellurium; John Wiley & Sons, New York, (1972), p. 164.
- 46.- Vindel, A., (CES ANALITICA, S.A.), Espectroscopía de emisión por plasma ICP. Instrumentación, (1990).
- 47.- Lenher, V.; Kao, C.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, p. 769.
- 48.- Lenher, V.; Homberger, A.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1908**, *30*, p. 387.
- 49.- Cludey, H.J.; Proffitt, P.M.C. *Analyst. Lond.* **1960**, *85*, p. 815.
- 50.- Nielsch, W. *Z. Analyt. Chem.* **1957**, *155*, p. 401.
- 51.- Kotarski, A. *Chim. Analyt.* **1965**, *10*, p. 161.
- 52.- Kawashima, T. and Tanaka, M. *Analytica Chim. Acta*, **1968**, *40*, p. 137-147.
- 53.- Scherhauser, A.M. *Z. Analyt. Chem.* **1958**, *164*, p. 327.
- 54.- Muraki, J. *J. Chem. Soc. Japan* **1950**, *76*, p. 193.
- 55.- Tomicek, O. *Z. Analyt. Chem.* **1929**, *77*, p. 364.
- 56.- Kotarski, A. and Marezenko, L. *Chim. Analyt.* **1960**, *5*, p. 235.
- 57.- Lupant, F.A.; Söllner, K. *Z. Analyt. Chem.* **1963**, *195*, p. 393.
- 58.- Lotte, P.F.; Cukor, P.; Moriber, G.; Solga, *J. Analyt. Chem.* **1963**, *35*, p. 1159.
- 59.- Bode, H.; Möseuthin, H. *Z. Analyt. Chem.* **1958**, *164*, p. 232.

- 60.- Mabuchi, H.; Nakahara, H. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1963**, *36*, p. 151; *C.A.* **1963**, *59*, p. 9626.
- 61.- Yoshida, H.; Hikime, S. *J. Spectrosc. Soc. Japan* **1966**, *14*, p. 131.
- 62.- Chan, F.L. *Talanta* **1964**, *11*, p. 1019.
- 63.- Nazarenko, I.I.; Ermakov, A.N. Analytical Chemistry of Selenium and Tellurium; *John Wiley & Sons*, New York, (**1972**), p. 96.
- 64.- Christian, G.D. and Knoblock, E.C. *Analyt. Chem.* **1963**, *35*, p. 1128.
- 65.- Jensen, R. *Chim. Analyt.* **1959**, *41*, p. 394.
- 66.- Rowly, K. and Swift, E.H. *Analyt. Chem.* **1955**, *27*, p. 818.
- 67.- Issa, I.M.; Issa R.M. *Analytica Chim. Acta* **1954**, *11*, p. 275.
- 68.- Candler, C. *Atomic Spectra* **1964**.
- 69.- Chakrabarti Chuni, L. *Analytica Chim. Acta* **1968**, *42*, p. 379.
- 70.- Barnes, R.M. *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* **1987**, *7*, p. 203.
- 71.- Chan, F.L. *Advances in x-ray Analysis*, **1964**, p. 542.
- 72.- Moore, G.L. Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *Elsevier*, New York, (**1989**).
- 73.- 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**).
- 74.- Eds. Akbar Montaser; Golightly, D.W. Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, (**1989**), p. 487-511.
- 75.- Burriel, F., Lucena, F., Arribas, S., Hernández, J. Química analítica cualitativa, *Paraninfo*, Madrid, (**1985**), p. 571.



## ***CAPÍTOL IV***

**DERIVATS DE LA VITAMINA B<sub>12</sub> COM A  
TRANSPORTADORS SELECTIUS D'ANIONS (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>,  
Salicilat, Benzoat) MITJANÇANT MEMBRANES LÍQUIDES.  
CORRELACIONS AMB SISTEMES SENSORS.**

*Continguts Capítol IV*

*IV.1. Introducció*

*IV.2. Objectius*

*IV.3. Experimental*

*IV.3.1 Reactius i dissolucions*

*IV.3.2 Aparells*

*IV.3.3 Mètodes de determinació*

*IV.4. Resultats i discussió*

*IV.4.1 Elèctrodes selectius a anions (ISEs)*

*IV.4.2 Equilibris de distribució líquid-líquid pels diferents anions estudiats, amb HPC i HMC*

*IV.4.3 Transport de nitrats de dissolucions acètiques a través d'una membrana líquida suportada laminar, contenint derivats de la vitamina B<sub>12</sub> (HPC i HMC) com a transportadors*

*IV.5. Conclusions*

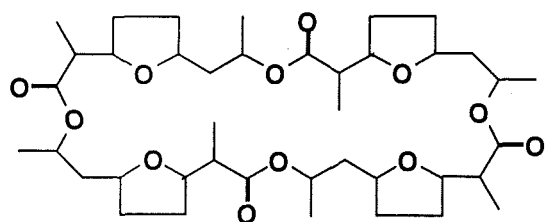
*IV.6. Bibliografia*

## IV.1. INTRODUCCIÓ

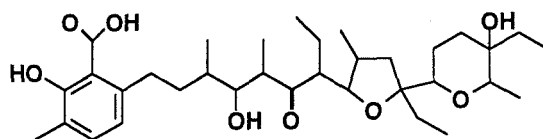
Ja hem vist anteriorment (capítol I) com la selectivitat i l'eficiència del transport dels ions a través de membranes líquides suportades són paràmetres controlats per fenòmens de transport facilitat mitjançant un agent transportador o "carrier". Així, de la mateixa manera tenim un altre sistema de separació selectiva com són els elèctrodes selectius d'ions (ISEs), tal que les característiques de resposta dels mateixos també estan controlades per fenòmens de transport facilitat gràcies a l'acció d'un agent transportador (veure figura I.7).<sup>1</sup> De manera que, l'addició d'un agent transportador al sistema de membrana líquida com als ISEs, que complexa ràpidament i reversiblement amb les espècies desitjades, pot millorar dràsticament la permeabilitat i la selectivitat les quals són significativament dependents de la interacció entre aquest agent i l'espècie en estudi. El transport selectiu té lloc quan l'agent transportador interacciona selectivament amb la/es espècie/s a transportar. S'han construït varis tipus de membranes líquides en diferents camps, p.e. en enginyeria química, química inorgànica, química analítica, fisiologia, biotecnologia, i enginyeria biomèdica. Dins d'aquests camps, s'han aplicat per usos diferents com separació de gasos, eliminació de compostos orgànics, recuperació d'ions metàl·lics, eliminació de desfetes tòxiques, desenvolupament de sistemes sensors selectius (ISEs), reaccions enzimàtiques, i recuperació de productes de fermentació.<sup>2</sup>

El transport de membrana selectiu és de vital importància en molts sistemes biològics. Es coneixen varis tipus d'agents transportadors naturals, anomenats ionòfors (ionophores), pel transport específic de cations metàl·lics alcalins i alcalinoterris, així com per amines biogenètiques a través de bio-membranes, com p.e. els mostrats en la figura IV.1. Per exemple, valinomycin transporta l'ió K<sup>+</sup> més depressa que el Na<sup>+</sup>, mentre que monensin transporta selectivament Na<sup>+</sup> en contra del seu gradient de concentració. Tot i que tenen una àmplia varietat d'estructures químiques i formes moleculars, tots ells

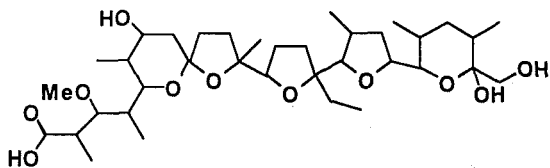
funcionen sota els mateixos principis, acomodant les espècies a transportar en les seves cavitats característiques en virtut dels grups polars enllaçants de l'espècie transportable, i fent que els complexos siguin solubles en membranes lipídiques no-polars. Aquestes característiques sorprenents es correlacionen directament amb les seves estructures moleculars elegantment organitzades. Podem tenir com a referència les característiques del transport amb bio-membranes que ens poden ser útils quan intentem dissenyar agents transportadors artificials o derivats de transportadors naturals pel transport selectiu a través de membranes líquides i per ISEs.<sup>3</sup> Així doncs, aquests transportadors poden ser o bé molècules naturals lipofíliques, o bé molècules sintètiques.<sup>4,5</sup>



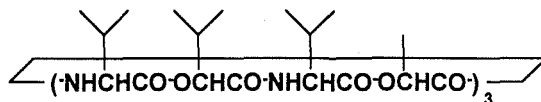
nonactina



lasalocid



monensina



valinomicina

**Figura IV.1:** Ionòfers naturals pel transport de cations alcalins o alcalinterris.

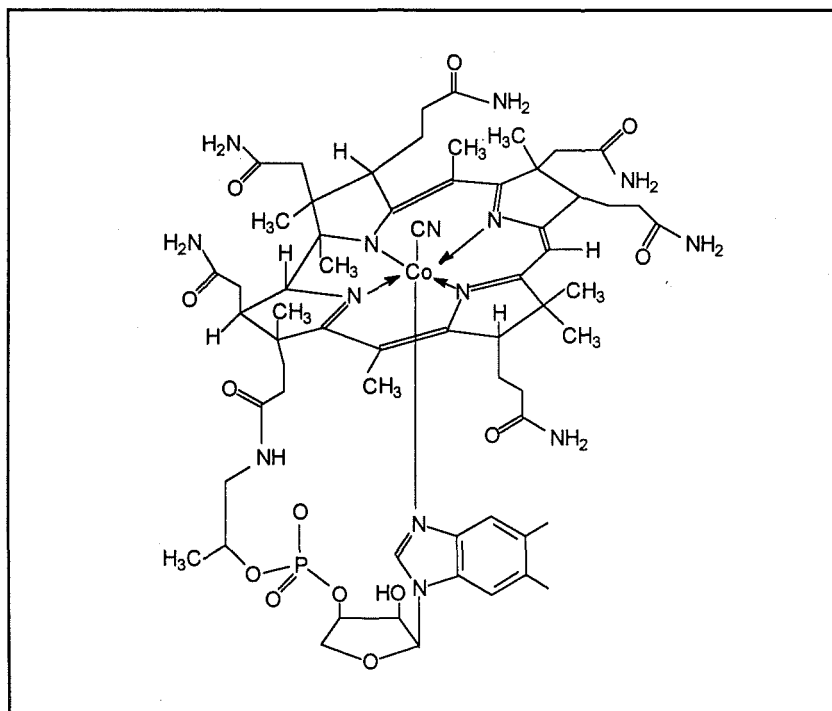
Fins l'actualitat, la major part de treballs realitzats en el transport selectiu a través de membranes líquides es centra en el transport de cations.<sup>6</sup> Trobem pocs exemples relacionats amb el transport d'anions a través de membranes líquides, i la majoria d'ells empen sals d'amoni quaternari o sals de fosfoni com a transportadors dels anions. Aquests agents transportadors són essencialment no selectius doncs s'ha observat un cert transport selectiu que vé determinat però per l'energia d'hidratació dels ions; p.e., sals d'amoni quaternari i sals de fosfoni són millors agents transportadors per ions hidrofòbics.<sup>7</sup> Ha estat demostrat que la incorporació d'interaccions selectives entre ions i agents transportadors permet un transport facilitat i selectiu d'anions.<sup>1,8-13</sup>

De la mateixa manera, tot i que podem trobar una gran varietat d'elèctrodes selectius a cations que es fan servir actualment en multitud d'anàlisis, només hi ha un nombre limitat d'elèctrodes selectius per anions.<sup>14</sup> Com en els estudis de transport, els agents transportadors clàssics emprats pel desenvolupament d'elèctrodes selectius a anions són les sals d'amoni quaternari. La resposta als anions d'aquests ISEs segueix la sèrie de selectivitat d'Hofmeister, que reflexa la hidrofobicitat dels anions.<sup>5</sup> Per això mateix, els anions pels quals els elèctrodes mostren major selectivitat són anions hidrofòbics de gran tamany. Hi ha alguns exemples de veritables elèctrodes selectius a anions que es basen en la interacció específica entre el transportador iònic (ionòfer) i l'anió en qüestió. Com exemples d'aquests tipus d'elèctrodes, s'inclouen aquells que empren com a ionòfers compostos metal·lomacrocíclics (com ara porfirines, corrines, i ftalocianines) i compostos organometàl·lics.<sup>14</sup>

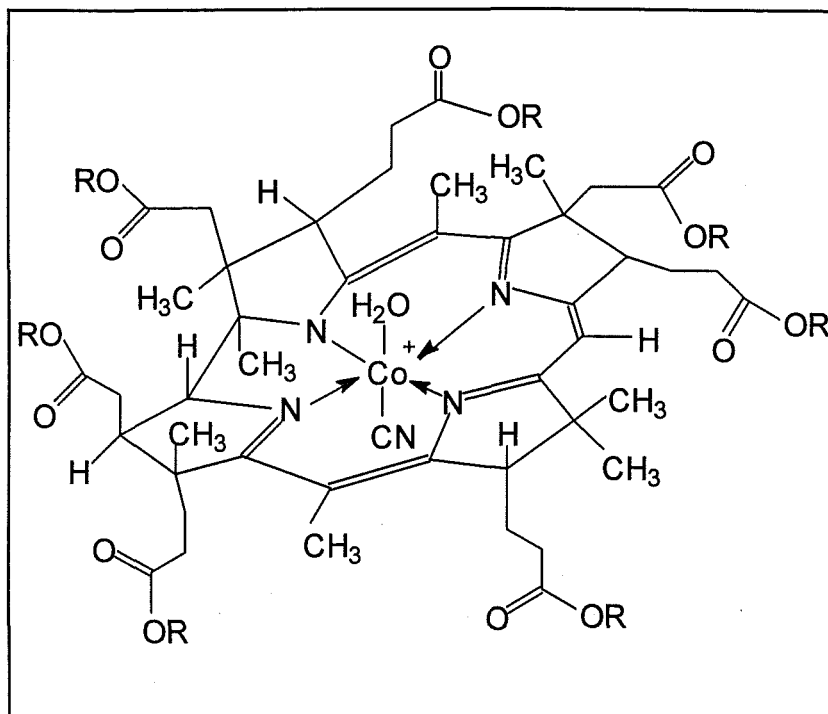
La vitamina B<sub>12</sub> és una corrina, una molècula d'estructura cíclica relativament complicada, que conté cobalt(III) com element essencial. En la vitamina aïllada de la natura, també coneguda com cianocobalamina, el cobalt té un nombre de coordinació de sis, de manera que els quatre llocs de coordinació equatorials estan ocupats pels nitrògens de la corrina, i els dos axials un està ocupat per cianur i l'altre per una part del ribonucleòtid de dimetilbenzimidazol (base proximal) de la corrina de la vitamina (veure figura IV.2). A més de la seva importància bioquímica, la vitamina B<sub>12</sub> té propietats d'intercanviador aniònic remarcables i interessants pels nostres propòsits, i que depenen de la naturalesa de la coordinació del cobalt(III) amb el/s lligand/s axial/s i la base proximal.<sup>15-17</sup> Les seves propietats de coordinació amb anions s'han estudiat àmpliament, tal que diferents derivats hidrofòbics de la vitamina B<sub>12</sub> (cobalamines i cobirinats) s'han emprat en el desenvolupament d'elèctrodes selectius d'anions.<sup>18-23</sup> Així, recentment, Simon i col·laboradors van emprar derivats de l'àcid cobríic (cobirinats) per preparar elèctrodes selectius d'ions.<sup>18-20</sup> L'àcid cobríic consisteix d'un sistema que comprén un anell corríic que està coordinat amb un àtom de cobalt i que, a diferència de la vitamina B<sub>12</sub>, careix de la part nucleòtida que juga un paper important a l'hora de definir les propietats de la vitamina. Aquests elèctrodes van demostrar ser selectius per nitrit i tiocianat. De manera similar i en estudis realitzats independentment, els grups de Meyerhoff,<sup>24,25</sup> i de Simon,<sup>26</sup> van demostrar que quan s'incorporen porfirines en membranes polimèriques líquides, és possible també d'obtenir elèctrodes selectius d'anions. Ambdós grups de recerca coincideixen en senyalar que la selectivitat d'aquests elèctrodes depen de la naturalesa de les cadenes laterals i del metall central de la porfirina. Tot i que tan els cobirinats com les porfirines s'associen selectivament amb certs lligands, el seu comportament en el procés de complexació és diferent que el corresponent a la vitamina B<sub>12</sub>.<sup>15-20,24-27</sup> Aleshores, per poder utilitzar les propietats de complexació selectiva de la vitamina en el desenvolupament d'elèctrodes selectius d'ions, i posteriorment pel disseny de la nostra MLS, caldrà emprar

derivats hidrofòbics de l'esmentada vitamina. Així, per exemple, Murakami i col.laboradors han sintetitzat varis derivats hidrofòbics de la vitamina B<sub>12</sub>, i han demostrat que el seu comportament és molt semblant al de la vitamina natural d'origen, és a dir tal i com s'extreu de la natura.<sup>28-31</sup> D'altra banda, Morf i col.laboradors van treballar amb el derivat cobirinat d'heptakis(2-feniletil) aquocianocobalt(III) pel transport de nitrit a través d'una membrana de clorur de polivinilidè.<sup>12</sup> En aquest cas, ens trobem també amb un contra-transport acoblat de tiocianat o clorur. Tanmateix, no proporcionen cap informació de la resta de paràmetres que controlen el comportament d'aquest sistema de transport.

Donada la potencial utilitat en el transport selectiu d'anions a través de MLS i el desenvolupament d'ISEs d'aquests sistemes basats en molècules d'agents tipus cobirinat, vam decidir d'anar més enllà i investigar les propietats d'aquests compostos en relació als paràmetres que controlen l'eficàcia del transport. En aquest sentit, descriurem les propietats dels sistemes sensors, és a dir dels elèctrodes selectius d'anions desenvolupats amb el derivat heptapropil-cobirinat d'aquocianocobalt(III) (HPC), i les característiques dels sistemes de transport basats en membranes líquides suportades contenint heptapropil-cobirinat d'aquocianocobalt(III) (HPC), i heptametil-cobirinat d'aquocianocobalt(III) (HMC), com agents transportadors derivats de la vitamina B<sub>12</sub> (veure en la figura IV.3 l'estructura d'aquests derivats). Les propietats observades es relacionen amb la química de coordinació intrínseca dels cobirinat, i es correlacionen els resultats obtinguts en ambdós tipus de sistemes, ISEs i MLS, i amb el seu comportament selectiu, sobretot pel cas del HPC.



**Figura IV.2:** Esquema de la molècula de la vitamina B<sub>12</sub> (cianocobalamina).



**Figura IV.3:** Esquema de les molècules emprades com agents transportadors en l'estudi dels nitrits, derivats de la vitamina B<sub>12</sub>. Per R = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> tenim l'heptapropil cobirinat d'aquocianocobalt(III), HPC, i quan tenim R = -CH<sub>3</sub> és l'heptametil cobirinat d'aquocianocobalt(III), HMC.

