



Universitat de Girona

DEVELOPMENT OF CHEMICAL SEPARATION PROCESSES FOR THE TREATMENT AND MONITORING OF METALLIC CATIONS AND OXOANIONS IN POLLUTED WATERS

Raquel GÜELL MARTÍ

Dipòsit legal: GI-I458-2011

<http://hdl.handle.net/10803/51663>

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei [TDX](#) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio [TDR](#) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the [TDX](#) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



University of Girona
Chemistry Department
Analytical Chemistry Unit

**DEVELOPMENT OF CHEMICAL SEPARATION PROCESSES
FOR THE TREATMENT AND MONITORING OF METALLIC
CATIONS AND OXOANIONS IN POLLUTED WATERS**

PhD Dissertation presented by

Raquel Güell Martí

In candidacy for the degree of doctor in Chemistry
at the University of Girona

Girona, May 2011



Enriqueta Anticó Daró, professora titular del Departament de Química de la Universitat de Girona i **Clàudia Fontàs Rigau**, professora agregada del Departament de Química de la Universitat de Girona.

CERTIFIQUEM:

Que els estudis recollits en aquesta memòria sota el títol “**Development of chemical separation processes for the treatment and monitoring of metallic cations and oxoanions in polluted waters**”, han estat realitzats sota la nostra direcció per **Raquel Güell Martí**, llicenciada en Química, per optar al grau de Doctora en Ciències, especialitat Química (menció de Doctor Europeu) per la Universitat de Girona.

I perquè així consti, signem la present certificació.

Girona, 10 de maig del 2011

Dra. Enriqueta Anticó Daró

Dra. Clàudia Fontàs Rigau

The development of this thesis has been funded by two research projects from the Spanish National Research Programme:

- *“Técnicas de separación avanzadas. Procesos integrados de purificación de productos químicos y tratamiento de aguas y suelos contaminados”* (Ref. PPQ2002-04267-C03-02).
- *“Desarrollo de procesos químicos de separación para la caracterización y remedio de sistemas contaminados”* (Ref. CTQ2005-09430-C05-03).

Raquel Güell gratefully acknowledges a PhD research grant from the University of Girona (Ref. BR06/10) as well as the mobility grant by Vives University Network (Drac Formació Avançada) and a mobility grant by the University of Girona.

Part of the experimental work of this thesis was performed in:

- Nanobioelectronics & Biosensors Group, Institut Català de Nanotecnologia, CIN2 (ICN, CSIC) (Spain).
- Department of Chemistry, Universitat Autònoma de Barcelona (Spain).
- CQFB/REQUIMTE, Chemistry Department, FCT, Universidade Nova de Lisboa (Portugal).

LIST OF PAPERS RESULTING FROM THIS RESEARCH

- R. Güell, C. Fontàs, V. Salvadó, E. Anticó, *Development of a selective optical sensor for Cr(VI) monitoring in polluted waters*, Anal. Chim. Acta 594 (2007) 162-168.
- R. Güell, E. Anticó, V. Salvadó, C. Fontàs, *Efficient hollow fiber supported liquid membrane system for the removal and preconcentration of Cr(VI) at trace levels*, Sep. Purif. Technol. 62 (2008) 389-393.
- R. Güell, G. Aragay, C. Fontàs, E. Anticó, A. Merkoçi, *Sensitive and stable monitoring of lead and cadmium in seawater using screen-printed electrode and electrochemical stripping analysis*, Anal. Chim. Acta 627 (2008) 219-224.
- R. Güell, C. Fontàs, V. Salvadó, E. Anticó, *Modelling of liquid-liquid extraction and liquid membrane separation of arsenic species in environmental matrices*, Sep. Purif. Technol. 72 (2010) 319-325.
- R. Güell, C. Fontàs, E. Anticó, V. Salvadó, J.G. Crespo, S. Velizarov, *Transport and separation of arsenate and arsenite from aqueous media by supported liquid membrane and anion-exchange membranes*, Sep. Purif. Technol. (2011, doi: 10.1016/j.seppur.2011.05.015).
- R. Güell, E. Anticó, S. Kolev, J. Benavente, V. Salvadó, C. Fontàs, *Development and characterization of polymer inclusion membranes for the transport of As inorganic species from water samples* (2011, under revision).
- R. Güell, C. Fontàs, G. Aragay, A. Merkoçi, E. Anticó, *A flow-through system based on screen-printed electrodes for trace metal monitoring* (submitted to Anal. Chim. Acta).

CONTENTS

Abbreviations	i
Resum	iii
Summary	ix
CHAPTER 1. Introduction and objectives	1
1.1. Introducció	3
1.1.1. Oxoanions i metalls tòxics	5
1.1.1.1. Oxoanions de crom i arsènic	5
1.1.1.2. Metalls pesants	16
1.1.2. Processos de separació químics per al tractament de mostra	25
1.1.2.1. Extracció líquid-líquid	25
1.1.2.2. Sistemes de separació basats en membranes	28
1.1.3. Sensors químics per monitoritzar espècies	63
1.1.3.1. Els sensors electroquímics	65
1.1.3.2. Els sensors òptics	77
1.1.4. Referències	88
1.2. Objectius	111
1.3. Outline and objectives	113
CHAPTER 2. Separation systems based on Aliquat 336 for As(V) and As(III): solvent extraction and membrane transport	115
2.1. Modelling of liquid-liquid extraction and liquid membrane separation of arsenic species in environmental matrices	117
2.1.1. Abstract	117
2.1.2. Introduction	117
2.1.3. Experimental	119
2.1.3.1. Reagents and solutions	119
2.1.3.2. Apparatus	120
2.1.3.3. Liquid-liquid extraction experiments	120
2.1.3.4. Supported liquid membrane (SLM) experiments	121

2.1.4. Results and discussion	122
2.1.4.1. Preliminary liquid-liquid experiments	122
2.1.4.2. Modelling of As-Aliquat 336 liquid-liquid extraction	125
2.1.4.3. SLM experiments	129
2.1.4.4. Application of the SLM system	130
2.1.5. References	132
2.2. Transport and separation of arsenate and arsenite from aqueous media by supported liquid and anion-exchange membranes	134
2.2.1. Abstract	134
2.2.2. Introduction	134
2.2.3. Experimental	137
2.2.3.1. Reagents and solutions	137
2.2.3.2. Membranes	137
2.2.3.3. Transport experiments	138
2.2.4. Results and discussion	140
2.2.4.1. Supported liquid membranes	140
2.2.4.2. Anion-exchange membranes	142
2.2.4.3. Comparison of SLM and AEM for separation of As(V) and As(III)	145
2.2.4.4. Study of the effect of interfering anions	147
2.2.5. References	148
2.3. Development and characterization of polymer inclusion membranes for the transport of As inorganic species from water samples	150
2.3.1. Abstract	150
2.3.2. Introduction	150
2.3.3. Experimental	153
2.3.3.1. Reagents and solutions	153
2.3.3.2. Polymer inclusion membranes preparation	154
2.3.3.3. Transport experiments	154
2.3.3.4. Apparatus	155
2.3.3.5. Electrical impedance spectroscopy (IS) measurements	156
2.3.4. Results and discussion	156
2.3.4.1. Fundamentals of transport	156
2.3.4.2. Effect of membrane composition	158
2.3.4.3. PIM performance on As(V) and As(III) transport	164

2.3.4.4. Effect of the anions present in the matrix	165
2.3.4.5. Comparison of different membrane systems for as transport	167
2.3.5. References	170

CHAPTER 3. Chromate preconcentration and optical sensing with membranes incorporating Aliquat 336	173
3.1. Efficient hollow fiber supported liquid membrane system for the removal and preconcentration of Cr(VI) at trace levels	175
3.1.1. Abstract	175
3.1.2. Introduction	175
3.1.3. Experimental	177
3.1.3.1. Reagents and solutions	177
3.1.3.2. Apparatus	177
3.1.3.3. Hollow fiber supported liquid membrane experiments	178
3.1.4. Results and discussion	179
3.1.4.1. Influence of the chemical parameters	179
3.1.4.2. Influence of the physical parameters	182
3.1.4.3. Metal preconcentration experiments	184
3.1.4.4. Application	185
3.1.5. References	186
3.2. Development of a selective optical sensor for Cr(VI) monitoring in polluted waters	189
3.2.1. Abstract	189
3.2.2. Introduction	189
3.2.3. Experimental	191
3.2.3.1. Reagents and aqueous solutions	191
3.2.3.2. Apparatus	192
3.2.3.3. Membrane preparation	192
3.2.3.4. Absorbance measurements	193
3.2.4. Results and discussion	194
3.2.4.1. Principle of operation	194
3.2.4.2. Response characteristics	196
3.2.4.3. Analytical figures of merit	199
3.2.4.4. Analytical application	203

3.2.5. References	204
CHAPTER 4. Mercury-based screen printed electrodes for Zn, Cd, Pb and Cu detection in different natural matrices	207
4.1. Sensitive and stable monitoring of lead and cadmium in seawater using screen-printed electrode and electrochemical stripping analysis	209
4.1.1. Abstract	209
4.1.2. Introduction	209
4.1.3. Experimental	211
4.1.3.1. Chemicals and apparatus	211
4.1.3.2. Experimental conditions	212
4.1.3.3. Calibration and analysis of samples	213
4.1.4. Results and discussion	213
4.1.4.1. Response characteristics	213
4.1.4.2. Matrix effect	214
4.1.4.3 Analytical performance of the screen-printed electrodes	216
4.1.4.4. Long-term stability	218
4.1.5. References	219
4.2. A flow-through system based on screen-printed electrodes for trace metal monitoring	221
4.2.1. Abstract	221
4.2.2. Introduction	221
4.2.3. Experimental	223
4.2.3.1. Chemicals and apparatus	223
4.2.3.2. Experimental conditions	224
4.2.3.3. Calibration and analysis of samples	226
4.2.4. Results and discussion	226
4.2.4.1. Effect of supporting medium	226
4.2.4.2. Evaluation of the flow system	228
4.2.4.3. Interferences	229
4.2.4.4. Analytical parameters	231
4.2.4.5. Application	233
4.2.5. References	235

CHAPTER 5. Discussion of the results	237
5.1. Sistemes de membrana per al transport d'arsènic present en matrius aquoses	239
5.2. Sistemes de membrana basats en el portador Aliquat 336 per separar, preconcentrar i determinar Cr(VI)	257
5.3. Sistema de monitorització de metalls traça basat en microelèctrodes serigrafiats	268
Concluding remarks, outlooks and perspectives	281
Conclusions	283
Perspectives futures	286
Concluding remarks	289
Outlooks and perspectives	292
Agraïments	295

ABBREVIATIONS

- AAS: Espectroscòpia d'absorció atòmica
- ACA: Agència Catalana de l'Aigua
- AEM: Membrana de bescanvi aniònic (*Anion-Exchange Membrane*)
- Alamina 336: Tricaprilamina
- Aliquat 336: Clorur de metildioctilamoni
- ASV: Voltamperometria de redissolució anòdica (*Anodic Stripping Voltammetry*)
- CPE: Elèctrodes de pasta de carboni (*Carbon Paste Electrodes*)
- CTA: Triacetat de cel·lulosa (*cellulose triacetate*)
- Cyanex 272: Àcid di(2,4,4-trimetilpentil)fosfínic
- Cyanex 302: Àcid di(2,4,4-trimetilpentil)monotiofosfínic
- Cyanex 471: Sulfur de triisobutil fosfina
- Cyanex 921: Òxid de trialquilfosfina
- Cyanex 923: Barreja de quatre òxids de trialquilfosfina
- DBBP: Dibutil butilfosfat
- DBS: Dibutil sebacat
- DC18C6: Diciclohexà-18-corona-6
- DOS: Bis(2-etilhexil)sebacat
- DPC: 1,5-difenilcarbazida
- D2EHPA: Àcid di(2-etilhexil)fosfòric
- EPA: Agència de Protecció del Medi Ambient (*Environmental Protection Agency*)
- GCE: Elèctrode de carboni vitrificat (*Glassy Carbon Electrode*)
- HMDE: Elèctrode de gota penjant de mercuri (*Hanging Mercury Drop Electrode*)
- ICP-AES: Espectroscòpia d'emissió atòmica mitjançant plasma induït per alta freqüència
- ICP-MS: Espectrometria de masses amb font de plasma induït per alta freqüència
coeficient de distribució D
- ISE: Elèctrodes selectius d'ions (*Ion-Selective Electrodes*)
- Kelex 100: 7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinoleïna
- Lasalocid A: Derivat polièter cíclic d'un àcid carboxílic
- LIX-84: 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima
- MFE: Elèctrode de pel·lícula de mercuri (*Mercury Film Electrode*)

OMS: Organització Mundial de la Salut

PIM: Membrana d'inclusió polimèrica (*Polymeric Inclusion Membrane*)

PVC: Clorur de polivinil (*poly(vinyl chloride)*)

SLM: Membrana líquida suportada (*Supported Liquid Membrane*)

SPE: Microelèctrode serigrafiat (*Screen-Printed Electrode*)

TBA: Tributilamina

TBP: Tributilfosfat

t-BuDC18C6: Àcid dialquilnaftalensulfònic-18-corona-6

TLA: Trilaurilamina

TOA: Trioctilamina

TOPS-99: Àcid di(2-etilhexil)fosfòric

T2EHP: Tris(2-etilhexil)fosfat

2-NPOE: 2-nitrofeniloctilèter

2-NPPE: 2-nitrofenol fenil èter

RESUM DE LA TESI

La contaminació química de les aigües naturals és un problema global amb repercussió a nivell mundial. Donada la rellevància que té aquesta problemàtica, la investigació que es presenta en aquesta tesi es centra en el desenvolupament de tècniques de separació per al tractament i monitorització de contaminants inorgànics, concretament de diferents metalls pesants i dels oxoanions de crom(VI) i arsènic.

Hi ha una gran varietat de tècniques analítiques disponibles per determinar aquestes espècies en mostres aquoses, essent les més habituals les tècniques espectroscòpiques. Sovint, però, l'anàlisi directe d'algunes mostres ambientals no és possible, ja sigui per la complexitat de la matriu o bé perquè la concentració de l'anàlit és inferior al límit de detecció de la tècnica. En aquests casos, serà necessària una etapa prèvia de separació i/o preconcentració per tal d'eliminar les interferències i/o millorar els límits de detecció per als anàlits que es trobin a baixos nivells de concentració. Cal considerar també la importància de l'especiació de l'anàlit ja que sovint la toxicitat d'aquest està relacionada amb l'espècie en què es troba. També tenir present que el control de la contaminació al medi ambient requereix obtenir dades a temps real per poder actuar immediatament en cas d'alguna alerta. Per això, cal dissenyar dispositius que permetin la miniaturització i automatització dels processos que habitualment tenen lloc al laboratori d'anàlisi i que també permetin l'anàlisi *in situ*.

Així, tenint en compte els dos aspectes anteriors, en aquesta tesi s'han desenvolupat, per una banda tècniques de separació/preconcentració basades en diferents sistemes de membrana en què el mecanisme de transport proposat és un bescanvi aniònic per als oxoanions tòxics de crom(VI) i arsènic presents en matrius aquoses. Concretament, s'ha treballat amb membranes líquides suportades (SLM) que contenen com a portador una sal d'amoni quaternària disponible comercialment (Aliquat 336), membranes d'inclusió polimèriques (PIM) amb el mateix portador i membranes de bescanvi aniònic (AEM) comercials. D'altra banda, s'ha treballat en el desenvolupament de diferents sensors químics per tal de monitoritzar diversos metalls presents en matrius aquoses. Així, s'ha dissenyat un sistema de sensor òptic selectiu a Cr(VI) basat en membranes polimèriques utilitzant també el portador Aliquat 336 i s'ha

desenvolupat un sistema de monitorització per plom, coure, cadmi i zinc basat en microelèctrodes serigrafiats modificats amb mercuri.

Pel que fa a les espècies inorgàniques d'arsènic presents en aigües naturals, s'ha constatat en els diferents sistemes la gran importància que té el pH de la solució d'arsènic en l'efectivitat del seu transport ja que segons el pH predominaran espècies neutres ($\text{pH} < 3$ per al As(V) i $\text{pH} < 9$ per al As(III)) o bé espècies aniòniques amb diferent càrrega. Com que en tots els sistemes el transport es basa en un mecanisme d'extracció de bescanvi aniònic els millors resultats s'han obtingut treballant a pH neutres o bàsics.

Per tal de determinar la composició i les constants d'extracció de les espècies extretes, s'han realitzat uns estudis d'extracció líquid-líquid tant per a As(V) com per As(III) a pH 13 i els resultats, tractats gràficament i numèricament, indiquen que l'extracció d'ambdues espècies és deguda a la formació dels compostos amb estequiometria 1:2 i 1:3 (As:Aliquat 336), amb unes constants de formació de $\log K_{1,2} = 15,15 \pm 0,22$ i $\log K_{1,3} = 3,77 \pm 0,13$ per As(V), i $\log K_{1,2} = 15,43 \pm 0,18$ i $\log K_{1,3} = 3,57 \pm 0,25$ per As(III). Tot i que els valors de les constants de les dues espècies són molt similars, en l'estudi també s'ha constatat una gran diferència en la velocitat d'extracció de l'arsènic en funció del seu estat d'oxidació. Així, en el cas d'As(V) s'arriba a l'equilibri d'extracció amb només 5 min, mentre que per a l'As(III) són necessàries més de 2 h. Aquest diferent comportament cinètic ha permès la separació selectiva d'As(V) i As(III) a pH 13 utilitzant un sistema de SLM composta per Aliquat 336 i HCl com a fase receptora.

Considerant que les aigües naturals tenen aproximadament un pH de 7, s'ha fixat aquest pH per tal d'investigar els diferents paràmetres que afecten el sistema de SLM i s'ha observat que l'ús d'una solució receptora de NaCl 0,1 M permet recuperar quantitativament l'As(V). Per tal d'explorar altres possibilitats també s'han estudiat PIM i AEM, les quals tenen una estabilitat més gran que les SLM. En el sistema de PIM s'ha estudiat l'efecte de la composició de la membrana en el transport d'As(V) utilitzant triacetat de cel·lulosa com a polímer i assajant diferents plastificants i una composició d'Aliquat 336 (47,6%) i triacetat de cel·lulosa (52,4%) ha permès el transport quantitatiu de 10 mg L^{-1} d'As(V) en només 5 hores. S'ha observat una millor eficiència del sistema quan la composició de la membrana polimèrica no conté plastificant. Pel que fa les AEM, dels dos tipus de membranes estudiats, les membranes no selectives a

la càrrega de l'anió han estat les que han donat millors resultats. En tots els casos s'ha vist que la principal espècie responsable del transport d'As(V) és HAsO_4^{2-} .

Una de les aplicacions més importants en els sistemes de separació d'arsènic és la possibilitat de dur a terme estudis d'especiació. Així, s'ha comprovat la capacitat dels diferents sistemes de membrana per transportar les espècies d'As(III) a pH 7 i s'ha vist que quan es treballava a temps curts en cap cas hi ha un transport de l'arsenit considerable, per la qual cosa els tres sistemes serien apropiats per dur a terme una separació As(III)/As(V). Aquest comportament pot atribuir-se al fet que a pH 7 l'As(III) es troba en la forma neutre H_3AsO_3 i, per tant, aquesta espècie no pot ser extreta seguint un mecanisme de bescanvi iònic. En canvi, quan s'allarga el temps de contacte els sistemes de PIM i AEM permeten un transport de les espècies d'As(III) neutres cap a la fase receptora associat a un mecanisme de difusió, mentre que en el cas de les SLM aquest tipus de transport no és possible.

Finalment, s'ha estudiat l'efecte de possibles interferències degut a anions presents en les solucions de càrrega per als tres sistemes. S'ha vist que tot i que aquests anions també s'han transportat a través de la membrana, en cap cas no han afectat l'eficiència del sistema en el transport d'arsènic. Per últim s'ha avaluat l'ús d'aquestes membranes per eliminar l'As(V) present a nivells des de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ fins a pocs mg L^{-1} en diferents mostres aquoses naturals. S'ha observat que ha estat possible el transport quantitatiu del metal·loide en tots els casos, indicant que aquests sistemes de separació basats en membrana són apropiats per al pretractament de mostres ambientals contaminades amb arsènic.

Paral·lelament, s'ha desenvolupat un sistema de SLM en configuració de fibra buida per dur a terme la separació i preconcentració de Cr(VI) utilitzant el mateix portador Aliquat 336. En aquest cas l'espècie bescanviable és HCrO_4^- , espècies predominant a $0,8 < \text{pH} < 6,5$. En primer lloc, s'ha estudiat la influència de diferents paràmetres químics en l'eficiència del sistema com són el dissolvent orgànic, la concentració de portador i la composició de la dissolució receptora. Les condicions de treball més eficients han estat quan s'utilitzava una solució de càrrega de Cr(VI) a pH 2, una fase orgànica formada per Aliquat 336 0,05 M en dodecà modificat amb un 4 % de dodecanol, i una dissolució de HNO_3 0,5 M com a fase receptora. També s'han avaluat alguns paràmetres físics com l'estabilitat de la membrana líquida i el mode d'operació del mòdul. Els resultats han demostrat l'efectivitat del sistema de membrana durant 8

dies d'operació contínua treballant a un cabal de 1 mL min^{-1} . En les millors condicions, s'han realitzat alguns experiments variant els volums de les solucions aquoses per tal de dur a terme la preconcentració del metall i s'han assolit factors de preconcentració de fins a 90. Finalment, s'ha utilitzat el sistema de forma efectiva per eliminar Cr(VI) de diferents mostres aquoses, com aigües industrials i aigües naturals fortificades a nivells de $\mu\text{g L}^{-1}$. Així, el sistema ha permès separar i preconcentrar el metall de manera simultània facilitant la detecció de cromat present en mostres aquoses i reduint el volum d'aigua contaminada per ser tractada.

Pel que fa als sistemes de monitorització, s'han preparat membranes polimèriques basades també en el portador Aliquat 336 per dur a terme el disseny d'un sensor òptic selectiu a Cr(VI) ja que la toxicitat del crom està associada a l'estat d'oxidació +6. Així, treballant amb solucions aquoses de Cr(VI) a un pH de 3,6, el mecanisme proposat per a l'extracció de l'anió suposa la complexació reversible d'un protó amb l'indicador de pH, el qual s'ha de trobar en forma aniònica per mantenir l'electroneutralitat a la membrana, sense ser necessària la presència de cap altre additiu. Per tant, s'ha escollit l'indicador 4',5'-dibromofluoresceïna octadecil ester (ETH 7075) que permet la detecció del metall a través del seguiment del canvi en l'absorbància en la longitud d'ona que correspon al màxim de la banda desprotonada de l'indicador. S'ha treballat en l'optimització de la composició de la membrana i en les millors condicions s'ha obtingut una resposta òptica reversible en un interval entre $1,1 \times 10^{-5}$ i $1,0 \times 10^{-3}$ M. El sensor s'ha mostrat més selectiu a l'hidrogenocromat que a altres anions com el sulfat o el fosfat i a més s'ha demostrat que la presència de Cr(III) a la mostra no influeix en la detecció del Cr(VI), mostrant la viabilitat del sensor per fer estudis d'especiació. Finalment, s'ha demostrat l'aplicabilitat de l'òptode per dur a terme la determinació selectiva de Cr(VI) en diferents mostres aquoses.

També s'ha investigat la monitorització de diversos metalls pesants (plom, cadmi, coure i zinc) presents en diferents matrius aquoses a nivells ultratraça mitjançant la tècnica de voltamperometria de redissolució anòdica amb microelèctrodes serigrafats modificats amb mercuri. S'han provat diversos modes de treball que van des d'un sistema de mesura en discontinu fins a la implementació del sistema en flux per tal de dur a terme la monitorització dels metalls *in situ*. A més, s'ha estudiat la influència de la matriu on es troben els metalls, salina en alguns casos o un medi tamponat a pH 5 en

d'altres. S'ha observat l'existència d'un efecte matriu en què les sensibilitats de les rectes de calibratge variaven depenent de les condicions del medi, per la qual cosa es va establir en tots els casos treballar amb el mètode d'addició estàndard.

S'han determinat els paràmetres analítics de qualitat i els límits de detecció trobats per al sistema en flux han estat de $2,8 \mu\text{g L}^{-1}$, $4,1 \mu\text{g L}^{-1}$ i $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$ per Cd, Pb i Cu, respectivament, mentre que les repetibilitats expressades a partir dels coeficients de variació sempre han estat inferiors al 10 %. També, s'ha validat el mètode analitzant el contingut de metall en diferents mostres aquoses i comparant aquests resultats amb altres tècniques ben establertes com l'ICP-MS o la polarografia de redissolució anòdica amb un elèctrode de gota penjant de mercuri. Finalment, s'ha aplicat aquest mètode per dur a terme la determinació dels metalls pesants en diferents matrius aquoses, tant aigües naturals com residuals procedents de diferents indústries.

SUMMARY

The chemical contamination of natural waters is a global problem with a worldwide impact. Considering the relevance of this problem, the research conducted in this thesis is based on the development of separation techniques for both the treatment and monitoring of inorganic pollutants, specifically different heavy metals and chromium (VI) and arsenic oxyanions.

Among the wide variety of available analytical techniques to determine these species from aqueous samples, spectroscopic techniques are the most common. Often, though, the direct analysis of some environmental samples is not possible due to the complexity of the matrix or to the low concentration of the analyte. In these cases, a previous step of separation and/or preconcentration is necessary to remove the interferences and/or improve the detection limits. Moreover, the speciation of the analyte is of great importance because the toxicity is often related to the species in which the analyte is present. It is also important to bear in mind that environmental control requires that real time data be obtained to allow an immediate response in case of alert. For this reason, it is necessary to design devices that allow both the miniaturization and automatization of the analytical processes that usually take place in the analysis laboratory (*in situ* analysis).

Thus, taking into account both previously mentioned aspects, this thesis is intended, on one hand, to develop different separation/preconcentration techniques based on membranes ability to permeate anions for the transport of toxic oxyanions of chromium(VI) and arsenic contained in aqueous matrices. In particular, we have investigated supported liquid membranes (SLM) and polymer inclusion membranes (PIM), both of which contain the commercial quaternary ammonium salt Aliquat 336 as a carrier, as well as commercial anion exchange membranes (AEM). On the other hand, we have focused on the development of chemical sensors to facilitate the monitoring of several metals from different aqueous matrices. Thus, a selective optical sensor for Cr(VI) based on polymeric membranes containing Aliquat 336 as an ionophore has been designed. Additionally, mercury-based screen-printed electrodes (SPE) have been evaluated for Cd, Pb, Cu and Zn detection.

The transport of inorganic arsenic species is largely influenced by the pH when Aliquat 336 is used as an extractant. This fact is related to the formation of different species of the metalloid depending on the pH of the solution. Neutral species predominate at $\text{pH} < 3$ for As(V) and at $\text{pH} < 9$ for As(III), whereas at higher pHs anionic species with different charges are formed in both cases. Taking into account that the extraction is based on an anionic-exchange mechanism, the best results were obtained working at neutral or basic pH.

In order to determine the composition and the formation constants of the extracted species, some liquid-liquid extraction studies for both As(V) and As(III) at pH 13 were performed. The graphical and numerical analyses of the experimental extraction data have shown that compounds with 1:2 and 1:3 stoichiometries (As:Aliquat 336) are formed in the organic phase, with formation constants of $\log K_{1,2} = 15,15 \pm 0,22$ and $\log K_{1,3} = 3,77 \pm 0,13$ for As(V), and $\log K_{1,2} = 15,43 \pm 0,18$ and $\log K_{1,3} = 3,57 \pm 0,25$ for As(III). Although the values of the constants for both As(V) and As(III) are similar, kinetic studies resulted in As(V) reaching the equilibrium in 5 min, whereas As(III) needed more than 2 h. Thus, this different kinetic behaviour allowed the separation of As(V) and As(III) using an SLM system containing the carrier Aliquat 33 at pH 13 and using a 0.1 M HCl solution as a stripping phase.

Considering that natural waters have a pH of about 7, we used this pH to develop different membrane systems that allow arsenic removal. In the case of SLM, different parameters affecting the system were evaluated, and it was found that an SLM consisting of 0.5 M Aliquat 336 in dodecane and 4% dodecanol and a 0.1 M NaCl as a stripping solution allowed quantitative arsenic transport. In order to explore other membrane-based possibilities, we have also investigated the use of PIM as well as AEM. Both types of membranes are known to have better stability than SLM.

In the PIM system, the effect of the composition of the membrane in the As(VI) transport has been evaluated using cellulose triacetate as a polymer. Better results were obtained when the membranes did not contain any plasticizer and the Aliquat 336 content was of 47.6%. For the AEM, two membranes with different anion permselectivities were investigated and the non-mono-anion permselective membrane allowed the quantitative transport of As(V). In all the cases, it was found that the species HAsO_4^{2-} was mainly responsible for As transport.