## IV.2. OBJECTIUS.

1. Obtenció de molècules sintètiques similars als anomenats ionòfors o agents naturals, com a transportadors selectius d'anions. Aquestes molècules de propietats hidrofòbiques han estat emprades en el desenvolupament d'electrodes selectius a anions. Es tracta d'espècies derivades de la vitamina B<sub>12</sub>, que és una corrina amb propietats de coordinació amb anions àmpliament estudiades. Es tracta doncs de la utilització d'interaccions selectives entre carriers i anions, per aconseguir així transportar-los selectivament mitjançant un mecanisme de transport facilitat.
2. Disseny d'un sistema de membrana líquida suportada mitjançant els estudis de distribució líquid-líquid pels processos d'extracció de nitrit, tiocianat, benzoat, i salicilat.
3. Desenvolupar mètodes d'anàlisi per la determinació de mesclures de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, salicilat i benzoat en matrius complexes. Aplicació d'aquests mètodes al control del transport facilitat d'anions a través de membranes líquides.
4. Investigar les propietats dels cobirinat sintetitzats, l'heptapropil-cobirinat d'aquocianocobalt(III) (HPC), i l'heptametil-cobirinat d'aquocianocobalt(III) (HMC), quan els utilitzem pel transport facilitat de nitrit, tiocianat, benzoat, i salicilat en un sistema de membrana líquida suportada. Tot determinant la influència dels paràmetres químics que determinen el transport de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.
5. Relacionar les propietats observades del transport facilitat i selectiu d'anions a través de membranes líquides suportades (MLS) amb les propietats químiques de coordinació dels esmentats cobirinat, i amb les característiques dels anions investigats.
6. Correlacionar les característiques del transport a través de MLS amb el comportament selectiu dels corresponents sistemes sensors, ISEs, que es basen en el cobirinat HPC com ionòfer.

### IV.3. EXPERIMENTAL.

#### IV.3.1 REACTIUS I DISSOLUCIONS.

##### Reactius

- Àcid acètic ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , HAc), Panreac P.A., (Espanya), Fisher Scientific, (EUA)
- Àcid clorhídric (HCl), Fisher Scientific, (EUA)
- Acetat sòdic (NaAc), Panreac P.A., (Espanya)
- Benzoat sòdic (NaBz), ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$ ), Panreac P.A., (Espanya)
- Isopropilbenzè (cumè), Carlo Erba RPE, (Itàlia)
- Nitrit sòdic ( $\text{NaNO}_2$ ), Aldrich ACS grade, (Alemanya)
- Tiocianat sòdic ( $\text{NaSCN}$ ), Aldrich ACS grade, (Alemanya)
- Salicilat sòdic (NaSy), ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$ ), Merck, (Alemanya), Sigma Chemical Co., (EUA)
- Àcid 2-(N-morfolino)etansulfònic (MES), Sigma Chemical Co., (EUA)
- Tris(hidroximetil)aminometà (Tris), Merck, (Alemanya), Sigma Chemical Co., (EUA)
- Heptapropil i heptametil cobirinat de dicianocobalt(III), sintetitzats, purificats i caracteritzats als laboratoris dels Professors Leonidas G. Bachas i Sylvia Daunert de la University of Kentucky, (EUA)
- Heptapropil-cobirinat d'aquocianocobalt(III) (HPC), i heptapropil-cobirinat d'aquocianocobalt(III) (HMC), derivats via síntesi de la vitamina  $\text{B}_{12}$
- Àcid sulfanílic (àcid 4-aminobenzè-sulfònic), ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), Merck, (Alemanya)
- Àcid 1-naftilamina-7-sulfònic, ( $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{NS}$ ), Merck, (Alemanya)
- Clorur de poli(vinil), PVC, Polyscience P.A. per cromatografia, (EUA)
- Plastificants: l'adipat de bis(1-butilpentilo) (BBPA), el sebacat de bis(2-etilhexil) (DOS), i l'èter d'o-nitrofenilooctil (NPOE), Fluka purum, (EUA)
- Tetrahidrofurà (THF), Fisher Scientific, (EUA)
- Etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), Fisher Scientific, (EUA)
- Aigua bi-destil.lada, i aigua destil.lada i desionitzada Milli-Q, Millipore Corp, (EUA)
- Membrana microporosa laminar de difluoro-polivinilidè, Durapore GVPH 047 00, (Millipore, EUA), de  $125\ \mu\text{m}$  de gruix, porositat del 75%, i tamany de porus de  $0,22\ \mu\text{m}$

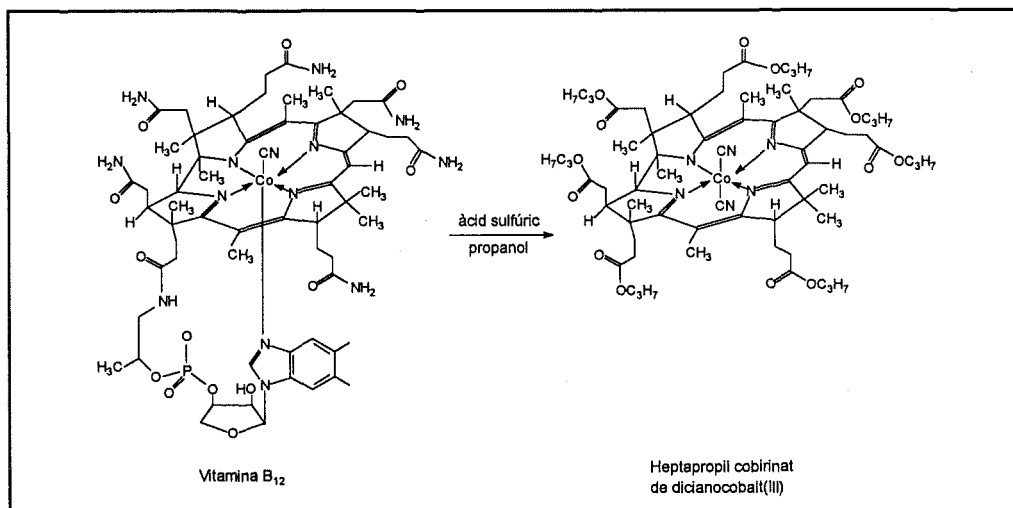
##### Dissolucions

- *Dissolucions stock de  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Bz}^-$ , i  $\text{Sy}^-$ , de concentració aproximadament  $1\cdot 10^{-3}\ \text{M}$ . Pels nitrits cal afegir 1 ml de cloroform i 0,2 g de*

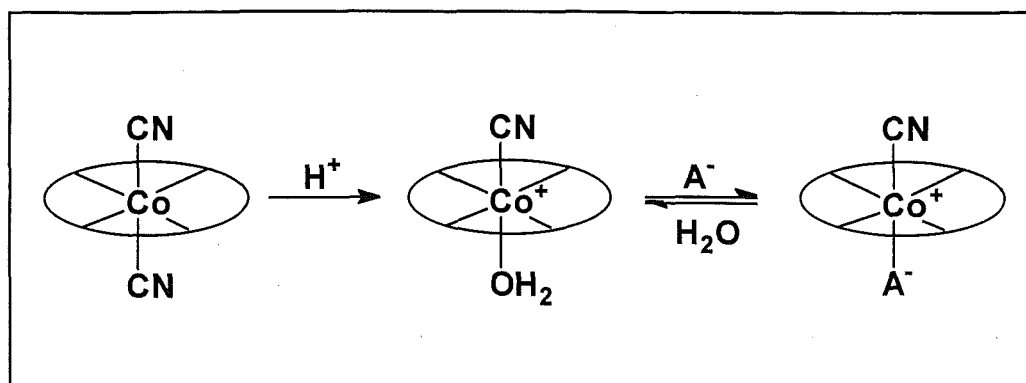


NaOH per cada litre de dissolució preparada, per establir així la dissolució.<sup>34</sup>

- *Dissolució carregada o "feed"*. Excepte en els estudis de selectivitat del nostre sistema de MLS on empram anions com SCN<sup>-</sup>, Bz<sup>-</sup>, i Sy<sup>-</sup>, generalment tenim una dissolució 1.10<sup>-3</sup> de nitrit (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), en un medi 0,5 M de tampó d'àcid acètic/acetat a pH 5,25, amb la força iònica ajustada i igualada a la de la dissolució receptora.
- *Dissolució receptora o "stripping"*. Es van investigar diferents condicions per la preparació d'aquesta dissolució. Aquestes inclouen la variació de la concentració i del pH d'una dissolució de tiocianat en 0,50 M de Tris-HCl. La concentració de tiocianat es va variar des de 1.10<sup>-4</sup> a 1.10<sup>-2</sup> M, i el pH de la dissolució receptora es va estudiar entre 4 i 10.
- *Dissolució orgànica o fase membrana*. Dos derivats de la vitamina B<sub>12</sub>, l'heptapropil cobirinat de dicianocobalt(III) i l'heptametil cobirinat de dicianocobalt(III), van ser sintetitzats tal i com està descrit a la literatura (veure esquema IV.1).<sup>32,33</sup> Per aconseguir eliminar un dels grups ciano coordinats axialment, vam procedir, via hidròlisi, de la manera següent, amb tots dos cobirinats. Primer, vam preparar una dissolució de cadascun d'ells de concentració 2,5.10<sup>-5</sup> M en etanol. Vam prendre 10 ml d'aquestes dissolucions en respectius balons de reacció, hi vam afegir àcid acètic concentrat fins tenir una dissolució al 10% (v/v), i vam eliminar el dissolvent en un rotavapor a 45°C. El residu obtingut es va redissoldre en 10 ml de dissolució d'etanol al 10% (v/v) d'àcid acètic, i l'operació descrita abans es va repetir fins un total de tres vegades, per obtenir un residu final de HPC i/o HMC (veure esquema IV.2). Vam dissoldre quantitats diferents de HPC i HMC en isopropilbenzè (cumè) per preparar dissolucions de diferent concentració d'aquests cobirinats, des de 1 fins 10 mg/ml.



Esquema IV.1



Esquema IV.2

- *Reactius de Griess*, per a la determinació de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.<sup>34</sup> Dissolució aquosa al 0,33% (p/v) d'àcid sulfanílic en aproximadament un 20% (v/v) d'àcid acètic glacial, com al primer reactiu a afegir a la mostra de nitrits. I pel segon reactiu de Griess, preparam una dissolució anàloga d'àcid 1-naftilamina-7-sulfònic.
- *Dissolució de referència per la determinació espectrofotomètrica de benzoat i salicilat*, en medi Tris/HCl com les mostres a analitzar de la dissolució receptora, acidificada amb HCl 3,4 M a pH 1.
- *Estandars de benzoat i salicilat*, per separat, de concentració 10<sup>-3</sup> M també en Tris/HCl. A partir d'aquestes dissolucions patró, prepararem les corresponents dissolucions per a la recta de calibrat de concentracions entre 1,2·10<sup>-4</sup> i 10<sup>-6</sup> M, en cada cas.
- *Dissolució patró d'acetat* 10<sup>-1</sup> M en Tris/HCl, d'on prepararem les dissolucions per a la recta de calibrat de concentracions entre 10<sup>-1</sup> i 10<sup>-2</sup> M.

#### IV.3.2 APARELLS

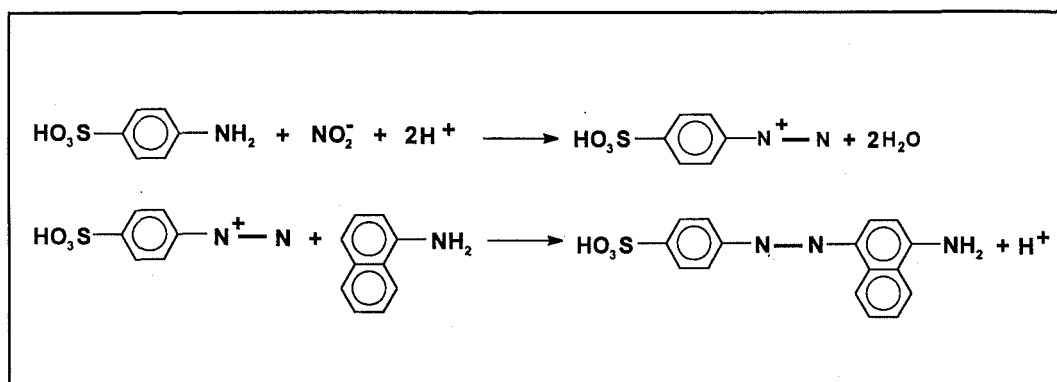
- Agitador rotatori cenco, per a l'estudi de distribució líquid-líquid, (Espanya)
- Centrífuga, a 2000 rpm, Pacisa, (Espanya)
- Bany d'ultrasons, Branson, model B1200, (EUA)
- Tacòmetre òptic, IKA-TRON, model DZM 1, IKA-WERK, Schott, (Alemanya)
- Cel.la de metacril.lat, pels estudis de transferència de massa a través de membranes líquides suportades (MLS), en configuració laminar (figura II.23), (Bellaterra, España)
- Font d'alimentació de fabricació casolana, pels motors d'agitació D.C. de la cel.la, de JVC (0-15 V; 0-0,5 A), (Espanya)
- Espectrofotòmetre UV-Visible, Perkin-Elmer, Model 554, (Espanya)

- Espectrofotòmetre UV-Visible de diodes en línea, Hewlett-Packard, Model HP-8451A, (Espanya)
- pH/mV metre Fisher Accumet 810 digital, per registrar les diferències de potencial en els sistemes d'ISEs. Elèctrode de referència emprat de calomelans de Fisher, (EUA)
- Registrador Linear, model 1200, (EUA)
- Espectrofotòmetre UV-Vis Cary/AVIV 14DS per la caracterització dels ionòfers, equipat d'un compartiment per la cubeta de la mostra termoregulat a 25,5°C. Aquest espectrofotòmetre estava connectat a un ordinador AT&T PC6300, (EUA)

### IV.3.3 MÈTODES DE DETERMINACIÓ.

#### IV.3.3.1 CAS DEL NITRIT.

La concentració dels nitrits al llarg de tot l'estudi de transport a través de membranes líquides, l'hem seguit mitjançant la determinació colorimètrica amb el conegut mètode de Griess modificat.<sup>34</sup> Per aquesta determinació vam emprar un espectrofotòmetre UV-Visible de Perkín-Elmer a 520 nm de  $\lambda$  d'absorció del compost colorejat format. En un medi àcid, el nitrit reacciona amb amines aromàtiques primàries per formar una sal de diazoni. Aquesta sal s'acobla convenientment amb un compost aromàtic determinat per formar un azo-colorant que és la base del mètode espectrofotomètric.<sup>35</sup> En el mètode de Griess (1879), el nitrit, l'àcid sulfanílic (àcid 4-aminobenzè-sulfònic), i la 1-naftilamina reaccionen segons el següent esquema:



Esquema IV.3

Perque la reacció sigui quantitativa i doni el producte final colorejat estable, cal treballar en medi fortament àcid per aconseguir la diazotació o formació de la sal de diazoni. El mètode de Griess original és molt sensible, amb una absortivitat molar a la longitud d'ona del màxim d'absorció (520 nm) de  $4,0 \cdot 10^4$ , per tant no és aplicable a mostres amb alta

concentració de nitrits; és un mètode molt específic, però amb precisió moderada. Cal que la dissolució de nitrits per analitzar estigui lliure d'oxidants, reductors o substàncies colorejades que podrien interferir en la determinació. Tampoc pot contenir ni urea ni amines alifàtiques doncs reaccionen amb el nitrit per alliberar nitrogen lliure. Per altra banda, els ions de coure catalitzen la descomposició de la sal de diazoni, de manera que obtindriem resultats baixos. Aquest mètode s'empra àmpliament en les anàlisis de mostres d'aigua, menjar, de sang, etc.

### **Procediment**

Prenem 0,25 ml de les dissolucions aquoses i incolores de nitrits (tan de calibrat com les mostres) en un matràs de 25 ml (per tant dil·luim 100 vegades les mostres, així tindrem una concentració de nitrits òptima per aquest mètode de determinació tant sensible). Afegim 1 ml de la dissolució d'àcid sulfanílic convenientment preparada, agitem i esperem 10 min per acomplir la reacció (1). Seguidament afegim 1 ml de la dissolució d'àcid 1-naftilamina-7-sulfònic, enrasem amb aigua bi-destil·lada, i tornem a agitar. Esperem durant 20 minuts perquè s'acompleixi totalment la reacció de formació de la sal de diazoni corresponent (reacció 2), i mesurem l'absorbància de les dissolucions a 520 nm, fent servir una dissolució blanc de referència, que conté tot menys  $\text{NO}_2^-$ .

### **D'altres mètodes**

A part dels reactius clàssics emprats en el mètode de Griess, hi ha d'altres compostos orgànics capaços de desenvolupar les reaccions de diazotació i acoblament, i algun d'ells són encara més sensibles. Així tenim, per exemple, que la reacció dels nitrits amb o-nitroanilina i N-(1-naftil)etilendiamina formen també una sal de diazoni colorejada, amb  $\epsilon = 6,0 \cdot 10^4$  a 545 nm.<sup>36</sup> En alguns casos es fa servir la 8-hidroxiquinoleina.<sup>37-39</sup> Moltes de les sals de diazoni formades amb l'ús de varis reactius, es poden extreure en diferents medis. En el mètode de Bajeva i col.laboradors,<sup>40</sup> s'extreu el compost diazo en hexanol amb  $\epsilon = 5,2 \cdot 10^4$  a 600 nm. Tots aquests mètodes es fan servir per a determinar nitrits en la sang, residus sòlids, aigua de mar, de riu, i d'altres tipus d'aigües.<sup>34</sup>

Altres mètodes dignes de consideració per a la determinació de nitrits es basen en reaccions colorimètriques, com per exemple la reacció amb brucina, 4,5-dihidroxycoumarin, 4,4'-bis(dimetilamino)tiobenzofenona, i resorcinol (amb ió zirconil present).

Nosaltres vam triar el mètode de Griess per ser el mètode més àmpliament emprat i conegut per a la determinació de nitrits. D'altra banda, sí que podem trobar mètodes més sensibles també per assolir la diazotació i les reaccions d'acoblament pels nitrits, però nosaltres no necessitem millorar la sensibilitat del mètode de Griess doncs treballarem amb dissolucions a nivell de  $10^{-3}$  M de  $\text{NO}_2^-$ , prou concentrades que, fins i tot, haurem de diluir unes 100 vegades (com s'ha explicat en el procediment) per assolir un rang lineal estable.

### IV.3.3.2 CAS DEL BENZOAT, SALICILAT, I TIOCIANAT.

Pel seguiment de la concentració d'aquests anions en els processos de transport a través de MLS, estudiarem els seus espectres d'absorció molecular a la banda de l'ultraviolat (UV). Degut a que el nostre medi complex de Tris/HCl i d'Ac<sup>-</sup> absorbeix en la mateixa zona que els anions, interferint en la mesura d'absorbància corresponent, vam haver de dissenyar un mètode d'anàlisi multivariant, també anomenat anàlisi de multicomponents, fent servir un espectrofotòmetre UV-Visible de diodes en línia (diode-array) que incorpora un programa de regressió lineal multivariada (MLR).<sup>41</sup>

#### **Introducció**

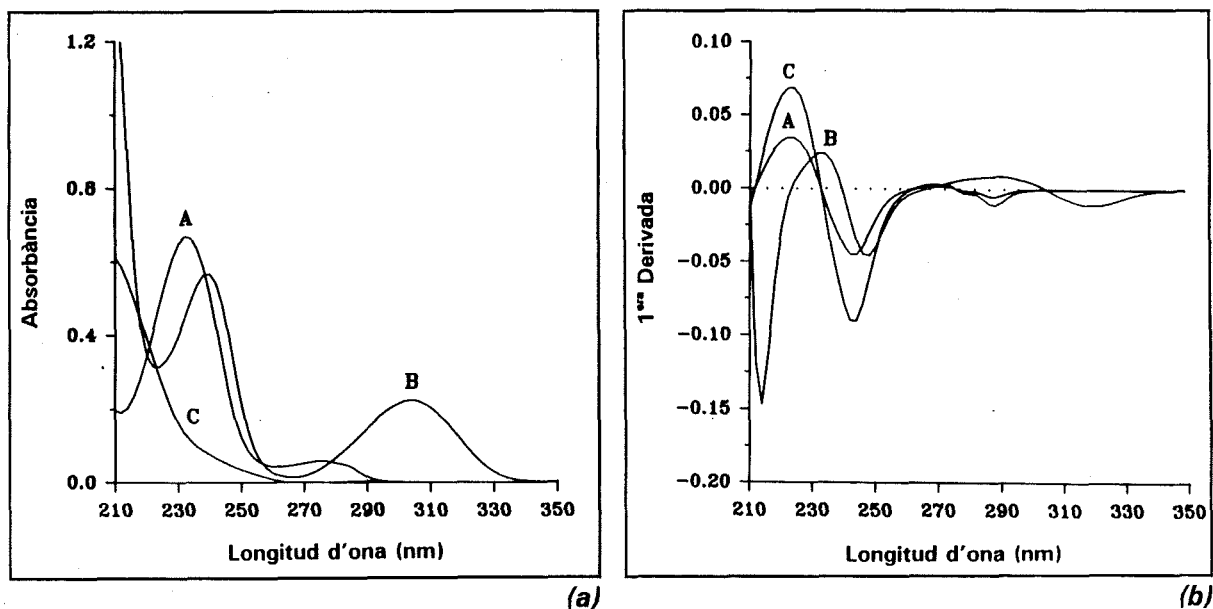
Un espectrofotòmetre UV-Visible de *diodes en línia (diode-array, DDL)* com el que fem servir per aquest estudi (HP8451A), ens permet d'enregistrar l'espectre complet de la mostra en fraccions de segon, donant-nos molta informació amb menys temps, tot i fer l'anàlisi de forma discontinua. El seu funcionament es basa en que transformen les imatges òptiques en senyals elèctrics, per això també s'anomenen optoelectrònics. A més, el HP8451A que utilitzem incorpora un programa de regressió lineal múltiple (RLM o MLR), que ens permetrà d'analitzar els anions de les nostres mostres complexes, en presència de Tris/HCl i d'acetat com anió interferent.

#### **Procediment**

Primerament va ser necessari un estudi de l'efecte del pH del medi de les dissolucions a determinar, doncs el Tris en medi aquós a pH bàsic i a l'elevada concentració que es troba en les mostres reals (rang de pH 7-9, I=0,5 M), presenta un espectre d'absorbància en la zona de determinació del benzoat i el salicilat per sobre dels límits de quantificació espectroscòpics acceptats. De manera que acidificant convenientment la mostra fins un pH aproximat de 1, aconseguim corregir aquesta interferència desplaçant la banda a zones de longitud d'ona més baixes, és a dir, aconseguim un desplaçament hipsocròmic. Així doncs, la dissolució de referència escollida fou la matriu de Tris/HCl de les mostres reals però a pH 1, les dissolucions per les respectives rectes de calibrat es van preparar de la mateixa manera però amb quantitats diferents de benzoat i salicilat, i abans de mesurar els espectres corresponents de cada mostra, les vam acidificar a aquest pH.

Un cop escollit el medi ideal i eliminada la interferència espectral deguda al Tris, seguim tenint problemes d'interferència per la presència de l'anió acetat (Ac<sup>-</sup>) en el medi, doncs absorbeix en el mateix rang de longituds d'ona ( $\lambda$ ). Per això vam assajar diferents mètodes de quantificació multivariada del benzoat i el salicilat per separat en aquestes condicions. Aquests mètodes possibles de determinació de benzoat i salicilat en respectives barreges binàries amb acetat, són:

- l'estudi de l'espectre d'absorbància de les mostres mitjançant un mètode de calibració lineal del propi espectrofotòmetre emprat, a la longitud d'ona del màxim;
- l'estudi de l'espectre de primera derivada fet de la mateixa manera;
- mètode de la suma d'àrees en un interval de l'espectre corresponent a la banda d'absorció i primera derivada de l'analit, i posterior calibració lineal per mínims quadrats;
- mètode de regressió lineal múltiple (RLM o MLR), que s'utilitza a través d'un programa incorporat en el mateix equip de l'espectrofotòmetre de treball de díodes en línia (HP8451A). Això ens permet la resolució de les mescles i, per tant, la determinació dels analits en qüestió, benzoat i salicilat per separat, en presència d'un analit interferent, l'Ac.<sup>41</sup> En la figura següent (fig.IV.4) es representen els espectres d'absorbància i de primera derivada del benzoat, el salicilat, i l'acetat.



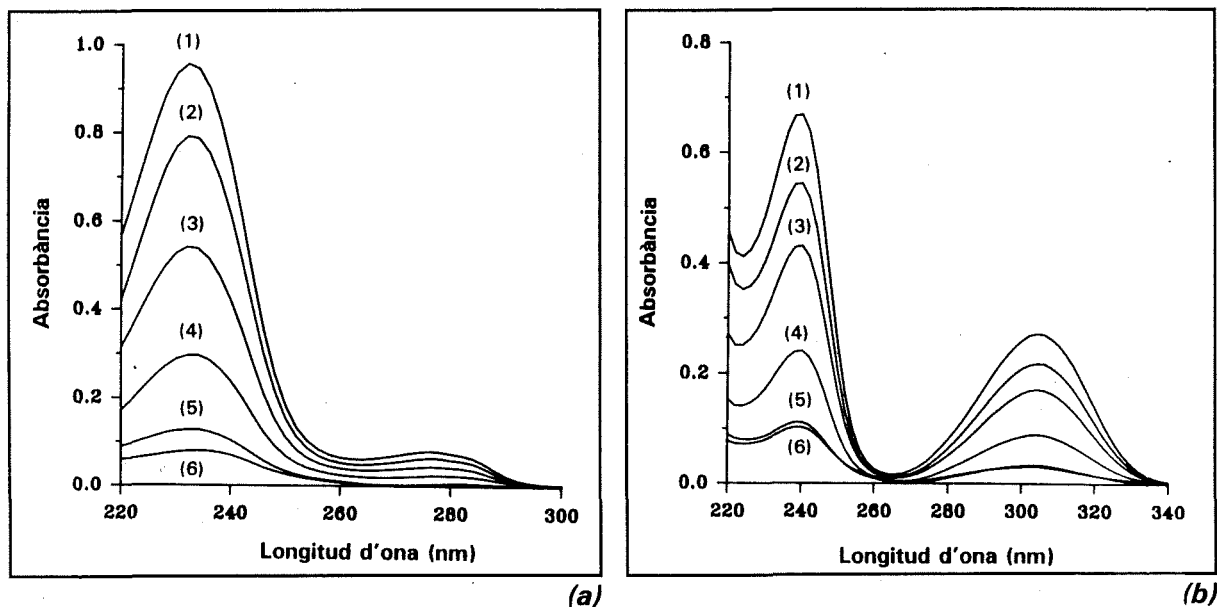
**Figura IV.4:** Representació (a) dels espectres d'absorció, i (b) de primera derivada del benzoat (A), el salicilat (B), i l'acetat (C).

Comparant aquests diferents mètodes de quantificació per un dels anions, per exemple pel benzoat, ens trobem que el mètode de la suma d'àrees dels espectres d'absorbància és el mètode més sensible de tots els assajats, seguint-lo el mètode de RLM. Quant als límits de detecció assolits, els espectres d'absorbància i la suma d'àrees també dels espectres d'absorbància, tenen límits de detecció comparables i més bons que amb el RLM. En canvi, el mètode de RLM ens permetrà resoldre mescleres binàries d'anions que absorbeixen a la mateixa zona de l'ultraviolat, enfront als altres mètodes. En la Taula IV.1 resumim aquesta comparació entre mètodes.

**Taula IV.1:** Característiques dels diferents mètodes de quantificació assajats pel benzoat.

Mètode	Sensibilitat( $\mu\text{A}/\text{M}$ )	Límit de detecció(M)	$\lambda$ (nm)
Absorbància	8278,70	$7,45 \cdot 10^{-7}$	232
1 <sup>a</sup> Derivada	431,34	$1,56 \cdot 10^{-6}$	224
$\Sigma$ Àrees (Abs)	45762,05	$7,90 \cdot 10^{-7}$	230-240
$\Sigma$ Àrees (1 <sup>a</sup> D)	3106,38	$6,27 \cdot 10^{-7}$	238-250
RLM	9979,72	$5,48 \cdot 10^{-6}$	226-250

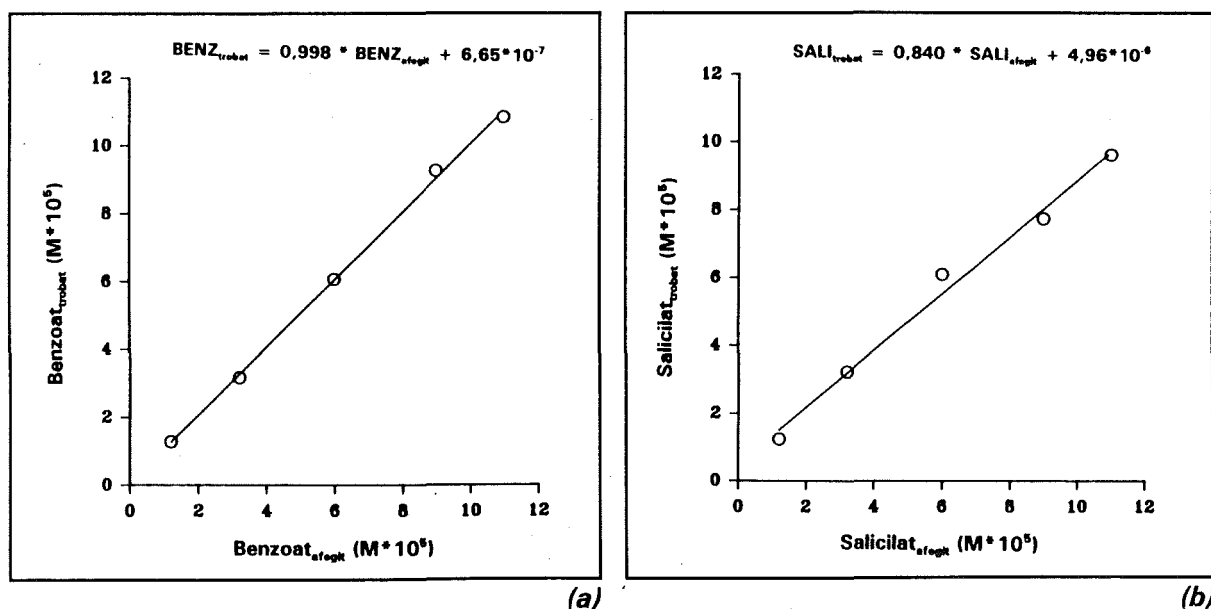
Aleshores, per a la resolució de mesclures binàries de benzoat i acetat ( $\text{Bz}^-$  i  $\text{Ac}^-$ ), i de salicilat i acetat ( $\text{Sy}^-$  i  $\text{Ac}^-$ ), vam emprar el mètode de **regressió lineal múltiple (RLM)**, i així vam determinar les condicions òptimes de calibració en cada cas. Pel  $\text{Bz}^-$  i el  $\text{Sy}^-$ , vam preparar la matriu de calibrat de cinc punts de concentracions  $2,4 \cdot 10^{-5}$ ,  $4,8 \cdot 10^{-5}$ ,  $8,0 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-4}$ , i  $1,2 \cdot 10^{-4}$  M. En la figura IV.5 podem veure la representació gràfica dels espectres d'absorció de les mostres sintètiques del calibrat per cada anió (figura IV.5).



**Figura IV.5:** Representació dels espectres d'absorció de les mostres sintètiques del calibrat per: (a) benzoat ( $\text{Bz}^-$ ), i (b) salicilat ( $\text{Sy}^-$ ), a les concentracions (1)  $1,1 \cdot 10^{-4}$  M, (2)  $9,0 \cdot 10^{-5}$  M, (3)  $6,0 \cdot 10^{-5}$  M, (4)  $3,2 \cdot 10^{-5}$  M, (5)  $1,2 \cdot 10^{-5}$  M, i (6)  $6,6 \cdot 10^{-6}$  M.

Després, normalitzarem els espectres, de manera que dividim l'espectre d'absorbància de cada estandar per la concentració d'un dels patrons intermitjos (escollim el de  $8,0 \cdot 10^{-5}$  M), i en fem el promig de tots ells obtenint així l'espectre estandar normalitzat. Per l'acetat, l'analit interferent per la determinació dels anions anteriors, seguim el mateix procediment però per estandars de concentracions  $1,0 \cdot 10^{-2}$  i  $1,0 \cdot 10^{-1}$  M, i normalitzant a  $10^{-2}$  M. Utilitzem aquests espectres estandars normalitzats de cada element de la barreja binària per la resolució i quantificació de les mostres pel mètode de regressió lineal múltiple, RLM.

Prèviament a l'anàlisi de mostres reals, vam procedir a validar el mètode analític dissenyat, tot establint les millors condicions de calibració a diferents rangs de longituds d'ona ( $\lambda$ ), emprant com a criteri d'optimització el % d'error predit per cada analit, definit anteriorment en el capítol I en l'equació (40). Vam utilitzar diferents mescleres binàries sintètiques en un rang de concentracions comprès entre  $6,6 \cdot 10^{-6}$  i  $1,1 \cdot 10^{-4}$  M, de manera que vam aconseguir optimitzar el rang de longituds d'ona de treball emprat en la determinació de multicomponents, obtenint la millor quantificació, per tant l'error predit menor, per cada analit a 226-250 nm pel benzoat, i a 270-334 nm pel salicilat. A la Taula IV.2 es mostren els resultats obtinguts en ambdós casos. D'altra banda, representem gràficament l'ajust per mínims quadrats d'aquests resultats de concentracions trobades front concentracions afegides en cada cas a la figura IV.6, obtenint un ajust prou bó en ambdós casos.



**Figura IV.6:** Ajust per mínims quadrats de les concentracions trobades front les concentracions afegides de (a) benzoat, i (b) salicilat.



**Taula IV.2:** Resultats de concentració trobada per mostres sintètiques conegudes, i de la desviació estandar, pel benzoat i pel salicilat.

Mescla Sintètica	[Bz <sup>-</sup> ] <sub>afegit</sub> (M)	[Bz <sup>-</sup> ] <sub>trobat</sub> (M)	DEVSTD (M)	[Sy <sup>-</sup> ] <sub>afegit</sub> (M)	[Sy <sup>-</sup> ] <sub>trobat</sub> (M)	DEVSTD (M)
1	1,2.10 <sup>-5</sup>	1,3.10 <sup>-5</sup>	5,7.10 <sup>-7</sup>	1,2.10 <sup>-5</sup>	1,2.10 <sup>-5</sup>	4,9.10 <sup>-11</sup>
2	3,2.10 <sup>-5</sup>	3,2.10 <sup>-5</sup>	3,2.10 <sup>-7</sup>	3,2.10 <sup>-5</sup>	3,2.10 <sup>-5</sup>	3,2.10 <sup>-10</sup>
3	6,0.10 <sup>-5</sup>	6,1.10 <sup>-5</sup>	1,2.10 <sup>-7</sup>	6,0.10 <sup>-5</sup>	6,1.10 <sup>-5</sup>	1,2.10 <sup>-9</sup>
4	9,0.10 <sup>-5</sup>	9,3.10 <sup>-5</sup>	2,6.10 <sup>-7</sup>	9,0.10 <sup>-5</sup>	7,8.10 <sup>-5</sup>	1,9.10 <sup>-9</sup>
5	1,1.10 <sup>-4</sup>	1,1.10 <sup>-5</sup>	3,4.10 <sup>-7</sup>	1,1.10 <sup>-4</sup>	9,71.10 <sup>-5</sup>	3,0.10 <sup>-9</sup>

#### IV.3.4 PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

L'estudi de **distribució líquid-líquid** pels anions triats es basa en la investigació del procés d'extracció corresponent en diferents medis aquosos i amb els agents transportadors ("carriers") HPC i HMC sintetitzats prèviament. L'extracció té lloc en medi àcid, al voltant de pH 5,25 ajustat amb HCl en les proves de distribució en aigua en un cas, i amb el tampó àcid acètic/acetat per l'altre cas. Així doncs preparam varis tubs d'extracció de vidre amb 2 ml de dissolució aquosa carregada amb 1,0.10<sup>-3</sup> M de l'anió corresponent, quatre tubs per cada anió, dos en aigua i dos en acètic; i a cada un d'ells hi afegim 2 ml de dissolució orgànica de HPC o HMC, obtenint així totes les combinacions possibles, és a dir, cada anió en aigua-HPC, en aigua-HMC, en acètic-HPC i en acètic-HMC. Aleshores, un cop tenim les dissolucions aquoses i orgàniques respectives en contacte en els tubs, agitem aquests fins aconseguir les condicions d'equilibri entre les dues fases. Finalment separem les dues fases, i determinem la fase aquosa pels mètodes espectrofotomètrics descrits per cada anió. Amb les dades d'absorbància obtingudes, calculem els coeficients de distribució corresponents segons la següent equació:

$$K_D = \frac{[Anió]_{aq}^{inicial} - [Anió]_{aq}^{final}}{[Anió]_{aq}^{final}}$$

on [Anió]<sub>aq</sub> és la concentració calculada corresponent de cada anió a la dissolució aquosa, inicial o final.

És conegut el diferent caràcter hidrofòbic d'aquests agents transportadors emprats, el qual va ser comprovat experimentalment determinant-ne la seva distribució entre la fase orgànica i les fases aquoses estudiades, bé d'aigua bé d'acètic. Per la determinació del

coeficient de distribució des de la fase orgànica a la fase aquosa dels transportadors HPC i HMC, les fases aquoses corresponents no contenen en cap cas els anions d'interès, i els calculem mitjançant la següent expressió:

$$K_D = \frac{A_{\text{carrier,org}}^{\text{final}}}{A_{\text{carrier,org}}^{\text{inicial}} - A_{\text{carrier,org}}^{\text{final}}}$$

on  $A_{\text{carrier,org}}$  és l'absorbància al visible de l'agent transportador a la fase orgànica. Per aquest estudi la **incertesa del coeficient de distribució** calculada és de  $\pm 0,01$ .