One of the most important applications in the separation systems of arsenic is the possibility of carrying out As(V)/As(III) speciation. Thus, we have investigated the

ability of the different membrane systems to transport As(III) at pH 7. It was observed that the transport of this species was never possible in a reasonable time because at neutral pH As(III) is mostly present as the neutral species H_3AsO_3 , and, consequently, it cannot be extracted using an anion-exchange mechanism. These results point out the feasibility of using SLM, PIM and AEM systems for speciation purposes. Moreover, at longer contact times, both PIM and AEM systems allowed the transport of As(III) species to the stripping phase via a diffusion mechanism, whereas in the case of SLM this kind of transport was not possible.

Finally, the effect of the possible interferences due to the anions present in the feed solutions has been studied for the three membrane systems. Despite the anions being co-transported together with As(V), the efficiency of these membrane systems for arsenate removal was not affected. Membrane efficiency was checked at low arsenic concentrations, ranging from $100 \mu\text{g L}^{-1}$ to a few mg L^{-1} in natural water samples. All the membrane systems exhibited excellent performances and, thus, membrane techniques can be a suitable separation system when dealing with arsenate polluted waters.

A hollow fiber supported liquid membrane (HFSLM) system for the separation and preconcentration of Cr(VI) was developed also using Aliquat 336 as a carrier. The extraction took place via the exchange of HCrO_4^- ($0,8 < \text{pH} < 6,5$) for the Cl^- counterion in the Aliquat 336. We investigated the effect of chemical parameters such as the organic solvent, the concentration of the carrier and the stripping composition on the efficiency of the system. Better results were achieved when using a feed solution of Cr(VI) at pH 2, a SLM consisting of 0.05 M Aliquat 336 in dodecane modified with 4% dodecanol, and a solution of 0.5 M HNO_3 as a stripping phase. Moreover, physical parameters such as the stability of the membrane and the operation mode of the module were evaluated, and it was observed that the SLM was stable during 8 days of non-stop operation, working at a flow rate of 1 mL min^{-1} . Under the best conditions, some preconcentration experiments varying the volumes of the aqueous solutions were performed, and a preconcentration factor of 90 was achieved. Finally, this membrane-based separation system was effectively used to remove $\mu\text{g L}^{-1}$ levels of Cr(VI) from different aqueous samples, such as industrial and spiked natural waters. Thus, the HFSLM system allowed both the separation and enrichment of the metal, facilitating the

detection of chromate contained in aqueous samples and reducing the volume of polluted water to be treated.

Research conducted on the development of monitoring systems for Cr(VI) was based on polymeric membranes containing Aliquat 336 as an ionophore in an optical sensor. Thus, fixing aqueous solutions at pH 3.6, the proposed extraction mechanism for HCrO_4^- involves the reversible extraction of a proton by the pH indicator, which has to be in anionic form to maintain the membrane's electroneutrality. For this reason, the chromoionophore 4',5'-dibromofluorescein octadecyl ester (ETH 7075) was selected as a pH indicator, which allowed metal to be detected through the change in the absorbance in the wavelength corresponding to the maximum of its deprotonated band. Working under the best membrane conditions, a reversible aqueous response in the range of 1.1×10^{-5} - 1.0×10^{-3} M was obtained. The sensor exhibited better chromium anion selectivity over other anions such as sulphate or phosphate and, moreover, the presence of Cr(III) did not influence the detection of Cr(VI), showing the feasibility of using the designed optode for speciation studies. Finally, the applicability of the optical sensor in the selective Cr(VI) monitoring of contaminated real samples was demonstrated.

Furthermore, the monitoring of lead, cadmium, copper and zinc present in different aqueous matrices at ultra trace levels was investigated by means of mercury-based screen-printed electrodes combined with anodic stripping voltammetry technique. Two different operation modes were tested: discontinuous measurement and flow analysis using a flow cell, which is more suitable for the *in situ* monitoring of the pollutants. The influence of the matrix was studied, evaluating saline matrices as well as buffered medium at pH 5. A matrix effect was observed affecting the sensitivities of the calibration curves. Thus, a standard addition method was chosen to perform further analysis. The analytical parameters were determined and the values of detection limits achieved in the flow system were $2.8 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd, $4.1 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb, and $7.5 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cu. The precision (as relative standard deviation) was lower than 10%, and the accuracy of the method was validated by analysing metal contents in different spiked seawater samples and comparing these results to those obtained with the well-established ASV using the HDME or ICP-MS. Finally, the method was applied to determine trace levels of these metallic cations in different samples such as natural waters and wastewater.

CHAPTER 1

Introduction and objectives

1.1. INTRODUCCIÓ

La contaminació i la repercussió que té sobre el medi ambient han desvetllat un gran interès entre la població els últims anys. Aquest és un dels problemes que afecten el futur de l'espècie humana, com el canvi climàtic o l'extinció d'espècies animals i vegetals.

Al llarg de la història de la humanitat, l'acció de l'home ha passat per diverses etapes i ha anat introduint alteracions en el medi ambient, cada vegada més notables, que han comportat un desequilibri ecològic. Però fins a la Revolució Industrial no s'evidencia aquesta modificació, i és en aquest període quan es comença a parlar de contaminació tal com l'entenem actualment.

La contaminació ambiental és present en les diferents esferes terrestres (hidrosfera, atmosfera i geosfera), les quals estan interrelacionades. Per tant, els problemes associats al medi ambient s'han de considerar des d'una perspectiva global, perquè els contaminants emesos en un medi poden difondre's a altres zones. D'altra banda, totes les formes de vida de la Terra depenen de l'aigua, i un 97 % es troba als oceans i no és apta ni per al consum humà, ni per a la majoria de pràctiques agrícoles. Aquest fet provoca que encara tingui més importància la contaminació de l'aigua disponible.

L'aigua està contaminada quan la seva composició es veu alterada, directament o indirecta, com a conseqüència de la introducció per part de l'home de substàncies o energia en l'aigua que poden causar danys a la salut humana, perjudicar els sistemes naturals i interferir en els usos legítims d'aquesta aigua, que deixarà de ser apta per a algun dels usos a què es destinava quan tenia la seva qualitat natural. Hi ha nombrosos contaminants que es poden trobar en l'aigua, però són especialment interessants aquells que s'agrupen amb el nom de tòxics.

El terme *toxicitat* es refereix als efectes adversos sobre els éssers vius que es poden produir a causa de la presència d'alguns contaminants en l'aigua a concentracions en què el test de toxicitat dona positiu. La toxicitat és funció de la concentració del contaminant i del temps d'exposició en què l'ésser viu està sotmès al tòxic, modificat per altres variables com la temperatura, la forma química del contaminant o la seva disponibilitat. A continuació es mostren els compostos tòxics més importants (figura 1.1.1) [1]:

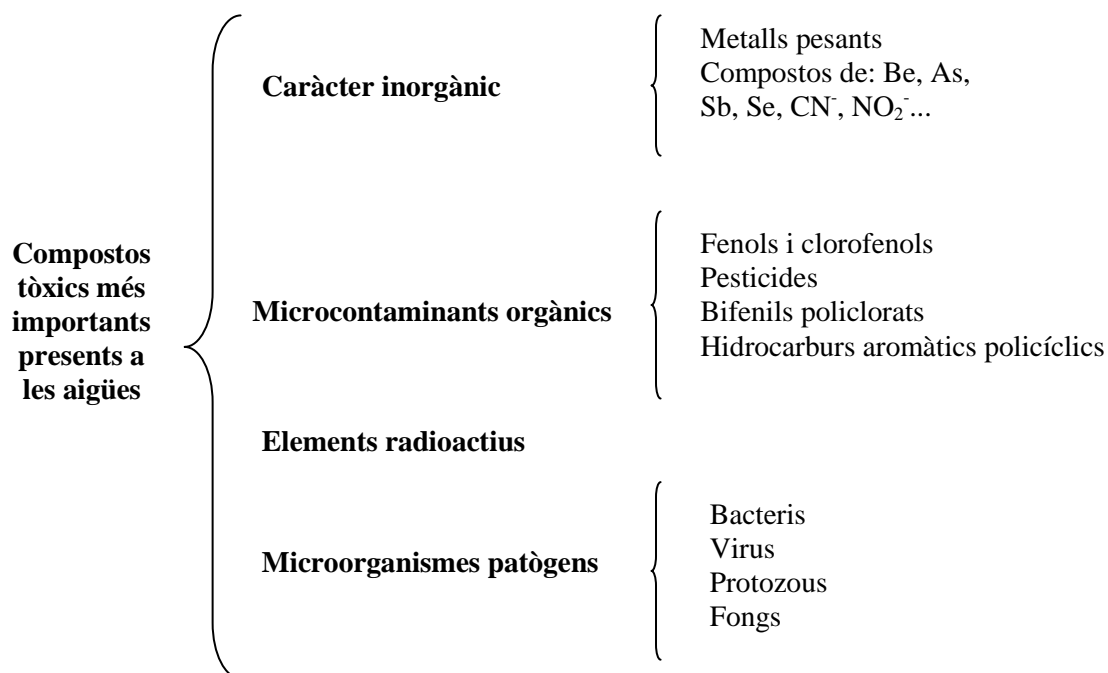


Figura. 1.1.1. *Classificació dels principals compostos tòxics presents en aigües*

Aquests compostos es recullen en les llistes de contaminants prioritari desenvolupades per diferents països i organitzacions. Un dels principals organismes que controla la regulació d'aquestes espècies és l'Agència de Protecció del Medi Ambient (*Environmental Protection Agency*, EPA) dels Estats Units. Aquesta agència classifica les substàncies perilloses en funció de la seva toxicitat i defineix també quins nivells poden repercutir sobre la salut humana i quines conseqüències poden derivar del fet d'estar-hi exposat [2]. L'Organització Mundial de la Salut (OMS) és l'autoritat directiva i coordinadora de l'acció sanitària en el sistema de les Nacions Unides. Lidera els assumptes sanitaris mundials i és responsable de configurar l'agenda de recerca en salut, establir normes i estàndards, articular opcions de política basades en l'evidència, donar suport tècnic als països i vigilar les tendències sanitàries mundials [3]. I la Directiva marc de l'aigua (DMA) és l'eina legal, d'aplicació obligada als estats membres de la Unió Europea, que reflecteix la nova manera de gestionar l'aigua en una política concreta que s'ha de coordinar amb la resta de polítiques, i a Catalunya l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA) és la responsable d'aplicar aquesta directiva [4].

1.1.1. OXOANIONS I METALLS TÒXICS

1.1.1.1. OXOANIONS DE CROM I ARSÈNIC

Un oxoanió és un compost químic que presenta la fórmula $A_xO_y^{z-}$ (en què A representa un element químic i O, un àtom d'oxigen) i que es caracteritza perquè l'àtom central A consisteix en un àcid de Lewis. En les aigües naturals, els principals oxoanions tòxics són els de Cr(VI), V(V), W(VI), Mo(VI), Se(VI) i As(V), que poden ser absorbits pels organismes vius a causa de la seva alta mobilitat en medi aquós [5, 6]. Entre aquests, els oxoanions de Cr(VI) i As han estat objecte d'estudi en nombrosos treballs a causa dels efectes cancerígens que tenen.

L'ARSÈNIC

L'arsènic és un metal·loide conegut històricament per la seva toxicitat que ja s'utilitzava com a verí a les antigues Grècia i Roma. El seu nom prové del grec *arsenikon*, que significa 'potent', i va ser descobert per l'alemany Albertus Magnus el 1250 [7].

L'arsènic pertany al grup 15 de la taula periòdica. Hi està situat entre el fòsfor i l'antimoni i té més característiques de no-metall que de metall, per això forma més anions que cations. Existeix en diferents estats d'oxidació i es pot trobar formant diferents compostos. També cal dir que té més tendència a formar enllaços covalents que iònics, per la qual cosa es diu que l'arsènic és un semimetall. L'espècie més reductora és l'arsina, AsH_3 , que és un gas incolor molt tòxic [8]. L'arsènic en medi aquós es mobilitza fàcilment a pH d'entre 6,5 i 8,5, tant en condicions reductores com oxidants. Les seves formes inorgàniques més usuals en medi aquós són l'As(III) i l'As(V) en forma d'**arsenits** (AsO_3^{3-}) i d'**arsenats** (AsO_4^{3-}), respectivament, i la seva especiació depèn del pH, les condicions de redox i l'activitat biològica. A la figura 1.1.2 es mostren els valors de les constants de dissociació de l'àcid arseniós i l'àcid arsènic [9]. Les espècies pentavalents predominen i són estables en ambients aeròbics rics en oxigen. En canvi, els arsenits predominen en ambients anaeròbics moderadament reductors, així com en aigües subterrànies.

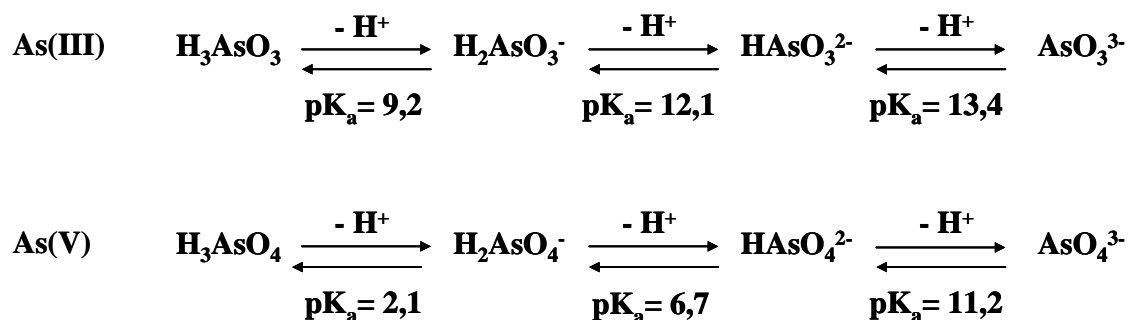


Figura 1.1.2. Equilibris de dissociació d'As(III) i As(V) i els seus pK_a

L'arsènic es troba entre els vint elements més abundants de la Terra i es troba en quantitats traça a les roques, sòls, aigua i aire. És alliberat a l'atmosfera com a conseqüència de processos naturals d'alta temperatura, com les erupcions volcàniques, els incendis forestals i la combustió del carbó, i també a través d'activitats antropogèniques [10]. La concentració d'arsènic a l'aire oscil·la entre 1 i 10 ng m⁻³ en àrees rurals i és lleugerament més alta en àrees urbanes, on arriba a valors propers als 20 ng m⁻³. Als sòls i als sediments, les quantitats trobades del metal·loide varien entre 0,1 i 97 µg g⁻¹. La concentració natural d'arsènic a les aigües superficials i subterrànies varia entre 1 i 10 µg L⁻¹, i és possible trobar-ne concentracions més elevades en aigües associades a l'activitat hidrotermal i d'origen geoquímic, mentre que l'aigua de mar normalment conté concentracions inferiors a 2 µg L⁻¹. També es coneix que l'arsènic és present en alguns aliments, principalment en organismes marins en forma de compostos orgànics (arsenibetaïna, arsenicolina, sals de l'àcid trimetilarsènic, arsenicosucres i lípids) [11].

El mineral més comú que conté arsènic és l'arsenopirita (FeAsS). Aquest mineral es troba en dipòsits termals i en algunes roques metamòrfiques i magmàtiques intrusives. Les aigües termals (temperatura superior a 50°C) permeten extreure i solubilitzar l'arsènic del magma o de roques calentes del subsòl, gràcies a la moderada volatilitat que presenta. Un cop dissolt, els fluids poden transportar l'arsènic a grans distàncies a través de les fractures i falles de l'escorça. Quan l'aigua es refreda al subsòl, aquesta passa a ser aigua subterrània i pot contenir elevades quantitats d'arsènic [7].

Aplicacions de l'arsènic

Malgrat la seva toxicitat, l'arsènic té algunes aplicacions, tot i que cada vegada es redueixen més. Una de les aplicacions principals d'aquest element és com a conservant de la fusta per protegir-la dels microorganismes, fongs i insectes. Aquests productes consisteixen en una barreja d'òxids d'arsènic, de crom i coure. Segons algunes estimacions, aquest ús representa prop del 70 % del consum mundial d'arsènic. Els arseniürs de gal·li i indi (GaAs i InAs) són materials semiconductors importants. L'InAs té aplicacions en aparells d'infrarojos i làsers, en canvi, el GaAs s'utilitza en panells solars i díodes d'emissió de llum (LED). Diferents compostos que contenen arsènic s'utilitzen com a insecticides i herbicides, com a pigments o bé com a decolorant en la fabricació de vidre. L'arsènic també s'usa com a additiu en aliatges de plom i llautons. D'altra banda, històricament, l'arsènic s'emprava amb fins terapèutics que actualment estan pràcticament abandonats per la medicina occidental, encara que recentment se n'ha renovat l'interès per al tractament de pacients amb leucèmia promielocítica aguda [7, 11, 12].

La problemàtica de l'arsènic i l'efecte que té sobre els éssers humans

Com ja s'ha dit, l'arsènic es troba en diverses formes químiques al medi ambient i és un dels contaminants ambientals més comuns. Cal remarcar la importància de l'especiació, ja que l'As(III) és molt més tòxic que l'As(V) i, a més, la toxicitat de les espècies orgàniques d'arsènic generalment és més baixa que les seves espècies inorgàniques [13]. Per tant, la toxicitat de l'arsènic ha estat objecte d'estudi els últims anys, ja que s'associa al risc de càncer, i es presenta al capdamunt del rànquing de substàncies tòxiques de la llista *Superfund national priorities list*, creada per l'Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) el 2007 [11].

La presència de concentracions elevades d'arsènic en aigües naturals, especialment en aigües subterrànies, és un problema que té lloc a diferents àrees del món. Els primers casos generalitzats d'enverinament per arsènic en l'època contemporània es van descobrir fa mig segle (Argentina i Taiwan). Tot i així, l'interès actual envers la contaminació amb arsènic prové del descobriment de la seva presència a la conca densament poblada de Bengala a Bangladesh i l'est de l'Índia durant els anys 1980 i

1990 [14]. En les últimes dues dècades, una proliferació d'estudis han posat de manifest la contaminació geogènica d'una part de les aigües de tots els continents, excepte les de l'Antàrtida. Més de 100 milions de persones podrien estar sota el risc dels efectes adversos per a la salut causats per la ingestió de nivells perjudicials d'arsènic durant períodes prolongats. La majoria d'àrees afectades es troben a l'Àsia (Bangladesh, Índia, Nepal, Pakistan, Xina, Taiwan, Cambodja, Vietnam, Japó i Iran), però també hi ha grans superfícies d'Amèrica (Xile, Argentina, Mèxic i diverses zones dels Estats Units i Canadà) amb problemes causats per l'arsènic [7].

També a Catalunya, algunes poblacions pateixen episodis de contaminació puntuals de les aigües amb arsènic, com es el cas de Caldes de Malavella, localitat propera a Girona, o de Ventolà (Ribes de Freser), que el 2007 van construir la primera planta de Catalunya per eliminar l'arsènic [15, 16].

El consum d'aigua contaminada amb arsènic pot provocar càncer de pell, pulmó, bufeta i ronyó, i també canvis en la pigmentació, trastorns neurològics, debilitat muscular, pèrdua de gana, nàusees i diabetis [10]. Els humans podem estar exposats a l'arsènic per inhalació, absorció cutània i ingestió d'aliments i aigua. La inhalació pot tenir lloc a causa d'emissions industrials, del fum del tabac o dels gasos procedents de centrals elèctriques de combustió. Pel que fa a la ingestió, s'han realitzat estudis en què s'ha observat que l'arsènic és absorbit de manera ràpida per l'aparell gastrointestinal i que els efectes que té depenen de la font d'arsènic [17]. D'altra banda, el risc associat a l'absorció cutània és relativament baix comparat amb el de la ingestió.

L'evidència dels efectes toxicològics de l'arsènic ha conduït els governs a instaurar legislació per gestionar els residus i les emissions d'arsènic en les foses de minerals i plantes de combustió de carbó. A més a més, l'OMS ha disminuït l'índex de concentració màxima d'arsènic permès en aigües. La concentració màxima d'arsènic recomanada per l'OMS en aigua de consum humà és de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Tot i així, el límit anterior de l'OMS, de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, continua sent l'estàndard en molts països en desenvolupament, com a conseqüència de limitacions econòmiques i de la dificultat de la seva determinació analítica quan es troba en concentracions més baixes [3, 7].

Determinació d'arsènic en medi aquàtic

Com s'ha dit anteriorment, l'especiació de l'arsènic és important, ja que poden coexistir diversos compostos orgànics i/o inorgànics que difereixen quant a toxicitat. Per determinar arsènic total en sòlids, aigües, aire i materials biològics hi ha molts mètodes. Els utilitzats més freqüentment són l'espectroscòpia d'absorció atòmica (AAS), l'espectroscòpia d'emissió atòmica mitjançant plasma induït per alta freqüència (ICP-AES) i l'espectrometria de masses amb font de plasma induït per alta freqüència (ICP-MS) [6, 18-22], que pot estar acoblada a la cromatografia líquida o de gasos [23], així com mètodes electroquímics que utilitzen la voltametria de redissolució anòdica (ASV) [24] i també la fluorescència de raigs X [25]. La generació d'hidrurs és una tècnica que ha estat extensament aplicada en l'espectrometria atòmica per fer estudis d'especiació [26, 27]. Hung *et al.* presenten la revisió de diferents mètodes analítics per determinar l'arsènic inorgànic en les aigües [28], mentre que Jain i Ali han publicat un recull de les principals tècniques utilitzades per fer especiació [29]. Els límits de detecció varien segons el mètode utilitzat i el material analitzat. Normalment, els límits trobats amb aquests mètodes en aigües naturals són de l'ordre d' $1 \mu\text{g L}^{-1}$ d'arsènic (tant inorgànic, com orgànic) [8].

Eliminació d'arsènic

Les grans àrees contaminades i els milions de persones amenaçades per l'enverinament de les aigües subterrànies ha provocat la necessitat de desenvolupar noves tecnologies de baix cost eficients per tractar l'arsènic present tant en sòlids, com en líquids i en gasos [30, 31]. Els principals mètodes utilitzats per tractar aigües contaminades amb arsènic són l'adsorció, el bescanvi iònic i la precipitació/coprecipitació. Altres tecnologies de separació inclouen la filtració i les membranes, mètodes biològics i la remeiació natural. L'efectivitat de cada tecnologia depèn de les espècies d'arsènic, de la seva concentració, del pH, de la presència d'altres espècies dissoltes, del volum de mostra per tractar i del cost.

A la taula 1.1.1, es comparen les tècniques més utilitzades per dur a terme l'eliminació d'arsènic en aigües, i s'hi exposen els principals avantatges i inconvenients. La majoria d'aquests mètodes són més efectius per eliminar l'arsènic pentavalent que

per eliminar l'As(III). En aquest darrer cas, normalment, és necessària una etapa prèvia d'oxidació [32].

La coagulació i coprecipitació són alguns dels processos més efectius i coneguts per eliminar l'As(V) de les aigües. Aquesta tècnica consisteix a addicionar un coagulant, normalment clorur fèrric o sulfat d'alumini, que s'hidrolitza i precipita com a hidròxid. Seguidament té lloc la coprecipitació de l'As(V) amb aquest hidròxid i el residu generat és un sòlid humit amb un contingut d'aigua superior al 30 %. L'electrocoagulació és una tècnica més elegant que es basa en l'oxidació anòdica i la generació *in situ* dels adsorbents (sals de ferro i alumini) en les làmines de ferro o alumini que constitueixen els elèctrodes i on són atrapats els oxoanions d'arsènic [31].

Les tècniques d'adsorció són aquelles en què el contaminant queda atrapat en la superfície dels materials sòlids. Els materials adsorbents més utilitzats per eliminar arsènic són l'alúmina activada i la sorra recoberta d'òxid de ferro. També les resines de bescanvi iònic són molt emprades per adsorbir els oxoanions d'arsènic, els quals reemplacen els ions presents a la superfície de l'adsorbent [7].

L'ús de la tecnologia de les membranes per eliminar diferents contaminants s'ha incrementat els darrers anys. La nanofiltració, l'osmosi inversa i l'electrodiàlisi són alguns dels sistemes més emprats per dur a terme l'eliminació d'arsènic. Brandhuber i Amy [46] i Shih [47] han publicat un seguit de reculls de diferents sistemes de membrana per eliminar l'arsènic en aigües.

Taula 1.1.1. Comparació de les principals tècniques per eliminar l'arsènic

Procés	Avantatges	Inconvenients
Oxidació [33-35]		
Oxidació amb aire	Relativament simple, baix cost	Procés lent. Oxida altres espècies orgàniques i inorgàniques de l'aigua.
Oxidació química	Oxida altres impureses i mata microbis. Procés relativament simple i ràpid. La massa residual és mínima.	És necessari un control del pH i de l'etapa d'oxidació.
Coagulació / electrocoagulació / coprecipitació [36-41]		
Coagulació amb alumini	Disponibilitat dels productes químics en pols. Baix cost i procés simple.	Pot ser necessària una etapa prèvia d'oxidació. És necessària una etapa de sedimentació i filtració. Produeix residus sòlids tòxics.
Coagulació amb ferro	Els reactius utilitzats són comuns. És més eficient que la coagulació amb alumini.	
Adsorció i bescanvi iònic [42-45]		
Alúmina activada	Tècnica molt coneguda i disponible comercialment	Necessita substituir-se després de 4 o 5 h de regeneració.
Sorra recoberta de ferro	Barata, no és necessària la regeneració, elimina As(III) i As(V)	No estàndard. Produeix residus sòlids tòxics.
Resina de bescanvi iònic	Capacitat i medi ben definits. Independent del pH. Resina iònica específica i exclusiva per eliminar arsènic.	Cost alt. Operació d'alta tecnologia i manteniment. És difícil eliminar l'As(III). Temps de vida de les resines limitat.
Membranes [41, 46-49]		
Nanofiltració	Alta eficiència d'eliminació	
Osmosi inversa	No es produeixen residus tòxics sòlids	Es produeix aigua residual tòxica
Electrodiàlisi		

EL CROM

El descobriment d'aquest element és relativament recent (1798). El seu descobridor va ser el químic francès Nicholas Louis Vauquelin, que va estudiar la composició d'un mineral d'un color vermell intens que acabava de ser descobert en una mina d'or de Sibèria, a partir del qual es va aïllar el metall. El seu nom prové del grec *khroma*, que significa 'color', amb referència als colors que prenen tots els seus compostos, tant sòlids com en dissolució, circumstància de gran interès analític [50].

El crom és un metall dur, lluent i molt resistent a la corrosió, que pertany al grup 6 dels elements de transició. La seva superfície pot ser passivada tractant-la amb oxidants forts com ara l'àcid nítric, que li dóna aquesta alta resistència a la corrosió.

Hi ha diferents estats d'oxidació, que es troben entre l'interval de +2 a +6, els més freqüents dels quals són +3 i +6. El crom trivalent és l'estat d'oxidació més estable, tot i que s'ha vist que predomina el Cr(VI) en aigües que tenen pH superiors a 7 i que la solució està saturada amb oxigen [8]. La mobilitat del metall també és funció de l'estat d'oxidació. El Cr(III) té una mobilitat molt limitada, a causa de la baixa solubilitat que presenta en aigua. En canvi, en condicions oxidants, el Cr(VI) presenta una alta mobilitat superficial, atès que l'acidesa del catió provoca que en medi aquós predominin diferents anions, tals com HCrO_4^- i CrO_4^{2-} , (figura 1.1.3), o bé $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en concentracions elevades [9].

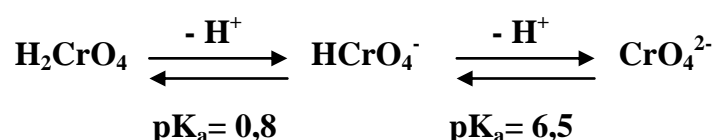


Figura 1.1.3. Equilibris de dissociació de Cr(VI) i els seus pK_a

El crom és relativament abundant a l'escorça terrestre, tot i que la seva forma elemental és molt escassa. La mena més important és la cromita (FeCr_2O_4), seguida de la crocoïta (PbCrO_4). Els jaciments de crom estan distribuïts de manera irregular, i el 95 % se situen al sud d'Àfrica.

Les concentracions atmosfèriques de crom estimades van de 5 a 525 ng m⁻³. Els sòls normalment contenen de 10 a 90 mg Kg⁻¹, i els nivells de crom en les aigües superficials solen oscil·lar entre concentracions inferiors a 1 µg L⁻¹ i fins a uns 30 µg L⁻¹, amb un valor mitjà d'uns 10 µg L⁻¹ [8, 11].

Aplicacions del crom

Actualment la producció mundial de crom està augmentant com a conseqüència de les múltiples aplicacions del metall.

La majoria d'aplicacions del crom tenen a veure amb la resistència als agents físics i químics que té el metall. Aquest metall suporta l'acció dels agents atmosfèrics, gràcies al seu caràcter fortament reductor, que facilita el fenomen de passivació en formar una capa d'òxid extraordinàriament estable, com s'ha dit.