Per l'estudi del **transport i separació amb membranes líquides suportades**, continuarem emprant la tècnica de MLS en configuració laminar com l'hem descrit fins ara, emprant els mateixos suports de membrana microporosos que anteriorment, i la mateixa cel.la que per l'estudi del vanadi(V) representada a la figura II.23. Així, primer de tot impregnem el suport sòlid microporós amb la fase orgànica corresponent. Col.loquem el suport en la finestra rodona de la cel.la i la montem. Posteriorment afegim 200 ml de dissolució carregada i dissolució receptora en els compartiments de la cel.la, respectivament, i conectem el sistema d'agitació de les fases aquoses, sent aquest moment el temps zero de l'experiència. Mantenim sempre la força iònica constant i igualada entre les fases aquoses, i treballem en una habitació termostatitzada a temperatura constant, al llarg de totes les experiències, de 25 C.

El seguiment de la concentració dels nitrits el fem en la dissolució receptora, doncs ens trobem que les variacions de la concentració dels nitrits en la dissolució carregada són molt petites i això ens dificultaria la determinació del transport amb precisió. Prenem mostres d'un ml a intervals de temps constant durant 4 hores, i només 0,25 ml els gastem per a la seva determinació espectrofotomètrica mitjançant la reacció colorimètrica amb els reactius de Griess, abans ja esmentada. Les dades de concentració de nitrit front el temps així obtingudes, les transformem en valors del corresponent coeficient de permeabilitat del sistema per cada experiment, valor que analitzarem i compararem per extreure'n informació del funcionament de la MLS dissenyada, segons l'expressió següent:

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

La **incertesa en el valor del coeficient de permeabilitat** es va calcular a partir de la incertesa del pendent de la regressió lineal obtinguda de la representació del  $-\ln(C_f/C_{f,0})$  front el temps (min), obtenint un interval de confiança de  $\pm 0,001$  (cm/min).

## IV.4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

### IV.4.1 ELÈCTRODES SELECTIUS A ANIONS (ISEs)

Dins dels sistemes de membranes líquides, ML, al costat de les propietats de transport descrites, ens trobem amb les propietats associades als potencials de membrana que són aplicables en mètodes de detecció i determinació potenciomètrica mitjançant elèctrodes selectius d'ions, ISEs. L'adequació del comportament d'un sistema de transport amb membranes líquides com a estudi previ pel desenvolupament de sensors electroquímics (elèctrodes selectius), els hi proporciona a les ML un camp d'aplicació extens i específic, de gran interès i actualitat.<sup>42,43</sup> Aquests aspectes han estat estudiats en alguns casos descrits al capítol IV. Ens hem centrat, en part, en l'estudi i aplicacions de les membranes líquides i les ML polimèriques en el transport d'anions, i en el desenvolupament de biosensors.

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 derivats de la vitamina B<sub>12</sub>. Posteriorment correlacionarem el comportament d'aquests elèctrodes desenvolupats amb el transport dels anions mencionats a través d'una MLS laminar que incorpora els mateixos derivats de la vitamina B<sub>12</sub>.

Així, els estudis que recull el present capítol, descriuen el comportament d'un sistema de membrana líquida tan en el transport d'anions com en l'aplicació a la detecció electroquímica d'aquests anions (sistema d'elèctrode selectiu d'ions). En el nostre cas, el sistema de membrana líquida està basat en el transport facilitat de nitrits (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) mitjançant derivats de la vitamina B<sub>12</sub>, heptapropil i heptametil cobirinat d'aquocianocobalt(III), HPC i HMC respectivament, que actuen d'agents transportadors a través de la ML. La força directora del transport és el contra-transport d'un anió contingut inicialment a la fase receptora. Així tenim transport de nitrits en un sentit, i del contra-anió en el sentit contrari. D'altra banda, treballarem a pH bàsics a la fase receptora doncs els OH<sup>-</sup> intervien també de contraió en el transport de nitrits.

En aquest apartat presentarem un recull de l'estudi realitzat pel desenvolupament i avaluació d'elèctrodes selectius d'anions basats en membranes líquides de clorur de poli(vinil) preparades emprant com ionòfer el derivat hidrofòbic de la vitamina B<sub>12</sub>, HPC (veure la figura IV.3). Aquests elèctrodes mostren una selectivitat pels anions que no segueix el comportament descrit per la sèrie d'Hofmeister,<sup>44</sup> ni el de la sèrie reportada prèviament pels derivats de l'àcid cobíric.<sup>18-20</sup> La resposta dels sensors emprats és nerstiana pels anions preferits, i els elèctrodes són estables durant períodes relativament llargs, d'uns dos mesos.

El present capítol doncs, descriu tan el transport de  $\text{NO}_2^-$  amb ML com una referència amb el sistema sensor corresponent. Els estudis de sensors presentats en la present memòria, han estat realitzats amb la col.laboració dels doctors Leonidas G. Bachas i Sylvia Daunert, de la University of Kentucky (USA). La importància de correlacionar els resultats de transport en ML amb els de resposta electroquímica amb un ISE, ens ha portat a descriure una vegada més els resultats corresponents al sensor de nitrits.

### IV.4.1.1 PROCEDIMENT

El compost HPC, heptapropil cobirinat d'aquocianocobalt(III), es va sintetitzar seguint el procediment descrit a la literatura,<sup>32,33</sup> i descrit a l'apartat IV.3.4, i es va caracteritzar mitjançant les tècniques d'espectrofotometria d'UV-Visible en la zona del ultraviolat (UV), i de RMN de protó ( $^1\text{H}$ ).

Les membranes es van preparar dissolent 0,78 mg del derivat hidrofòbic de la vitamina  $\text{B}_{12}$ , l'HPC com a ionòfer, 56  $\mu\text{l}$  de diferents plastificants, p.e., l'adipat de bis(1-butilpentil) (BBPA), el sebacat de bis(2-etilhexil) (DOS), o l'èter d'o-nitrofeniloctil (NPOE), i 26 mg de PVC en 1 ml de THF. Aquesta dissolució es va avocar sobre una superfície llisa de vidre i dins d'un anell també de vidre de 16 mm de diàmetre intern, de manera que es va deixar evaporar el dissolvent a temperatura ambient i constant.<sup>45</sup> Les membranes així obtingudes es van tallar en forma de petits discs, i es van col.locar en còssos d'elèctrodes Phillips IS-561. L'estudi es va centrar en la variació sistemàtica de la concentració de HPC

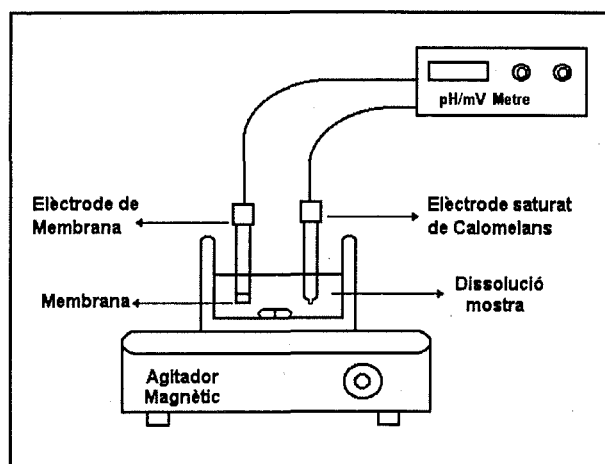
en la membrana tot fent servir les següents: (a) 1% (p/p) d'HPC, 66% (p/p) del plastificant (BBPA, DOS o NPOE), 33% (p/p) de PVC; (b) 0,1% (p/p) HPC, 66% (p/p) DOS, 33% PVC; (c) 0,01% (p/p) HPC, 66% (p/p) DOS, 33% (p/p) PVC. Totes les mesures potenciomètriques es van fer emprant la següent composició de la cèl.la corresponent:

$\text{SCE} \parallel \text{KCl (sat.)} \parallel \text{dissolució mostra} \mid \text{membrana} \mid 1,00 \cdot 10^{-2} \text{M NaCl}, 1,00 \cdot 10^{-2} \text{M NaNO}_3$   
 $\mid \text{Ag-AgCl}$

Com aquests elèctrodes responen lleugerament al clorur, vam afegir nitrat sòdic o amònic a la dissolució interna per poder obtenir potencials interfacials estables entre la dissolució interna i la membrana (figura IV.8).

Una vegada l'elèctrode s'ha muntat, procedim a la seva calibració mitjançant el mètode convencional d'addicions de dissolucions de concentració coneguda dels diversos anions assajats, a 20 ml de dissolució tampó amb agitació constant. Vam emprar també diferents dissolucions tampó: 0,100 M d'àcid 2-(N-morfolino)etansulfònic (MES) ajustant el pH amb NaOH a 5,50 o 6,50; 0,100 M de Tris-HCl a pH 7,40, 8,40 o 9,00. En el cas dels experiments realitzats amb el biosensor, vam afegir quantitats conegudes de la proteïna R a 3 ml d'una dissolució tampó de 0,100 M MES-NaOH a pH 6,60 que contenia una quantitat fixa de nitrit. La resposta dels elèctrodes es va medir mitjançant l'esmentat pH/mV metre, i observant la variació del potencial en el registrador. En aquest estudi, es

defineix el *temps de resposta* com el temps necessari per obtenir un 95% d'estabilitat del senyal després de fer una addició (que variava de 1-2 minuts a uns segons depenent de l'anió present a la dissolució problema i que volem detectar). Totes les mesures es van fer a temperatura ambient. Quan els elèctrodes no estaven en funcionament, els guardàvem amb aigua destil·lada i desionitzada a temperatura ambient i protegits de la llum ambiental per evitar possibles fotodescomposicions de l'ionòfer (com a mesura de precaució, doncs mai vam tenir cap evidència de descomposició), obtenint una desviació estandard del potencial inicial de l'elèctrode, abans de fer les addicions d'anions, de <3 mV durant un període de dos mesos.



**Figura IV.8:** Model esquemàtic d'un sistema potenciomètric amb un elèctrode de membrana i la cel·la de mesura.

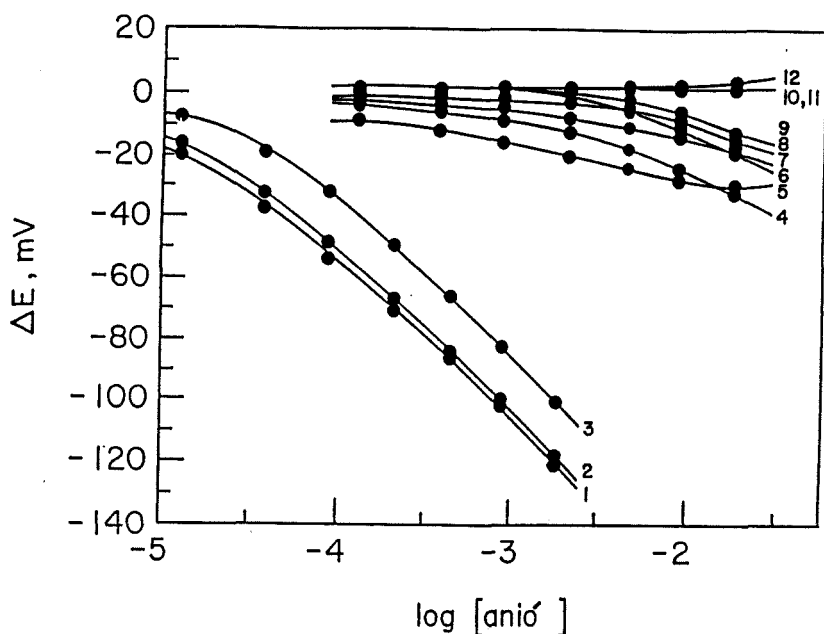
Les corbes de calibració dels elèctrodes es van obtenir representant la disminució en el potencial,  $\Delta E$  (respecte al potencial inicial), front el logaritme de l'activitat de l'anió present en la dissolució tampó corresponent.

#### IV.4.1.2 RESULTATS I DISCUSSIÓ

La vitamina B<sub>12</sub> és un cofactor important que participa en molts processos bioquímics. Les seves propietats físico-químiques han estat estudiades extensament i han estat objecte de nombrosos articles i llibres.<sup>15,46,47</sup> Aquest tipus d'estudis inclouen l'efecte de la base proximal i dels lligands axials sobre les propietats d'intercanvi iònic de la molècula. Tota la informació recollida suggereix que la vitamina s'associa preferentment amb certs anions, i en conseqüència podem desenvolupar elèctrodes selectius per anions emprant derivats de la vitamina B<sub>12</sub> amb certes garanties d'efectivitat. Així descriurem a continuació el desenvolupament d'elèctrodes i biosensors basats en membranes polimèriques líquides impregnades amb el derivat hidrofòbic de la vitamina B<sub>12</sub>, l'HPC. Aquest compost, com ja hem esmentat anteriorment, consisteix en un sistema corrínic

coordinat amb cobalt però sense el nucleòtid present en la vitamina B<sub>12</sub> que li dona certes propietats a la mateixa. Tot i aquesta diferència, en diversos treballs i estudis extensius amb aquest derivat, s'ha arribat a la conclusió que el seu comportament i les seves propietats són comparables a les de la vitamina natural.<sup>28-31</sup>

Tenint en conte aquesta informació, es van preparar diverses membranes amb el heptapropil cobirinat d'aquocianocobalt(III) com ionòfor. Els elèctrodes preparats emprant aquest compost i el plastificant sebacat de bis(2-etilhexil) (DOS) en experiments realitzats a pH 6,6, mostren un comportament de resposta típic, tal i com es pot observar a la figura IV.9 on recollim aquests resultats per diferents anions.



**Figura IV.9:** Selectivitat d'una membrana que conté un 1% d'HPC, 66% de DOS i un 33% de PVC, a pH 6,6.  $\Delta E$  correspon al canvi de potencial observat degut a la presència de certa concentració d'un determinat anió en la dissolució. L'elèctrode va estar exposat a les sals sòdiques de salicilat (1), nitrit (3), perclorat (4), iodur (5), benzoat (6), bromur (7), bicarbonat (8), fosfat (9), nitrat (10), clorur (11), i sulfat (12); i la sal potàssica de tiocianat (2).

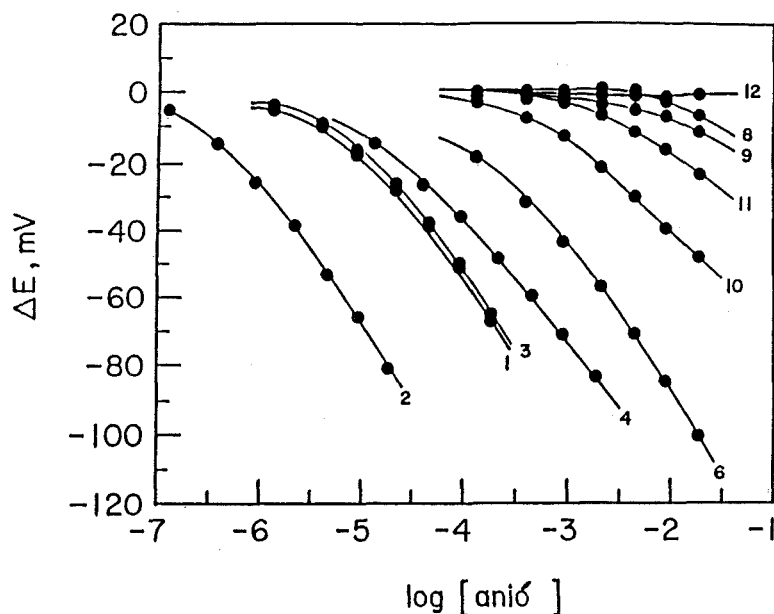
Aquests elèctrodes així preparats, van presentar pendents nernstians pels anions preferents, i la seva selectivitat es va desviar enormement de la predita per la sèrie d'Hofmeister,<sup>43</sup> ja que van demostrar ser selectius per tiocianat, salicilat i nitrit, sent aquest darrer el què es desviava més de l'esmentada sèrie. Cal esmentar en aquest punt, que els derivats de l'àcid cobríic estudiats anteriorment per Simon i col.laboradors van resultar ser elèctrodes amb una selectivitat pel nitrit molt semblant a la que hem trobat ara nosaltres. Això indica clarament com petites variacions i diferències en les cadenes laterals de l'anell corríic no afecten substancialment a la selectivitat de l'elèctrode.

La resposta de l'elèctrode d'HPC va ser optimitzada enfront a certes variables que intervenen en el sistema, com són el pH de la dissolució externa, el plastificant emprat en la formació de la membrana polimèrica, i la quantitat d'ionòfer present en aquesta membrana. Quan a l'estudi de la *influència del pH de la dissolució externa*, vam treballar amb membranes amb un 1% d'HPC, i emprant com a plastificant de la membrana l'adipat de bis(1-butilpentil), tal que després d'investigar la resposta del corresponent elèctrode enfront diferents pH, vam observar que pel nitrit s'obtenien majors pendents en els experiments realitzats a pH 6,6.

D'altra banda, per determinar la *influència del tipus de plastificant* emprat, mostrem en la figura IV.10 el comportament de l'elèctrode corresponent quan la membrana conté un 1% d'HPC i l'èter d'o-nitrofeniloctil (NPOE) de plastificant. Aquesta membrana va resultar ser molt sensible pel tiocianat, al mateix temps que presentava bona resposta pel salicilat i el nitrit. De totes maneres, les corbes de calibrat per aquests anions presentaven pendents menors que els de la membrana que contenia DOS de plastificant. Per altra banda, la membrana amb NPOE mostrava un augment de la sensibilitat de resposta per d'altres anions com per exemple pel perclorat, benzoat, i nitrat. Aquesta membrana sembla ser que respón d'una manera més propera a la de la sèrie d'Hofmeister, fet que es pot relacionar amb les diferents constants dielèctriques dels plastificants emprats, més alta pel NPOE ( $\epsilon = 23,9$ ) que pel DOS ( $\epsilon = 3,9$ ). A la Taula IV.4 es recullen els diferents límits de detecció i els pendents observats amb membranes que contenien un 1% d'HPC, i diferents plastificants. De les dades recollides en aquesta taula podem deduir que el plastificant DOS proporcionava millors pendents, però que el NPOE presentava els millors límits de detecció de resposta pels diferents anions assajats.

**Taula IV.4:** Efecte del Plastificant en la resposta dels elèctrodes preparats amb l'HPC.

Anió	Pendent (mV/dècada)			Límits de detecció ( $\mu\text{M}$ )		
	DOS	BBPA	NPOE	DOS	BBPA	NPOE
Nitrit	-54,3	-51,5	-46,4	19	23	2,0
Salicilat	-55,6	-49,1	-48,0	12	34	1,7
Tiocianat	-54,4	-44,2	-48,7	14	3,1	0,7



**Figura IV.10:** Selectivitat d'una membrana que conté un 1% d'HPC, 66% de NPOE i un 33% de PVC, a pH 6,6.  $\Delta E$  correspon al canvi de potencial observat degut a la presència de certa concentració d'un determinat anió en la dissolució. L'elèctrode va estar exposat a les sals sòdiques de salicilat (1), nitrit (3), perclorat (4), benzoat (6), bicarbonat (8), fosfat (9), nitrat (10), clorur (11), i sulfat (12); i la sal potàssica de tiocianat (2).

Comparant el DOS i l'adipat de bis(1-butilpentil) (BBPA), ens trobem que són plastificants amb constants dielèctriques similars i que tenen els mateixos grups funcionals (els dos són dièsters), però en canvi són de tamany diferent. En el cas del DOS els dos èsters estan separats per vuit metilens, mentre que en el cas del BBPA els dos èsters estan separats per només quatre grups metilens, fet que afectarà sobretot al límit de detecció pel salicilat, sent aquest pitjor quan utilitzem el BBPA de plastificant a la membrana. Així doncs, pot ser que aquesta petita diferència en l'estructura del plastificant sigui la responsable del diferent comportament de l'elèctrode amb cada plastificant, si més no pel salicilat.

L'efecte produït per la proporció de l'ionòfer (HPC) en la membrana també va ser avaluat, de manera que la composició de la membrana amb el DOS de plastificant es va variar des d'un 0,01% fins un 1% d'HPC. Els resultats obtinguts ens mostren com entre les membranes contenint un 0,1% i un 1% d'ionòfer hi havia poca diferència de comportament, mentre que quan disminuïm la quantitat d'ionòfer a la membrana fins un 0,01% els pendents i els límits de detecció es van veure deteriorats dràsticament, obtenint valors menors i majors, respectivament (p.e., el pendent era de només -20,4 mV/dècada pel nitrit a 0,01% d'ionòfer).



#### IV.4.2 EQUILIBRIS DE DISTRIBUCIÓ LÍQUID-LÍQUID PELS DIFERENTS ANIONS ESTUDIATS AMB HPC I HMC.

En aquest apartat ens endinsarem en els sistemes de distribució líquid-líquid, sobretot pels processos d'extracció corresponents per cada anió en estudi, en cada dissolvent aquós emprat (o bé aigua o bé dissolució acètica), i amb cada agent transportador ("carrier") emprat (HPC i HMC). Quan als anions estudiats per determinar les característiques de selectivitat de la membrana líquida a dissenyar, són el  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$ , salicilat ( $\text{Sy}^-$ ), i el benzoat ( $\text{Bz}^-$ ). S'estudia l'extracció en dos medis inicials diferents, un en aigua, i l'altre en dissolució acètica per poder esbrinar fins a quin punt un anió com l'acetat pot intervenir en el procés d'extracció i, per tant, del transport. Per últim, estudiarem dos agents transportadors de diferents propietats lipofíliques que provarem i compararem per tal de relacionar les seves propietats i característiques físiques i químiques amb els fenòmens d'extracció i transport.

##### IV.4.2.1 RESULTATS

L'estudi de distribució líquid-líquid pels anions triats es basa en la investigació del procés d'extracció corresponent en diferents medis aquosos i amb els transportadors HPC i HMC sintetitzats prèviament. L'extracció té lloc en medi àcid, al voltant de pH 5,25 ajustat amb HCl en les proves de distribució en aigua en un cas, i amb el tampó àcid acètic/acetat per l'altre cas. Els resultats obtinguts d'aquestes proves realitzades els recollim a la Taula IV.5.

**Taula IV.5:** *Coefficients de distribució ( $K_D$ ) dels diferents anions en  $\text{H}_2\text{O}$  i acètic, amb HPC i HMC, ( $K_D \pm 0,01$ ).*

Anions	HMC(HAc)	HMC( $\text{H}_2\text{O}$ )	HPC(HAc)	HPC( $\text{H}_2\text{O}$ )
$\text{NO}_2^-$	0,48	0,63	0,35	0,39
$\text{Sy}^-$	0,02	0,10	0,09	0,24
$\text{Bz}^-$	0,32	0,71	0,44	0,32
$\text{SCN}^-$	0,41	0,19	0,40	0,32

En el cas del derivat més hidrofílic, el HMC, trobem diferències de distribució més grans respecte al medi aquós inicial emprat, de manera que pels nítrits, el salicilat i el benzoat trobem majors coeficients de distribució en aigua, mentre que pel tiocianat és menor trobant major extracció d'aquest anió en presència de l'acètic. En canvi, per l'altre agent transportador estudiat més hidrofòbic, el HPC, en general les diferències són menors

excepte pel salicilat que s'extreu millor des d'una dissolució inicial d'aigua enlloc d'una d'acètic. Aquests resultats que, en general, afavoreixen l'extracció dels anions en estudi en absència d'acetat, manifesten la competitivitat d'aquest anió en el procés d'extracció. Aquest comportament pot ésser aprofitat en els processos de transport a través de membranes líquides. D'altra banda, el fet que els coeficients de distribució del salicilat siguin més baixos es pot interpretar com una conseqüència de la seva major hidrofilitat relativa.

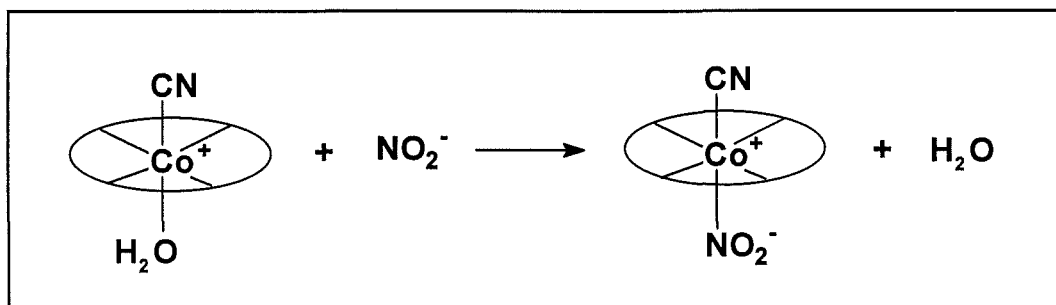
Per comprovar el diferent caràcter hidrofòbic d'aquests agents transportadors emprats, vam determinar experimentalment la seva distribució entre la fase orgànica i les fases aquoses estudiades, bé d'aigua bé d'acètic, on les fases aquoses corresponents no contenen en cap cas els anions d'interès. En aquest cas, els coeficients de distribució trobats ens confirmen el que ja prevèiem, que el HPC amb el grup radical propílic és més hidrofòbic que el HMC amb un grup metílic (Taula IV.6).

**Taula IV.6:** Coeficients de distribució ( $K_D$ ) dels agents transportadors HPC i HMC, en aigua i en acètic, ( $K_D \pm 0,01$ ).

"Carrier"	HAc	H <sub>2</sub> O
HMC	2,93	1,26

#### IV.4.2.2 PROCESSOS D'EXTRACCIÓ

Els processos d'extracció dels anions estudiats, nitrits, benzoat, salicilat i tiocianat, es basen en la seva reacció amb l'agent transportador, tal que:



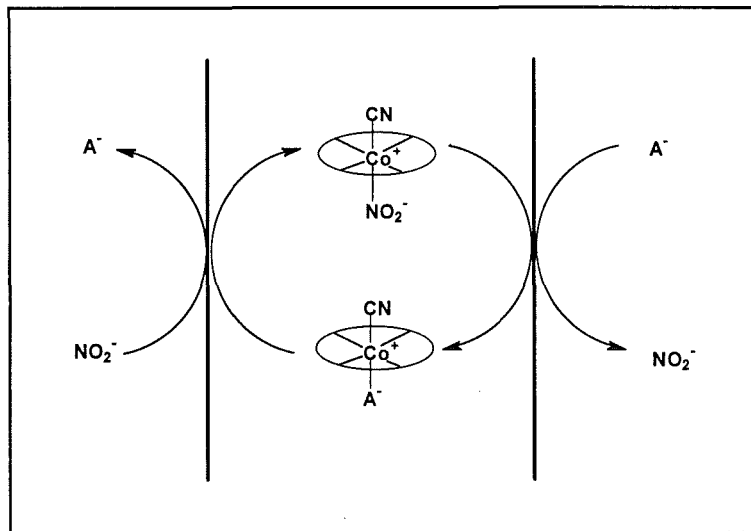
on intercanviem un grup aquo per l'anió corresponent.

#### IV.4.3 TRANSPORT DE NITRITS DE DISSOLUCIONS ACÈTIQUES A TRAVÉS D'UNA MEMBRANA LÍQUIDA SUPORTADA LAMINAR CONTENINT ELS DERIVATS DE LA VITAMINA B<sub>12</sub> (HPC I HMC) COM A TRANSPORTADORS.

El transport aniònic facilitat, en part similar al catiònic que ha estat àmpliament conegut i estudiat, és pot aconseguir mitjançant dos tipus de molècules transportadores, bé amb un agent transportador neutre que transporta l'anió juntament amb un catió, que és doncs co-transportat (figura I.7a), o bé amb un agent transportador carregat positivament que transporta l'anió d'interès en un sentit, i un altre anió del medi receptor en el sentit contrari, mitjançant l'anomenat sistema de contra-transport (figura I.7b).

En el nostre cas, es tracta d'un sistema de contra-transport, un transportador lipofílic carregat positivament (un catió) forma enllaç amb l'anió en el procés d'intercanvi aniònic d'extracció en la interfase dissolució carregada/membrana, i el transporta a través de la membrana. Aleshores, aquest anió és intercanviat amb un altre anió present en la dissolució aquosa receptora (que serà el contra-transportat), alliberant-se en aquesta fase en l'anomenat procés de reextracció. El resultat net final és l'establiment de fluxos oposats dels anions d'interès i dels contra-transportats que són transferits d'una dissolució aquosa a una altra a través d'una membrana líquida suportada en sentits oposats.

El nostre sistema es comporta com un sistema de contra-transport, de manera que en la dissolució receptora cal la presència d'un anió que pugui ser transportat pels nostres agents transportadors en sentit contrari a l'anió que volem separar de la dissolució carregada, inicialment els nitrits ( $\text{NO}_2^-$ ) (veure reacció d'extracció i figura IV.12).



**Figura IV.12:** Sistema de membrana líquida pel transport iònic dels nitrits. On  $A^-$  representa l'ió contra-transportat.

A continuació, i fent servir els resultats obtinguts en els estudis anteriors de distribució líquid-líquid, anem a desenvolupar un sistema de membranes líquides suportades

pel transport de nitrits, i a estudiar sistemàticament algunes de les variables que més l'afecten.

Els paràmetres investigats inclouen el tipus i concentració dels transportadors emprats en aquest estudi pel transport de nitrits (HPC i HMC), i les condicions químiques de la dissolució receptora, com són pH i concentració de tiocianat que actua d'anió contra-transportat. També ens endinsarem en el comportament selectiu d'aquesta membrana enfront d'altres anions, i compararem el seu comportament amb els corresponents ISEs (elèctrodes selectius d'ions), com s'ha fet en d'altres casos.<sup>9,48</sup> Aleshores realitzem un conjunt d'experiments per investigar aquest sistema, tot emprant el procediment descrit anteriorment.

#### IV.4.3.1 ESTUDI DE LA FASE MEMBRANA

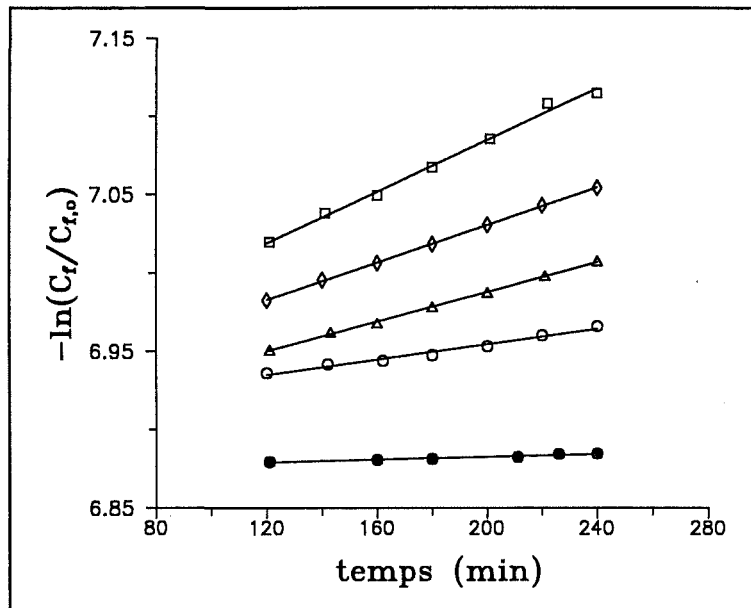
El primer paràmetre que vam estudiar és la influència de la **composició de la fase membrana** en el transport de  $\text{NO}_2^-$  a través de MLS laminar. Vam emprar els dos agents esmentats, HPC i HMC, i en vam assajar la seva selectivitat com a transportadors en el nostre sistema de contra-transport descrit, tot comparant la seva eficiència. El HPC és un cobirinat hidrofòbic que ha estat emprat en el desenvolupament d'electrodes selectius d'ions pel nitrit.<sup>21</sup>

Per determinar la influència de la concentració de transportador en la permeació de  $\text{NO}_2^-$ , portem a terme una sèrie d'experiments a diferents concentracions d'agent transportador, on la dissolució carregada inicial conté  $1,00 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{NaNO}_2$  a pH 5,25, i la dissolució receptora inicial  $1,00 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{NaSCN}$  a pH 8,75. El transport de nitrits el determinem mitjançant l'anàlisi periòdica de mostres de la dissolució receptora, que transformats convenientment es representen a la figura IV.13. Aquests valors de concentració els vam fer servir per calcular el coeficient de permeabilitat de la membrana pel nitrit com hem descrit anteriorment. La figura IV.14 mostra la corba que relaciona la concentració d'agent transportador (HPC i HMC) present a la membrana amb la permeabilitat d'aquesta pel  $\text{NO}_2^-$ .

Aquestes dades demostren com a mida que la concentració del transportador a la fase membrana augmenta, el coeficient de permeabilitat també augmenta, conseqüència lògica del major nombre de molècules transportadores a la membrana. A les concentracions més altes de transportador el coeficient de permeabilitat tendeix a un "plateau", indicant-nos un procés limitat per la difusió a la fase orgànica.<sup>49</sup> Vam poder comprobar com en absència de transportador a la membrana la permeació del nitrit era insignificant, és a dir el transport de  $\text{NO}_2^-$  és facilitat per l'agent transportador.

El cobirinat més lipofílic, el HPC, produeix un major flux de nitrit a través de la membrana líquida degut a la menor distribució del propi transportador des de la membrana a les fases aquoses adjacents. Aquesta correlació entre lipofilitat i flux s'observa generalment en els sistemes de transport a través de membranes.<sup>50,51</sup> Tot i que

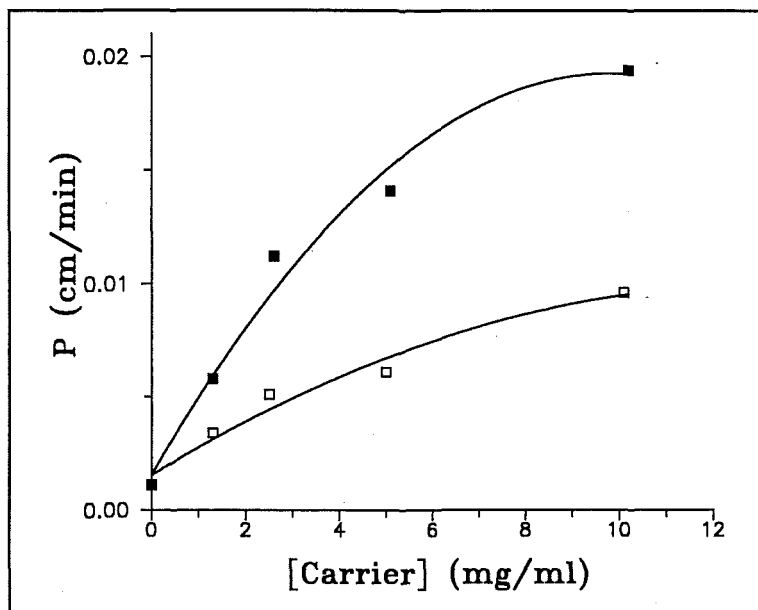
aparentment un augment de la lipofilitat del transportador és desitjada i aconseguida fàcilment augmentant la longitud de les cadenes laterals o radicals alquílics del cobirinat, cal remarcar que no es tracta d'una estratègia universal. En efecte, en varis casos, un augment de la lipofilitat induït per grups benzil,<sup>4</sup> o per cadenes alquíliques llargues,<sup>52</sup> redueixen el poder acomplexant i, per tant, disminueix l'eficàcia del transportador. En el cas del desenvolupament dels ISEs es requereixen altes lipofilitats per part dels agents transportadors o ionòfors per aconseguir límits de detecció bons i temps de vida llargs.<sup>53</sup>



**Figura IV.13:** Influència de la concentració del transportador HPC en la permeació del nitrit a través de la MLS. La concentració del HPC (en mg/ml) és: (●) 0, (○) 1,3, (△) 2,6, (◇) 5,1, i (□) 10,2. L'eix d'ordenades correspon al logaritme de la concentració de nitrit a la dissolució carregada.

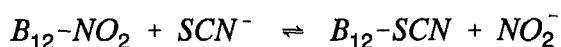
#### IV.4.3.2 ESTUDI DE LA INFLUÈNCIA DE LES VARIABLES QUÍMIQUES DE LA FASE AQUOSA RECEPTORA SOBRE EL TRANSPORT DE NITRITS A TRAVÉS DE LA MLS LAMINAR

En aquest cas, ens endinsarem a esbrinar com afecten els paràmetres químics de la fase aquosa receptora que intervenen en el transport de nitrit a través de la MLS laminar dissenyada. D'aquesta manera estudiarem la influència del pH i de la concentració de l'anió contra-transportat, el tiocianat ( $\text{SCN}^-$ ).



**Figura IV.14:** Efecte de la concentració del transportador en el coeficient de permeabilitat pel nitrit, ( $P \pm 0,01$  cm/min): (■) HPC, (□) HMC.