La principal indústria que treu profit dels avantatges que aporta aquest fenomen és la indústria de galvanització, que fa recobriments d'altres metalls amb una capa de crom per mitjà d'un procés electrolític. Aquest procés genera grans volums d'aigua residual amb un contingut elevat en Cr(VI) que han de ser tractats [8].

Altres aplicacions basades en la seva resistència són l'obtenció d'acer inoxidable, que pot contenir més d'un 20 % d'aquest metall, la fabricació de materials ceràmics refractaris o de recipients per a productes químics corrosius, i també l'ús de l'òxid de crom en pintures.

El crom també s'utilitza en indústries d'altres sectors. Així, diferents compostos de crom s'empren com a catalitzadors, com a pigment o tint (en la indústria tèxtil), com a agent anticorrosiu, com a agent magnètic (en la fabricació de cintes d'àudio o vídeo), com a fertilitzant, com a agent oxidant i també per dur a terme la producció de focs artificials o en adoberies de pells, entre altres coses [8, 50, 51].



Figura 1.1.4. Acabat d'unes peces metàl·liques que han estat tractades amb un passivat groc

Efecte del crom sobre els éssers humans

A diferència de l'arsènic, el crom no és present de forma natural en el medi ambient, sinó que hi ha arribat com a conseqüència de les diverses aplicacions esmentades.

Quan es considera l'activitat biològica del crom, és necessari distingir entre aquests estats d'oxidació, ja que el Cr(VI) és entre 100 i 1.000 vegades més tòxic que el Cr(III) [8, 52].

El crom trivalent és un nutrient essencial per a tots els vertebrats, ja que intervé en el metabolisme de la glucosa per potenciar l'acció de la insulina, que permet que els sucres s'utilitzin ràpidament. Estudis realitzats en animals mostren que la deficiència del metall en la dieta condueix a l'aparició d'una síndrome similar a la diabetis [50].

No obstant això, el crom hexavalent provoca la manifestació de diversos efectes tòxics en els organismes. El Cr(VI) pot travessar amb facilitat les membranes cel·lulars i el seu caràcter corrosiu provoca la irritació dels teixits que hi estan exposats, i en concentracions elevades fins i tot pot produir necrosi. El Cr(VI) també és un agent cancerigen, amb un mecanisme d'inducció del càncer que consisteix en una reducció intracel·lular a Cr(III), seguida d'una mutació, per oxidació, de l'ADN [50].

Atesa la seva toxicitat, el crom és un dels metalls que està regulat pels diferents organismes. Actualment, l'OMS ha fixat una concentració límit de crom en l'aigua apta per al consum humà de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ [3].

Determinació de crom en medi aquàtic

Determinar el crom en mostres líquides no és difícil i hi ha molts mètodes disponibles, tant òptics com electroquímics, per dur-ho a terme [8]. Els mètodes més comuns són els espectrofotomètrics o bé els basats en l'espectroscòpia d'emissió o d'absorció [21, 53-55].

Malgrat l'elevat nombre de tècniques que podem trobar per a l'anàlisi de crom, la majoria de mètodes no diferencien l'estat d'oxidació del metall i només en determinen la concentració total. Però, com ja s'ha dit, l'especiació del metall és molt important perquè ens dona informació sobre la seva toxicitat. Per aquest motiu, en molts casos, és d'interès especial desenvolupar mètodes que permetin distingir l'estat d'oxidació. Atès

que la forma hexavalent és la causant dels efectes tòxics sobre la salut humana i sobre el medi ambient, molts dels mètodes analítics desenvolupats s'han enfocat a millorar i facilitar la detecció del Cr(VI), i el mètode espectrofotomètric que utilitza el reactiu 1,5-difenilcarbazida (DPC) és un dels usats més àmpliament [56].

Eliminació de crom

La toxicitat del Cr(VI) i les descàrregues constants d'aquest metall al medi ambient han conduït a desenvolupar diverses tecnologies per tractar les aigües que n'estan contaminades. El mètode més tradicional és la precipitació química, en què prèviament el Cr(VI) és reduït a Cr(III). Malgrat la simplicitat del procés, l'elevat consum d'agents reductors i la producció de residus sòlids han desafavorit l'aplicació d'aquesta tècnica [57, 58].

Owlad *et al.* han publicat una revisió en què comparen els principals mètodes utilitzats per dur a terme l'eliminació de Cr(VI) [59], entre els quals destaquen les tècniques d'adsorció i de bescanvi iònic i els sistemes de membrana. A la taula 1.1.2 es poden observar els principals avantatges i inconvenients d'aquests processos d'eliminació.

El tractament d'aigües contaminades amb crom per adsorció és una tècnica relativament nova i hi ha diferents tipus d'adsorbents. Els més estudiats per dur a terme l'adsorció d'aquest metall són els carbons activats, tot i que es tracta d'un mètode car [60]. També s'utilitzen adsorbents més econòmics, com són els biosorbents [61] i els quitosan [62]. D'altra banda, la tècnica de bescanvi iònic és també una de les més aplicades, malgrat el cost d'operació que té [63-65].

D'altra banda, també s'han avaluat diferents tipus de membranes per eliminar el Cr(VI), com són les membranes de filtració [66, 67] o bé les membranes polimèriques [68].

Taula 1.1.2. Comparació de les principals tècniques per eliminar el Cr(VI)

Procés	Avantatges	Inconvenients
Precipitació [57, 58]		
Reducció a Cr(III) i precipitació química	Relativament simple	Elevat consum d'agents reductors.
Adsorció [60-62]		
Carbons activats	Alta eficiència d'eliminació	Cost alt. Poc selectiu
Biosorbents	Baix cost. Possibilitat de recuperar el metall adsorbit	Necessita modificar-se químicament per millorar l'eficiència
Quitosan	Baix cost. Abundant a la natura	La capacitat d'adsorció depèn de l'origen del polisacàrid
Bescanvi iònic [63-65]		
Resina de bescanvi iònic	Alta eficiència d'eliminació	Cost alt. Operació d'alta tecnologia i manteniment. Cal un sistema de pretractament per eliminar els sòlids en suspensió.
Membranes [66-68]		
Nanofiltració Polimèriques	Alta eficiència d'eliminació No es produeixen residus tòxics sòlids	Es produeix aigua residual tòxica

1.1.1.2. METALLS PESANTS

Els metalls pesants es troben de forma natural en les roques, els sòls, l'aigua i l'aire. La principal font d'aquests metalls són els minerals, que poden contenir barreges de diferents elements. El zinc, el cadmi, el plom i el coure es poden trobar associats als mateixos minerals. En tots els casos, l'estat d'oxidació més estable en medi aquós és el +2. A les aigües superficials i subterrànies, els cations metàl·lics poden existir com a ió hidratat o en forma de complex iònic amb altres substàncies inorgàniques o orgàniques. Les formes solubles poden migrar amb l'aigua, mentre que les formes insolubles es dipositen i són adsorbides en els sediments. En els sòls, la destinació d'aquests metalls depèn de diversos factors, com ara el pH del sòl i la disponibilitat de la matèria

orgànica. En general, s'uneixen fortament a la matèria orgànica, d'aquesta manera, una gran part s'immobilitza. A l'atmosfera, existeixen en forma de partícules i a vegades en forma vapor (emès en processos d'alta temperatura), i després de ser transportats, finalment, es dipositen en els sòls o van a parar a les aigües superficials [11].

EL CADMI

El cadmi és un metall que fou descobert per Strohmeyer, el 1817, quan s'adonà que el color groguenc de la calamina ($ZnCO_3$) és degut a la presència del carbonat de cadmi, ja que el cadmi apareix associat al zinc en els minerals d'aquest últim, d'aquí ve el seu nom grec *kadmeia* (calamina). És un metall relativament volàtil, pertany al grup 12 de la taula periòdica i, a diferència de molts metalls pesants, el cadmi no és un oligoelement essencial. És dúctil, lluent i d'un color blanc platejat, i en el medi ambient, en solucions aquoses, el cadmi només existeix en l'estat d'oxidació +2 i, per tant, no hi tenen lloc reaccions redox [8].

El cadmi es troba a l'escorça terrestre a concentracions entre 0,1 i 0,5 ppm i normalment, com ja s'ha dit, està associat amb minerals de zinc, plom i coure. També és un constituent natural de les aigües oceàniques, amb nivells mitjans entre <5 i 110 ng L⁻¹. La concentració de cadmi en les aigües naturals, tant en les superficials com en les subterrànies, és normalment inferior a 1 µg L⁻¹. D'altra banda, la concentració en els sòls depèn de diversos factors, com són la seva mobilitat, la geoquímica natural i el grau de contaminació procedent de diferents fonts. Les emissions de cadmi al medi ambient provenen, principalment, d'erupcions volcàniques i incendis forestals, entre altres fenòmens naturals; també és emès en diverses activitats antropogèniques, com la mineria i la refinaria.

Aplicacions del cadmi

El cadmi té moltes aplicacions industrials, la principal de les quals és la fabricació de piles de níquel-cadmi, en què l'hidròxid de cadmi és un dels dos materials principals que formen els elèctrodes de les piles. Els compostos de cadmi també són utilitzats com a pigments de plàstics, ceràmica i vidre, mentre que l'ús en revestiments i galvanitzats en acers i alumini els proporciona una major resistència a la corrosió. Altres aplicacions del

metall de menor importància inclouen els aliatges del cadmi amb altres metalls i derivats de cadmi, com ara el sulfur de cadmi, utilitzat en cèl·lules solars. A causa del seu baix coeficient de fricció i de la bona resistència que presenta, s'empra també en aliatges per a coixinets, així com en molts tipus de soldadures. Altres compostos de cadmi s'utilitzen com a semiconductors en una àmplia varietat de components electrònics [11, 69].

Efecte del cadmi sobre els éssers humans

El cadmi present als sòls pot ser transferit a les plantes i als animals. D'aquesta manera, el metall es bioacumula i es pot incorporar al cos humà a través de la cadena alimentària. D'altra banda, el fum del tabac és una altra via d'exposició al cadmi per als humans.

Tot i que el cadmi no és particularment tòxic en la seva forma elemental, sí és perillós en forma catiònica i també enllaçat a cadenes curtes d'àtoms de carboni. Per tant, la toxicitat d'aquest metall depèn molt de la forma química en què es trobi, és a dir, de la seva especiació.

Des del punt de vista bioquímic, la seva activitat tòxica prové de la forta afinitat de la forma catiònica del cadmi amb sofre. D'aquesta manera, els grups sulfhidril (-SH), que es troben en una gran part dels enzims del nostre organisme, s'enllacen fàcilment als cations metàl·lics ingerits o a les molècules que contenen aquest metall. Com que l'enllaç metall-sofre resultant afecta tot l'enzim, aquest perd la seva activitat i la salut humana se'n ressent [70]. Els òrgans més sensibles a la presència de cadmi són el ronyó i els pulmons. S'han fet diversos estudis que suggereixen que el cadmi és un element cancerigen, i en els éssers humans i animals també pot afectar el sistema reproductiu i el fetge, i pot comportar efectes hematològics i efectes immunològics [11].

El caràcter tòxic d'aquest metall també ha obligat a regular-ne la concentració. Actualment, l'OMS recomana una concentració límit de cadmi de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ en l'aigua apta per al consum humà [3].

EL PLOM

El plom és un metall que es coneix des de l'antiguitat i que ja era utilitzat pels romans, que l'anomenaven *plumbum*, per construir les conduccions d'aigua. A partir del

segle XIX es començà a considerar un metall important gràcies al descobriment dels usos industrials que té [71].

És un metall tou, flexible i d'un color gris blavós; pertany al grup 14 de la taula periòdica. Les principals propietats físiques del plom són l'alta densitat i el baix punt de fusió que presenta i, pel fet que és resistent a la corrosió, s'ha utilitzat en diverses aplicacions.

El plom es presenta en dos estats d'oxidació, +2 i +4, tot i que en el medi ambient la majoria de compostos inorgànics es troben com a Pb(II). El Pb(IV) només es troba sota condicions d'oxidació molt extremes o en forma orgànica [8].

Els minerals més importants que contenen plom són la galena (PbS), l'anglesita (PbSO₄) i la cerussita (PbCO₃), i les reserves mundials s'estimen en $7,1 \times 10^7$ tones, situades principalment a Amèrica del Nord. Tot i així, com a conseqüència dels múltiples usos que té el plom, aquest entra al medi ambient i es concentra en àrees amb altes densitats de població. En els últims tres segles, els nivells de plom al medi ambient (no contingut als dipòsits de mineral) han augmentat com a resultat de l'activitat humana, ja que gairebé tot el plom tetralquilat del medi ambient prové de la gasolina. No obstant això, l'ús de gasolina sense plom a Amèrica del Nord i Europa va conduir a la disminució gradual dels nivells del metall a l'ambient a principis dels vuitanta. Així, la concentració de plom als sòls varia entre 10 i 40 mg Kg⁻¹, i els nivells trobats a l'aire poden variar des de 10^{-6} µg m⁻³ en zones remotes, com és el cas de l'Antàrtida, fins a 10 µg m⁻³ prop d'un punt d'emissió. En el medi aquàtic, el contingut de plom varia segons el tipus d'aigua; les aigües superficials poden contenir concentracions de plom d'entre 0,1-10 µg L⁻¹, en canvi en les aigües de mar els valors oscil·len entre 0,01 i 0,0004 µg L⁻¹. La baixa solubilitat dels compostos de plom no n'afavoreix la mobilitat en medi aquós i, així, es transporta principalment a través de l'atmosfera [11].

Aplicacions del plom

El plom es pot utilitzar en forma metàl·lica, ja sigui pur o aliat amb altres metalls, o com a compost químic. S'utilitza en la producció de bateries àcides, soldadures, aliatges, revestiment de cables, pigments, inhibidors de corrosió, municions, esmalts i estabilitzadors de plàstic. El consum de plom en les bateries de plom i àcid de vehicles és el principal ús del plom.

El tetraetil i tetrametil de plom són importants a causa de la seva aplicació com a compostos antidetonants en la gasolina, però el seu ús per a aquest fi s'ha eliminat als països desenvolupats. També és important l'ús dels compostos de plom en sistemes de distribució d'aigua, tot i que la majoria de canonades de plom s'han substituït o s'estant substituïnt per canonades de coure. Així doncs, alguns usos del plom s'han eliminat o s'estan eliminant a causa de la problemàtica ambiental que presenten i dels efectes sobre la salut que té, els quals s'exposen a continuació [11].

Efecte del plom sobre els éssers humans

Els efectes tòxics del plom en la salut humana són coneguts des de fa segles i hi ha una gran quantitat d'informació. Aquest metall és perjudicial per als éssers vius, ja que pot interaccionar amb les cèl·lules cerebrals i produir deteriorament mental. El sistema nerviós en desenvolupament és un dels òrgans més sensibles. Així, els nens són més sensibles que els adults a la intoxicació amb plom i la seva exposició al metall en pot afectar el desenvolupament mental i físic. D'altra banda, pel que fa als ronyons, la intoxicació per plom afecta els túbuls renals i, d'aquesta manera, produeix gota, ja que el metall es complexa amb l'àcid úric i aquest queda retingut. El plom principalment afecta el sistema nerviós en desenvolupament, els sistemes hematològics i cardiovasculars, i el ronyó, tot i que també pot afectar qualsevol sistema o òrgan del cos, a causa de les múltiples possibilitats d'acció que té en els sistemes biològics [11, 70].

Els efectes toxicològics del plom també han conduït a regular-ne la concentració en el medi ambient. En aquest cas, la concentració límit de plom recomanada en l'aigua potable és de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ [3].

EL ZINC

El zinc ja s'utilitzava en aliatges de coure i estany a partir del segle IV dC, tot i que el seu descobriment s'associa al químic alemany Andreas Marggraf (s. XVIII), d'aquí en ve el nom alemany *zinke*, que significa 'punta'. Actualment, el zinc es produeix en quantitats del mateix ordre que el coure, el crom i el plom [72].

És un metall blanc blavós, lluent i fràgil, però dúctil a temperatures superiors a 120°C. Pertany al grup 12 de la taula periòdica i el seu estat d'oxidació més habitual és +2 [8].

El zinc es troba, pràcticament, en tots els minerals de l'escorça terrestre amb una concentració mitjana d'uns 70 mg Kg⁻¹. No obstant això, no es troba com a zinc elemental en la natura, sinó que la principal mena de zinc és l'esfalerita (ZnS). El zinc és alliberat al medi ambient com a resultat de l'explotació minera, la producció d'acer, la incineració de carbó i de deixalles, i la fusió dels minerals que el contenen. Les concentracions de zinc a l'aire són en general < 1 µg m³. El zinc es troba en els sòls i materials de la superfície en concentracions entre < 5 i 2.900 mg kg⁻¹, amb una mitjana de 60 mg kg⁻¹, mentre que les concentracions a les aigües superficials en general són <0,05 mg L⁻¹, però poden variar entre 0,002 i 50 mg L⁻¹ [11].

Aplicacions del zinc

El zinc s'usa, principalment, com a capa protectora d'altres metalls, com el ferro i l'acer. També és un component de diversos aliatges, com per exemple el llautó i el bronze. Molts aliatges de zinc es poden trobar en els components elèctrics d'ús domèstic, mentre que els aliatges de zinc i coure s'utilitzen per fer monedes. D'altra banda, la pols del zinc metàl·lic és àmpliament utilitzada en revestiments de pintura, com a catalitzador, i com a agent de precipitació i reducció en processos de química orgànica i analítica [11].

Efecte del zinc sobre els éssers humans

El zinc té un paper important com a element essencial en tots els éssers vius, des dels bacteris fins als humans. S'ha demostrat que el zinc és necessari per a la funció biològica d'un gran nombre de metal·loenzims. La deficiència de zinc ha estat associada amb dermatitis, anorèxia, retard del creixement o malformacions en els nadons, entre d'altres.

En general, l'exposició de la població al zinc té lloc per ingestió a través dels diferents aliments. La ingesta mitjana diària de zinc en els éssers humans varia entre 5,2 i 16,2 mg de zinc/dia (0,07-0,23 mg/kg/dia). El zinc es troba de forma generalitzada en

els aliments de consum habitual, però la seva presència tendeix a ser més elevada en els d'origen animal, en particular en alguns aliments procedents del mar. Els productes carnis contenen concentracions relativament altes de zinc, mentre que les fruites i verdures tenen concentracions més baixes. Altres possibles vies d'exposició al zinc són l'aigua i l'aire. A més a més, treballadors d'indústries on tenen lloc processos de galvanització, fusió o soldadura també estan exposats al zinc metàl·lic.

Malgrat el seu paper essencial, la inhalació d'alts nivells de clorur de zinc (compost corrosiu), en general, es tradueix en danys a les membranes mucoses de les vies respiratòries. Els principals símptomes són dispnea, tos, dolor toràcic, infiltracions bilaterals difuses, pneumotòrax i pneumònia aguda, com a resultat de la irritació de les vies respiratòries [8, 11].

Tot i que el zinc no presenta efectes cancerígens, l'OMS recomana no utilitzar aigua amb concentracions de zinc superiors a 3 mg L^{-1} per al consum [3].

EL COURE

El coure és un metall que es coneix des de l'antiguitat i existeixen evidències arqueològiques que suggereixen que s'utilitza des de fa almenys uns 10.000 anys. Aquest fet és degut a la facilitat d'extracció de les mineries i del seu refinament. L'Imperi Romà va obtenir la major part del coure que utilitzà de l'illa de Xipre (Cyprus), i d'aquí ve l'origen del seu nom, *cyprium* (metall de Cyprus) [73].

És un metall de transició del grup 11, que és estable en forma metàl·lica, i també en forma catiònica en els estats d'oxidació de +1 i +2. El coure metàl·lic és dúctil i mal·leable, i és un bon conductor de la calor i l'electricitat. Gràcies a les seves propietats té una gran versatilitat en diferents aplicacions comercials.

El coure és un element metàl·lic que es troba de forma natural com a metall lliure o associat amb altres elements en compostos que formen part de diversos minerals. La majoria dels compostos de coure es troben en forma monovalent o divalent. Les partícules de coure s'alliberen a l'atmosfera per la pols que arrossega el vent, procedent d'erupcions volcàniques i fonts antropogèniques. Aquestes partícules poden romandre a l'atmosfera, o bé es poden eliminar per precipitació. La concentració mitjana de coure en l'aire varia entre 5 i 200 ng m^{-3} i en sòls es troben quantitats que oscil·len entre 5 i 70 mg Kg^{-1} . D'altra banda, la concentració mitjana de coure en l'aigua natural varia entre $0,5$ i $1.000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ [11].

Aplicacions del coure

El coure és utilitzat en els cables elèctrics, canonades, vàlvules, connexions, monedes, utensilis de cuina i materials de construcció. A més a més, és un metall molt utilitzat per fer aliatges (per exemple, llautó i bronze) i revestiments. El sulfat de coure s'utilitza com a fungicida, insecticida i conservant de la fusta. També es poden utilitzar diferents compostos en galvanoplàstia, en la fabricació de tints, gravats, per a litografia, en la refinació de petroli i en productes pirotècnics. També es pot afegir als adobs i aliments per als animals, com a nutrient per afavorir-ne el creixement, i en additius alimentaris. El sulfat de coure pentahidratat a vegades s'afegeix a les aigües superficials per controlar les algues [11].

Efecte del coure sobre els éssers humans

El coure és un nutrient essencial per al funcionament d'un gran nombre de metal·loenzims que participen en diversos processos metabòlics. La població està exposada al coure a través de la inhalació, el consum d'aliments i d'aigua, i el contacte dèrmic amb l'aire, l'aigua i el sòl que el conté. Recentment, s'ha establert una aportació dietètica recomanada de 0,9 mg/dia (0,013 mg/kg massa corporal/dia). Per aquesta via, el coure s'absorbeix fàcilment a l'estómac i l'intestí prim. Els símptomes associats a la deficiència de coure en els éssers humans inclouen anèmia, leucopènia i osteoporosi. Les principals fonts d'ingesta de coure són els aliments i sobretot l'aigua potable. Les poblacions que viuen a prop de fonts d'emissions de coure, com les fonerries de coure i les refineries, i els seus treballadors també poden estar exposats a alts nivells de coure en pols per inhalació. L'exposició a nivells excessius de coure pot provocar una sèrie d'efectes adversos a la salut en el fetge i els ronyons. Un dels efectes adversos comunicat més freqüentment relacionat amb el coure és el malestar gastrointestinal [8, 11]. És per aquest motiu que l'OMS no recomana consumir aigües que continguin concentracions de coure superiors a 2 mg L⁻¹.

DETERMINACIÓ I ELIMINACIÓ DELS METALLS PESANTS EN MEDIS AQUÀTICS

Hi ha una gran varietat de tècniques analítiques disponibles per determinar espècies metàl·liques en mostres aquoses. Habitualment, la concentració de metalls en aigua es troba entre els ng L^{-1} i els mg L^{-1} , i la seva presència en mostres ambientals es determina mitjançant tècniques espectroscòpiques, les més habituals de les quals són l'espectroscòpia d'absorció atòmica [74], l'espectroscòpia d'emissió atòmica mitjançant plasma induït per alta freqüència [75] i l'espectrometria de masses amb font de plasma induït per alta freqüència [76-77].

Moltes vegades, però, l'anàlisi directa d'algunes mostres ambientals no és possible, ja sigui per la complexitat de la matriu o bé perquè la concentració de metall és inferior al límit de detecció de la tècnica. En aquests casos, cal una etapa prèvia de separació i/o preconcentració per tal d'eliminar les interferències i/o millorar els límits de detecció de metalls que es trobin a baixos intervals de concentració.

D'altra banda, cal tenir present que el control del medi ambient requereix obtenir dades a temps real per poder actuar amb immediatesa en cas que es produeixi alguna alerta. Per això s'han dissenyat dispositius que ens permeten miniaturitzar els processos que habitualment tenen lloc al laboratori d'anàlisi juntament amb l'anàlisi *in situ* [78].

Per eliminar els diferents metalls pesants presents en aigües, principalment s'utilitzen les tècniques de precipitació, adsorció i complexació [79-83]. Els sistemes de membranes són una altra alternativa molt comuna entre les tècniques de separació per al tractament de les aigües, tal com es veurà a continuació.

1.1.2. PROCESSOS DE SEPARACIÓ QUÍMICS PER AL TRACTAMENT DE MOSTRA

El desenvolupament industrial i el creixement de la població han incrementat el volum d'aigües residuals d'arreu del món. Els contaminants presents en aquestes aigües poden entrar a la cadena tròfica i causar problemes de salut i ambientals. És per aquest motiu que es fa necessària la monitorització d'aquests contaminants. En la majoria d'anàlisis químiques, cal una etapa prèvia de tractament de mostra, en què el principal objectiu és extreure selectivament i preconcentrar els anàlits per poder-los determinar de mostres més o menys complexes. En les aplicacions analítiques és molt important recuperar de manera tan eficient com sigui possible els anàlits extrets per poder-los determinar quantitativament amb els instruments adients [84].

Així, els processos de separació permeten la recuperació, l'eliminació i/o el tractament de determinats compostos presents en les aigües, per la qual cosa tenen un gran impacte ambiental, econòmic i social. Hi ha diverses tècniques, les més convencionals de les quals són l'extracció líquid-líquid i l'extracció en fase sòlida.

L'elecció del mètode de separació més adequat en cada cas acostuma a estar condicionada per la quantitat de mostra existent, la resolució requerida, l'aplicabilitat, la selectivitat i la sensibilitat del mètode de separació [85].

1.1.2.1. EXTRACCIÓ LÍQUID-LÍQUID

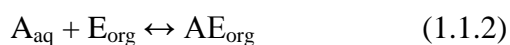
L'extracció líquid-líquid és una tècnica de separació en la qual un solut es distribueix en dues fases diferents constituïdes per dos líquids immiscibles. El fonament d'aquesta tècnica és, doncs, la distribució selectiva de l'anàlit entre les dues fases. En la majoria dels casos, una de les dues fases és un medi aquós i l'altra un dissolvent orgànic, per la qual cosa sovint aquesta tècnica també s'anomena extracció amb dissolvents [86].

Al principi, aquesta tècnica va tenir una aplicació molt restringida en l'anàlisi inorgànica a causa de l'escàs nombre de compostos inorgànics solubles en dissolvents no aquosos, però a partir dels anys quaranta del segle XX va experimentar un considerable augment en els seus usos i aplicacions, gràcies, sobretot, al desenvolupament de la química dels complexos, fàcilment solubles en dissolvents no polars.

Així, l'extracció líquid-líquid és un procés en equilibri entre dues fases que es pot descriure mitjançant l'equació (1.1.1) següent:



on A és l'anàlit, el subíndex aq acompanya les espècies que es troben a la fase aquosa, i el subíndex org , a les de la fase orgànica. Normalment es requereix la presència d'un agent extractant (E) per tal de facilitar l'extracció de l'espècie A o augmentar-ne la selectivitat. Aquí l'equilibri es pot descriure de la manera següent:



En aquest cas, el procés d'extracció líquid-líquid per separar i recuperar els diferents anàlits d'interès sol constar de dues etapes. En una primera etapa, anomenada *d'extracció*, l'anàlit A és transferit a una fase orgànica, en la forma d'un complex AE . Per tal que sigui eficaç, el procés requereix que la posició de l'equilibri a l'equació (1.1.2) estigui desplaçada cap a la dreta. La segona etapa, anomenada *de retroextracció*, és la inversa de la primera, és a dir, l'anàlit és transferit des de la fase orgànica fins a una altra fase aquosa o fase de retroextracció i, en aquest cas, es necessita que la posició d'equilibri estigui desplaçada cap a l'esquerra. Aquesta segona etapa de retroextracció permet recuperar el solut i la reutilització del dissolvent [87].

Bàsicament, doncs, l'extracció líquid-líquid és un procés molt simple que necessita només un desplaçament de l'equilibri en sentit contrari entre els processos d'extracció i retroextracció. Això fa que sigui atractiva la seva aplicació en processos de separació i concentració de metalls. A la bibliografia es poden veure reculls sobre l'aplicació de l'extracció líquid-líquid en la recuperació de metalls [88-90]. En el nostre grup de recerca s'han dut a terme diversos estudis d'extracció en dissolvents per recuperar metalls del grup del platí [91-94], així com per recuperar terres rares [95] o bé separar selectivament alguns metalls tòxics, com el mercuri [96], de diferents mostres aquoses.

L'existència de reaccions paral·leles permet que en molts casos l'anàlit es pugui presentar en diferents formes, tant a la fase aquosa com a la fase orgànica. El rendiment global de l'extracció respecte de totes les formes en les dues fases es pot expressar mitjançant el coeficient de distribució D :

$$D = \frac{[A]_{org, total}}{[A]_{aq, total}} \quad (1.1.3)$$

Un dels aspectes importants que cal tenir en compte en l'extracció líquid-líquid és l'elecció de l'extractant. Els extractants han de ser insolubles en aigua, però el màxim de solubles possible en dissolvents orgànics i selectius en l'anàlit d'interès, entre altres coses. N'hi ha de comercials, però també poden sintetitzar-se al laboratori per a una aplicació concreta. A la taula 1.1.3 es mostra una possible classificació dels extractants segons que tinguin caràcter bàsic, àcid o neutre, i se citen alguns dels principals extractants comercials de cada grup [97].