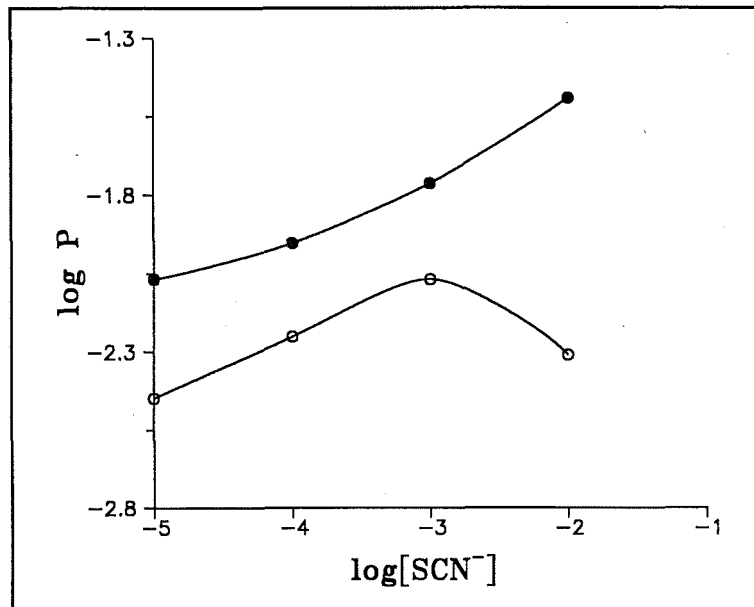
La **concentració de tiocianat** en la dissolució receptora es va variar des de  $1,00 \cdot 10^{-4}$  fins  $1,00 \cdot 10^{-2}$  M (sempre a  $\text{pH} = 8,75$ ), mentre la dissolució carregada inicial contenia  $1,00 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{NaNO}_2$ , a  $\text{pH} 5,25$ , i la concentració de transportador a la membrana, HPC o HMC, era de 10,2 i 10,1 mg/ml, respectivament. Les dades obtingudes es recullen en la Taula IV.7 en forma del corresponent coeficient de permeabilitat, i en la gràfica de la figura IV.15, on representem la corba del  $\log P$  front el logaritme de la concentració del  $\text{NaSCN}$  (M). Observem que pel transportador més lipofílic o hidrofòbic, el HPC, a mida que la concentració de tiocianat augmenta, també augmenta el coeficient de permeabilitat pel transport del nitrit, en lògica concordança amb el paper del tiocianat com agent de reextracció que es transporta en sentit contrari respecte el nitrit. Aquest efecte també segueix una lleugera preferència del transportador pels anions del tiocianat enfront el nitrit, fet que ja ha estat observat en els experiments amb ISEs.<sup>21</sup> A més, en un tractament teòric fet per sistemes de contra-transport, Morf i col.laboradors han indicat que s'aconsegueix la permeabilitat màxima quan la selectivitat del transportador per l'ió transportat i per l'agent de reextracció és aproximadament la mateixa.<sup>12</sup> El mateix treball remarca que si el transportador té més preferència per un dels dos anions, per l'anió que volem transportar o bé pel que és contra-transportat, s'espera una disminució significativa de la velocitat de transport.



**Taula IV.7:** Influència de la concentració de NaSCN a la dissolució receptora sobre el coeficient de permeabilitat (cm/min) pel nitrit.

[NaSCN] (M)	HPC	HMC
0	0,010 ± 0,001	0,004 ± 0,001
1,00.10 <sup>-4</sup>	0,013 ± 0,001	0,006 ± 0,001
1,00.10 <sup>-3</sup>	0,019 ± 0,001	0,010 ± 0,001
1,00.10 <sup>-2</sup>	0,036 ± 0,001	0,006 ± 0,001

*Nota:* La incertesa en el valor de  $P$  està calculada a partir de la incertesa del pendent de la regressió lineal obtinguda de la representació del  $\ln([\text{nitrit}]_t/[\text{nitrit}]_{t_0})$  front temps (min).



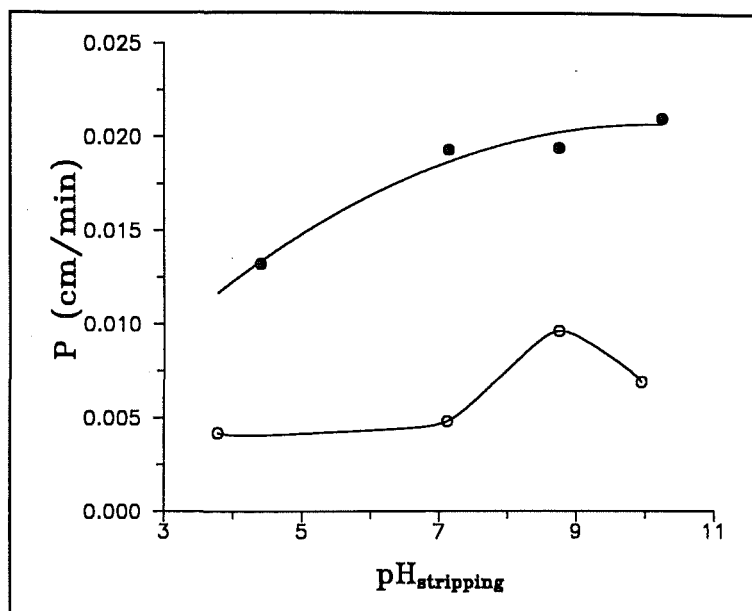
**Figura IV.15:** Influència de la concentració de tiocianat (SCN<sup>-</sup>) en la dissolució de receptora o de reextracció sobre el coeficient de permeabilitat (cm/min) pel nitrit.

Pel HMC, inicialment s'evidència un augment del coeficient de la permeabilitat a mida que creix la concentració de tiocianat a la dissolució receptora (figura IV.15), però a 1,00.10<sup>-2</sup> M de NaSCN s'observa una disminució del transport del nitrit a través de la MLS. Aquest comportament és ben diferent al del transportador HPC, i una possible explicació és la disminució de la concentració del transportador HMC a la fase membrana degut a la seva major hidrofilitat, afavorint-se aquest efecte per altes concentracions de l'agent de reextracció que estableix la forma aquosa del HMC amb SCN<sup>-</sup> coordinat.

En ambdós casos, en absència de tiocianat s'observa una permeabilitat pel nitrit significativa, tot i que certament reduïda. Aquest fet ens fa pensar que el transport de nitrit pot ser induït també per un gradient de pH entre les dissolucions aquoses. En aquest cas, el mecanisme de contra-transport implica que mentre el nitrit és transportat en un sentit, l'hidròxid ho és en el contrari. Per verificar aquesta hipòtesi, es va investigar l'**efecte del pH de la dissolució receptora o de reextracció** en la permeació del nitrit. D'aquesta manera, es van realitzar una sèrie d'experiments on es va variar el pH de la dissolució receptora entre 4,40 i 10,24, mantenint la resta de paràmetres com anteriorment, i amb 10,2 mg/ml d'HPC a la fase membrana. L'augment de la permeabilitat amb el pH en el cas del HPC, tal i com podem veure en la figura IV.16, es pot atribuir a l'activitat dels ions d'hidròxid (OH<sup>-</sup>) de la dissolució receptora. Aquests resultats correlacionen estudis fets amb elèctrodes selectius d'ions demostren com el pH afecta significativament a la resposta dels elèctrodes,<sup>54</sup> la qual cosa indica una possible coordinació dels ions d'hidròxid amb el cobirinat HPC, fet totalment consistent en relació als estudis d'ISEs realitzats on s'utilitza un transportador iònic derivat de la vitamina B<sub>12</sub> que inclús és lleugerament diferent.<sup>22</sup> Cal destacar que el transport de nitrit és considerablement menys eficient quan l'hidròxid és l'únic agent de reextracció present, degut a que la selectivitat del HPC pel nitrit i per l'hidròxid és significativament diferent, el que està d'acord amb les suggerències teòriques fetes per Morf i col.laboradors abans esmentades.<sup>12</sup>

La següent sèrie d'experiments es centra a estudiar la influència del pH de la dissolució receptora sobre la permeació de nitrit quan fem servir l'HMC com a transportador a la fase membrana. En el cas del HMC tenim 10,1 mg/ml, i el rang de pH assajat va ser entre 3,98 i 9,95. Els resultats obtinguts (veure figura IV.16), mostren un augment del coeficient de permeabilitat pel nitrit fins arribar a pH 9, a partir del qual la permeabilitat comença a disminuir. Aquest fenomen havia estat vist anteriorment per Tohda i col.laboradors en un sistema de transport per cations,<sup>55</sup> on es va trobar una disminució en el transport de sodi a un determinat pH. Aquesta disminució es va atribuir a una difusió cap enrera, és a dir en sentit oposat al del transport facilitat de nitrit esperat, i degut també a una disminució del gradient de pH entre les fases aquoses carregada i receptora.<sup>69</sup> En el nostre cas, tenim una situació lleugerament diferent. Així, la disminució de l'eficiència del transport està relacionada, com en el cas del tiocianat, amb la difusió del transportador de la fase membrana a les fases aquoses degut al seu caràcter parcialment hidrofílic, que comporta una disminució de la seva concentració i per tant de la formació de complexos amb el nitrit disminuint-ne conseqüentment el seu transport.





**Figura IV.16:** Efecte del pH de la dissolució receptora en el coeficient de permeabilitat pel nitrit, ( $P \pm 0,001$  cm/min): (●) HPC, (○) HMC.

#### IV.4.3.3 PROVES DE SELECTIVITAT AMB D'ALTRES ANIONS (BENZOAT, SALICILAT, TIOCIANAT)

Arrel del coneixement previ de la selectivitat dels elèctrodes selectius d'ions basats en membranes de clorur de polivinilidè (PVC) impregnades amb el transportador HPC, pels anions de nitrit, salicilat i tiocianat, i la posterior observació que la seva selectivitat venia afectada per la naturalesa del plastificant emprat,<sup>21</sup> ens va induir a assajar aquesta selectivitat en el nostre sistema de MLS carregada amb 10,2 mg/ml de HPC. Els coeficients de permeabilitat es recullen en la taula següent:

**Taula IV.8:** Coeficients de permeabilitat (cm/min) per diferents anions amb HPC a la MLS.

Anions	P
$\text{NO}_2^-$	$0,010 \pm 0,001$
$\text{SCN}^-$	$0,011 \pm 0,001$
$\text{Sy}^-$	$0,021 \pm 0,002$
$\text{Bz}^-$	$0,025 \pm 0,001$

La concentració dels anions a la dissolució carregada era de  $1,00 \cdot 10^{-3}$  M i a la dissolució receptora teniem trishidroxiaminometà (TRIS) 0,50 M a pH 8,75 regulat amb HCl i en absència de tiocianat, així doncs, amb els ions hidròxil com a únics agents de reextracció. Tot i que els ISEs basats en el mateix transportador presentaven bona resposta pels quatre anions, eren més selectius pel nitrit, el tiocianat i el salicilat, que no pas pel benzoat. En canvi, com podem veure dels resultats obtinguts i graficats en la figura IV.17 en forma de  $-\ln(C_f/C_{f,0})$  o  $-\ln([Anió]_f/[Anió]_{f,0})$  front el temps (min), la nostra MLS és més selectiva pel benzoat. Aquest fet es pot relacionar amb les interaccions  $\pi$ - $\pi$  possibles entre el benzoat i el dissolvent de la fase membrana, el cumè, que poden facilitar l'extracció del benzoat cap a la membrana líquida i per tant augmentar el coeficient de permeabilitat d'aquest anió respecte al que s'esperava. Això bé recolzat pel comportament dels ISEs enfront al plastificant emprat, presentant millor selectivitat pel benzoat quan fem el NPOE (o-nitrofenil octil eter) enlloc del DOS (dioctil sebacat). També en aquest cas podem parlar d'interaccions  $\pi$ - $\pi$  entre el benzoat i el NPOE.

La membrana segueix el comportament de l'extracció, que és el pas determinant de la permeabilitat a la membrana, excepte pel salicilat. En el cas del salicilat trobàvem una distribució sobtadament baixa corresponent a la seva major hidrofilitat relativa. Tot i així, el valor del coeficient de permeabilitat del salicilat contrasta amb el corresponent valor de distribució (d'extracció), fet que es pot interpretar com una conseqüència de la seva relativament alta difusivitat a través de la membrana en cumè, ja que és la difusió en la membrana la que determina la velocitat del transport.

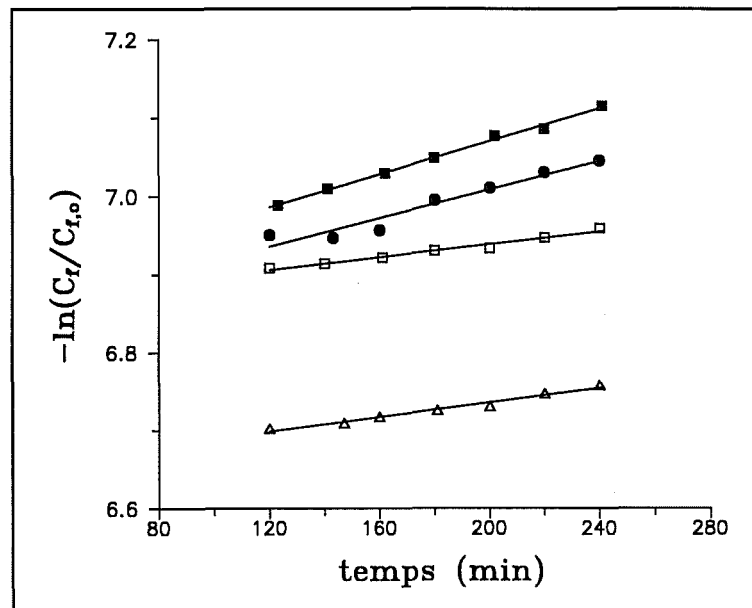
Amb aquests resultats de selectivitat, vam calcular els factors de selectivitat entre anions enfront al tiocianat segons l'expressió següent:

$$S_A = \frac{P_X}{P_A}$$

on A és el tiocianat, X es refereix a la resta d'anions estudiats, i P correspon al valor del coeficient de permeabilitat del sistema de transport facilitat amb MLS laminar per cada anió. Els valors d'aquests factors de selectivitat es troben recollits en la taula següent (Taula IV.9), d'on podem concloure que el tiocianat també pot actuar com un bon agent de reextracció pel transport dels anions salicilat i benzoat a través de la MLS que conté HPC d'agent transportador.

**Taula IV.9:** Factors de selectivitat ( $S_A$ ) enfront el tiocianat pels diferents anions amb HPC a la MLS.

Anions	$S_A$
SCN <sup>-</sup>	1,00
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,88
Sy <sup>-</sup>	1,96
Bz <sup>-</sup>	2,27



**Figura IV.17:** Selectivitat de la MLS contenint HPC a la fase membrana. En la gràfica: (□) nitrit, (Δ) tiocianat, (●) salicilat, i (■) benzoat.

#### IV.5. CONCLUSIONS

Dels resultats que s'han obtingut en aquest estudi, podem treure'n algunes conclusions relatives al transport de certs anions a través de membranes líquides suportades (MLS) en configuració laminar. Al mateix temps, és possible correlacionar les dades de transport amb sistemes d'elèctrodes selectius d'ions (ISEs) pels mateixos anions.

1. Cobirinats lipofílics com els derivats de la vitamina B<sub>12</sub> que hem preparat convenientment, l'heptapropil i l'heptametil cobirinats d'aquocianocobalt(III) (HPC i HMC respectivament), es poden fer servir en el transport selectiu d'anions en un sistema de MLS de format laminar.
2. Per altra banda, aquest treball senta les bases pel disseny i l'optimització de sistemes de transport d'anions fent servir membranes líquides carregades amb cobirinats, treient informació important dels resultats obtinguts amb els estudis previs amb elèctrodes.
3. Conseqüentment, dels resultats obtinguts en MLS es poden aplicar al coneixement del sistema d'ISEs corresponents, per millorar-lo i optimitzar-lo adequadament.
4. Hem observat en aquest estudi una correlació específica entre les propietats sensores dels ISEs i el fenomen de transport a través de MLS. Així, la selectivitat trobada pels ions SCN<sup>-</sup> i NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en ISEs és verificada en el transport per membranes líquides.
5. Com era d'esperar, hem trobat millors permeabilitats pel HPC que pel HMC, degut al seu caràcter més lipofílic que li comporta un temps de vida de la ML més llarg i efectiu.
6. El nostre sistema de MLS laminar, era un sistema de contra-transport, doncs necessitàvem d'un contra-anió que fos transportat en sentit contrari als nitrits. Així mentre els nitrits es transporten de la fase aquosa carregada a la receptora a través de la ML, el contra-anió va de la receptora a la carregada. Cal doncs, que el contra-anió formi complexe amb l'agent transportador a la fase membrana més afavorit que pel nitrit perquè hi hagi un intercanvi d'anions a la interfase membrana/solució receptora, que afavoreixi la transferència de massa dels nitrits.
7. El mètode analític desenvolupat per discriminar barreges binàries dels anions presents a les mostres de la dissolució receptora en els estudis de transport a través

de ML, salicilat i acetat, benzoat i acetat, i tiocianat i acetat, ha estat un mètode d'anàlisi de multicomponents per regressió lineal multivariada (RLM) a la zona de l'UV-visible. Es van escollir les millors condicions d'anàlisi, tan de pH com de registre dels espectres corresponents (bé d'absorbància, de primera derivada o de la suma d'àrees) al millor rang de longituds d'ona, emprant com a criteri d'optimització en aquest cas el % d'error predit per cada analit, escollint com a millor rang de  $\lambda$  el que conté el % d'error predit mínim.

## IV.6. BIBLIOGRAFIA

- 1.- Tsukube, H. In Liquid membranes: Chemical applications, Araki, T.; Tsukube, H., Eds., CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, (1990); p. 26-76.
- 2.- Noble, R.D.; Way, J.D., Liquid membranes: Theory and applications, ACS Symposium Series 347, American Chemical Society, Washington, D.C., (1987).
- 3.- Palet, C.; Muñoz, M.; Daunert, S.; Bachas, L.G.; Valiente, M, *Anal. Chem.*, **1993**, *65(11)*, p. 1533-1536.
- 4.- Izatt, R.M.; Lamb, J.D.; Bruening, R.L., *Sep. Sci. Technol.*, **1988**, *23*, p. 1645-1658.
- 5.- Meyerhoff, M.E.; Opdycke, W.N., *Adv. Clin. Chem.*, **1986**, *25*, p. 1-45.
- 6.- McDowell, W.J., *Sep. Sci. Technol.*, **1988**, *23*, p. 1251-1268.
- 7.- Behr, J.P.; Lehn, J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, p. 6108-6110.
- 8.- Lamb, J. D.; Christensen, J. J.; Izatt, S. R.; Bedke, K.; Astin, M. S.; Izatt, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, p. 3399-3403.
- 9.- Tabushi, I.; Kobuke, Y.; Imuta, J.-I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, p. 6152-6157.
- 10.- Maruyama, K.; Tsukube, H.; Araki, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, p. 5197-5203.
- 11.- Tsukube, H., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1983**, *104*, p. 29-34.
- 12.- Morf, W. E.; Huser, M.; Lindemann, B.; Schulthess, P.; Simon, W., *Helv. Chim. Acta*, **1986**, *69*, p. 1333-1342.
- 13.- Kokufuta, E.; Nobusawa, M., *J. Membr. Sci.*, **1990**, *48*, p. 141-154.
- 14.- Wotring, V. J.; Johnson, D. M.; Daunert, S.; Bachas, L. G. In Immunochemical Assays and Biosensor Technology for the 1990s; Nakamura, R. M.; Kahasara, Y.; Rechnitz, G. A., Eds., American Society of Microbiology: Washington, D.C., (1992); p. 355-376.
- 15.- Pratt, J.M., Inorganic Chemistry of Vitamin B<sub>12</sub>, Academic Press, New York, (1972).
- 16.- Thusius, D.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, p. 2629-2635.
- 17.- Hasinoff, B.B., *Can. J. Chem.*, **1974**, *52*, p. 910-914.
- 18.- Schulthess, P.; Amman, D.; Simon, W.; Caderas, C.; Stepánek, R.; Kräutler, B., *Helv. Chim. Acta*, **1984**, *67*, p. 1026-1032.
- 19.- Schulthess, P.; Amman, D.; Kräutler, B.; Caderas, C.; Stepánek, R.; Simon, W., *Anal. Chem.*, **1985**, *57*, p. 1397-1401.
- 20.- Stepánek, R.; Kräutler, B.; Schulthess, P.; Lindemann, B.; Amman, D.; Simon, W., *Anal. Chim. Acta*, **1986**, *182*, p. 83-90.
- 21.- Daunert, S.; Witkowski, A.; Bachas, L. G., *Prog. Clin. Biol. Res.*, **1989**, *292*, p. 215-225.
- 22.- Daunert, S.; Bachas, L. G., *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, p. 499-503.