Taula 1.1.3. *Classificació i exemples de diferents tipus d'extractants utilitzats en sistemes d'extracció líquid-líquid*

Tipus d'extractants		Exemples
Bàsics	Sals d'amoni quaternàries Amines terciàries	Aliquat 336: clorur de metildiocetilamoni TOA: trioctilamina Alamina 336: tricaprilamina TLA: trilaurilamina
	Àcids alquil fosfòrics Àcids carboxílics Hidroxiquinolina	D2EHPA: àcid di(2-etilhexil)fosfòric TOPS-99: àcid di(2-etilhexil)fosfòric Cyanex 302: àcid di(2,4,4-trimetilpentil)monotiofosfínic Cyanex 272: àcid di(2,4,4-trimetilpentil)fosfínic Lasalocid A: derivat polièter cíclic d'un àcid carboxílic Kelex 100: 7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinoleïna LIX-84: 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima
Neutres	Èsters d'àcids fosfòrics Èsters d'àcids fosfònics Òxids de fosfina Calixarens Èters corona	TBP: tributilfosfat DBBP: dibutil butilfosfat Cyanex 923: barreja de quatre òxids de trialquilfosfina Cyanex 921: òxid de trialquilfosfina Cyanex 471: sulfur de triisobutil fosfina Èter corona tipus calixarè

Aquests extractants poden actuar segons diferents mecanismes [98, 99]. Els extractants coneguts com a **formadors de complexos** es caracteritzen perquè es forma

un enllaç directe entre la molècula de l'extractant i l'anàlit: el D2EHPA i el Kelex 100 són dos exemples d'aquest tipus molt usats. Si actuen mitjançant la formació de parells iònics s'anomenen **bescanviadors iònics**, entre els quals hi ha les sals d'amina quaternària, com l'Aliquat 336 i el clorhidrat de trioctilamina. També es parla d'extractants **solvatants** quan es produeix la pèrdua de les molècules d'aigua coordinades amb el catió metàl·lic en solució aquosa i la seva substitució per molècules de l'extractant. Els èsters d'àcids fosfòrics i fosfònics com el TBP són d'aquest tipus. Finalment, els èters corona i els extractants macrocíclics es basen en el **reconeixement** de l'anàlit.

Malgrat la simplicitat i la diversitat d'aplicacions, la tècnica d'extracció líquid-líquid presenta alguns inconvenients a escala industrial, com ara l'elevat consum de dissolvents i reactius orgànics, i la discontinuïtat dels processos d'extracció i retroextracció. Per intentar solucionar aquests problemes s'han dissenyat noves metodologies, entre les quals hi ha les tècniques basades en membranes.

1.1.2.2. SISTEMES DE SEPARACIÓ BASATS EN MEMBRANES

Una membrana es pot definir com una barrera semipermeable entre dues fases, que impedeix que estiguin en contacte i limita el moviment de les molècules a través seu d'una manera molt específica. Aquesta barrera pot ser un sòlid, un líquid i fins i tot un gas. La naturalesa semipermeable de la membrana és essencial per assegurar que la separació tingui lloc. La membrana restringeix el moviment de les molècules mitjançant diferents mecanismes: exclusió per la mida, diferències entre els coeficients de difusió i càrrega elèctrica, entre altres [97].

El desenvolupament de les membranes ha tingut un paper important dins la recerca de noves tècniques de separació. En els últims quaranta anys, l'ús de la tecnologia de membranes ha augmentat gràcies als espectaculars avenços i, sobretot, a les estrictes regulacions i legislacions pel que fa als nivells de contaminants permesos en el medi ambient. En les indústries químiques, farmacèutiques i alimentàries s'utilitzen diverses tècniques de membrana. Concretament, els darrers anys s'ha produït un gran desenvolupament i creixement de la tecnologia de membranes en el tractament d'aigües residuals i en la producció d'aigua potable.

MEMBRANES LÍQUIDES

Si entenem una membrana com una barrera semipermeable entre dues fases, aleshores un líquid immiscible pot servir com a membrana entre dues fases líquides o gasoses, a través de la qual es transportaran de manera selectiva gasos, ions o molècules.

D'aquesta manera, les membranes líquides objecte del nostre estudi consisteixen en una dissolució orgànica situada entre dues solucions aquoses: la primera és la solució de càrrega, on inicialment hi ha les espècies químiques que cal transportar, mentre que la segona dissolució és la receptora o de retroextracció, i és aquella que rep aquestes espècies després d'haver passat a través de la dissolució orgànica que actua com a membrana líquida [97].

A diferència de l'extracció en dissolvent, els volums que s'utilitzen en les aplicacions analítiques de membrana són molt més petits, ja que en les extraccions es treballa amb quantitats que van des de mil·lilitres fins a pocs microlitres. Aquesta tècnica presenta un gran nombre d'avantatges respecte d'altres tècniques de separació utilitzades en el tractament de mostra, entre les quals cal destacar la selectivitat, la capacitat de preconcentració, la possibilitat d'automatitzar el procés, i també l'aspecte econòmic i de salut [84].

És important tenir present que la separació per mitjà d'una membrana és un procés cinètic: la separació s'assoleix per l'efecte d'una força impulsora i no per l'equilibri entre fases, com és el cas de l'extracció líquid-líquid. Aquestes forces impulsores poden provenir de gradients de pressió, potencials químics, potencials elèctrics o variacions de temperatura [100].

Les membranes líquides, segons si contenen únicament fases líquides o bé si la fase líquida es troba retinguda en els porus d'un suport polimèric, es poden classificar en els tipus següents [97]:

➤ **Membranes líquides no suportades**, que inclouen:

Les *membranes líquides de volum* (MLV), on les dissolucions de càrrega i retroextracció estan separades per un líquid immiscible en aigua, que constitueix la fase membrana, i contingudes en un tub en forma de U, i les *membranes líquides emulsionades* (MLE) que es preparen a partir de la barreja entre la solució aquosa de

càrrega i una emulsió, que està formada per la solució de retroextracció, la solució orgànica i el tensioactiu adient.

➤ **Membranes líquides suportades (SLM)**

La membrana es prepara immobilitzant la solució orgànica, composta normalment pel portador mòbil i el dissolvent orgànic, en els porus del suport sòlid microporós, on és retinguda per capil·laritat. Les configuracions més habituals en què trobem les membranes líquides suportades són la de tipus laminar i la de configuració de fibra buida.

Entre els diferents tipus de membrana, les suportades són les més habituals i s'han aplicat a molts camps, com es veurà més endavant.

Membranes líquides suportades

Com s'acaba de comentar, una membrana líquida suportada consisteix o bé en un dissolvent orgànic, o bé en una solució d'un extractant en un dissolvent orgànic immiscible en la fase aquosa que es reté per capil·laritat en els porus d'un suport polimèric.

Els avantatges intrínsecs de les SLM es poden resumir amb els punts següents [97, 101]:

- La correcta selecció de les condicions fisicoquímiques del sistema ens permet aconseguir una *alta selectivitat* en la separació d'espècies.
- Utilitzant el transport facilitat, les espècies químiques poden *ser transportades en contra del seu gradient de concentració*.
- Com a conseqüència de la millor difusió de les espècies, s'aconsegueix un *flux de matèria més elevat* que en el cas de les membranes sòlides.
- *Baix cost*, tant pel que fa als materials i a l'operació, com pel baix consum energètic que comporten.
- A diferència de l'extracció tradicional amb dissolvents, es poden aconseguir *alts factors de separació* en un sol pas.
- La possibilitat de variar la relació de volums entre les dissolucions aquoses de càrrega i de retroextracció ens permet aconseguir *alts factors de concentració* per a les espècies recuperades durant la separació.

- Possibilitat d'utilitzar *extractants molt cars o de síntesi complexa*, a causa de la poca quantitat d'agent portador necessària.

Avaluar de manera general el funcionament d'una SLM es fa a partir de la permeabilitat i selectivitat que presenta envers el solut que s'ha de transportar, i també en termes d'estabilitat. Aquests paràmetres depenen de les propietats de la membrana líquida i del suport escollit.

A continuació, es detallen tots els paràmetres que intervenen en la descripció de la membrana líquida suportada, i es comenta com afecta cada un l'eficiència de la membrana.

a) **Mecanisme de transport a través d'una membrana líquida suportada**

Quan una membrana es troba entre dues fases aquoses, les espècies químiques poden moure's a través de la membrana d'una fase que contingui una elevada concentració de solut a una altra que contingui una concentració de solut baixa o nul·la; aquest procés es coneix com un **procés de difusió**. La força impulsora del transport del solut a través de la membrana líquida és la diferència de concentració del solut en les dues interfases de la membrana.

Quan la fase membrana conté agents portadors, el mecanisme de transport del solut s'anomena **transport facilitat** i la força impulsora del transport del solut a través de la membrana líquida és la diferència de potencial químic del solut en les dues interfases de la membrana; en molts casos aquesta diferència de potencial químic es pot expressar com un gradient de concentracions. La velocitat del transport del solut a través de la membrana està relacionada amb el mecanisme de transport [97].

El transport d'espècies segons aquest mecanisme a través de la membrana líquida es pot interpretar com una successió de diferents etapes [101]:

Etapa 1. Les espècies metàl·liques, després de difondre's cap a la interfase membrana-solució de càrrega, reaccionen amb l'agent portador.

Etapa 2. El complex metall-portador es difon a través de la membrana.

Etapa 3. A la interfase membrana-solució de retroextracció, el complex es trenca i s'allibera el metall a la solució receptora.

Etapa 4. El portador es difon en sentit contrari, en direcció a la interfase membrana-solució de càrrega.

Quant al tractament matemàtic, aplicant la llei de Fick per la difusió i assumint gradients de concentració lineal, quan la concentració de les espècies metàl·liques és molt més petita que no la de l'agent portador, el flux a través de la membrana, J , i el coeficient de permeabilitat, P , es poden expressar de la manera següent:

$$P = \frac{J}{C} = \frac{K_1}{K_1\Delta_a + K_{-1}\Delta_0 + 1} \quad (1.1.4)$$

on K_1 i K_{-1} són les constants de velocitat per les reaccions interfacials de pseudoprimer ordre en les reaccions d'extracció i C és la concentració de l'espècie metàl·lica en la fase de càrrega, la qual varia amb el temps. La definició de Δ_a i Δ_0 , resistències específiques de les capes aquoses i orgànica, respectivament, es descriu en la figura 1.1.5, on també s'esquematitza el procés.

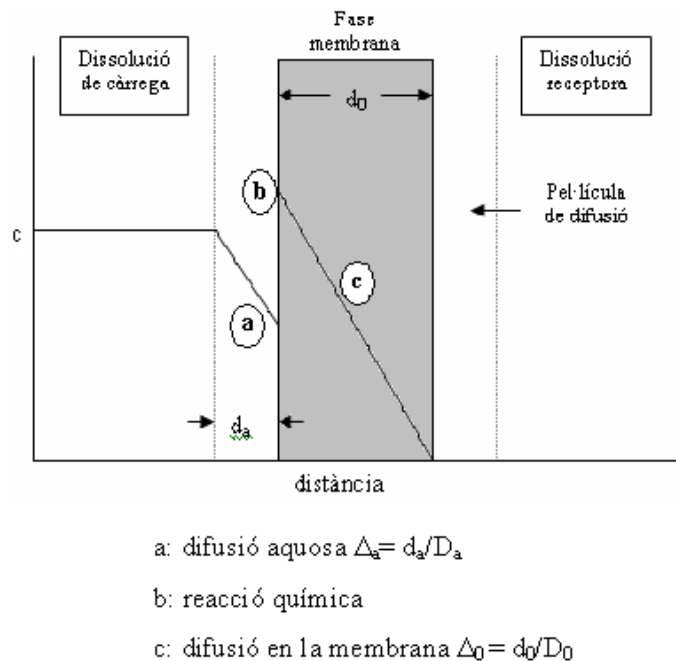


Figura 1.1.5. Descripció del procés que controla la velocitat de transport a través d'una membrana líquida suportada. D_a i D_0 són els coeficients de difusió en fase aquosa i orgànica, respectivament

Quan les reaccions interfacials són molt ràpides, el flux a través de la membrana, J , es pot expressar de la manera següent:

$$J = \frac{dC}{dt} \cdot \frac{V}{Q} \quad (1.1.5)$$

on V és el volum de la fase aquosa de càrrega i Q és l'àrea efectiva de la membrana. La forma integrada per a l'equació de flux es pot expressar com a:

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{Q}{V} \cdot P \cdot t \quad (1.1.6)$$

on C_0 és el valor de C a temps 0 i P , el valor de permeabilitat del sistema. Per tant, el valor de permeabilitat es pot calcular a partir del pendent de la recta obtinguda en representar gràficament $\ln(C/C_0)$ enfront del temps.

b) Components d'un sistema de membrana líquida suportada

A la taula 1.1.4 es llisten els diversos paràmetres que poden afectar la transferència o permeació del solut a través de la membrana [102]:

Taula 1.1.4. Paràmetres que afecten la permeació del solut a través de la SLM

Solució de càrrega	Fase orgànica	Solució de retroextracció	Paràmetres físics
Tipus de solut	Tipus d'extractant	Tipus de contra/co ió	Velocitat d'agitació de la f. càrrega
Concentració del solut	Dissolvent	Concentració del co/contra ió	<i>Idem</i> per a la f. retroextracció
Valor de pH	Modificador	Valor de pH	
Tipus de tampó	Suport	Tipus de tampó	Àrea de contacte de la SLM
Concentració del tampó	Concentració dels reactius orgànics	Concentració del tampó	Geometria de la SLM
Força iònica		Força iònica	

Aquests factors es poden dividir en dos grups diferenciats: els paràmetres físics, que generalment influeixen en la velocitat de difusió a través de la SLM, i els paràmetres químics, els quals tenen més influència en les reaccions químiques i en les seves respectives constants cinètiques, i que facilitaran el transport selectiu a través de la membrana [103].

Les reaccions químiques s'associen principalment a les fases aquoses (fases de càrrega i retroextracció), així com a la interfase amb la fase orgànica. El procés de difusió està àmpliament afectat per la composició de la fase orgànica. És evident que, per assegurar un bon funcionament de la SLM, caldrà estudiar i optimitzar tots els paràmetres que l'afecten.

En la majoria dels casos, com s'ha dit anteriorment, la membrana líquida consisteix en un portador dissolt en un medi orgànic, per la qual cosa l'elecció d'aquests components té un paper fonamental en la selectivitat de la separació i concentració de l'espècie desitjada. Com que molts dels extractants comercials són altament viscosos, normalment s'utilitzen els portadors dissolts en diferents medis orgànics, els quals també influiran en la permeabilitat i l'estabilitat de la membrana líquida.

Els **extractants** o **portadors**, a més d'altres característiques, haurien de tenir una alta selectivitat envers el solut d'interès, elevada solubilitat en la fase orgànica i nul·la solubilitat en les fases aquoses amb què estan en contacte. A més, les velocitats d'extracció i retroextracció han de ser acceptables. Per tal d'aconseguir una elevada velocitat de permeació serà necessari evitar la possible formació d'agregats complex-portador d'elevat pes molecular, els quals disminuiran la velocitat de difusió a través de la membrana [104]. Per a un sistema de SLM, normalment hi ha una concentració òptima d'extractant, que correspon a un flux de solut màxim [105]. Cal tenir en compte que, si es donés el cas que la velocitat del procés de retroextracció fos significativament inferior a la d'extracció, aleshores les espècies extretes s'acumularien en la fase membrana i no hi hauria separació. Una altra propietat que ha de complir un portador perquè sigui efectiu és el fet que la seva complexació amb el solut ha de tenir només una estabilitat moderada. En la interfase entre la fase de càrrega i la fase membrana, la formació del complex ha de tenir lloc de forma ràpida i fàcil, de manera que el solut es pugui dissoldre àmpliament en la fase membrana, i difondre de manera efectiva cap a l'altra interfase del costat de la fase de retroextracció. És per això que, si el complex format és molt estable, l'alliberació del solut a la solució receptora presentarà

dificultats. Òbviament, la velocitat de transport estarà restringida per la reacció de retroextracció.

L'elecció de l'extractant se sol basar en els resultats obtinguts en l'extracció líquid-líquid i els principals portadors utilitzats en sistemes de membranes són els extractants comercials citats a la taula 1.1.3 de l'apartat d'extracció líquid-líquid, o bé espècies sintetitzades específicament, ja que sovint es fa difícil trobar un agent portador adient que ens permeti la separació selectiva de l'espècie d'interès en presència d'altres espècies, de manera que aquestes no siguin també transportades.

En aquest treball el portador utilitzat és el bescanviador aniònic clorur de metildiocetilamoni, amb nom comercial Aliquat 336, una sal d'amoni quaternària.

El **dissolvent orgànic** és el component majoritari de la membrana líquida. Les propietats d'aquest influiran tant en l'estabilitat de la membrana com en la velocitat de transport del solut. Així, la tria del dissolvent orgànic que s'ha d'utilitzar en un procés d'extracció pot ser un paràmetre clau que afectarà l'eficiència del procés.

Danesi indica que la viscositat de la membrana líquida és un factor important a l'hora de determinar la velocitat de difusió del complex a través de la membrana [106]. Viscositats baixes de la membrana líquida poden millorar la permeabilitat, però en disminuiran l'estabilitat. D'altra banda, augmentant la solubilitat del dissolvent en aigua, disminueix el temps de vida de la membrana, però treballar amb dissolvents més inestables en aigua normalment implica disminuir la velocitat de transport del solut. En el treball de Shailesh *et. al* s'estudia com afecten diferents dissolvents orgànics el transport d'urani a través d'una SLM que es basa en el di(2-etilhexil)isobutiramida com a portador, i s'observa que quan es treballa amb dissolvents aromàtics que són menys viscosos s'aconsegueixen valors de permeabilitat més grans [107]. D'altra banda, Fontàs *et. al* van dissenyar un sistema de SLM per a la separació i concentració de pal·ladi utilitzant Cyanex 471 com a extractant i es van avaluar diferents dissolvents. Es va observar una major permeabilitat del metall treballant amb dissolvents aromàtics, tot i que el cumè degradava el suport polimèric i, per tant, conduïa a la inestabilitat de la membrana [108]. Aquest fet concorda amb la conclusió a què arriben Takeuchi i col·laboradors [109], que diuen que, pel que fa a l'estabilitat de la membrana, els dissolvents alifàtics són molt més adequats que els aromàtics.

D'altra banda, els resultats de Molinari i col·laboradors [110] demostren que l'estabilitat i el flux depenen de les característiques fisicoquímiques de la barreja

portador-diluent, i no del diluent sol; caldrà, per tant, determinar quina és la barreja òptima per dissenyar una bona SLM.

A vegades, serà necessari utilitzar modificadors per tal de millorar les propietats de la fase orgànica i permetre la solubilització de l'extractant. Un exemple és el sistema de SLM per al transport de rodi(III) basat en l'Aliquat 336, dissenyat per Fontàs *et al.*, en què s'estudia l'efecte del modificador dodecanol per tal d'augmentar la solubilitat de l'extractant en el dissolvent dodecà i on s'observa que la permeabilitat del metall augmenta en augmentar el contingut de dodecanol [94].

El **suport porós** d'una SLM pot tenir també un paper important en la permeabilitat i estabilitat de la membrana. El suport polimèric ideal ha de tenir una porositat elevada i el porus una mida petita i homogènia [111]. Atès que el solut és transportat només a través dels porus impregnats de dissolució orgànica, una elevada porositat significa una gran àrea efectiva per a la transferència de massa. La porositat de les membranes comercials pot arribar al 75 % en el cas de les membranes de polipropilè d'Accurel i les de diflorur de polivinilidè de Durapore. La mida del porus té dos efectes contraris: per un costat, com més petita sigui la mida del porus més grans seran les forces capil·lars i, per tant, es pot esperar una SLM més estable; per un altre costat, si la mida del porus és massa petita, el procés de difusió a través de la membrana resultarà obstaculitzat. També és important que, per minimitzar la pèrdua de membrana líquida, els porus del suport siguin tan homogenis com sigui possible. Una mida de porus apropiada dels suports que cal utilitzar en SLM pot variar entre 0,02 i 1 μm .

L'augment del gruix del suport polimèric implicarà un augment de la resistència de la difusió, i en resultarà una disminució de la permeabilitat, especialment quan el pas determinant de la permeació és la difusió a través de la membrana. Malgrat això, un suport massa prim ens pot portar a una ràpida inestabilitat de la membrana líquida [105].

El material del suport polimèric ha de ser químicament compatible amb la membrana líquida i amb les dissolucions aquoses amb les quals estarà en contacte. Els polímers hidrofòbics del tipus polipropilè són els que més s'utilitzen com a material per a les membranes, atesa l'alta resistència i el baix cost que presenten.

Fontàs i col·laboradors van estudiar l'efecte del suport polimèric en el transport de mercuri a través d'un sistema de SLM [96]. En aquest treball, es van provar quatre

suports de diferents composicions químiques i amb diferents propietats físiques, les quals es resumeixen a la taula 1.1.5.

Taula 1.1.5. *Característiques físiques dels suports polimèrics*

Membrana	Material	Gruix d_0 (μm)	Diàmetre porus (μm)	Porositat (%)	Tortuositat (τ) [*]
Accurel PP-2E	polipropilè	160	0,2	75	1,67
Celgard 2402	polipropilè	50	0,22	38	4,26
Celgard 2500	polipropilè	25	0,04	45	3,44
Durapore	diflorur de polivinilidè	125	0,2	75	1,67

^{*} $\tau = 1/\ln\theta$, on θ és la porositat de la membrana

Els autors van veure que, treballant en les mateixes condicions, la membrana sempre permetia transportar el metall sense acumular-s'hi. Malgrat això, les membranes Accurel i Celgard 2402 van permetre un transport quantitatiu, mentre que treballant amb la Celgard 2500 i la Durapore el transport es parà. Pel que fa al suport Celgard 2500, els autors expliquen aquest fet per la pèrdua de la membrana líquida, ja que aquest suport és més prim. D'altra banda, malgrat la similitud de les característiques físiques entre els suports Durapore i l'Accurel, la diferència de resultats s'explica com a diferència d'afinitats del complex metàl·lic pel material polimèric (polipropilè i difluorur de polivinilidè). En treballs posteriors on s'estudiava el transport d'altres anàlits, s'han observat resultats similars [112].

c) Configuracions en el sistema de membrana líquida suportada

El suport polimèric per a membranes líquides suportades pot adoptar diferents geometries o configuracions [97]:

- **Configuració laminar o plana:** en aquest cas, el suport és una làmina, generalment circular, de material polimèric microporós. Aquesta configuració és

útil sobretot a escala de laboratori, ja que la baixa relació entre la superfície de la membrana i el volum de la dissolució que s'ha de tractar fan que la seva utilització a gran escala no sigui adequada.

- **Configuració de fibra buida:** són tubs capil·lars cilíndrics, les parets dels quals estan formades per material polimèric microporós. En la disposició més habitual, la dissolució receptora circula per l'exterior dels capil·lars (*shell*) mentre que la carregada ho fa per dins la fibra (*lumen*). El principal avantatge que presenta aquesta configuració deriva de la major relació que hi ha entre la superfície de la membrana i el volum de dissolució que s'ha de tractar. En el nostre cas, la fibra es troba enrotllada dins d'un mòdul.

L'eficiència d'un sistema de SLM en configuració de fibra buida es pot avaluar utilitzant el factor d'enriquiment o factor de preconcentració, $F(t)$, que es defineix de la manera següent:

$$F(t) = \frac{C_{\text{solució receptora}}(t)}{C_{\text{solució càrrega}}(0)} \quad (1.1.7)$$

on $C_{\text{solució receptora}}$ és la concentració de l'anàlit a la fase receptora després d'un temps t i $C_{\text{solució càrrega}}$ és la concentració inicial de l'anàlit a la fase de càrrega.

Aquesta configuració de fibra buida no només permet separar determinades espècies, sinó també la seva concentració. Quan el volum de la fase de càrrega és més gran que el de la fase receptora, a més a més del transport de l'anàlit, se'n pot dur a terme la preconcentració.

L'aplicació de les membranes per a l'enriquiment i recuperació de les diferents espècies d'interès és una alternativa atractiva a l'extracció en fase sòlida. Sovint es fa l'estudi a escala de laboratori utilitzant una membrana amb suport laminar i després s'implementa en un sistema de configuració de fibra buida.

d) Aplicacions de les SLM

Les membranes líquides suportades s'apliquen en molts camps. Segons l'anàlit que es transporta a través de la membrana, es poden diferenciar els camps d'aplicació

d'aquesta tècnica de separació en **separacions biològiques**, com la separació i tractament de pèptids, àcids orgànics i productes de transesterificació, entre d'altres [113-118]; **separació de gasos** [119-121]; **eliminació i preconcentració de contaminants orgànics**, com ara fenols i derivats [122-124], herbicides, com el glifosat (N-fosfonometil) o derivats d'aquest com l'àcid aminometilfosfònic [125], sulfonamides [126], fàrmacs [127], derivats fosfats [128], i també **separació i recuperació de metalls i oxoanions**.

Gyves i Rodríguez [101] presenten un recull molt extens sobre l'aplicació de les membranes líquides suportades en la separació d'espècies metàl·liques iòniques, tant en configuració laminar com de fibra buida, i on s'expliquen tant els mecanismes de transport com també l'eficiència d'aquests sistemes. Recentment, López-López *et al.* han publicat una revisió sobre l'ús de les membranes líquides en estudis d'especiació de metalls traça en aigües naturals [129]. Els autors comenten les contribucions més destacades en aquest camp, així com els principals avantatges i inconvenients de les diferents configuracions de membranes líquides. El treball de Djane *et al.* és un exemple de sistema de SLM basat en el portador àcid D2EHPA que permet la preconcentració i determinació dels metalls traça (Cu, Cd i Pb) presents en aigües de rius [130]. Aquest mateix extractant també es va utilitzar per eliminar el coure present en aigües residuals utilitzant, en lloc d'un dissolvent orgànic, un oli vegetal per dissoldre el portador [131]. Altres extractants han estat utilitzats per al tractament d'aigües residuals, com ara les amines terciàries [132] o el Lasalocid A [133] en l'eliminació de Cr(III) d'afluents industrials. També s'ha emprat el compost *N*-benzoil-*N'*, *N'*-diheptadeciltiourea com a portador selectiu per transportar mercuri utilitzant tiourea 0,3 M com a fase receptora, i a continuació s'ha implementat el sistema en una SLM en configuració de fibra buida per tal de preconcentrar el contingut de mercuri, de manera que s'han aconseguit factors de preconcentració propers a 20 [96]. Altres autors també utilitzen un sistema de SLM en configuració de fibra buida per preconcentrar metalls tòxics presents a nivells traça en aigües naturals i així permetre la determinació del metall amb una tècnica espectroscòpica. Per exemple, Irigoyen i col·laboradors han utilitzat un sistema de membrana basat en el portador D2EHPA com a eina d'enriquiment del cadmi present en aigua de mar [134], o bé Zeng *et al.* han pogut quantificar el plom d'una aigua natural per absorció atòmica gràcies a la preconcentració prèvia del metall [135]. D'altra banda, la finalitat d'alguns estudis és aconseguir la separació de metalls com Cu, Zn, Co i Ni

utilitzant diferents extractants (LIX-84, TOPS-99 i Cyanex 272) [136] o bé dur a terme la separació de Co(II) i Li(I) utilitzats en la fabricació de les bateries de liti [137] mitjançant sistemes de SLM.

L'extractant comercial Aliquat 336 ha estat utilitzat com a portador en molts sistemes de membrana. Hi ha diversos estudis que utilitzen un sistema de membrana basat en aquesta sal d'amoni per transportar metalls tòxics, principalment cadmi. Lv *et al.* presenten un estudi teòric en què es comparen diferents extractants per dur a terme el transport del metall i conclouen que l'Aliquat 336 és el més efectiu [138]. També es proposa aquest portador per separar el cadmi del zinc en medi clorur [139], o bé l'aplicació del sistema de membrana per preconcentrar el metall present en mostres ambientals [140].

En el nostre grup de recerca, s'han dissenyat diferents sistemes de membrana líquida per separar metalls nobles utilitzant principalment Aliquat 336 com a portador. Així, s'ha desenvolupat un sistema de SLM per transportar platí basat en experiments previs d'extracció líquid-líquid en què es feia un estudi de modelatge per tal de conèixer la composició de les espècies extretes [92], mentre que en un altre treball es comparen les SLM i les membranes d'inclusió polimèriques (PIM) per al transport d'aquest metall [141]. Un sistema de SLM ha permès també transportar rodi en medi clorur al qual s'addicionava SCN^- per fer més làbil el complex de Rh i facilitar-ne l'extracció amb Aliquat 336 [94]. Posteriorment es va implementar el sistema en configuració de fibra buida per tal de preconcentrar el rodi i es va aconseguir un factor d'enriquiment de 24 [142]. La separació d'aquests metalls nobles, Rh(III), Pd(II) i Pt(IV), també va ser possible en medi clorur utilitzant un sistema format per dos mòduls de membrana líquida en configuració de fibra buida que contenien Cyanex 471 el primer i Aliquat 336 el segon, i es va aplicar per recuperar aquests metalls en mostres de catalitzadors de cotxe utilitzats [143]. Per tal d'augmentar la selectivitat del sistema de membrana, en altres treballs es van utilitzar derivats del tiacalixarè per separar Au(III), Pd(II), Pt(IV) i Ag(I) [112, 144, 145].

També es proposen sistemes de membrana per eliminar diferents oxoanions tòxics presents a les aigües naturals. Palet *et al.* han desenvolupat un sistema de SLM basat en el mateix portador Aliquat 336 per transportar el V(V) a pH entre 4 i 7 en forma de metavanadat [146] i a continuació n'han estudiat l'aplicació per dur-ne a terme la separació selectiva i la preconcentració en mostres reals procedents de solucions en contacte amb sediments marins riques en diversos metalls [147]. D'altra banda, l'amina

terciària, coneguda comercialment com Alamina 336, ha estat utilitzada per transportar el Mo(VI) en medi sulfúric (pH 2) quan la dissolució de retroextracció era Na_2CO_3 (pH 11,5) [148].

Aplicacions dels sistemes de membrana líquida suportada per transportar Cr(VI)

Pel que fa a la separació de Cr(VI), hi ha diversos estudis que utilitzen un sistema de SLM per dur a terme el seu transport utilitzant diferents portadors en diferents medis. Alguns dels estudis es recullen a la taula 1.1.6.

Com es pot observar, la majoria d'estudis utilitzen portadors bàsics per transportar Cr(VI) a pH àcids, ja que en aquestes condicions el Cr(VI) es troba en forma aniònica i, així, l'extracció es basa en el bescanvi aniònic de l'espècie predominant en aquest pH (HCrO_4^-) i el contrari de l'extractant. Scindia *et al.* [149] i Kozlowski i Walkowiak [150] comparen les SLM amb altres membranes com les PIM, i els resultats indiquen que el transport de Cr(VI) a pH àcids, quan s'utilitza l'Aliquat 336 com a portador, és més ràpid quan es treballa amb SLM. D'altra banda, també es troba a la bibliografia l'aplicació de mòduls de fibra buida per a la separació-concentració de Cr(VI) d'aigües residuals en diferents sistemes que van des d'un mòdul simple (membrana líquida suportada) fins als sistemes *non-dispersive solvent extraction* (NDSX) i *emulsion pertraction systems* [151-155]. En aquests treballs, amines terciàries i sals d'amoni quaternàries han estat àmpliament utilitzades com a portadors. Els treballs [151] i [152] són exemples de membranes líquides suportades en configuració de fibra buida que es basen en l'Aliquat 336 i l'Alamina 336, respectivament. Ortiz *et al.* [151] presenten un estudi de modelatge que permet descriure les condicions òptimes del sistema per dur a terme la recuperació de Cr(VI), mentre que Ashraf i Mian [152] han dut a terme estudis de preconcentració i han aconseguit factors d'enriquiment de 14.

També s'han desenvolupat sistemes de SLM basats en portadors neutres, com són el tributilfosfat i els òxids de fosfina: Cyanex 921 i Cyanex 923. Quan es treballa tant amb el Cyanex 921 com amb el 923, l'espècie que s'extreu és H_2CrO_4 , i, per tant, aquests portadors tenen aplicacions a pH molt àcids. Els treballs d'Alguacil i col·laboradors [156, 157] són interessants des del punt de vista de l'ús del sulfat d'hidrazina com a fase receptora on es redueix el Cr(VI) a Cr(III) i s'aconsegueix eliminar el Cr(VI) de la fase de càrrega i, a més, transformar el Cr en una espècie menys tòxica. D'altra banda, Venkateswaran i Palanivelu proposen un mecanisme d'extracció

que consisteix en la protonació del TBP i, per tant, el portador es troba en forma catiònica i pot formar un parell iònic amb l'espècie HCrO_4^- quan es treballa en pH àcids. Aquest sistema de SLM s'ha aplicat per transportar Cr(VI) present en mostres d'aigües residuals reals que contenen altes concentracions de crom (540 mg L^{-1}) [158].

Taula 1.1.6. Exemples bibliogràfics d'estudis que han utilitzat membranes líquides suportades amb diferents portadors per a la separació i el transport de Cr(VI) en diferents medis

Medi fase càrrega	Fase membrana líquida	Medi fase receptora	Ref.
Cr(VI), pH 2, pH 8	Aliquat 336 en dioctil ftalat	NaNO_3 1 M	[149]
Cr(VI), pH 2	Aliquat 336 o TOA en toluè	NaOH 0,1 M	[150]
Cr(VI), pH 2	Aliquat 336 en querosè (isodecanol)	NaCl 1 M	[151]
Cr(VI), pH 1	Alamina 336 en toluè	NaOH 2 M	[152]
Cr(VI), pH 3	Aliquat 336 en toluè	NaOH 1 M	[159]
Cr(VI), HCl 1 M	Cyanex 921 en Solvesso 100	Sulfat d'hidrazina	[156]
Cr(VI), HCl 1 M	Cyanex 923 en cumè	Sulfat d'hidrazina	[157]
Cr(VI), pH 1	TBP en querosè	NaOH 0,5 M	[158]

Aplicacions dels sistemes de membrana líquida suportada per transportar arsènic

Com s'ha vist a l'apartat 1.1.1.1, hi ha moltes tècniques per eliminar l'arsènic de les aigües contaminades. No obstant això, l'aplicació de les SLM per al transport d'arsènic està poc estudiada. La taula 1.1.7 recull els diferents sistemes trobats a la bibliografia, en què s'observa que els derivats d'àcids fosfònics són els extractants més utilitzats. L'objectiu de la majoria d'aquests treballs és eliminar l'As(V) present en medi sulfúric associat als banys de coure electrolítics. Així, en aquestes condicions l'As es troba en forma neutre (H_3AsO_4) i, per tant, es justifica l'ús d'extractants solvatants, i d'aquesta manera es pot observar que l' H_2SO_4 participa en la reacció d'extracció. Aquests sistemes han permès obtenir alts percentatges de transport d'arsènic. Per exemple, Martínez Pérez i col·laboradors van assolir valors del 94 % en dues hores

treballant amb Cyanex 921 com a portador i Na_2SO_4 com a fase receptora [160], mentre que Ballinas *et al.* proposen utilitzar la barreja d'extractants DBBP i D2EHPA per eliminar l'arsènic present en mostres de banys de coure electrolítics que contenen altres metalls, com ferro o níquel [161]. D'altra banda, Prapasawat *et al.* han avaluat la separació As(III) i As(V) i han observat que quan s'utilitza una barreja d'òxids de trialquilfosfina la quantitat d'As(V) transportat és més elevada que la d'As(III) [162]. Altres autors han desenvolupat un sistema de membrana microfluídica que utilitza una membrana de fibra buida convencional i la barreja DBBP/TBP com a portadors per dur a terme l'extracció *on line* d'As(V) amb la qual cosa s'aconsegueixen factors d'enriquiment de prop de 30 [163].

Taula 1.1.7. Exemples bibliogràfics d'estudis que han utilitzat membranes líquides suportades amb diferents portadors per a la separació i el transport d'As(V) en diferents medis

Medi fase càrrega	Fase membrana líquida	Medi fase receptora	Ref.
As(V), H_2SO_4 2 M	Cyanex 921 en querosè	Na_2SO_4 2 M	[160]
As(V), H_2SO_4 2 M	DBBP/D2EHPA en querosè	Na_2SO_4 0,4 M	[161]
As(V), As(III), H_2SO_4	Cyanex 923 en toluè	aigua	[162]
As(V), pH 1,6	DBBP/TBP (90:10, v/v)	NaCl 2 M	[163]
As(V), As(III), pH 6- 6,5	Aliquat 336 en querosè	NaOH 0,5 M	[164]

e) Limitacions de les membranes líquides suportades

Malgrat els atractius que presenta, la tècnica de les membranes líquides suportades no ha estat emprada àmpliament en la indústria, bàsicament a causa de la poca estabilitat d'aquestes membranes i del curt temps de vida. Danesi [165] ja va apuntar que la **inestabilitat** de les SLM és deguda a la pèrdua de molècules d'extractant i/o dissolvent orgànic de la fase membrana, i això afecta de la mateixa manera el flux i el temps de vida de la membrana. Diversos autors han estudiat aquesta inestabilitat [105, 166-168], i es pot concloure que hi ha diverses raons per les quals es produeix la pèrdua de la fase membrana, són les següents:

- Diferències de pressió sobre la membrana.
- Solubilitat de l'extractant i del dissolvent orgànic en les fases aquoses adjacents.
- Humitejament dels porus del suport causat per les fases aquoses.
- Obturació dels porus del suport deguda a la precipitació de l'extractant o deguda a molècules d'aigua.
- Presència d'un gradient de pressió osmòtica sobre la membrana.
- Formació d'una emulsió de la fase de membrana líquida en aigua induïda per forces laterals.

Per tal de solucionar la pèrdua d'extractant, a la bibliografia es troben diferents estudis que apunten diverses solucions per incrementar l'estabilitat de les membranes líquides, com ara l'aplicació de capes polimèriques a cada costat de la membrana [169-171] o l'aplicació d'una xarxa de gel als porus de la membrana [172, 173], entre altres.

Una altra possibilitat que recentment és objecte de molts estudis són les anomenades membranes d'inclusió polimèrica que es detallen a continuació.

MEMBRANES D'INCLUSIÓ POLIMÈRICA

En les membranes d'inclusió polimèrica, l'extractant forma part d'una xarxa polimèrica on s'ha addicionat també un plastificant. Aquest tipus de membranes van ser introduïdes per Sugiura l'any 1980 [174] i n'ha augmentat considerablement la utilització els últims anys a causa de les bones propietats mecàniques que tenen [175] i dels avantatges que presenten, com ara el fàcil ús d'operació, l'ús mínim de compostos químics tòxics i la flexibilitat de la membrana que permet una separació eficient i selectiva.

Tot seguit, s'expliquen les principals característiques de les membranes d'inclusió polimèrica.

a) Components de les membranes d'inclusió polimèrica

Les propietats de les membranes depenen fonamentalment dels materials que les componen i de la seva estructura. L'elecció d'aquests components té un paper fonamental en la selectivitat de la separació i en l'estabilitat de la membrana.

El transport a través de la membrana es porta a terme amb els **agents extractants** o **portadors**. Les característiques desitjables per als portadors emprats en un sistema de membrana polimèrica són anàlogues a les esmentades en relació amb les membranes líquides. Així, els principals portadors comercials utilitzats en sistemes de membranes d'inclusió polimèrica també són els citats a la taula 1.1.3.

Els **polímers** són estructures formades per repeticions d'unitats bàsiques anomenades monòmers que proporcionen estabilitat mecànica i formen la xarxa polimèrica de cadena llarga i pes molecular alt. Tenen propietats molt variades i cal escollir el polímer en funció de l'aplicació i les necessitats d'estabilitat química, estabilitat mecànica, tèrmica, flexibilitat, cost, etc. [176].

A continuació es detallen alguns factors estructurals dels materials polimèrics i la seva influència en les propietats finals de les membranes que es poden fabricar amb els materials polimèrics [85]:

i) Flexibilitat de la cadena polimèrica. Aquest factor està determinat pel caràcter de la cadena principal i per la naturalesa de les cadenes laterals. Segons la saturació de la cadena principal, els enllaços podran rotar o no, i donaran lloc a una cadena flexible o rígida. En general, la presència de grups aromàtics o heterocíclics en la cadena principal redueix la flexibilitat, però augmenta l'estabilitat tèrmica i química. Al contrari, la presència d'altres elements com l'oxigen o el nitrogen fa augmentar la flexibilitat del material. Aquests són alguns dels constituents que fan que les característiques dels polímers aromàtics i alifàtics siguin tan diferents. D'altra banda, si els grups laterals són grans donaran lloc a interaccions fortes entre aquests grups i, a més, no permetran el moviment dels enllaços, amb la qual cosa limitaran la rotació de la cadena principal i, per tant, la seva flexibilitat.

ii) *Pes molecular*. La llargada de les cadenes polimèriques, és a dir, el nombre d'unitats bàsiques repetides, també determina les propietats del material. Com més gran és la cadena, més possibilitats d'interacció hi ha amb altres cadenes i, per tant, les propietats del polímer canvien. Els polímers contenen moltes cadenes i no totes del mateix pes molecular, per aquest motiu es calcula el pes molecular mitjà i la seva distribució. El mateix polímer provinent de diverses fonts pot tenir un pes molecular diferent i en l'obtenció d'un mateix polímer es poden tenir cadenes de llargària variable. Habitualment el pes molecular s'expressa com a *pes molecular mitjà en pes* (M_w).

iii) *Interacció entre cadenes*. Depenent del tipus de polímer, les interaccions seran diferents. En els polímers tridimensionals, els enllaços són covalents; en canvi, si tenim cadenes lineals o ramificades, les interaccions seran secundàries (enllaços d'hidrogen, forces de dispersió i forces dipol-dipol). Aquestes interaccions afecten molt les propietats físiques dels polímers i conseqüentment la seva permeabilitat.

iv) *Estat del polímer*. Un altre paràmetre que cal tenir en compte és l'estat del polímer, ja sigui cristal·lí, vítri o fluïditzat. La permeabilitat a través d'un polímer és generalment més baixa com més cristal·lí és aquest i augmenta quan és més elàstic. Una característica pròpia dels polímers és la temperatura de transició vítria (T_g), que és la temperatura a partir de la qual un polímer amorf (no cristal·lí) passa de l'estat vítri a l'estat elàstic en el qual la rotació de les cadenes polimèriques és més lliure i permet obtenir membranes més flexibles. Hi ha una gran variabilitat de polímers amb valors de T_g diferents, cosa que permet escollir els polímers més adequats a cada aplicació. D'altra banda, el grau de cristal·linitat també determina l'estat del polímer. Alguns polímers tenen unitats estructurals regulars que permeten formar cristalls, ja que les cadenes es poden empaquetar seguint un patró ordenat. La presència de cristalls influeix en les propietats mecàniques i de transport de la membrana. En general, els elastòmers presenten més permeabilitat que els polímers cristal·lins però, tot i així, hi ha nombroses excepcions.

v) *Estabilitat química i tèrmica*. Quan s'augmenta la temperatura, les propietats físiques i químiques dels polímers varien. Si el polímer és amorf, l'augment de la temperatura per sobre de la T_g farà que les seves propietats canviïn dràsticament. Aquest canvi es produirà també en els polímers cristal·lins si superem la temperatura de fusió (T_m). Cal

dir també que la capacitat de canviar les propietats d'un polímer modificant la temperatura té límits, atès que si la temperatura és molt alta, es pot arribar a la degradació irreversible (descomposició, oxidació, etc.).

Els polímers que formen l'esquelet d'una PIM són termoplàstics i l'estabilitat mecànica d'aquesta membrana s'aconsegueix a partir de la combinació de forces intermoleculars i del procés d'interacció entre les diferents cadenes lineals. Malgrat l'elevat nombre de tipus de polímers, el triacetat de cel·lulosa (CTA) i el clorur de polivinil (PVC) han estat, principalment, els dos únics polímers emprats en la majoria de treballs de membranes d'inclusió polimèrica fets fins ara. Els dos polímers permeten preparar un film prim a partir d'un procés relativament simple que es basa en la seva dissolució amb un dissolvent orgànic [177].

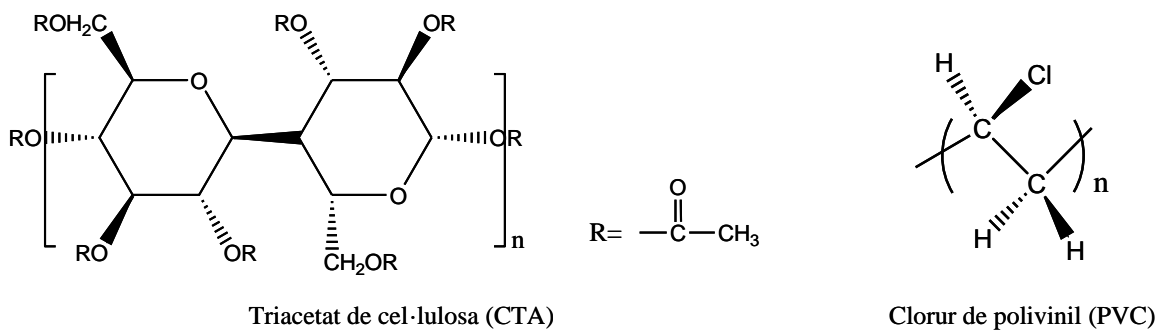


Figura 1.1.6. Estructures químiques dels polímers emprats per preparar les PIM

Com es pot veure a la figura 1.1.6, el CTA és un polímer polar amb un nombre de grups hidroxils i acetils capaços de formar enllaços per ponts d'hidrogen. Per contra, l'enllaç C-Cl del PVC és relativament polar i hi dominen les forces de dispersió no específiques. Així, el PVC és un polímer amorf amb un petit grau de cristal·lització, mentre que el CTA és altament cristal·lí. Ens alguns estudis s'ha observat que la naturalesa cristal·lina i la polaritat del polímer de CTA pot fer-lo incompatible amb altes concentracions de portadors hidrofòbics no polars. Per exemple, Gherrou *et al.* van veure que el CTA cristal·litzava dins la membrana i, com a conseqüència d'aquest fet, no hi havia transport dels ions metàl·lics a concentracions d'extractant altes [178].

A la taula 1.1.8 es presenten les principals característiques físiques d'aquests dos polímers.

Taula 1.1.8. Propietats físiques dels dos polímers més utilitzats en PIM

Polímer	M _w (kDa)	T _g (°C)	T _m (°C)	Característiques
CTA	72-74	n. d.	302	Alt grau de cristal·lització
PVC	90-180	80	n. d.	Lleugerament cristal·lí, amorf

n. d.: No disponible

Com s'ha dit, els polímers, quan es troben a temperatures inferiors a la T_g, són rígids i no permeten obtenir membranes tan flexibles, per tant, aquestes condicions són poc favorables per transportar els anàlits. Així, per tal de rebaixar la T_g del polímer, sovint s'hi addicionen plastificants que flexibilitzen i eviten la ruptura de la membrana.

Els **plastificants** emprats per modificar els polímers normalment són molècules petites, relativament poc volàtils i fàcilment solubles en el polímer. El plastificant s'introdueix entre les molècules del polímer i incrementa la distància entre aquestes molècules, amb la qual cosa es redueix la intensitat de les forces intermoleculars.

La temperatura de transició vítria d'un sistema de membrana plastificat disminueix a mesura que s'augmenta la quantitat de plastificant. De manera general, això pot implicar un augment del coeficient de difusió i de la permeabilitat. Des del punt de vista fisicoquímic, les cadenes moleculars individuals estan unides a una membrana polimèrica mitjançant una combinació de diversos tipus de forces. Un exemple d'això és la força de Van der Waals, que és molt freqüent però feble i poc específica. A més, les interaccions polars, que són molt més fortes, només tenen lloc quan hi ha presents centres polars a la molècula. Aquestes darreres provoquen que s'obtinguin membranes rígides amb una estructura tridimensional que desfavoreix la difusió de la matèria. Per aquest motiu els plastificants s'empen quan es vol incrementar el flux de les espècies d'interès a través de les membranes, així com per millorar les propietats de flexibilitat i feblesa esmentades anteriorment [85, 177].

Tot i que hi ha un gran nombre de plastificants disponibles comercialment, només alguns han estat utilitzats en PIM. Entre aquests, el 2-nitrofeniloctilèter (2-NPOE) i el tris(2-etilhexil)fosfat (T2EHP) han estat utilitzats en la majoria de treballs de PIM. A la figura 1.1.7 es mostren les estructures moleculars d'alguns dels plastificants més comuns.

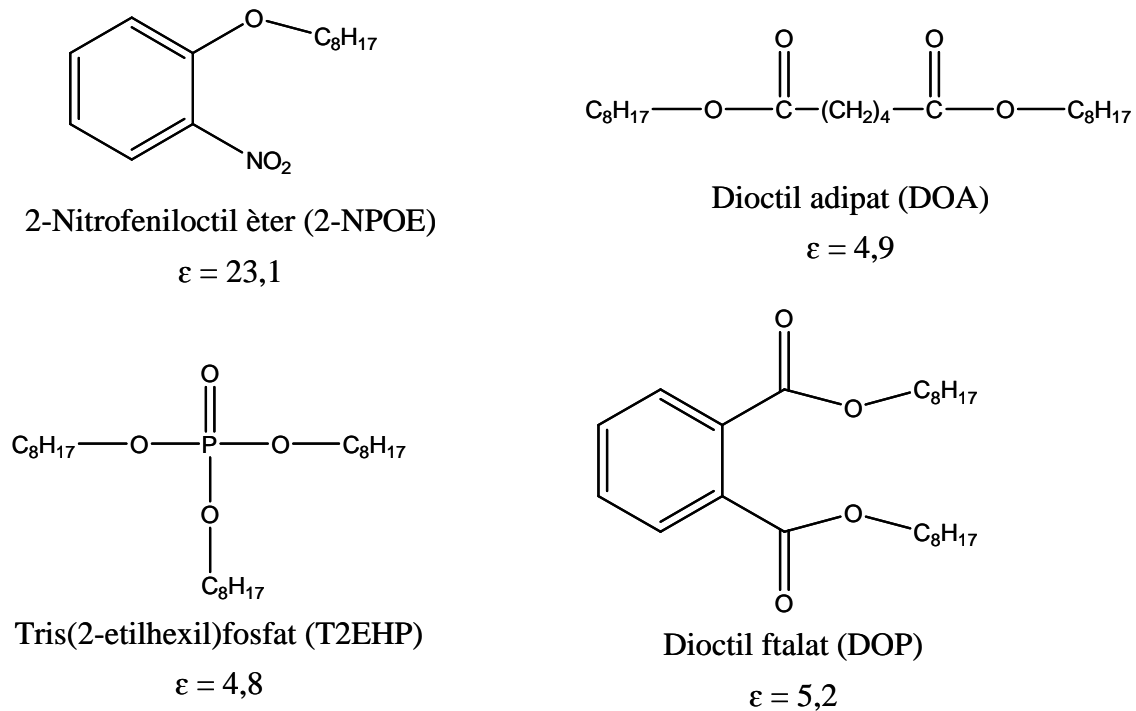


Figura 1.1.7. Estructures químiques d'alguns plastificats utilitzats freqüentment en PIM amb la seva corresponen constant dielèctrica

Com es pot observar a la figura 1.1.7, els plastificants acostumen a ser compostos orgànics que contenen un esquelet alquílic hidrofòbic amb un grup polar o més. Un equilibri entre les parts polars i no polars dels plastificants és un factor important que afecta la membrana [179]. D'una banda, un increment en la llargada de les cadenes alquílques incrementa la viscositat i hidrofobicitat, i dificulta el transport. D'altra banda, si s'augmenta massa el nombre de grups polars, també s'augmenta la hidrofília del plastificant, la qual cosa el fa menys eficient si se superen els límits de solubilitat dins la matriu polimèrica, ja que aquest pot passar a la fase aquosa. Aquest fet ja l'observà Sugiura [180] en el transport d'ions lantànids, en què s'avaluaren membranes que contenien com a plastificants barreges de 2-NPOE i derivats d'èters alquílques de diferents longituds i amb diferent nombre de grups polars, on els resultats indicaven que el nombre òptim d'àtoms de carboni era 12, mentre que el dels grups polars era de 2 o 3.

Així doncs, el contingut del plastificant és un factor que s'ha de considerar a l'hora de preparar les membranes. Una concentració baixa no és aconsellable, ja que podem obtenir membranes rígides i fràgils, i es pot donar un efecte conegut com antiplastificant. La concentració mínima de plastificant varia àmpliament segons el

polímer amb el qual es treballa i segons la naturalesa del mateix plastificant. Al contrari, un excés de plastificant també és problemàtic, ja que pot passar cap a la interfase membrana/fase aquosa i crear així una barrera addicional al transport de l'espècie d'interès a través de la membrana. Aquesta pèrdua depèn de la compatibilitat entre el plastificant i el polímer, ja que per sobre d'un determinat valor de concentració la pèrdua esdevé més important. Així doncs, un excés de plastificant pot implicar la reducció de la resistència mecànica de la membrana, així com la impossibilitat de la seva utilització.

Un altre paràmetre que afecta la velocitat de transport a través de les membranes és la viscositat del plastificant. Hi ha diversos estudis que demostren una correlació lineal entre la viscositat del plastificant i els fluxos de transport d'ions metàl·lics. Per exemple, Kozłowski i Walkowiak [181] van observar una correlació lineal entre la viscositat del plastificant i el flux del crom a través de membranes polimèriques que contenen trioctilamina com a portador.

La constant dielèctrica també juga té un paper important en el procés de difusió. Alguns autors han atribuït l'èxit dels plastificants nitrofenil alquils èters en PIM a les seves altes constants dielèctriques, tot i la seva baixa viscositat [141, 182].

És important dir que alguns agents extractants, com és el cas de les sals d'amoni quaternàries, utilitzades en aquest treball, o els èsters d'àcids fosfòrics, poden actuar com a plastificants al mateix temps que realitzen una funció com a agents portadors [177].

b) Estabilitat de les membranes d'inclusió polimèrica

A la bibliografia es presenten diversos treballs on es comparen les SLM i les PIM en termes d'estabilitat i s'observa que les membranes polimèriques tenen un temps de vida més llarg, ja que el portador no pot ser eliminat de la membrana en forma d'emulsió orgànica, com és el cas de les membranes líquides [149, 183, 184]. Kim i col·laboradors van investigar l'estabilitat de les PIM i les SLM en les mateixes condicions, i treballant amb una membrana polimèrica de CTA, 2-NPOE i un portador macrocíclic no van observar la disminució del transport ni l'evidència de pèrdua de material després de 15 dies de funcionament del sistema [183]. D'altra banda, en les SLM es va veure una clara pèrdua del material orgànic després de 48 h d'ús. Aquesta estabilitat superior en les PIM també s'ha observat en membranes que contenen Aliquat 336 com a portador [149]. En

aquest estudi, les membranes polimèriques es presenten estables durant 30 dies, mentre que, en les mateixes condicions, la membrana líquida només s'hi manté durant 7 dies. La taula 1.1.9 resumeix els resultats de diversos estudis de PIM que s'han centrat en el temps de vida de la membrana, i en cada cas es relaciona l'estabilitat de la membrana amb l'estabilitat del flux de les espècies transportades en el sistema.

Taula 1.1.9. Exemples bibliogràfics de sistemes de PIM en què s'estudia l'estabilitat de la membrana

Fase de càrrega	Membrana (polímer/portador/plastificant)	Dies d'operació	Ref.
Cr(VI), pH 2	CTA/ Aliquat 336 / 2-NPOE	30	[149]
Cr(VI), pH 2	CTA / Aliquat 336 / T2EHP	18	[149]
Cd(II), pH 8	CTA / Lasalocid A / 2-NPOE	10	[183]
CsNO ₃	CTA / èter corona tipus calixarè / 2-NPOE	20	[184]
Na ⁺ , K ⁺ , Ru ⁺ (medi HNO ₃)	CTA / dicitclohexà-18-corona-6 (DC18C6) / 2-NPOE	100	[185]
Sr/Pb HNO ₃	CTA / àcid dialquilnaftalensulfònic-18-corona-6 (t-BuDC18C6) / 2-NPOE	30	[186]

Com es veu a la taula, les membranes polimèriques tenen un temps de vida d'uns vint dies de mitjana aproximadament, tot i que hi ha sistemes que en permeten l'ús fins a 100 dies [185]. A més, altres autors comproven l'estabilitat de la membrana estudiant la reproductibilitat del flux del sistema durant uns 5 o 6 dies i no observen variacions significatives entre les diferents mesures [187-189].

En general, les PIM són altament resistents a la pèrdua del portador o el plastificant. Aquest fet ha conduït a investigar la hidròlisi dels polímers en condicions extremes. Així, Gardner *et. al* [175] han estudiat l'estabilitat d'una membrana que contenia un èter corona i el 2-NPOE com a extractant i plastificant, respectivament, en què han provat diferents derivats de cel·lulosa com a polímers. Amb aquest estudi els autors han demostrat que la durabilitat del polímer s'incrementa amb la llargària de la cadena dels alquils, mentre que la permeabilitat de la membrana disminueix. A més, s'ha observat que, en condicions bàsiques (KOH 3 M), la membrana es trenca a causa de la hidròlisi del CTA, i en canvi, en condicions àcides (HNO₃ 3 M), el temps de vida és molt llarg.