- 23.- Florido, A.; Daunert, S.; Bachas, L. G., *Electroanalysis*, **1991**, *3*, p. 177-182.
- 24.- Chaniotakis, N.; Meyerhoff, M.E., *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, p. 185-188.
- 25.- Chang, Q.; Meyerhoff, M.E., *Anal. Chim. Acta*, **1986**, *186*, p.81-90.
- 26.- Amman, D.; Huser, M.; Kräutler, B.; Rusterholz, B.; Schulthess, P.; Lindemann, B.; Halder, E.; Simon, W., *Helv. Chim. Acta*, **1986**, *69*, p. 849-854.
- 27.- Hambright, P., In Porphyryns and Metalloporphyryns, *Smith, K.M., Ed., Elsevier*, New York, (1976); p. 233-278.
- 28.- Murakami, Y.; Hisaeda, Y.; Ozaki, T., *Chem. Lett.*, **1985**, p. 473-476.
- 29.- Murakami, Y.; Hisaeda, Y.; Ohno, T.; Ozaki, T., *Chem. Lett.*, **1985**, p. 477-480.
- 30.- Murakami, Y.; Hisaeda, Y.; Ozaki, T.; Ohno, T., *Chem. Lett.*, **1985**, p. 1711-1714.
- 31.- Murakami, Y.; Hisaeda, Y.; Ohno, T.; Matsuda, Y., *Chem. Lett.*, **1986**, p. 731-734.
- 32.- Murakami, Y. ; Hisaeda, Y.; Ohno, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, *57*, p. 2091-2097.
- 33.- Wetherman, *Doctoral Thesis*, ETH-Zürich, **1968**.
- 34.- Marczenko, Z. In Separation and Spectrophotometric Determination of Elements, *2nd Edition, Ellis Horwood Limited-John Wiley & Sons*, New York, (**1986**); p. 418-420.
- 35.- Fox, J.B., *Anal. chem.*, **1979**, *51*, p. 1493.
- 36.- Chaube, A.; Baveja, A.K.; Gupta, V.K., *Talanta*, **1984**, *31*, p. 391.
- 37.- Nair, J.; Gupta, V.K., *Anal. Chim. Acta*, **1979**, *111*, p. 311.
- 38.- Bashir, W.A.; Flamerz, S., *Talanta*, **1981**, *28*, p. 697.
- 39.- Chaube, A.; Baveja, A.K.; Gupta, V.K., *Anal. Chim. Acta*, **1982**, *143*, p. 273.
- 40.- Baveja, A.K.; Nair, J.; Gupta, V.K., *Analyst*, **1981**, *106*, p. 955.
- 41.- Palet, C.; Riba, J.; Muñoz, M.; MasPOCH, S.; Valiente, M., *Reunión del Grupo de Espectroscopía Analítica, Sociedad Española de Química Analítica, May 1992, Paper A9*, Girona, Spain.
- 42.- Daunert, S., *Tesi doctoral*, Estudio y Desarrollo de Métodos Bioanalíticos. Inmunoensayos Enzimáticos y Membranas Líquidas, UB-Barcelona, Spain, **1991**.
- 43.- Thomas, J.D.R., *Anal. Chim. Acta*, **1986**, *180*, p. 289-297.
- 44.- Hofmeister, F., *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.*, **1888**, *24*, p. 247.
- 45.- 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.
- 46.- Golding, B.T., In Comprehensive Organic Chemistry, Vol. 5; Barton, D.; Ollis, W.D., Eds., Pergamon Press, New York, (1979); Chapter 24.4.
- 47.- Murakami, Y., *Adv. Chem. Ser.*, **1980**, *191*, p. 179-199.
- 48.- Wotring, V. J.; Johnson, D. M.; Bachas, L. G., *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, p. 1506-1510.
- 49.- Danesi, P.R., *Sep. Sci. and Tech.*, **1984-85**, *19 (11&12)*, p. 857-894.
- 50.- Stolwijk, T. B.; Sudhölter, E. J. R.; Reinhoudt, D. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**,

111, p. 6321-6329.

- 51.- Lamb, J. D.; Bruening, R. L.; Izatt, R. M.; Hirashima, Y.; Tse, P.-K.; Christensen, J. J., *J. Membr. Sci.*, **1988**, *37*, p.13-26.
- 52.- Gehrig, P.; Morf, W. E.; Welti, M.; Pretsch, E.; Simon, W., *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, p. 203-212.
- 53.- Dinten, O.; Spichiger, U. E.; Chaniotakis, N.; Gehrig, P.; Rusterholz, B.; Morf, W.; Simon, W., *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, p. 596-603.
- 54.- O'Reilly, S. A.; Daunert, S.; Bachas, L. G., *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, p. 1278-1281.
- 55.- Tohda, K.; Suzuki, K.; Inoue, T.; Minatoya, R.; Inoue, H.; Shirai, T., *Anal. Lett.*, **1989**, *22*, p. 2167-2174.



## ***CAPÍTOL V***

**TRANSPORT SELECTIU D'ESPÈCIES NEUTRES (ÀCIDS  
DICARBOXÍLICS) AMB DIAMINES COM AGENTS  
TRANSPORTADORS**

*Continguts Capítol V*

- V.1. *Introducció*
- V.2. *Objectius*
- V.3. *Experimental*
  - V.3.1 *Reactius i dissolucions*
  - V.3.2 *Aparells*
  - V.3.3 *Tècnica d'anàlisi emprada*
  - V.3.4 *Procediment experimental*
- V.4. *Resultats i discussió*
  - V.4.1 *Estudi dels processos de distribució líquid-líquid*
  - V.4.2 *Transport selectiu d'adipic de dissolucions aquoses a través d'una membrana líquida suportada laminar contenint diamines com agents transportadors*
- V.5. *Conclusions*
- V.6. *Bibliografia*

## V.1. INTRODUCCIÓ

El transport d'espècies neutres a través de membranes líquides suportades, Ha estat objecte d'estudis recents, per exemple, s'ha desenvolupat un sistema de MLS sobre silicona per la separació d'enantiòmers de mescles racèmiques, de manera que emprant un transportador enantioselectiu, podem separar un enantiòmer de l'altre.<sup>1</sup> Generalment, el transport d'espècies neutres avança en el camp del transport de compostos o substrats importants i claus en el camp de la biologia, bé per la simulació i estudi de sistemes biològics bé per la separació d'aquests compostos naturals de certs medis biològics. Així, trobem l'estudi del transport de D-glucosamina a través de membranes líquides suportades contenint un aldèhid lipofílic com agent transportador, el benzaldehyd de 4-octadeciloxil (ODBA), mitjançant una reacció a la fase orgànica que implica un reconeixement molecular.<sup>2</sup> La força impulsora del transport és la diferència de pH entre la dissolució carregada bàsica i la dissolució receptora àcida. També el transport d'amines és possible per formació d'enllaços covalents amb els agents transportadors i el compost.<sup>3</sup> El transport selectiu d'urea, de gran interès en medicina, per exemple, és possible a través de MLS mitjançant l'ús de transportadors macrocíclics, tipus èters corona que actúen selectivament però poc eficientment, o bé amb metalomacrocíclics que contenen grups funcionals selectius i més efectius gràcies a les cavitats dels transportadors on l'urea s'hi encabeix, aconseguint-se el transport d'urea per un mecanisme de reconeixement molecular.<sup>4</sup> S'aconsegueixen millores en l'estabilitat d'aquest tipus de membranes emprant transportadors modificats amb grups radicals lipofílics. El transport de nucleòsids es pot augmentar mitjançant l'ús de membranes líquides amb agents de reconeixement molecular com a transportadors, que interaccionen amb els substrats via formació de parells àcid-base,<sup>5</sup> d'aplicació interessant en quimioteràpia antiviral.

Durant els últims anys ha augmentat l'interès de l'extracció química de productes de fermentació, i dels productes de fermentació àcids. En aquest sentit, els àcids hidroxicarboxílics són de gran importància industrial.<sup>6</sup> Els processos de separació clàssics d'aquests compostos, com l'àcid cítric i d'altres àcids, es basaven principalment en processos de precipitació. L'alternativa a aquests processos la trobem en l'extracció líquid-líquid. Així, trobem a la literatura l'estudi sobre l'extracció de l'àcid cítric ( $H_3Cit$ , àcid tricarboxílic que també emprarem en el nostre sistema de MLS) amb butanol secundari (2-BuOH).<sup>6</sup> Es tracta d'un sistema líquid-líquid ternari, de tres fases, doncs el butanol és força soluble en aigua, de manera que tindrem dues fases diferenciades molt estretes i una tercera majoritària, mescla d'ambdós dissolvents. Com l'àcid cítric es troba a concentracions molt inferiors a la dels dissolvents en qüestió, podrem tractar al sistema com un sistema binari aigua-butanol, on la formació de complexos hidratats entre el butanol i l'aigua i l'extracció de l'àcid cítric en la fase alcohòlica en forma del complexe també hidratat, van ser determinats al llarg d'aquest estudi.<sup>6,7</sup>

Quan a l'extracció d'anions dicarboxilats, hem trobat informació sobre l'extracció líquid-líquid d'aquests amb extractants de bescanvi aniònic com ara compostos de difosfoni,<sup>8</sup> per a la modelització molecular del procés.<sup>9</sup> Els anions dicarboxilats estudiats són isòmers del ftalat (ftalat, isoftalat i tereftalat), i el dibenzoiltartrat, tots ells anions dicarboxílics amb anells aromàtics (nosaltres treballarem però amb anions dicarboxílics alifàtics). En aquest cas no s'aprofunditza en l'estudi de la influència del dissolvent de la fase orgànica, però sí que es fa una predicció de l'eficiència de l'extracció mitjançant la determinació de l'estabilitat del complexe corresponent. Per aquesta predicció es comparen les energies de formació dels corresponents parells iònics (1:1 i 2:2) entre els anions dicarboxilats i els transportadors, cations de difosfoni, amb les característiques de l'extracció dels sistemes respectius; i tenint en conte varis factors, com la distància entre centres actius o enllaçants, les interaccions electroestàtiques amb les corresponents energies electroestàtiques, i, sobretot, les energies d'associació (definides com la diferència entre l'energia total dels parells iònics i la suma dels valors d'energia total de les espècies involucrades en el parell iònic per separat). Tenint en conte aquests paràmetres, podrem predir el tipus de complexe més estable (d'energia mínima) extret en cada cas, i l'abast de l'extracció.<sup>9</sup>

Mitjançant equacions empíriques amb bons coeficients de correlació ( $r^2 > 0,9$ ), s'han determinat els coeficients de distribució teòrics de varis soluts en extracció líquid-líquid, relacionats amb les propietats físiques del dissolvent escollit com a fase orgànica d'extracció. Entre varis casos, destaquem el dels àcids dicarboxílics, tal que el coeficient de distribució corresponent entre aigua i èter, o aigua i isobutanol, depèn del nombre d'àtoms de carboni de l'àcid en qüestió.<sup>10</sup>

A nivell industrial, s'han dissenyat i desenvolupat processos de recuperació d'àcids dicarboxílics com el glutàric, el succínic i l'adípnic de medis aquosos d'una planta de generació d'àcid adípnic, mitjançant l'esterificació dels àcids i la seva posterior extracció amb benzè ( $C_6H_6$ ).<sup>11</sup> D'altra banda, es coneix que l'extracció dels àcids oxàlic, malònic i succínic s'aconsegueix amb triioctilamina com d'agent extractant en varis dissolvents orgànics.<sup>12</sup> Els coeficients de distribució respectius són funció de la concentració de l'àcid i de l'extractant a la fase orgànica, així com del tipus de dissolvent orgànic que afavoreix la solubilitat o no dels complexos 1:1 formats entre l'àcid i l'extractant. També amb triioctilamina s'ha estudiat l'extracció del succínic, el malònic i el glutàric, en diferents dissolvents orgànics, trobant que l'extracció del succínic es pobre en comparació amb els altres.<sup>13</sup> D'altres agents extractants, per exemple els òxids de trioctilfosfina (TOPO) en hexà de dissolvent orgànic, s'han emprat per l'extracció d'aquests àcids dicarboxílics com l'oxàlic, el malònic, el succínic, el glutàric i l'adípnic, i també per àcids monocarboxílics.<sup>14</sup> També utilitzant l'òxid d'octil(fenil)-N,N,-diisobutylcarbamoilmetilfosfina (CMPO) en tetracloretilè, s'ha estudiat l'extracció d'àcids monocarboxílics i dicarboxílics.<sup>15</sup> Amb l'àcid isobutíric d'agent extractant i acètic de dissolvent orgànic, s'aconsegueix l'extracció i separació de l'àcid valèric i/o del caproic de medis aquosos mixtes en presència d'adípnic i/o metilglutàric.<sup>16</sup>

Els processos d'extracció s'empren també en la purificació d'àcids dicarboxílics de tamany diferents, amb nombre d'àtoms de carboni des de 2 fins a 8, amb extracció dels mateixos en dissolvents orgànics immiscibles en aigua com, per exemple, amb la ciclohexanona, i amb cetonès i amides aconseguint els majors rendiments d'extracció. En aquests processos es reciclen sempre els dissolvents orgànics emprats.<sup>17</sup>

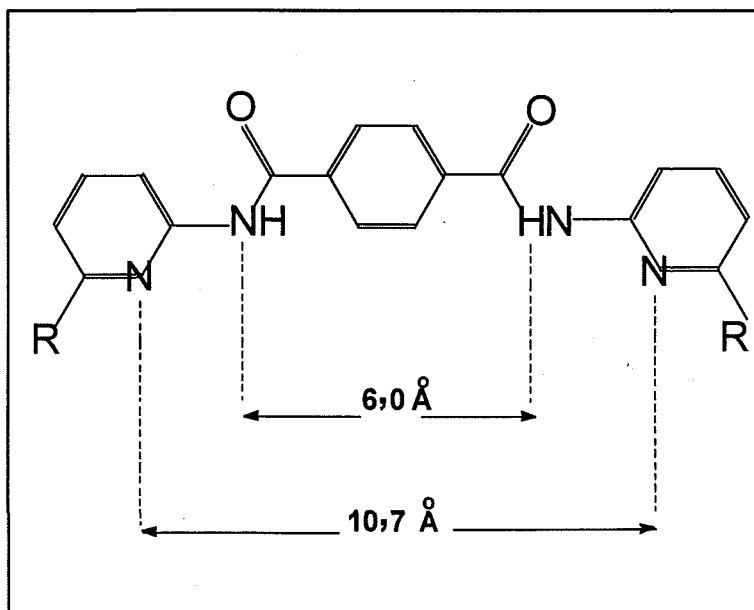
D'altra banda, agents extractants pels àcids dicarboxílics s'han emprat i estudiat com a receptors selectius mitjançant reconeixement molecular,<sup>18,19</sup> emprant estructures complexes amb dos grups amida i dos grups piridina que interaccionen per ponts hidrogen amb els compostos dicarboxílics. Segons les distàncies entre aquests grups amida i piridina del transportador, s'aconsegueix la formació de complexos i, per tant, l'extracció de determinats àcids dicarboxílics, com l'adípnic, que per tamany i reconeixement molecular interacciona amb aquests grups actius del transportador per ponts d'hidrogen.<sup>18</sup> Nosàltes treballarem amb agents transportadors d'aquest tipus, amb grups radicals de la piridina diferents, amb dos grups metil, la di-2-amido-6-metilpiridina (AMM) o amb dos grups butil (AMB), la di-2-amido-6-butilpiridina. A la figura V.1 representem aquestes molècules, destacant-ne aquests centres o grups actius d'amida i piridina que els caracteritzen. Ens cal assegurar-nos doncs, el preparar dissolucions amb els compostos orgànics en forma àcida.

Els àcids dicarboxílics són àcids dèbils amb valors de  $pK_1$  i  $pK_2$  relativament propers, molt propers en el cas d'àcids de cadena llarga on els dos centres d'unió són, per tant,

idèntics, equivalents i independents. Això és degut a que qualsevol dels dos grups carboxílics de la molècula poden perdre un protó en la primera etapa i originar així dues molècules impossibles de distingir. Ara bé, a mida que aquesta cadena disminueix, pels àcids dicarboxílics de cadena més curta les diferències entre pK augmenten degut a repulsions electroestàtiques dins la molècula.<sup>20</sup> Així, recollim a la Taula V.1 aquestes constants d'acidesa dels àcids dicarboxílics a estudiar,<sup>21</sup> així com de l'acètic i del cítric que compararem al llarg de l'estudi amb la resta.

**Taula V.1:** Constants d'acidesa dels diferents àcids dicarboxílics, de l'acètic i del cítric.<sup>21</sup>

àcid	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>
acètic	4,75	-	-
cítric	6,38	4,66	3,08
succínic	4,21	5,64	-
glutàric	4,34	5,27	-
adípica	4,41	5,30	-
dimetilglutàric	3,70	6,34	-



**Figura V.1:** Esquema de les molècules d'agent transportador emprades en aquest estudi pel transport d'àcids dicarboxílics, especialment adípica, a través de MLS. On R = -CH<sub>3</sub> per l'AMM, i R = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> per l'AMB.

D'altres molècules d'aquest tipus, s'han sintetitzat com a receptors d'àcids dicarboxílics de geometries diferents i tamany diferents. En aquest cas, l'espaiador entre els grups amidopiridina pot ser més complexe i contenir varis anells aromàtics enllaçats entre sí convenientment, permetent doncs distàncies majors entre els grups funcionals actius (els amidopiridina) i, per tant, cavitats majors per donar cabuda a àcids dicarboxílics majors i més ramificats.<sup>22</sup>

D'altra banda, s'han portat a terme estudis per tal d'aplicar els coneixements d'extracció d'àcids dicarboxílics, i sobretot dels anions dicarboxilats, en elèctrodes selectius d'anions, sense massa èxit fins l'actualitat,<sup>23</sup> fent servir receptors selectius amb propietats de reconeixement molecular (segons el tamany de la molècula a detectar), tractant-se de receptors artificials, és a dir, molècules que s'han sintetitzat i incorporat a les membranes plastificades de PVC dels sensors. Un dels problemes es troba en la solubilitat dels receptors en les membranes, que és molt baixa.