També és necessari considerar que en certes condicions s'ha observat una pèrdua de l'extractant de la membrana [186, 190]. Encara que la PIM sigui un film sòlid, els portadors romanen en estat quasi líquid i estan en contacte amb les fases aquoses de càrrega i receptora; així, la hidrofobicitat i solubilitat en aigua són probablement dos dels paràmetres més crítics que governen el comportament de l'extractant. Nazarenko i Lamb [186] van evidenciar una pèrdua notable del portador DC18C6 de la membrana polimèrica i van resoldre el problema amb la substitució d'un portador més hidrofòbic (t-BuDC18C6) que va allargar l'estabilitat de la membrana unes setmanes. A més, la hidrofobicitat i solubilitat en aigua de l'extractant també pot estar influenciada per les solucions de les fases aquoses. Argiropoulos *et. al* [190] van observar una pèrdua d'Aliquat 336 d'una membrana que contenia PVC com a polímer quan estava submergida en aigua destil·lada durant 10 dies, però, contràriament, aquesta pèrdua va ser negligible quan es va substituir l'aigua per HCl 2,5 M. Així, aquest estudi indica la possible influència del pH o la força iònica de la solució en la solubilitat de l'Aliquat i conseqüentment en l'estabilitat de la membrana quan s'utilitza aquest portador.

c) Aplicacions de les membranes d'inclusió polimèrica

Les membranes d'inclusió polimèrica també s'apliquen en diversos camps. A la bibliografia es poden trobar estudis en què s'utilitzen sistemes de membranes polimèriques per transportar diferents **espècies orgàniques**, com l'àcid làctic [191] i petites molècules de carbohidrats [192]. La revisió de O'Rourke *et al.* recull els treballs més destacats en què s'ha usat un sistema de PIM per dur a terme la separació de compostos orgànics [193]. També es presenten treballs en què té lloc el transport d'**anions i oxoanions**; per exemple, Gardner i col·laboradors han estudiat el transport de diferents anions i oxoanions a través d'una membrana polimèrica en què el portador consistia en compostos de bis(piridilmetil)amina [179]. Però entre els diferents treballs publicats, destaquen els sistemes enfocats en el transport d'**espècies metàl·liques**.

L'any 2006, Nghiem i col·laboradors [177] van publicar una revisió que recull els diferents treballs que han utilitzat membranes d'inclusió polimèrica per transportar diferents ions metàl·lics, o bé petits compostos orgànics. A més, també s'expliquen les principals característiques de les membranes, així com la morfologia, la permeabilitat, la selectivitat, l'estabilitat o el mecanisme de transport.

Els estudis enfocats en l'aplicació de les PIM per transportar metalls tòxics han augmentat en els darrers anys. Com s'ha comentat, les PIM utilitzen els mateixos portadors que les membranes líquides. Així, a la bibliografia també es presenten sistemes de PIM que utilitzen la sal d'amoni quaternari Aliquat 336 com a portador i, entre aquests treballs, el cadmi ha estat objecte d'estudi per part de diversos autors. D'una banda, les membranes de Pont *et al.* [194] i Kebiche-Senhadji *et al.* [187] contenen triacetat de cel·lulosa i 2-NPOE com a polímer i plastificant, respectivament, mentre que Peterson i Nghiem presenten una membrana de clorur de polivinil en absència de plastificant gràcies a les propietats plastificants de l'Aliquat 336 [195]. En tots els treballs, s'ha demostrat la selectivitat del sistema de membrana pel Cd(II) respecte d'altres metalls com Cu(II), Zn(II) o Ni(II). També s'han utilitzat amines terciàries comercials com a extractants en aquests sistemes. Per exemple, Póspiech i Walkowiak han dissenyat un sistema de PIM en què els portadors trioctilamina i triisooctilamina formen la xarxa polimèrica juntament amb el polímer CTA i el plastificant 2-nitrofenol fenil èter (2-NPPE) per dur a terme la separació de Cu(II), Co(II) i Ni(II) en medi clorur i s'ha observat una disminució del flux en el sentit $\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$ [196]. Paral·lelament, s'ha estudiat la separació dels metalls tòxics Zn(II), Cd(II) i Pb(II) a través d'una PIM que conté derivats de calixarè [197] o bé una anell d'imidazole [198] com a portadors, i en els dos treballs s'ha conclòs que la membrana és més selectiva en el transport del Pb(II). Altres autors proposen un sistema d'extracció i transport selectiu al coure(II) basat en un portador prèviament sintetitzat [199, 200] i observen que la membrana preparada a partir del portador N-6-(t-dodecilamido)-2-piridina d'àcid carboxílic en CTA i 2-NPOE permet un transport de Cu(II) excel·lent en presència d'altres metalls divalents.

L'ús del portador Aliquat 336 en sistemes de membranes polimèriques per al transport de metalls nobles també és notable. Argiropoulos i col·laboradors proposen una membrana que consisteix en aquest portador immobilitzat en una matriu polimèrica de PVC per extreure Au(III) present en una solució d'àcid clorhídric i en què la solució receptora és tiourea [190]. A continuació, van estudiar l'extracció de Pd(II) utilitzant una membrana similar a l'anterior i van veure que l'extracció de pal·ladi era més ràpida que la d'or [201]. També, Fontàs i col·laboradors han dut a terme l'estudi del transport de Pt(VI) en medi clorur a través de les SLM i les PIM quan contenen Aliquat 336 com a portador. En la comparació dels dos sistemes es veu que a partir d'una concentració

llindar d'extractant el transport del metall és més eficient quan es treballa amb una membrana polimèrica preparada a partir de CTA i 2-NPOE [141]. Es van observar resultats similars comparant els dos sistemes per al transport de Cd(II) utilitzant una membrana que contenia Lasalocid A com a portador [183].

Aquests mateixos autors presenten un treball en què s'apliquen diferents tècniques de caracterització de membranes per estudiar el transport de les diferents espècies, així com de Cd^{2+} i PtCl_6^{2-} , a través de les membranes, i els resultats posen de manifest que els sistemes de membranes polimèriques, estructuralment, no són gaire diferents de les membranes líquides suportades quan el contingut de portador a la membrana es troba per sobre d'una concentració determinada. Per damunt d'aquesta concentració llindar, s'aconsegueix crear uns canals dins l'estructura de la membrana polimèrica per on es pot difondre el complex anàlit-portador [202].

Altres autors proposen un mecanisme de transport conegut com el de posicions de salt fixes (*fixed-site jumping* en terminologia anglesa), on l'anàlit es transporta saltant d'una molècula d'extractant a l'altra, les quals estan situades en llocs fixos dins la membrana. La teoria d'aquest mecanisme va ser descrita per Noble [203]. Un exemple d'aquest mecanisme s'ha proposat per al transport de sucres a través d'una membrana de CTA que contenia una sal d'amoni lipòfila com a portador, com és el clorur de trioctilamoni [204]. En aquest treball, van observar que el transport del carbohidrat no era possible fins que la concentració de portador era superior al 20 % del pes total de la membrana. Per sota d'aquesta concentració llindar no es va observar transport. Així, segons els autors, els clorurs actuen com a posicions fixes receptores de l'anàlit. Aquest mateix mecanisme s'ha proposat per al transport d'espècies inorgàniques, com ara Ag(I), Cu(II) i Au(III), a través d'una membrana polimèrica de CTA que conté èters de corona com a portadors [178].

Aplicacions dels sistemes de membrana d'inclusió polimèrica per transportar Cr(VI)

El transport de Cr(VI) a través de les membranes d'inclusió polimèrica s'ha estudiat utilitzant diferents portadors i, igual que en les SLM, aquí també es treballa amb dissolucions de càrrega àcides per tenir el Cr(VI) en forma de HCrO_4^- , ja que la majoria de portadors utilitzats també són bàsics, entre els quals cal destacar l'Aliquat 336 i la trioctilamina. Alguns dels treballs es recullen a la taula 1.1.10.

Taula 1.1.10. Exemples bibliogràfics d'estudis que han utilitzat sistemes de membranes polimèriques amb diferents portadors per separar i transportar Cr(VI) en diferents medis

Medi fase càrrega	Fase membrana Portador – polímer - plastificant	Medi fase receptora	Ref.
Cr(VI), pH 2	Aliquat 336 – CTA – 2-NPOE	NaNO ₃ 1 M	[149]
Cr(VI), pH 2	TBA – CTA – 2-NPPE	NaOH 0,1 M	[150]
Cr(VI), Cd(II), Zn(II), pH 1	Aliquat 336, TOA –CTA – 2-NPPE	NaOH 0,1 M	[181]
Cr(VI), pH 1,2	Aliquat 336 – CTA – 2-NPOE	NaOH 0,1 M	[205]
Cr(VI), HCl 0,1 M	TOA – CTA – 2-NPOE	NaOH 0,1 M	[206]
Cr(VI), HCl 0,1 M	TOA – CTA – 2-NPOE	NaOH 0,1 M	[207]
Cr(VI), Cr(III), pH 1	D2EHPA – CTA – Aliquat 336	HCl 2 M	[208]

Com ja s'ha vist en les aplicacions dels sistemes de SLM, Scindia *et al.* [149] i Kozłowski i Walkowiak [150] comparen les SLM i les PIM i, com es podia esperar, en els dos treballs s'ha observat una estabilitat més gran en les membranes polimèriques. Entre les diferents membranes polimèriques provades en el treball [150], els autors conclouen que la membrana formada per tributilamina (TBA), CTA i 2-NPPE és la més eficient pel que fa al flux del transport, mentre que Scindia i col·laboradors proposen la membrana que conté Aliquat 336, CTA i 2-NPOE [149]. Els darrers autors van implementar el sistema en la recuperació de Cr(VI) present en aigua de mar i va ser quantitativa en només dues hores. D'altra banda, Kebiche-Senhadji i col·laboradors proposen un sistema de membranes polimèriques basat en el portador Aliquat 336 per extreure de forma selectiva Cr(VI) [205]. Els autors estudien la composició òptima de la membrana i, seguidament, estudien la selectivitat del sistema utilitzant una barreja de Cr(VI), Ni(II), Zn(II), Cd(II) i Cu(II) com a solució de càrrega, i observen que la membrana d'Aliquat, CTA i 2-NPOE només permet la recuperació gairebé quantitativa de Cr(VI). A més, en aquestes condicions òptimes de transport, aconseguixen reduir la concentració de Cr(VI) de 10,2 mg L⁻¹ a 0,2 mg L⁻¹ en 8 h, i assoleixen així valors inferiors a la quantitat permesa segons la normativa vigent. Altres autors utilitzen el portador trioctilamina per estudiar la cinètica i el transport del Cr(VI) en presència

d'altres anions i observen que l' HCrO_4^- es transporta de manera més eficient que el nitrat, clorur o sulfat [206], mentre que alguns treballs utilitzen la membrana polimèrica quan conté TOA per eliminar el Cr(VI) de mostres d'aigües residuals procedents de banys electrolítics que contenen altres metalls, i aconseguen disminuir el nivells del Cr per sota dels límits permessos [181, 207]. Recentment, Konczyk *et al.* han publicat un sistema de membrana polimèrica per transportar crom en medi àcid que utilitza el D2EHPA com a portador i l'Aliquat 336 com a plastificant. El sistema juga amb el pH de la solució de càrrega per transportar una espècie o una altra; així, a pH 4 s'afavoreix el transport de Cr(III), ja que el metall es troba en forma d'espècie catiònica i, per tant, pot ser extret per bescanvi catiònic amb el portador àcid D2EHPA, mentre que a pH 1, l'Aliquat 336 actua com a portador i permet transportar el Cr(VI) en forma de HCrO_4^- [208].

Aplicacions dels sistemes de membrana d'inclusió polimèrica per transportar arsènic

En el treball de Ballinas i col·laboradors [209], es proposa un sistema de PIM per transportar As(V). Com en la majoria de sistemes de SLM aplicats al transport d'arsènic, els autors han enfocat el treball en l'eliminació d'As(V) present en un medi sulfúric associat als banys electrolítics de coure. Així, han utilitzat el portador solvatant DBBP en una matriu polimèrica de CTA per extreure l'arsènic quan es troba en forma neutra. Els autors proposen una reacció d'extracció en què el portador DBBP extreu simultàniament l'arsènic en forma H_3AsO_4 i l'àcid sulfúric i l'aigua presents en el medi. En aquestes condicions, s'han aconseguit alts percentatges de recuperació d'arsènic (90 % en 800 min.) quan es treballava amb concentracions inicials de 5.000 mg L^{-1} As(V). A més, el sistema s'ha mostrat selectiu de l'arsènic en presència de coure.

MEMBRANES DE BESCANVI IÒNIC

Les membranes de bescanvi iònic consisteixen en un polímer insoluble en aigua que conté grups carregats fixats a la matriu. Aquests grups exclouen el pas dels ions de les espècies que tenen la mateixa càrrega. Així, les membranes de bescanvi aniònic contenen grups fixats carregats positivament, principalment grups tetraalquil amoni, i són permeables als anions, però exclouen el pas dels cations. En canvi, les membranes de bescanvi catiònic actuen de manera oposada. Aquestes permeten el pas dels cations,

però exclouen els anions, ja que els grups fixats tenen càrrega negativa, entre els quals els grups sulfònics són els més habituals [210].

Un dels principals avantatges d'aquestes membranes és que són comercials. Entre les diferents membranes de bescanvi catiònic comercials, predominen les que estan compostes per un polímer d'estirè-divinilbenzè sulfonat com les Neosepta (Tokuyama Soda Inc., Japó), les P-1010 i P-4010 (RAI Research Corporation, EUA) o les MK-40 i MF-4SK (NPO Plastmassy, Rússia), o bé les que contenen un ionòmer perfluorocarbur Nafion (DuPont de Nemours, EUA). En canvi, algunes de les membranes de bescanvi catiònic més habituals que contenen grups tetraalquil amoni són les PCA (Polymerchemie Altmeier, Alemanya), les Fumasep (Fumatech, Alemanya) o bé les Neosepta (Tokuyama Soda Inc., Japó) [210].

Les membranes de bescanvi iònic es poden agrupar en dos grans grups: les homogènies i les heterogènies. Les membranes homogènies són gels en què els grups funcionals estan distribuïts uniformement en la matriu de la membrana, mentre que les membranes heterogènies estan preparades a partir de partícules petites d'una resina de bescanvi iònic homogènia que han estat aglutinades. Recentment, la síntesi de membranes homogènies ha millorat mecànicament. Aquest fet, juntament amb la seva alta conductivitat, ha conduït a usar aquestes membranes en nombroses aplicacions, tal com es veurà seguidament [49, 211].

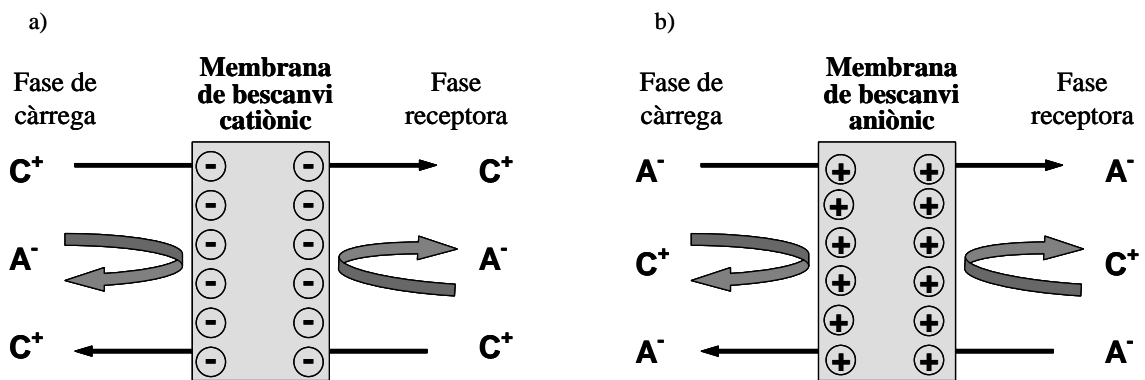


Figura 1.1.8. Representació esquemàtica d'un procés de diàlisi Donnan amb membranes de bescanvi catiònic (a) i membranes de bescanvi aniònic (b)

L'ús de les membranes de bescanvi iònic va ser descrit a principis del 1890 per Ostwald [212]. Pocs anys més tard, Donnan [213] va introduir el concepte de potencial de membrana i el fenomen d'exclusió Donnan, que es basa en l'existència d'un gradient de força iònica que estableix un potencial a través de la membrana. Aquest potencial

permet que els ions de càrrega contrària a la càrrega dels grups fixats a la membrana hi passin a través seu, mentre que la permeabilitat dels contraions és nul·la a causa de l'exclusió electrostàtica. D'altra banda, és necessària la difusió dels ions presents a la fase receptora a través de la membrana per mantenir l'electronegativitat de les dues solucions aquoses. Aquest comportament es denomina diàlisi Donnan i a la figura 1.1.8 es representa esquemàticament.

a) Mecanisme de transport a través d'una membrana de bescanvi iònic

El transport de les espècies a través de les membranes de bescanvi iònic es basa en el procés de diàlisi de Donnan que es dona a través d'una membrana semipermeable que permet el transport gràcies a un gradient de potencial electroquímic [213]. Aquest tipus de procés és relativament simple i eficient des del punt de vista energètic, ja que no és necessària la diferència de pressió o de potencial elèctric extern. Aquests processos no es poden descriure només amb la llei de Fick, sinó que la majoria de models matemàtics que descriuen el transport d'ions a través de membranes de bescanvi es basen en l'equació de Nernst-Planck (equació (1.1.8)). Aquesta equació conté dos termes que reflecteixen les dues contribucions al transport: la difusió i el potencial elèctric:

$$J_i = -D_i \left(\frac{dc_i}{dx} - z_i c_i D_i \cdot \frac{F}{RT} \cdot \frac{d\varphi_i}{dx} \right) \quad (1.1.8)$$

en què J_i i c_i són el flux i la concentració de l'anàlit en la membrana de bescanvi iònic, D_i és el coeficient de difusió, z_i la càrrega iònica, φ_i el potencial elèctric, x la distància a la membrana i F , R i T la constant de Faraday, la constant dels gasos ideals i la temperatura, respectivament [214].

En el procés de diàlisi Donnan, després d'un cert temps, s'arriba a l'equilibri Donnan pels ions permeables a la membrana (equació (1.1.9)), en què la relació d'activitats de cada espècie entre la fase de càrrega i la fase receptora és constant, sempre que no hi hagi diferència de força iònica [214]:

$$\left(\frac{a_{i,càrrega}}{a_{i,receptora}} \right)^{1/z_i} = \left(\frac{a_{j,càrrega}}{a_{j,receptora}} \right)^{1/z_j} \quad (1.1.9)$$

on a representa l'activitat de cada espècie, z és la seva càrrega i els subíndexs *càrrega* i *receptora* es refereixen a les solucions en què es troba l'espècie. L'aplicació de les dades experimentals en l'expressió de l'equilibri Donnan permet predir el transport de les espècies iòniques a través de la membrana de bescanvi iònic.

Però, sovint, el temps necessari per assolir l'equilibri és massa llarg per ser útil com a mètode d'anàlisi pràctic. A més, és difícil conèixer exactament la relació entre les concentracions dels ions a la membrana i a les dues solucions aquoses. Així, el flux es pot determinar experimentalment amb la tècnica de regressió lineal en què es representa la disminució de la concentració de l'anàlit en la solució de càrrega amb el temps a partir de l'equació (1.1.5) que s'ha vist en les SLM [210].

El flux dels ions monovalents normalment és més gran que el dels divalents [215, 216]. Miyoshi [215] assenyala que, en una membrana de bescanvi iònic, els ions monovalents formen un parell iònic amb un ió de la membrana, i d'aquesta manera es mouen d'un ió a l'altre; en canvi, és necessari un conjunt de dos ions per a un moviment d'un ió divalent.

b) Aplicacions de les membranes de bescanvi iònic

La diferència entre el transport facilitat amb portador i la diàlisi Donnan és el mecanisme per transportar les diferents espècies. La selectivitat de les membranes de bescanvi iònic és limitada, ja que es transporten tots els ions que tenen la mateixa càrrega [217].

No obstant això, l'alta estabilitat d'aquestes membranes n'ha permès l'aplicació en diferents àmbits a grans escales. A la bibliografia, es troben diversos estudis realitzats amb sistemes de membranes de bescanvi iònic aplicats en el camp de la biomedicina o de l'alimentació [218-220], tot i que les principals aplicacions d'aquestes membranes se centren en l'eliminació de diferents contaminants inorgànics presents en aigües potables, així com en la preconcentració i recuperació d'ions metàl·lics.

Pyrzynska ha publicat una revisió on es comenten diferents treballs que utilitzen la tècnica diàlisi Donnan per transportar i preconcentrar diferents ions metàl·lics [210]. A més, s'hi comenten les diferents equacions matemàtiques que descriuen el mecanisme de transport, així com els diferents tipus de membrana més comuns.

Diversos autors han estudiat la separació i eliminació de metalls tòxics presents en aigües residuals en forma catiònica en què s'utilitza una membrana de bescanvi catiònic. Prakhar i Sengupta proposen un procés de diàlisi Donnan per recuperar de manera selectiva l'alumini utilitzat com a coagulant en les plantes de tractament residual. Els estudis confirmen que es recupera fàcilment més del 70 % de l'alumini quan s'utilitza una membrana comercial Nafion 117 per tractar les aigües [221, 222]. Altres autors proposen un bioreactor basat en membranes de bescanvi catiònic del tipus Nafion 112 per eliminar el Hg(II) present en concentracions traça ($1,5 \text{ mg L}^{-1}$) en menys de dues hores [223], o bé per dur a terme l'extracció de metalls com Cd(II), Cr(III), Cu(II) i Ni(II) utilitzant una membrana de polisulfona [224]. Pei i col·laboradors treballen amb una membrana amb la mateixa matriu de polisulfona a la qual s'han addicionat resines quelants per portar a terme el transport d'ions de Cu(II) [225]. Aquesta tècnica també s'ha aplicat com a pretractament d'aigües naturals en què s'han preconcentrat els metalls traça com a etapa prèvia a la seva anàlisi [226], o en estudis d'especiació de metalls pesants presents en aigües intersticials de sòls contaminats [227]. Pel que fa als metalls nobles, la majoria de treballs se centren en la separació d'or [228, 229]. L'any 1988 es va proposar la tècnica de diàlisi Donnan per separar l'or de la resta de metalls del grup del platí [228], mentre que, més recentment, s'ha utilitzat aquesta tècnica per preconcentrar l'or amb l'objectiu de poder determinar-lo per espectroscòpia d'absorció atòmica [229].

L'aplicació de les membranes de bescanvi iònic per tractar aigües potables i eliminar diferents anions i oxoanions ha estat àmpliament estudiada. El grup REQUIMTE de la Universitat Nova de Lisboa ha proposat un nou sistema que consisteix a integrar una membrana de bescanvi aniònic, normalment una Neosepta ACS, amb un biocompartiment. Així, la membrana transporta els anions a través d'aquesta a un nou compartiment que conté microorganismes que converteixen l'espècie contaminant en una altra de menys tòxica sense canviar la qualitat de l'aigua, ni afegir nous contaminants o treure'n compostos essencials [230]. Aquest procés de tractament biològic ha estat aplicat per dur a terme l'eliminació de diferents oxoanions

com són el nitrat, el perclorat, el fosfat i el bromat [49, 231-235]. Altres autors també proposen sistemes de membrana de bescanvi aniònic per transportar nitrat [236], bromat [237] o fluorur [238, 239], i Vega i col·laboradors proposen les membranes Donnan per fer estudis d'especiació de diferents anions basant-se en la cinètica de transport o en la diferència de resposta a la força iònica [214].

Aplicacions de les membranes de bescanvi iònic per transportar Cr(VI)

Les membranes de bescanvi iònic també s'han aplicat per eliminar Cr(VI) de solucions aquoses seguint el mecanisme de diàlisi Donnan. Cengeloglu i col·laboradors han comprovat l'eficiència de tres membranes de bescanvi aniònic que contenen grups d'amoni quaternari per transportar Cr(VI) i conclouen que l'eficiència del transport depèn de la membrana en l'ordre SB-6407 (Gelman Sciences) > AFN (Neosepta) > ACM (Neosepta), i aquesta disminució de l'eficiència coincideix amb la disminució de la capacitat de bescanvi iònic de la membrana [240]. Recentment, Sardohan *et al.* han estudiat el funcionament de membranes modificades superficialment per tal de millorar l'eficiència del transport de crom sense que es deteriori la selectivitat de la membrana, i s'observa que s'aconsegueixen eliminacions més elevades de crom treballant a pH 3 [241]. D'altra banda, cal destacar un treball en què la membrana de bescanvi aniònic Raipore R1030 facilita el transport del Cr(VI) en un solució receptora que consisteix en 1,5-difenilcarbazida, per la qual cosa es produeix la reducció a una forma menys tòxica de Cr(III) [242].

Aplicacions de les membranes de bescanvi iònic per transportar arsènic

Les membranes de bescanvi aniònic també s'han utilitzat per eliminar l'arsenat de diferents solucions aquoses. El grup REQUIMTE de la Universitat Nova de Lisboa proposa el bioreactor integrat en una membrana de bescanvi aniònic esmentat anteriorment per tractar aigües contaminades per arsenat, entre altres ions [223, 243]. També, Zhao i col·laboradors [244] utilitzen una membrana de bescanvi iònic per eliminar l'As(V) present en aigües subterrànies utilitzant NaCl 1 M com a solució receptora i estudien l'efecte de possibles ions interferents on observen una disminució de l'eficiència del transport d'arsènic quan els ions interferents són bicarbonat > clorur \approx silicat > nitrat \approx sulfat > fosfat. Així, aquests anions disminueixen el transport

d'arsènic en el procés de diàlisi Donnan, però en tots els casos després de 24 h ja s'aconsegueix prop del 90 % d'arsènic transportat. Aquests mateixos autors presenten un altre treball en què desenvolupen un model que simula el transport d'arsenat en diferents condicions experimentals i comparen una membrana homogènia i una d'heterogènia, i prediuen que la membrana homogènia és més efectiva i permet transportar més del 90 % d'As(V) present en solució aquosa a pH 7 i 9 en només 12 h [245].

1.1.3. SENSORS QUÍMICS PER MONITORITZAR ESPÈCIES

La necessitat dels humans de monitoritzar tots els aspectes del medi ambient està augmentant els últims anys. Així mateix, cada vegada és més gran la necessitat de determinar contaminants i anàlits a nivells més baixos, disminuir els límits de detecció i, alhora, millorar l'exactitud i precisió dels sistemes de detecció.

D'altra banda, per tal de poder actuar sobre el medi, calen dues etapes prèvies; una etapa d'informació sobre el fet i les seves circumstàncies, i una altra de decisió abans d'efectuar l'acció. L'etapa d'informació es realitza mitjançant òrgans sensorials, però hi ha nombroses magnituds, tant físiques com químiques, a les quals els nostres sentits no tenen accés.

Així, per tal de complir aquestes necessitats de monitorització, i evitar les limitacions sensorials, s'estan buscant nous recursos que desenvolupen diferents sistemes físics artificials que es coneixen amb el nom de **sensors** [246].

El desenvolupament i l'aplicació d'aquests sensors comprèn tots els camps de la vida quotidiana, des de la química clínica fins a la química del medi ambient, o des de la indústria fins a la robòtica, per exemple. Per aquest motiu, la recerca en aquest camp és interdisciplinària, i hi participen químics, físics, biòlegs i enginyers electrònics.

Els sensors es poden classificar en dos grups generals: físics o químics. Els sensors físics són aquells que determinen un paràmetre físic, com la temperatura, la pressió, la força, etc. En canvi, els sensors químics responen a una espècie química particular [247]. En el treball dut a terme, s'han dissenyat sensors químics, per tant seguidament ens centrarem en aquests tipus de sensors.

Definició i classificació

La gran diversitat de sensors i les múltiples aplicacions que tenen provoca que no hi hagi acord a l'hora de donar una definició de *sensor químic*. La IUPAC (Unió Internacional de Química Pura i Aplicada) defineix els *sensors químics analítics* com «aparells miniaturitzats que responen selectivament i reversiblement a un compost químic o a un ió mitjançant un senyal que depèn de la seva concentració» [248].

Els sensors químics que responen a una espècie química concreta consten de tres parts bàsiques, com es pot observar a la figura 1.1.9: una zona de reconeixement químic, un element transductor i un sistema electrònic. La zona de reconeixement ha de ser capaç d'interaccionar selectivament amb l'anàlit; l'element transductor és el que transforma la informació química en informació física (generalment, un senyal elèctric o òptic), i el sistema electrònic realitza l'amplificació i el processament del senyal per tal d'obtenir els resultats en les magnituds d'interès [246].

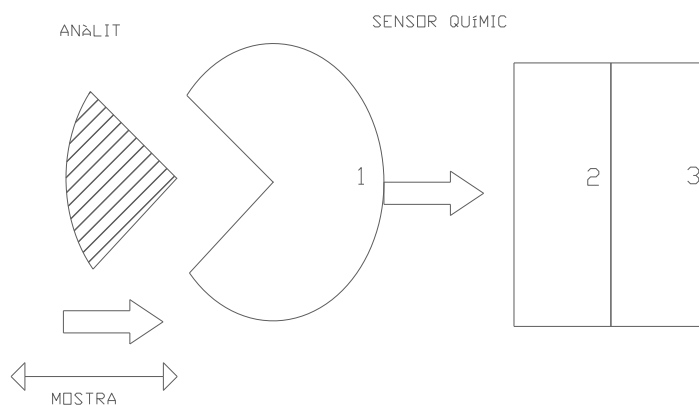


Figura 1.1.9. Parts d'un sensor químic. 1: zona de reconeixement químic, 2: transductor, 3: zona electrònica.

El transductor, com ja s'ha dit, respon a un senyal i tradueix la magnitud d'aquest senyal a una mesura que ens permeti qualificar o quantificar el nostre anàlit. Així, segons la resposta obtinguda, podem parlar de diferents tipus de sensors i classificar-los en funció del transductor [246, 247].

- **Electroquímics:** es basen en la mesura d'un senyal de tipus elèctric generat entre dos elèctrodes submergits en el medi que s'ha d'analitzar. Aquests dispositius inclouen una àmplia varietat de sensors, des de sensors potenciomètrics (elèctrodes selectius d'ions i transistors d'efecte de camp selectius d'ions) fins a sensors voltamperomètrics.
- **Òptics:** es basen en una mesura espectroscòpica associada a una reacció química. L'ús de fibres òptiques és comú a la majoria d'aquests sensors. Els sensors òptics també es coneixen amb el nom d'*òptodes*.

- **Piezoelèctrics:** es basen en les variacions de les freqüències d'oscil·lació d'un cristall piezoelèctric, en funció de la massa de determinats materials dipositats sobre aquest cristall. Aquests sensors són particularment útils com a sensors de gasos.
- **Tèrmics o calorimètrics:** es basen en la mesura del calor que té lloc en certes reaccions químiques per tal de quantificar alguns anàlits.

Els sensors químics més comuns són els que utilitzen un tipus de transductor electroquímic o bé òptic.

1.1.3.1. ELS SENSORS ELECTROQUÍMICS

Els sensors electroquímics tenen una posició privilegiada dins el mercat de la instrumentació analítica, ja que si els comparem amb altres tipus de sensors químics, són dispositius molt simples que no necessiten equips d'anàlisi sofisticats i utilitzen instrumentació molt comuna als laboratoris (potenciòmetres i potenciòstats). El senyal transmès és elèctric i, per tant, es pot processar fàcilment amb mètodes electrònics. A més, són dispositius fàcilment miniaturitzables, per la qual cosa permeten fer mesures de volums de mostra petits o en zones de dimensions reduïdes. També presenten uns límits de detecció suficients per a la gran majoria de mostres d'interès analític, i un interval de resposta més ampli que la majoria de sensors químics basats en altres principis. Finalment, el cost de producció d'un sensor electroquímic és molt baix, sobretot si es pot fabricar en tècniques de producció en sèrie [249].

CLASSIFICACIÓ DELS SENSORS ELECTROQUÍMICS

Els sensors electroquímics se solen agrupar en tres grups específics [249]:

- **Sensors potenciomètrics:** més coneguts com elèctrodes selectius d'ions, ISE (*ion-selective electrodes*). Són aquells en què el senyal procedent de la interacció entre l'anàlit i l'element de reconeixement és un potencial elèctric. Normalment, la transducció i la mesura d'aquest potencial d'equilibri es porta a terme en una intensitat nul·la i amb un element addicional, **l'elèctrode de referència**.

- **Sensors voltamperomètrics:** són aquells elèctrodes sòlids, de materials conductors i relativament inerts, com és el cas del platí, l'or i el carboni, amb els quals es mesura la intensitat de corrent en funció del potencial aplicat a l'elèctrode indicador o de treball.
- **Biosensors electroquímics:** són aquells elèctrodes les superfícies electroactives dels quals han estat modificades amb un material biològic de reconeixement molecular.

Entre els diferents sensors electroquímics, els elèctrodes selectius d'ions són els que es coneixen des de temps més antics. Aquests consisteixen en una membrana que respon més o menys selectivament a un determinat ió. El fonament de la resposta és diferent segons el tipus de membrana, però sempre es produeix una distribució de càrregues a la interfase membrana-dissolució que dona lloc a l'aparició de l'anomenat potencial de membrana. L'**elèctrode de vidre** basat en una membrana de silicat va ser el primer sensor químic (principis del segle XX) i actualment és utilitzat universalment per mesurar el pH en múltiples tipus de mostra [250]. Més recentment, s'han desenvolupat dispositius relacionats amb els ESI: els sensors basats en transistors d'efecte de camp sensibles a ions són els més comuns.

D'altra banda, els darrers anys, s'ha posat de manifest el potencial de la tecnologia dels sensors per estimar i monitoritzar substàncies d'interès biològic o bioquímic amb l'objectiu de controlar els processos biològics [251].

També els sensors voltamperomètrics, objecte d'estudi del present treball, han estat molt estudiats i han anat evolucionant al llarg dels anys, com es veurà a continuació.

TÈCNiques VOLTAMPEROMÈTRIQUES

La voltamperometria forma part de les tècniques electroanalítiques i agrupa diferents tècniques en què es monitoritza la relació entre la intensitat de corrent i la diferència de potencial durant els processos electroquímics. Les mesures d'intensitat de corrent es porten a terme en una cel·la electroquímica, la qual conté habitualment tres elèctrodes:

- Elèctrode de referència
- Elèctrode indicador o de treball
- Elèctrode auxiliar

El potencial s'aplica entre l'elèctrode de referència i l'elèctrode de treball, i la mesura de la intensitat es porta a terme entre l'elèctrode de treball i l'elèctrode auxiliar. Generalment l'elèctrode de referència sol ser Ag/AgCl o un calomelans, l'elèctrode auxiliar un fil de platí i l'elèctrode de treball normalment sol ser un sòlid (disc conductor de platí, or, carboni) o de mercuri. Quan la voltamperometria es du a terme amb un elèctrode de gotes de mercuri, s'anomena **polarografia** [251]. Les tècniques voltamperomètriques es van desenvolupar a partir de la polarografia clàssica, la qual es caracteritza, a més, per utilitzar un escombratge lineal de potencial. La principal limitació de la polarografia clàssica és la baixa sensibilitat, ja que presenta uns límits de detecció d'aproximadament 10^{-5} M. La necessitat de rebaixar els límits de detecció va conduir a desenvolupar tècniques polarogràfiques més sensibles (tècniques polarogràfiques modernes) que permeten eliminar o minimitzar alguns dels inconvenients o limitacions de la polarografia clàssica.

Voltamperometria per redissolució anòdica

L'anàlisi basada en la voltamperometria per redissolució és una de les eines més potents que ofereix la química electroanalítica per a l'anàlisi de traces, ja que aquesta tècnica presenta una elevada sensibilitat i una gran diversitat d'aplicacions. Les tècniques voltamperomètriques de redissolució es basen en la preconcentració d'un anòlit present en dissolució sobre la superfície de l'elèctrode de treball, i en la seva posterior redissolució des d'aquest elèctrode mitjançant la utilització d'una tècnica voltamperomètrica. Si les condicions experimentals es mantenen constants durant l'etapa de preconcentració, a partir dels calibratges adequats, la resposta voltamperomètrica mesurada (per exemple, el corrent de pic) pot usar-se per determinar la concentració en dissolució de l'espècie preconcentrada. Com és evident, el principal avantatge de la tècnica, en comparació amb l'anàlisi voltamperomètrica directa, rau precisament en aquesta preconcentració de l'espècie objecte d'anàlisi sobre l'elèctrode

(en factors que oscil·len entre 100 i més de 1.000), cosa que fa que la voltamperometria de redissolució sigui especialment adequada per a l'anàlisi de traces, ja que permet que s'aconsegueixin límits de detecció de fins a 10^{-10} – 10^{-11} M.

Entre les diferents tècniques de redissolució, la voltamperometria per redissolució anòdica (*anodic stripping voltammetry, ASV*) és la més clàssica i, generalment, s'utilitza per determinar ions metàl·lics. La preconcentració es du a terme mitjançant una electrodeposició catòdica, és a dir, els ions metàl·lics són reduïts i concentrats en un elèctrode (normalment de mercuri) al qual s'ha aplicat un potencial negatiu. Posteriorment, els metalls electrodepositats són redissolts aplicant un escombratge de potencial anòdic (d'aquí el nom de la tècnica) cap a valors més positius que el de deposició.

A la figura 1.1.10, es mostra un esquema del procés que té lloc en la voltamperometria per redissolució anòdica [251].

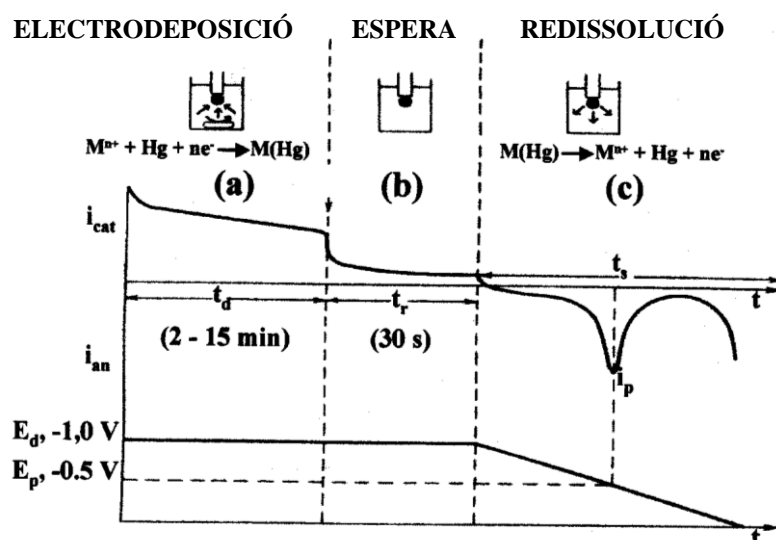
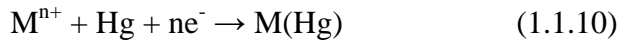


Figura 1.1.10. Fonament esquemàtic de la voltamperometria per redissolució anòdica. Els valors mostrats corresponen a la determinació de Cu^{2+}

L'etapa d'electrodeposició (etapa *a*) consisteix, com s'ha dit abans, a concentrar l'anàlit de la dissolució en la superfície de l'elèctrode. En la deposició de metalls, el procediment més habitual per dur a terme aquesta etapa és la preconcentració que té lloc mitjançant una reacció electroquímica a potencial constant, potencial de deposició E_d , que permet reduir els ions metàl·lics d'interès per formar l'amalgama corresponent. Els elèctrodes més utilitzats són els elèctrodes de mercuri, tant en la modalitat de gota com

de pel·lícula, ja que el mercuri forma amalgames amb un gran nombre de metalls, i la reacció electroquímica de deposició es pot expressar com [252]:



La concentració del metall a l'amalgama quan s'utilitza un elèctrode de gota es pot calcular amb l'equació (1.1.11):

$$C = \frac{3iC^t}{4\pi nFr_0^3} \quad (1.1.11)$$

essent r_0 el radi de la gota; i : intensitat; t : temps; n : nombre d'electrons; F : constant de Faraday, i C : concentració de la solució.

En canvi, si l'elèctrode és de pel·lícula de mercuri (MFE), la concentració del metall a l'amalgama seria:

$$C = \frac{it}{A\ell nF} \quad (1.1.12)$$

on ℓ és el gruix de la pel·lícula de Hg, i A : àrea.

En cada cas, el potencial s'escull en funció de les espècies per determinar i es manté durant un cert període de temps, temps de deposició t_d , en funció dels nivells de concentració dels anàlits.

Durant l'etapa de deposició, la concentració d'anàlit en l'elèctrode presenta una distribució parabòlica, que augmenta en direcció cap a la dissolució i aquesta distribució tendeix a fer-se més uniforme en augmentar el temps de deposició. El transport de l'anàlit en solució cap a l'elèctrode té lloc per difusió, però, per tal d'augmentar la velocitat d'aquesta etapa, també s'ha de considerar el transport per convecció que s'aconsegueix mitjançant agitació mecànica.

Com que en el procés de preconcentració l'electròlisi no és exhaustiva, les condicions d'electrodeposició han de ser cuidadosament controlades i, òbviament, s'han de mantenir inalterables per a la mostra i per als patrons, amb l'objectiu d'obtenir

l'exactitud adequada. Així, els paràmetres instrumentals que s'han de controlar en l'etapa d'electrodeposició són: el potencial de deposició, el temps de deposició, la velocitat d'agitació, la temperatura i la mida de la gota (en el cas d'utilitzar un elèctrode de gota penjant de mercuri), els dos primers dels quals són els més importants. A més, cal considerar que si es treballa amb volums de dissolució grans, superfícies d'elèctrode petites i temps d'electrodeposició curts (comparats amb l'electròlisi exhaustiva), la intensitat roman pràcticament constant (i_d) durant aquest procés.

Malgrat la necessitat d'una agitació durant l'etapa de deposició, l'etapa de redissolució requereix una distribució inicial uniforme de la concentració en l'elèctrode. Per això, després de l'etapa d'electrodeposició, normalment s'atura l'agitació, i d'aquesta manera, el corrent decau dràsticament, ja que ara només hi contribueix el transport per difusió, la qual cosa permet arribar ràpidament a una distribució uniforme.

Aquest és l'anomenat **període d'espera** t_r (etapa *b*, figura 1.1.10), que, com s'ha dit abans, es caracteritza per la detenció de l'agitació que manté el potencial aplicant E_d . La dissolució queda en repòs i la concentració del metall en l'amalgama arriba a ser uniforme.

Seguidament, es porta a terme l'**etapa de redissolució** (etapa *c*) amb un escombratge lineal de potencial, en aquest cas, cap a valors més positius. La intensitat de la resposta voltamperomètrica, i_p , sol ser el paràmetre experimental que es relaciona amb la concentració de l'anàlit.

L'escombratge de potencial cap a valors més positius que el potencial de deposició pot fer-se aplicant qualsevol dels programes de potencial coneguts: des del més senzill que és l'escombratge lineal, fins a la voltamperometria diferencial d'impulsos o d'ona quadrada [251].

En relació amb aquest últim aspecte, una de les funcions de potencial més eficient en la polarografia és la **voltamperometria d'ona quadrada**. Aquesta consisteix en una combinació d'una modulació en forma d'ona quadrada superposada a una rampa de potencial (ona esglaonada) (vegeu la figura 1.1.11). El polarograma de la figura 1.1.12 és la diferència de corrent entre els intervals 1 i 2 de la figura 1.1.11. Els e^- circulen de l'elèctrode cap a l'anàlit en el punt 1 i en sentit invers en el punt 2. Atès que els dos corrents tenen signe contrari, la diferència de corrent és més gran que qualsevol dels dos

separadament. Utilitzant la diferència, la forma de polarograma d'ona quadrada de la figura 1.1.12 és, essencialment, la derivada del polarograma de corrent mostrejat.

Els principals avantatges d'aquesta funció de potencial són l'augment del senyal, en què l'ona adopta la forma d'un pic, i el senyal augmenta perquè el producte reduït de cada impuls catòdic se situa prop de la superfície de l'elèctrode, a punt per ser oxidat en l'impuls anòdic següent, i cada impuls anòdic genera una concentració alta de reactant prop de la superfície de l'elèctrode, a punt per a l'impuls catòdic següent. La forma de pic (que correspon a la derivada) també permet una resolució més bona dels senyals obtinguts. I, a més, aquesta voltamperometria és molt més ràpida que altres tècniques voltamperomètriques [253].

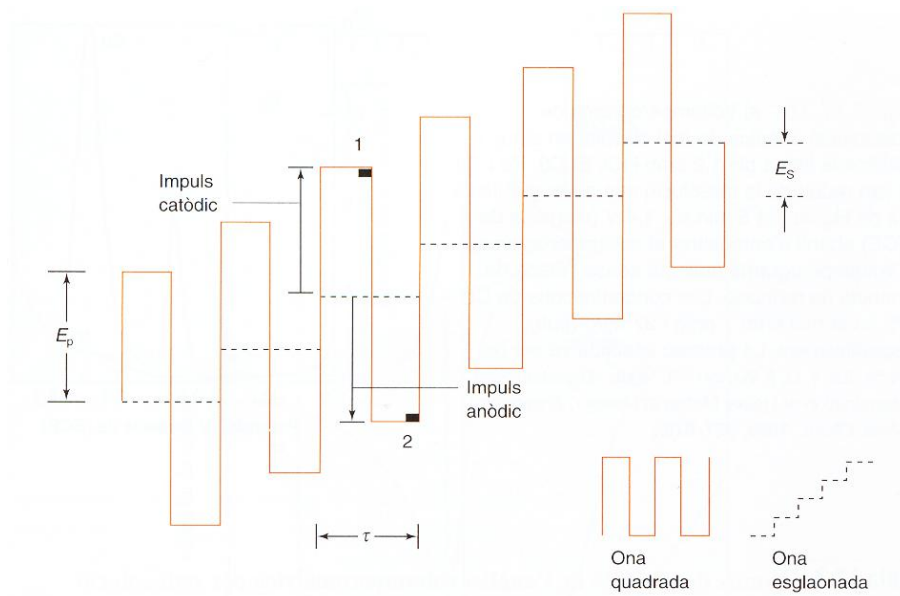


Figura 1.1.11. Forma d'ona de potencial d'una polarografia d'ona quadrada

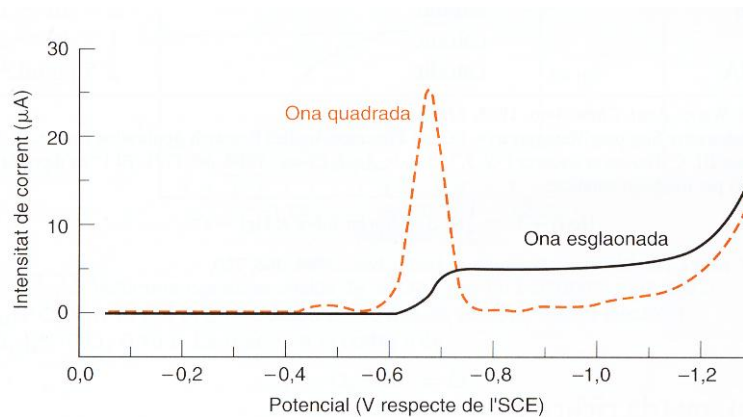


Figura 1.1.12. Comparació dels voltamperograms d'ona quadrada i d'ona esglaonada

La figura 1.1.13 [253] mostra un voltamperograma de redissolució anòdica de cadmi, plom i coure i la seva comparació amb la mateixa mostra analitzada sense preconcentració, i en la taula 1.1.11, es fa un estudi comparatiu de la sensibilitat entre la voltamperometria de redissolució i altres tècniques de gran sensibilitat, com l'absorció atòmica i la fluorimetria. Observant la taula, es pot deduir que en la majoria de casos la sensibilitat de la voltamperometria de redissolució és més gran, tot i que el cost d'instrumentació sigui més baix [252].

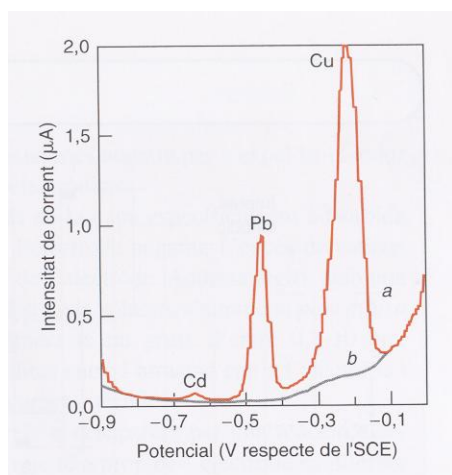


Figura 1.1.13. Voltamperograma de Cd, Pb i Cu. (a) amb redissolució anòdica; (b) sense etapa de reducció

Taula 1.1.11. Comparació dels límits de detecció en mg L^{-1}

Element	Voltamperometria		Absorció atòmica		Fluorescència atòmica
	Diferencial d'impulsos	Escombratge lineal	Amb flama	Sense flama ⁽¹⁾	
Bi	-	0,01	46,0	3,0	-
Cd	0,005	0,01	0,7	0,01	0,2
Cu	0,005	0,01	2,0	0,3	0,5
Ga	0,4	-	38,0	-	0,2
In	0,1	-	38,0	-	0,4
Pb	0,01	0,02	15,0	0,5	5,0
Rh	-	10,0	30,0	-	-
Sn	2,0	-	30,0	0,1	0,05
Tl	0,01	0,04	13,0	1,0	1,0
Zn	0,04	0,04	1,0	0,008	0,3

⁽¹⁾ vaporització electrotèrmica

Tipus d'elèctrodes

Els elèctrodes de treball més utilitzats en la voltamperometria de redissolució anòdica són els elèctrodes de mercuri, ja que presenten una alta reproductibilitat i sensibilitat. Entre els diferents elèctrodes de mercuri, l'**elèctrode de gota penjant de mercuri**, *hanging mercury drop electrodes* HMDE, i l'**elèctrode de pel·lícula de mercuri**, *mercury film electrode* MFE, són els més tradicionals.

L'elèctrode de treball de gota penjant és el disseny més clàssic i consisteix en una gota de mercuri que es renova de manera reproduïble i senzilla després de cada etapa de redissolució. A la figura 1.1.14 es mostra un esquema del muntatge d'una cel·la electroliítica amb un elèctrode de gotes de mercuri [251].

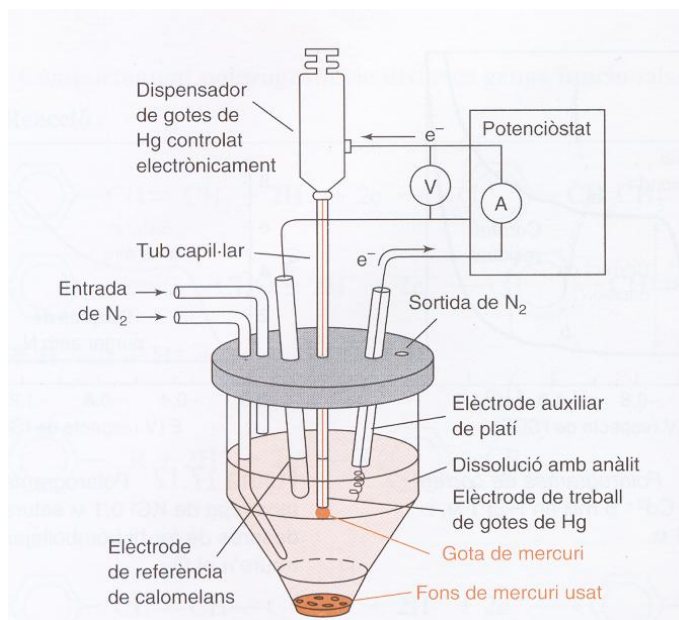


Figura 1.1.14. Muntatge de la cel·la electroliítica d'un polarògraf basat en un elèctrode de gotes de mercuri

L'elèctrode de pel·lícula de mercuri, com el seu nom indica, consisteix en una fina capa de mercuri que recobreix un suport electroliític. Els substrats de les pel·lícules de mercuri han de tenir una alta conductivitat elèctrica, ser electroquímicament inerts i no reaccionar amb el mercuri ni amb els components de la mostra. Els substrats de carboni són els més utilitzats per formar aquestes pel·lícules i es poden utilitzar en diferents modalitats, principalment en forma de carboni vitrificat, grafit pirolític, pols de grafit impregnada amb ceres o materials polimèrics, etc [251].

Recentment, s'han proposat altres elèctrodes que substitueixen el mercuri per diferents materials de carboni. Els dos tipus d'elèctrodes basats en carboni més coneguts

són els **elèctrodes de carboni vitrificat** (*glassy carbon electrodes*, GCE) i els **elèctrodes de pasta de carboni** (*carbon paste electrodes*, CPE) [254, 255].

Els elèctrodes de carboni vitrificat es basen en un tipus de carboni que no es presenta en la forma grafit. Aquest carboni presenta excel·lents propietats mecàniques i elèctriques, com són un ample interval de potencial i una naturalesa químicament inerta, la qual cosa fa possible la seva aplicació en molts camps. Aquests poden ser modificats o no, però quan no es troben modificats presenten una sensibilitat baixa. Per aquest motiu, hi ha molts mètodes per modificar prèviament la superfície de l'elèctrode, o bé també es pot modificar durant l'anàlisi (*in situ*). A més, com ja s'ha dit, el carboni vitrificat s'utilitza com a substrat preferible en els MFE [254].

Finalment, els elèctrodes de pasta de carboni consisteixen en un material compost format per una barreja del modificador amb grafit en pols i un aglomerant. Aquesta pasta s'introdueix en un cos tubular on es posa en contacte internament amb un conductor metàl·lic, que serà per on s'efectuarà la connexió interior [249].

ELÈCTRODES MINIATURITZATS

Els microelèctrodes poden definir-se com elèctrodes que tenen almenys una de les seves dimensions de l'ordre dels micròmetres. Aquests es caracteritzen perquè presenten temps de resposta curts i, per tant, tenen capacitat per respondre ràpidament als canvis de potencial aplicat. Així, els microelèctrodes poden utilitzar-se per monitoritzar processos electroquímics en pocs microsegons, o fins i tot nanosegons, en lloc de les desenes o centenes de milisegons dels elèctrodes convencionals. Juntament amb aquesta característica, un dels principals avantatges dels microelèctrodes és aquesta mida tan reduïda que els caracteritza i que en permet la utilització per analitzar volums de mostra molt petits, en mostres de difícil accessibilitat (com les anàlisis de fluids biològics *in vivo*, o de mostres ambientals *in situ*) o per construir detectors voltamperomètrics per a l'anàlisi per injecció en flux, cromatografia líquida o electroforesi capil·lar [251]. Des d'un punt de vista analític, l'ús dels microelèctrodes per realitzar mesures directes en mostres reals constitueix una de les aplicacions més interessants. Per exemple, s'han utilitzat microelèctrodes de platí per estudiar la composició de la llet [256], també s'ha determinat el contingut de diòxid de sofre lliure en vins basant-se en la seva oxidació sobre microelèctrodes de platí o or [257], o bé s'ha

estudiat la possibilitat d'usar aquests sensors en aigües naturals per determinar els anions presents [258].

Els materials electrolítics més emprats per construir microelèctrodes són platí, fibres de carbó, carbó vitrificat, or, mercuri, iridi, níquel, plata i materials superconductors. Actualment, diverses cases comercials distribueixen els microelèctrodes de les geometries i materials més freqüents. Dins d'aquest grup trobem els microelèctrodes serigrafiats.

Microelèctrodes serigrafiats (SPE)

La tecnologia que permet obtenir els microelèctrodes serigrafiats es basa en la deposició seqüencial de capes de diferents tintes en un substrat inert (materials ceràmics o polimèrics). El procés de fabricació es basa en quatre passos (vegeu la figura 1.1.15): (1) deposició de la tinta de grafit, (2) deposició de la tinta de plata, (3) deposició d'una tercera capa a l'elèctrode de treball que depèn del tipus de modificació, i (4) deposició d'una tinta aïllant. Després de la deposició de cada etapa té lloc un procés d'assecat o curat, en què la tinta és absorbida en el substrat. La temperatura del curat depèn del tipus de material termocurable i varia entre 60 °C i 120 °C. Un cop preparat el SPE es pot modificar l'elèctrode de treball amb diferents metalls, el més comú dels quals és el mercuri, però també es pot modificar amb bismut, or, plata o níquel, entre altres, o bé amb compostos orgànics, nanopartícules o nanotubs [259].

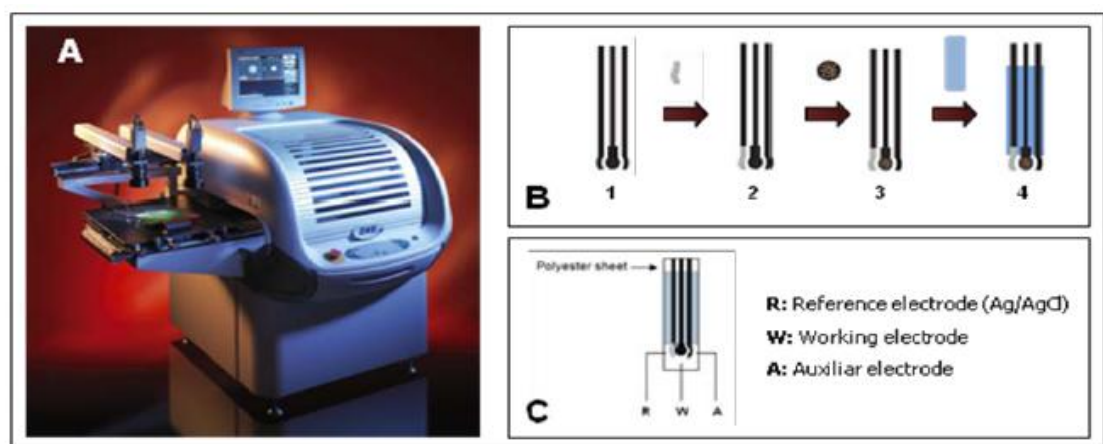


Figura 1.1.15. a) Fotografia de la màquina de serigrafiar DEK 248. b) Esquema del procés de producció d'un SPE. c) Parts d'un SPE

A la figura 1.1.16 es mostra una possible classificació dels microelèctrodes serigrafiats utilitzats per determinar metalls. El mercuri té un paper molt important en la modificació de l'elèctrode de treball. Per tant, es poden diferenciar dos grans grups de sensors segons si contenen mercuri o no [260].