En el nostre cas, els objectius del present estudi van adreçats a la separació d'àcids dicarboxílics mitjançant el transport selectiu a través de membranes líquides contenint diamines de disseny específic com agents transportadors. Com hem esmentat abans, els àcids dicarboxílics es troben, per exemple, com a producte de reacció de processos de fermentació bioquímics naturals. Concretament, són el resultat de la *w*-oxidació d'àcids grassos<sup>20,24,25</sup>, i són també productes intermitjos en el cicle d'oxidació de l'àcid cítric<sup>24,25</sup> (del qual n'esbrinarem també el comportament del sistema de MLS pel seu transport). En la *w*-oxidació, primerament té lloc l'hidroxilació de l'àcid gras pel grup metil oposat a l'extrem carboxílic de l'àcid. Aquest àcid gras així hidroxilat, pot ser oxidat per formar-se l'àcid dicarboxílic corresponent. Aquest procés normalment té lloc amb àcids grassos de cadena mitja, de manera que l'àcid dicarboxílic format es pot activar pels dos extrems de la molècula per formar l'èster de l'acetil-CoA, que alhora es pot oxidar per formar d'altres àcids dicarboxílics de cadena curta, com per exemple l'àcid adípic (C<sub>6</sub>) i el succínic (C<sub>4</sub>).<sup>25</sup> De manera que podrem controlar aquests tipus de processos (de fermentació, principalment), si controlem la generació d'algun d'aquests productes, dels esmentats àcids dicarboxílics.

D'altra banda, la separació d'aquestes molècules és la clau de la seva purificació i la possibilitat d'aplicacions específiques.<sup>20,24,25</sup>

## **V.2. OBJECTIUS**

Els objectius que es pretenen assolir amb el desenvolupament de l'estudi sobre el transport d'àcids dicarboxílics a través de membranes líquides suportades, son els següents:

- 1.- Disseny d'un sistema de membrana líquida mitjançant proves de distribució líquid-líquid d'adípíic en discontinu, entre dissolucions aquoses i dissolucions de di-2-amido-6-metilpiridina (AMM) o di-2-amido-6-butilpiridina (AMB) en querosè o cumè.
- 2.- Implementació del sistema dissenyat en membranes líquides en suports sòlids microporosos laminars, fent servir di-2-amido-6-metilpiridina (AMM) i di-2-amido-6-butilpiridina (AMB) com agents transportadors.
- 3.- Estudi de la influència de les variables químiques sobre el transport d'àcid adípíic, com a model, en el sistema de membrana líquida suportada dissenyat.
- 4.- Determinació de la selectivitat del sistema de membrana líquida davant d'altres àcids orgànics mono, di i tricarboxílics.
- 5.- Desenvolupament d'una tècnica d'anàlisi que permeti la determinació acurada d'àcids carboxílics per a la determinació de mostres amb mescles d'aquests àcids carboxílics de tamany diferent, com son l'àcid succínic, el glutàric, el dimetilglutàric (dicarboxílics), el cítric (tricarboxílic), i l'acètic (monocarboxílic). Aquesta tècnica és necessària per l'estudi del transport en membranes líquides i ens determinarà l'exactitud de les dades experimentals.

## V.3. EXPERIMENTAL

### V.3.1 REACTIUS I DISSOLUCIONS

#### Reactius

- Àcid clorhídric (HCl), Fisher Scientific, (EUA)
- Àcid acètic (CH<sub>3</sub>COOH, HAc) glacial, Probus R.A., (Espanya)
- Àcid cítric (tricarboxílic), Merck per a síntesi, (Alemanya)
- Àcids dicarboxílics com, l'àcid butanodioic o succínic, l'àcid pentanodioic o glutàric, l'àcid hexanodioic o adípíic, i l'àcid 3,3-dimetilglutàric, > 99% de riquesa, Merck per a síntesi, (Alemanya)
- Àcid decanodioic o sebàic (dicarboxílic), > 98% de riquesa, Merck per a síntesi, (Alemanya)
- Acetat sòdic trihidratat (NaAc.3H<sub>2</sub>O) sòlid, 99% riquesa, Panreac P.A., (Espanya)
- Àcid fosfòric (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 85% (p/p), Merck, (Alemanya)
- Amoniac (NH<sub>3</sub>) concentrat (15 M), Panreac P.A., (Espanya)
- Clorur sòdic (NaCl), Panreac P.A., (Espanya)
- Dodecanol, Merck per a síntesi, (Alemanya)
- Dihidrogen fosfat sòdic (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), Merck, (Alemanya)
- Hidrogen fosfat sòdic (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), Merck, (Alemanya)
- Hidròxid sòdic (NaOH), 97% (p/p), Panreac P.A., (Espanya)
- Metanol (MeOH), per cromatografia, ChromAR, Promochem (Espanya)
- Querosè, Fluka, (Alemanya)
- Tris(hidroximetil)aminometà (Tris), Merck, (Alemanya)
- Di-2-amido-6-metilpiridina de fenil (AMM), i di-2-amido-6-butilpiridina de fenil (AMB), sintetitzat, purificat i caracteritzat als laboratoris dels Professors Leonidas G. Bachas i Sylvia Daunert de la University of Kentucky, (EUA)
- 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

#### Dissolucions

- *Dissolució reguladora de dihidrogen fosfat/hidrogen fosfat (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>/HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ("tampó")*, a pH=7,0 i 0,0125 M de força iònica (I) per a la dissolució de reextracció.
- *Dissolucions patró dels àcids dicarboxílics i de l'àcid cítric i acètic*, per separat de concentració 0,1 M en aigua bi-destil.lada.
- *Dissolució carregada o "feed"*. Preparem dissolucions dels àcids per separat, per dilució adequada de les dissolucions patró (escollim 5.10<sup>-3</sup> M de concentració dels àcids), afegint HCl fins a pH 3,0 i NaCl per ajustar la força iònica a 0,1 M. Només



- en el cas de l'estudi de selectivitat del sistema de MLS, prepararem una dissolució carregada amb mescla de tots els àcids junts estudiats prèviament per separat.
- *Dissolució receptora o "stripping"*. Fent servir la dissolució reguladora esmentada anteriorment, a diferents pH al llarg de tot l'estudi i ajustant la força iònica a 0,1 M amb NaCl. Inicialment treballarem a pH 7,0.
  - *Dissolució orgànica o fase membrana*. Preparem volums petits de dissolucions orgàniques (10 ml) de cada un dels compostos sintetitzats (AMM i AMB), en querosè, i un 1% (v/v) de dodecanol per augmentar la solubilitat de les amines.
  - *Fase mòbil* pel HPLC. Dissolució aquosa d'àcid fosfòric 50 mM, aproximadament 0,3% (p/p), a pH 2,7 ajustat amb amoniac pur, que filtrem convenientment, i degasifiquem al buit i en bany d'ultrasons.

### V.3.2 APARELLS

- Agitador Rotatori Cenco, per a l'estudi d'extracció líquid-líquid, (Espanya)
- Centrífuga, a 2500 rpm, Pacisa, (Espanya)
- 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, DZM 1, 5/20000, per a mesurar la velocitat (rpm) dels agitadors de la cel.la, (Alemanya)
- Motors d'agitació D.C., (JVC; 0-15 V; 0-0,5 A), (Espanya)
- Cromatògraf líquid d'alta resolució (HPLC), Shimadzu, amb dues bombes de pressió LC-9A, un registrador dels pics Cromatopac, i amb detector UV-visible (veure figura V.2), (Espanya)
- Columna formada per una fase estacionària no polar d'hidrocarburs de cadena llarga, C<sub>18</sub>, Separon™ SGX RPS, de tamany de partícula de 7 µm, i de longitud de 15 cm i diàmetre de 3,3 mm. Per tant, sent no polar, treballarem en fase inversa (veure capítol I), (República Txeca)
- Bany d'ultrasons, Branson, model B1200, (EUA)

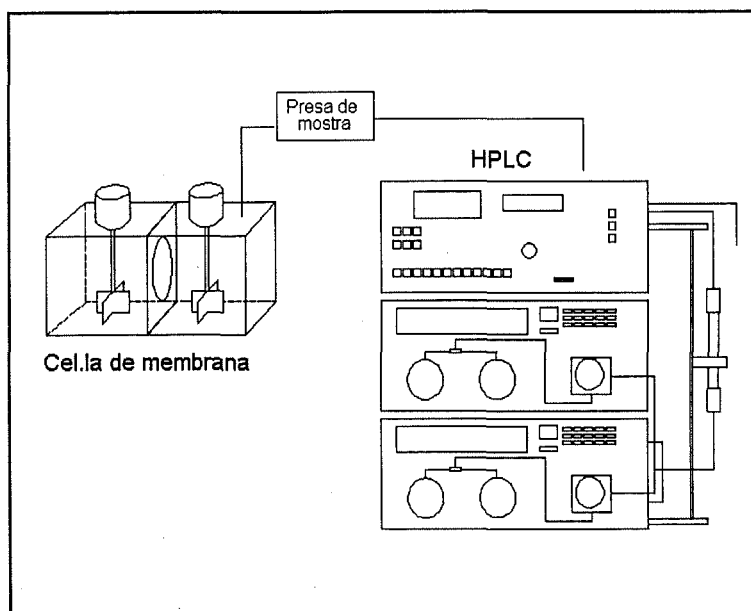
### V.3.3 TÈCNICA D'ANÀLISI EMPRADA

La determinació dels àcids dicarboxílics es pot dur a terme per valoració àcid-base amb un agent valorant i indicadors adequats;<sup>26</sup> així es podrien valorar amb NaOH, i d'indicadors podríem fer servir el brau de bromtimol, i el vermell de fenol. De totes maneres, no és un camí viable en els experiments de MLS on les mostres de la dissolució carregada tindran un pH ajustat e independent del contingut d'àcid, pH que també anirà variant al llarg del transport. Les mostres de la dissolució receptora es troben a pH constant amb l'ajut d'un tampó. Així, l'acidesa mai podria ser el paràmetre per controlar la

concentració d'àcid dicarboxílic en estudi. Quan determinem la selectivitat de la membrana líquida suportada utilitzant la mescla d'àcids, és encara més difícil la determinació individualitzada.

Per això, vam abandonar aquesta via i ens vam decantar per la determinació cromatogràfica. Vam pensar inicialment en la determinació per cromatografia de gasos (GC),<sup>27</sup> però presentava serioses dificultats, doncs requereix d'un procediment complex i temps d'anàlisi força llargs. Primerament, requereix de la derivatització prèvia dels compostos a analitzar, generalment cap a la formació d'esters i, en segon lloc, la separació d'àcids dicarboxílics per GC no es pot assolir sense modificar prèviament la columna, necessari per eliminar la forta adsorció i les cues degudes a la presència de grups àcids fortament polars. Calen doncs fases estacionàries mixtes, les més emprades per aquests casos contenen àcid fosfòric o algun altre àcid.

D'aquesta manera, vam veure més adient la determinació per cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC),<sup>28-31</sup> que ens permetrà determinar tots els àcids dicarboxílics objecte d'estudi, sense derivatitzacions ni dels àcids ni de la columna comercial. Així podrem determinar tan mescles com als àcids individuals. En la figura V.2, podem veure l'esquema de l'equip de cromatografia líquida emprat.



**Figura V.2:** Esquema general de l'equip de HPLC emprat per a la determinació d'àcids dicarboxílics al llarg dels experiments de transport a través de MLS (cel.la de membrana).

En el cas de la determinació per HPLC, és possible la determinació directa dels àcids en qüestió mitjançant una columna de fase inversa, fase mòbil amb àcid fosfòric i detecció espectrofotomètrica a la zona de l'UV, a 210 nm;<sup>30</sup> en d'altres casos, s'empren columnes d'intercanvi catiònic on té lloc un mecanisme de separació combinació de l'exclusió iònica i de la fase inversa, amb fase mòbil d'àcid sulfúric, i també detecció a l'UV (210 nm).<sup>31</sup> Ara bé, en molts treballs s'ha procedit a la determinació d'àcids dicarboxílics mitjançant derivatització precolumna d'aquests. Per exemple, podem determinar amb fase inversa C<sub>18</sub> amb gradient d'elució els derivats diesters de metilmetoxicoumarin (MMC) dels àcids dicarboxílics majoritàriament de cadena C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, i en quantitats apreciables per àcids més petits que C<sub>5</sub>.<sup>32</sup> En aquest cas es requereix més d'un 50% (v/v) de metanol per l'elució d'aquests diesters, la detecció és fluorimètrica, es tracta d'un procediment de derivatització llarg, i calen grans volums de mostra (en el nostre cas les mostres seràn aproximadament de 1 ml), per tot això vam descartar aquesta possibilitat. El 3-Brommetil-6,7-dimetoxi-1-metil-2(1*H*)-quinoxalinona és un reactiu de derivatització d'àcids carboxílics i dicarboxílics selectiu i altament sensible, formant-se els corresponents esters fluorescents que es separen en columna de fase inversa C<sub>18</sub>, i amb gradient d'elució 57-100% (v/v) de metanol en aigua.<sup>33</sup> Aquest reactiu però és molt car. Per últim, esmentarem la derivatització dels àcids dicarboxílics cap a la formació de les corresponents 2-nitrofenil-hidrazides que separarem amb columna de fase inversa, fase mòbil d'acetonitril i tampó fosfat contenint bromur de tetrametilamoni (TMA), i detecció colorimètrica a 400 nm.<sup>34</sup> En aquest cas, la derivatització és força llarga, requereix aproximadament d'una hora.

Sent viable la determinació directa d'àcids dicarboxílics, com ja hem esmentat inicialment,<sup>30,31</sup> vam evitar qualsevol possibilitat que inclogui la derivatització dels àcids, doncs només ens complicarà i allargarà les anàlisis. Així, vam escollir una fase estacionària (columna) no polar d'hidrocarburs de cadena llarga, C<sub>18</sub>, de fase inversa, de tamany de partícula de 7 µm, i, per tant, la fase mòbil escollida és una fase polar. Trobem exemples a la bibliografia que fan servir bàsicament dos tipus diferents de fases mòbils aquoses, una de sulfúric,<sup>31,35</sup> i l'altra de fosfòric.<sup>30</sup> També trobem exemples amb fase mòbil mixta, amb metanol, aigua i fosfòric a les proporcions adequades.<sup>30,35</sup> La fase mòbil més adient per a la determinació dels àcids dicarboxílics a determinar, del cítric i de l'acètic, és una fase aquosa d'àcid fosfòric 50 mM (aprox. al 0,3% p/p) a pH 2,7 ajustat amb NH<sub>3</sub>.<sup>29,35,36</sup> L'addició d'agents modificadors orgànics a la fase mòbil és molt útil per aconseguir disminuir els temps de retenció de les espècies a separar i determinar. D'aquesta manera, assajarem diferents proporcions de metanol a la fase mòbil per tal d'assolir la millor composició per cada component a analitzar. El flux recomanat oscil·la en tots els casos entre 0,8 i 1,0 ml/min, tot i que serà un paràmetre que optimitzarem pel nostre sistema. La detecció és espectrofotomètrica a la zona de l'ultraviolat, a 210 nm. L'optimització de

les condicions d'anàlisi la vam fer de manera sistemàtica, és a dir variant cadascun dels paràmetres en estudi mentre mantenim la resta constants.

Primer de tot, vam dirigir-nos doncs a l'optimització del flux de fase mòbil, i posteriorment ajustarem la proporció de metanol més adient. L'optimització la vam fer per a la determinació d'adípíc, doncs és l'àcid dicarboxílic que fem servir de model en el transport facilitat amb el sistema de MLS, i, per tant, amb el que farem més proves i haurem d'analitzar més sovint.

Les condicions de partida són flux de 1 ml/min i 30% (v/v) de metanol de la fase mòbil. En el cas de l'adípíc, ens trobem amb un flux òptim de 0,8 ml/min aconseguint un pic resolt (no massa ample, i sense cues) en un temps de retenció ( $t_r$ ) prou baix, de 2,4 minuts. En aquestes condicions, vam procedir a variar la quantitat de metanol des del 10 fins al 40% (v/v), trobant un pic resolt a 5,0 minuts amb un 15% (v/v). Triem aquestes condicions, 0,8 ml/min i 15% (v/v) de metanol de la fase mòbil per a la determinació de l'adípíc a partir d'ara.

Posteriorment i seguint aquest sistema, mantenint el flux de 0,8 ml/min, vàrem optimitzar la proporció de metanol necessària per a una determinació de la resta d'àcids en estudi en dissolucions d'un sol component. Els resultats obtinguts per a cada àcid es troben recollits en la Taula V.1. Com es pot observar, la força de retenció per la fase estacionària segueix bastant el balanç hidrofílic-lipofílic (HLB) de cada àcid.

**Taula V.1:** Resultats de l'optimització de la proporció de metanol a la fase mòbil.

Àcid	fòrmula empírica	%MeOH (v/v)	$t_r$
Cítric	$\text{HOOCCH}_2(\text{COOH})\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$	5	1,7
Acètic	$\text{CH}_3\text{COOH}$	10	1,7
Succínic	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	10	1,8
Glutàric	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	15	2,4
Adípíc	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	15	5,0
Dimetilglutaric	$\text{HOOCCH}_2(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$	20	7,0

D'altra banda, quan tenim mescla de tots els àcids a la dissolució carregada, i estudiem el transport de cadascun per tant determinar la selectivitat del sistema de MLS, ens caldrà trobar altre cop les millors condicions per assolir l'anàlisi amb un temps raonable i sense solapaments entre els pics dels diferents components. Per tal d'apropar-nos a les condicions de resolució de mescles i, per tal d'optimitzar (disminuir) els temps de retenció

dels diferents àcids, vam variar les condicions anteriors, especialment modificant la proporció de metanol pels diferents àcids individuals. Els resultats es troben a la Taula V.2.

**Taula V.2:** Resultats de l'optimització de la proporció de metanol a la fase mòbil, amb temps de retenció més separats.

Àcid	fòrmula empírica	%MeOH (v/v)	t <sub>r</sub>
Cítric	HOOCCH <sub>2</sub> (COOH)C(OH)CH <sub>2</sub> COOH	5	1,7
Acètic	CH <sub>3</sub> COOH	5	1,9
Succínic	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	5	2,3
Glutàric	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	10	3,1
Adipic	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	15	5,0
Dimetilglutaric	HOOCCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	25	10,2

Segons aquests resultats, no serà possible treballar en règim isocràtic per resoldre mescles d'àcids carboxílics, i per això vam decidir investigar la determinació de mescles mitjançant un **gradient d'elució**, el qual haurem d'optimitzar. Fent servir dues bombes de pressió, amb una impulsem la dissolució aquosa de fosfòric, i amb l'altra el metanol, i així, gràcies a la possibilitat de programar aquestes bombes, podem anar variant la composició de la fase mòbil a l'entrada de la columna i d'aquesta manera anar canviant les condicions de polaritat de la mateixa i, per tant, les distribucions entre aquesta i la fase estacionària dels àcids de la mescla. És el que s'anomena un gradient d'elució. Vam assajar diversos gradients d'elució, primer tenint en compte la separació i resolució dels pics i després intentant escurçar el temps d'anàlisi sense variar aquesta resolució, fins aconseguir el millor gradient, amb tots els pics resolts, i amb el temps d'anàlisi optimitzat (Taula V.3). Aquest gradient optimitzat el representem gràficament a la figura V.3.

**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 <sub>r</sub>
Cítric	HOOCCH <sub>2</sub> (COOH)C(OH)CH <sub>2</sub> COOH	2,25
Acètic	CH <sub>3</sub> COOH	2,10
Succínic	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	3,20
Glutàric	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	5,90
Adipic	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	8,40
Dimetilglutaric	HOOCCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	12,98