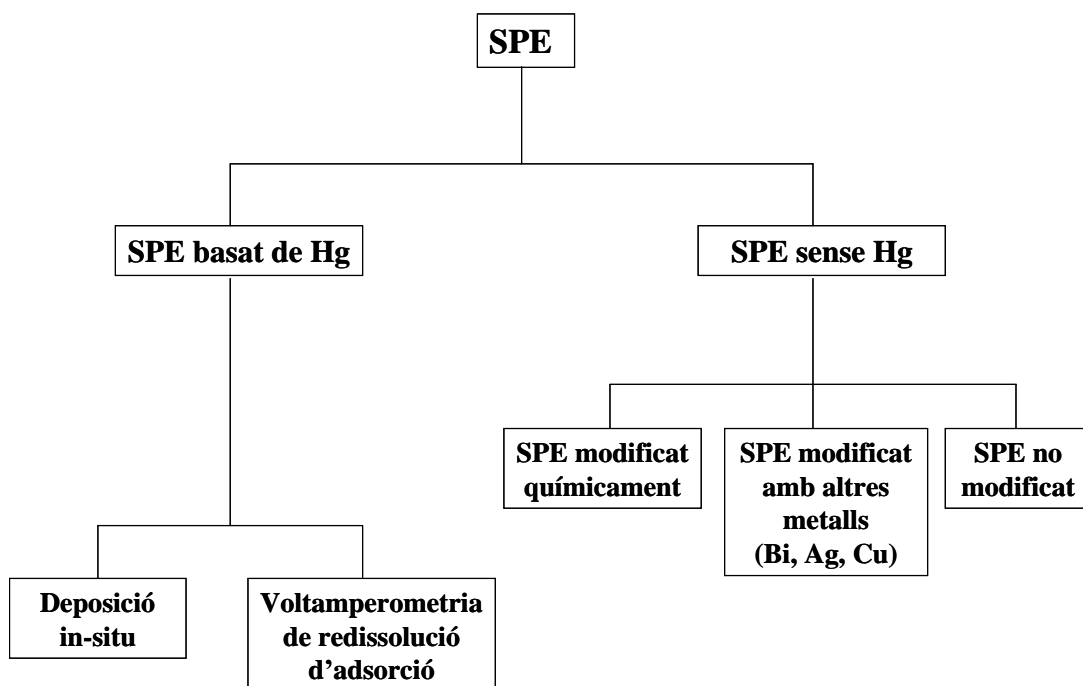


Figura 1.1.16. Classificació dels microelèctrodes serigrafiats utilitzats per determinar metalls

Els SPE es presenten com una alternativa als elèctrodes tradicionals. S'ha estudiat la seva aplicació en **biomedicina**, per exemple, en la determinació del colesterol, glucosa o àcid úric, entre altres camps [261-265]. També en mostres **ambientals** i **industrials** [260, 266-268], entre les quals destaquen els metalls pesants, els fenols o els pesticides. Al treball de Hart i Wring es presenta un recull de les diverses aplicacions dels elèctrodes serigrafiats [269], mentre que, més recentment, Domínguez *et al.* han publicat una revisió de les aplicacions d'aquests elèctrodes segons els tipus de material utilitzat per modificar l'elèctrode de treball [270], i Tudorache i Bala una altra que se centra en aplicacions ambientals i l'anàlisi d'aliments [271].

Microelèctrodes serigrafiats per a la monitorització de metalls pesants

A la bibliografia s'observa que els microelèctrodes serigrafiats han estat àmpliament utilitzats per monitoritzar diferents metalls pesants en diverses matrius. Honeychurch i Hart han publicat una revisió que recull diferents aplicacions dels SPE per detectar metalls tòxics [260]. Entre els diferents metalls, la detecció de plom [272-276] o bé de cadmi [277-279] han estat objecte d'estudi per diversos autors a causa de l'alta toxicitat que presenten. A més, hi ha molts treballs en què els microelèctrodes serigrafiats s'utilitzen per a la detecció simultània de plom i cadmi, i també d'altres metalls pesants com el coure i el zinc presents en diferents matrius, com aigües naturals [280-287], extractes de sòls [281, 282, 285, 288], aigües residuals [281, 284, 287, 289, 290] i aigües destinades al consum [289-292].

Aquests treballs esmentats es diferencien, principalment, pel tipus de modificació química que presenta l'elèctrode de treball. En alguns d'aquests sensors no s'ha modificat l'elèctrode de treball i, per tant, l'elèctrode només està compost per tinta de grafit [275, 282], però en general les modificacions amb sals de mercuri són les més habituals. L'electrodeposició del mercuri sobre l'elèctrode de treball pot ser abans de l'anàlisi de l'anàlit (*ex situ*) [277], o bé durant la seva anàlisi (*in situ*) [293]. A més, cal tenir en compte les diferents sals de mercuri que poden utilitzar-se, com són l'acetat [277, 281], el clorur [291] i el nitrat [293], així com el seu òxid [292] o més recentment s'ha proposat l'ús de nanogotes de mercuri [286]. També, entre aquest treballs publicats, trobem SPE modificats amb bismut [280, 287-290] o amb diferents molècules orgàniques, com calixarens [273, 279], èters corona [285] o ditizones [276].

1.1.3.2. ELS SENSORS ÒPTICS

Els sensors òptics o òptodes, d'aplicació més recent que els electroquímics, es basen en la mesura espectroscòpica associada a una reacció química i presenten certs avantatges, com és el fet que no necessitin un senyal de referència, a diferència dels electroquímics.

A més, els sensors òptics tenen una característica comuna a tots els sensors químics, i és que responen selectivament a espècies químiques o ions concrets dependent

de la seva concentració, en lloc de donar una resposta en funció de la concentració total de l'element. La revolució que va suposar en el camp de les comunicacions el descobriment de les fibres òptiques i les propietats adequades que tenen per aplicar-les en sensors òptics n'ha propiciat l'ús en aquest camp [294].

D'altra banda, quan es treballa amb sensors òptics, també apareixen alguns inconvenients. Un dels més importants és la limitació de reaccions reversibles disponibles, fet que obliga a regenerar el dispositiu després d'utilitzar-lo [246].

CLASSIFICACIÓ DELS SENSORS ÒPTICS

La complexitat dels sensors òptics varia considerablement en funció dels requisits que els imposem, i això fa que hi hagi una gran varietat de dispositius en el mercat que responen al terme *genèric sensor*. Aquesta pluralitat fa difícil fer-ne una única classificació. A continuació s'exposen les més utilitzades, atenent diversos aspectes [246].

a) Interacció amb l'anàlit

Els sensors òptics es poden classificar en funció del tipus d'interacció amb l'anàlit en dos grans grups: sensors reversibles i sensors irreversibles.

- **Sensors reversibles:** són aquells que no consumeixen reactiu en interaccionar amb l'anàlit.
- **Sensors irreversibles:** són aquells que consumeixen reactiu. Aquests sensors es poden subdividir en regenerables i no regenerables, segons puguin recuperar o no el seu estat inicial amb un reactiu adequat.

b) Naturalesa de la propietat òptica mesurada

Segons la propietat òptica que es mesuri per tal de qualificar o quantificar l'anàlit, es parla de diferents tipus de sensor:

- Sensors d'absorbància
- Sensors de reflectància
- Sensors de luminescència (fluorescència, fosforescència, quimioluminescència i bioluminescència)
- Sensors de dispersió Raman
- Sensors d'índex de refracció

c) Configuració del sensor

La configuració del sensor, o sigui la forma externa, permet distingir entre dos altres grups de sensors:

- **Sensors tipus sonda:** aquests dispositius necessiten que hi hagi una unió entre la fase sensora i la fibra òptica. Aquesta unió pot ser química, mitjançant un enllaç químic, o mecànica, mitjançant el seu confinament per una membrana.
- **Sensors tipus cel·la de flux:** la seva principal característica és que estan integrats en un sistema de flux. La fase sensora es disposa en el sistema de detecció i, per tant, els processos de reacció sobre la fase reactiva i la detecció són simultanis. A diferència dels sensors tipus sonda, però, no hi ha una unió entre la fase reactiva i la fibra òptica, i fins i tot se'n pot prescindir.

SENSORS ÒPTICS BASATS EN MEMBRANES POLIMÈRIQUES: "SIMON OPTODES"

Els sensors òptics basats en membranes polimèriques es diferencien de la resta per dues característiques relacionades amb la seva configuració de treball: d'una banda, el fet que tots els components es troben immobilitzats en una membrana polimèrica selectiva en l'anàlit de manera similar als ISE i, d'altra banda, la presència d'un segon component que actua com a **indicador de pH**, a més del lligand selectiu en l'anàlit o **portador mòbil**, ja que en la majoria de casos el lligand no té propietats òptiques.

Aquests tipus de sensors òptics es coneixen com a *Simon optodes* atès que fou el Professor W. Simon (1983-1986) qui va estudiar-ne el mecanisme [248].

Aquests sensors es presenten en una configuració del tipus cel·la de flux, i el seu funcionament es basa en el requisit que la membrana que conté el lligand i l'indicador ha de ser elèctricament neutre. La relació entre la concentració de la forma protonada i desprotonada de l'indicador òpticament actiu canvia en funció de si el portador mòbil interacciona o no amb l'anàlit, la qual cosa està relacionada amb la composició de la solució aquosa on es troba.

En aquests sistemes es considera que es compleixen una sèrie de condicions, que se citen a continuació [295]:

- *Suport sòlid*: la membrana està en contacte amb un suport sòlid, d'una banda, i amb la dissolució aquosa, de l'altra. Aquest suport es considera químicament inert i impermeable per a totes les espècies.
- *Equilibri*: el sistema ha d'actuar reversiblement i les propietats òptiques es mesuren quan el sistema assoleix l'equilibri.
- *Impureses*: si la membrana presenta alguna impuresa, aquesta no es considera que intervingui en l'equilibri.
- *Interfase*: se suposa que el gruix de la interfase és petit comparat amb el gruix de la membrana.
- *Estequiometria*: se suposa que l'estequiometria dels complexos formats no canvia en l'interval de treball.
- *Agregats*: s'assumeix que no es formen agregats de components actius en la membrana.
- *Coefficients d'activitat*: s'assumeix que els coeficients d'activitat dels components de la membrana són constants.

Aquest tipus de sensor pot respondre a dos mecanismes diferents depenent del tipus d'anàlit amb què es treballa i de la naturalesa de les espècies que intervenen en l'equilibri. Els mecanismes que es poden donar són la coextracció d'ions i el bescanvi iònic.

El **mecanisme de coextracció** es basa en l'extracció simultània de l'ió anòlit, que pot ser catiònic (I^+) o aniònic (X^-), i d'un protó, ambdós de la fase aquosa a la membrana, per tal de mantenir-ne l'electroneutralitat. L'anòlit s'extreu per complexació amb el portador mòbil o lligand (L) selectiu, mentre que el protó es complexa reversiblement amb un segon extractant o indicador de pH (Ind) que actua com a transductor químic de la reacció que té lloc entre l'ió anòlit i el lligand. L'indicador respon a la transferència de l'ió i del protó amb un canvi espectral. En alguns casos és necessària la presència d'un additiu (R) per tal de mantenir l'electroneutralitat a la membrana.

El **mecanisme de bescanvi iònic** només es dona treballant amb anòlits catiònics, a causa de la falta d'indicadors de pH bescanviadors d'anions. Aquest consisteix en la interacció específica del catió amb el portador mòbil, i simultàniament té lloc la desprotonació de l'indicador de pH. Depenent de la naturalesa de les diferents espècies, en certs casos, també cal un additiu per tal de compensar la càrrega de la membrana.

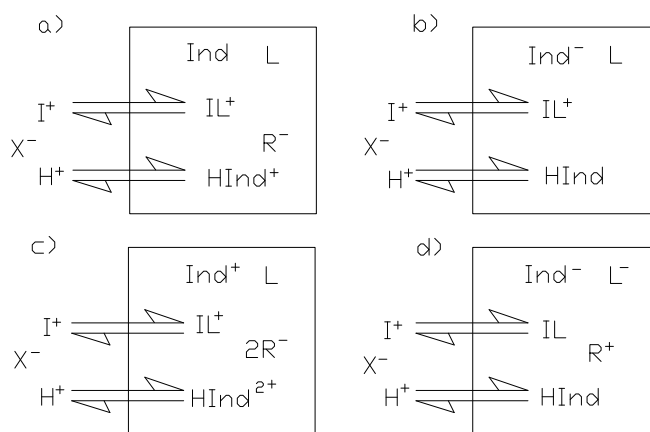
Així, tenint en compte els mecanismes esmentats, segons la naturalesa de cadascuna de les espècies que participen en l'equilibri, es poden diferenciar diverses situacions que es presenten a continuació [248, 296].

Òptodes per detectar cations

Quan l'anòlit és un catió, poden tenir lloc diferents mecanismes depenent de la càrrega del lligand i de l'indicador amb la condició que en tots els casos s'ha de mantenir l'electroneutralitat a la membrana, com ja s'ha dit anteriorment. A la figura 1.1.17 es mostren cadascuna de les possibles situacions que es poden donar, en què s'observa que el mecanisme pot ser un bescanvi catiònic (a-d), o bé una coextracció catió-anió (e,f).

Els òptodes per a la monitorització de K^+ , de Na^+ , de Pb^{2+} , o de Th^{4+} , són alguns dels sensors més representatius que s'han dissenyat per a anòlits catiònics [297-300], i en la majoria d'aquests sensors s'utilitzen lligands orgànics amb heteroàtoms o èters corona com a portadors.

BESCANVI CATIÒNIC



COEXTRACCIÓ CATIÓ-ANIÓ

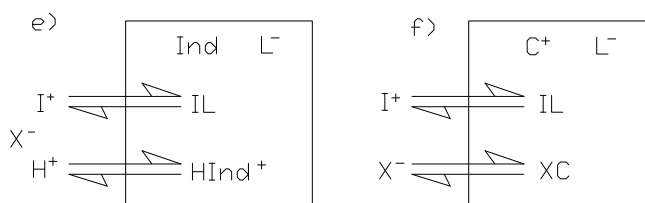


Figura 1.1.17. Esquemes dels diferents mecanismes que es poden donar en òptodes per detectar cations (la membrana se simbolitza amb un rectangle)

Òptodes per detectar anions

A conseqüència de la falta d'indicadors de pH bescanviadors d'anions, tots els sensors òptics basats en membranes per determinar anions segueixen un mecanisme de coextracció. A la figura 1.1.18 es poden veure els diferents sistemes que poden tenir lloc, en funció de la naturalesa de cadascuna de les espècies que participen en el sistema.

Analíticament, alguns dels sensors químics per a anàlisis aniónics més rellevants que s'han dissenyat són els que permeten la detecció de Cl^- , de NO_2^- , de HSO_3^- o de F^- , [301-304] respectivament. Aquests òptodes normalment es basen en bescanviadors aniónics que actuen com a lligands, entre els quals les sals d'amoni quaternàries són molt comunes.

COEXTRACCIÓ D'IONS

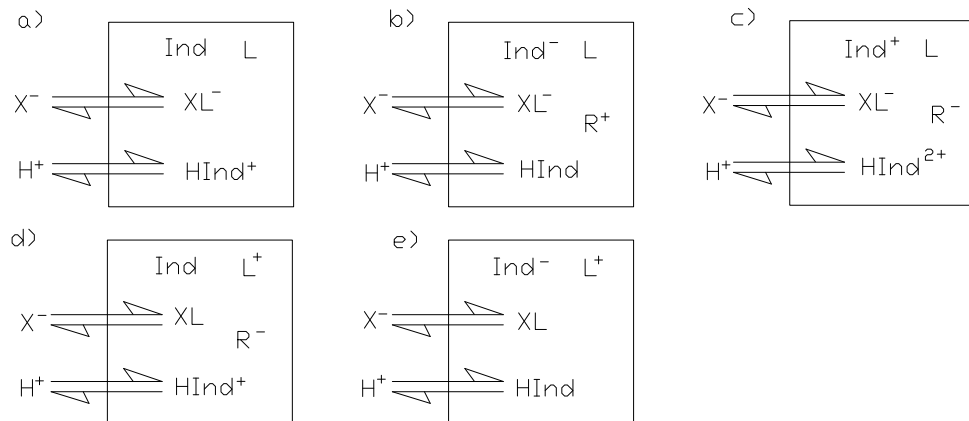
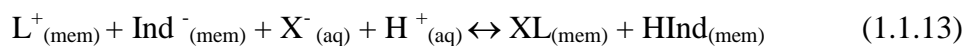


Figura 1.1.18. Esquemes dels diferents mecanismes que es poden donar en òptodes per detectar anions (la membrana se simbolitza amb un rectangle)

FONAMENTS TEÒRICS DEL SISTEMA

El mode de treball més habitual per a aquest tipus de sensors basats en membranes polimèriques consisteix a bombejar les diferents solucions per l'interior de la cel·la posant en contacte l'anàlit amb la membrana polimèrica que conté el portador fins que s'assoleix l'equilibri, i és en aquest moment quan es prenen les mesures. A continuació, es descriuen els fonaments teòrics de la resposta de l'òptode per a un sistema de coextracció d'ions com el de la figura 1.1.18e, ja que el treball dut a terme en la present tesi es basa en aquest mecanisme [296, 305]. Cal dir que es considerarà que, en aquest cas particular, la propietat mesurada és el canvi en l'absorbància que es produeix.

El procés de coextracció es pot descriure amb l'equació següent (1.1.13):



on L^+ es refereix al portador; Ind^- , a l'indicador, i X^- , a l'anàlit aniònic, i els subíndexs (mem) i (aq) indiquen si les espècies es troben a les fases membrana o aquosa.

Considerant que es compleixen les condicions citades més amunt, la constant de coextracció per l'equilibri (1.1.13), K , es pot expressar com a:

$$K = \frac{[IndH][L^+][X^-]}{[Ind^-][L^+]} \frac{1}{a_{H^+} a_{X^-}} \quad (1.1.14)$$

on a_{H^+} i a_{X^-} es refereixen a les activitats del protó i de l'anàlit aniònic, respectivament.

Per descriure les característiques de la resposta d'un sensor d'aquest tipus, s'ha introduït un valor experimental conegut com **absorbància relativa**, α . Aquesta es defineix com la fracció total de l'indicador de pH (Ind_T) que és present en la forma desprotonada (Ind^-). Així, el paràmetre α es pot expressar en termes de quantitats mesurables com a:

$$\alpha = \frac{[Ind^-]}{[Ind_T]} = \frac{A - A_0}{A_1 - A_0} \quad (1.1.15)$$

on A és l'absorbància mesurada en una concentració donada i en la longitud d'ona de treball, mentre que A_0 i A_1 són els valors d'absorbància per a les formes de l'indicador de pH completament protonades i desprotonades en la mateixa longitud d'ona, respectivament.

Partint de les equacions (1.1.14) i (1.1.15), dels balanços de masses ($L_T = [L^+] + [XL]$ i $Ind_T = [Ind^-] + [HInd]$) i del balanç de càrrega ($[L^+] = [Ind^-]$), la constant K es pot expressar com a:

$$K = \frac{1}{a_{H^+} a_{X^-}} \frac{1 - \alpha}{\alpha} \left[\frac{L_T}{Ind_T \alpha} - 1 \right] \quad (1.1.16)$$

on s'observa que les respostes de l'òptode depenen de paràmetres coneguts (composició de la membrana) i de l'activitat dels dos ions que participen en l'equilibri: l'anió X^- i el catió H^+ . Així, per tal de mesurar l'activitat de l'anió anàlit, el pH de les solucions aquoses es manté constant gràcies a l'addició d'un tampó adient. A partir d'aquesta equació s'obtenen totes les corbes teòriques de resposta del sensor que s'ajusten als valors experimentals variant el valor de K .

Els **paràmetres de qualitat** permeten avaluar i validar el sensor dissenyat seguint les descripcions teòriques que es troben a la bibliografia. Aquests paràmetres són:

1) Selectivitat

Un òptode ideal és aquell que únicament presenta resposta a l'ió anàlit en dissolucions en presència de qualsevol altre ió. Com ja s'ha vist, l'equació (1.1.16) permet ajustar una corba teòrica als valors experimentals, però aquesta no considera les possibles interferències. Per tenir en compte la presència d'anions interferents (Y^-) es defineix l'equació (1.1.17), que és anàloga a l'equació Nikolskii-Eisenman descrita pels èlectrodes selectius a ions i que s'expressa de la manera següent:

$$K a_{H^+} \left(a_{X^-} + \sum K_{X^-, Y^-}^{opt} a_{Y^-} \right) = \frac{1-\alpha}{\alpha} \left[\frac{L_T}{Ind_T \alpha} - 1 \right] \quad (1.1.17)$$

Aquesta equació és igual que l'anterior, però s'hi ha afegit el terme del sumatori dels diferents productes entre els coeficients de selectivitat òptics, $K_{HCrO_4^-, Y^-}^{opt}$, i les activitats de l'anió interferent en la dissolució. Els coeficients de selectivitat òptics s'obtenen experimentalment a partir de diversos mètodes, i els més comuns són el mètode de les solucions separades (SSM) i el mètode de la interferència fixa (FIM). Segons aquest mètode, es mesuren les respostes per a solucions de diferent concentració de l'ió interferent (Y^-) i, utilitzant una equació similar a l'equació, (1.1.16) s'obté el corresponent valor de K^{Y^-} . El coeficient de selectivitat òptic, es defineix com la relació entre les dues constants d'equilibri:

$$K_{X^-, Y^-}^{opt} = \frac{K^{Y^-}}{K^{X^-}} \quad (1.1.18)$$

Atès que els bescanviadors iònics presenten una selectivitat limitada, la resposta d'aquests en sistemes d'extracció està estretament relacionada amb les energies d'hidratació de l'ió. Així, per als anions més comuns la seqüència és la següent: $ClO_4^- \rangle SCN^- \rangle I^- \rangle NO_3^- \rangle Br^- \rangle Cl^- \rangle HCO_3^- \rangle CH_3COO^- \rangle SO_4^{2-} \approx HPO_4^{2-}$, que es coneix com a sèrie de Hofmeister.

2) Límits de detecció i interval de treball

La funció resposta per a sensors òptics de membrana polimèrica en presència d'un segon component té una forma sigmoïdal típica. Aquesta forma presenta certa dificultat a l'hora d'utilitzar la resposta del sensor per predir l'activitat de l'anàlit en una solució problema: habitualment es pren únicament la part central de la corba que s'assimila a

una resposta lineal i, per tant, es perd una part de la informació analítica corresponent als extrems. En altres aproximacions que es basen en les consideracions termodinàmiques i les aproximacions teòriques comentades anteriorment, l'ajust de les dades experimentals a la funció teòrica a partir del valor de K permet utilitzar tot l'interval de concentracions dins del qual la corba està definida. En aquest casos, es defineix un límit de detecció inferior i superior, segons que es pot veure a la figura 1.1.19.

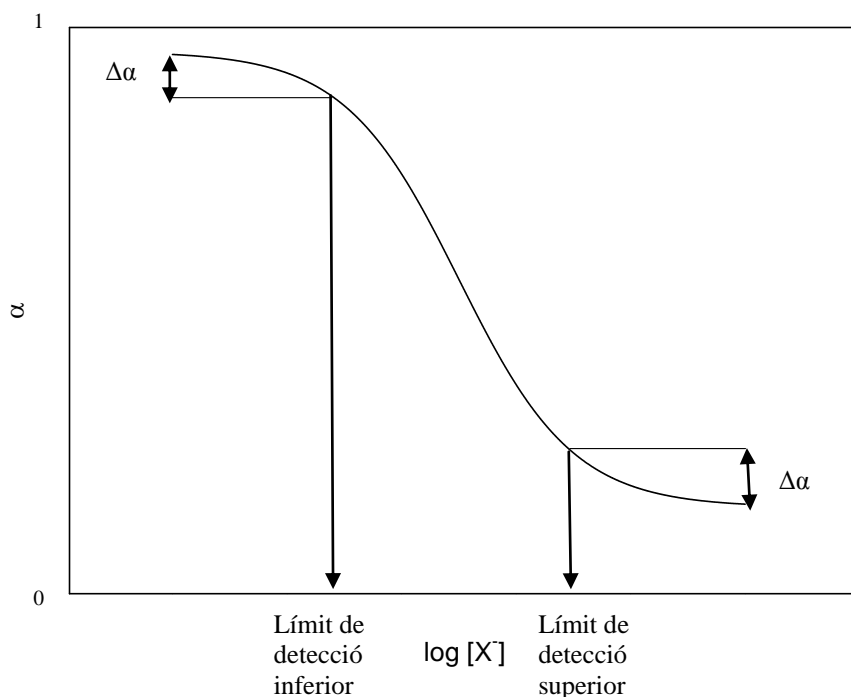


Figura 1.1.19. *Funció resposta dels sensors òptics, on es defineixen els límits de detecció*

El límit de detecció inferior és funció de la desviació estàndard del soroll del blanc, de manera anàloga a altres mètodes analítics. A la majoria d'òptodes basats en membranes polimèriques, on es realitzen mesures d'absorbància per calcular aquest paràmetre, es considera $\Delta\alpha=0,0015$. La intersecció a la funció resposta teòrica defineix el límit de detecció inferior.

La determinació del límit de detecció superior en òptodes no ha estat tan estudiada. Aquest valor està fixat per la forma sigmoïdal de la funció resposta, ja que la sensibilitat de la corba disminueix contínuament en incrementar la concentració de l'ió en dissolució aquosa. Alguns autors el determinen de manera similar al límit de detecció inferior (figura 1.1.19).

Finalment, l'interval de treball és aquell que està fixat pels dos límits de detecció.

3) Temps de resposta

Com ja s'ha dit, la resposta per a aquest tipus de sensor es mesura quan el sistema ha assolit l'equilibri entre la membrana i la dissolució aquosa. Desafortunadament, aquest temps només es pot especular, per tant, normalment el temps de resposta es pot definir com el temps necessari per arribar a un valor de la propietat òptica mesurada constant.

SENSORS ÒPTICS PER A LA MONITORITZACIÓ DE Cr(VI)

Com ja s'ha dit, hi ha diverses tècniques que permeten la determinació del crom; de totes maneres, la monitorització d'una espècie química concreta del metall és més complicada. La toxicitat del crom està associada a l'estat d'oxidació +6 i els sensors permeten distingir entre estats d'oxidació. Per aquest motiu és interessant desenvolupar un sensor sensible i selectiu al Cr(VI). Si s'analitzen els treballs publicats a la bibliografia es pot veure que són diversos els estudis que tracten del desenvolupament de sensors químics per a Cr(VI), els més comuns dels quals són els electroquímics [306-312], seguits dels sensors òptics [313-317].

Entre els treballs publicats, apareixen diferents dissenys de sensors òptics que permeten la detecció de Cr(VI), els quals es basen en la mesura del canvi que es produeix en alguna propietat òptica, normalment absorbància o fluorescència.

El sensor dissenyat per Castillo *et al.* es basa en una cel·la òptica en què l'anàlit és transportat des de la solució aquosa per una membrana que conté Aliquat 336 com a extractant, i la detecció té lloc a través de la reacció del cromat amb un agent cromogènic, 1,5-difenilcarbazida [313, 314]. Un altre treball publicat basat en el mateix agent cromogènic és el sensor dissenyat per Scindia *et al.* [315]. Aquest permet, simultàniament, la preconcentració i la determinació del Cr(VI) present en una mostra aquosa. Utilitza una membrana d'inclusió polimèrica formada per la immobilització de la 1,5-difenilcarbazida en una matriu de triacetat de cel·lulosa. Com a inconvenient podríem esmentar el seu llarg temps de resposta, juntament amb la seva irreversibilitat. Kumer *et al.* van dissenyar un sensor de fibra òptica d'ona evanescent per detectar simultàniament quantitats traça de crom i nitrit en aigua [316]. També s'ha desenvolupat un sensor que mesura el canvi en la fluorescència en nanopartícules orgàniques en presència de Cr(VI) [317].

1.1.4. REFERÈNCIES

- [1] C. Orozco, A. Pérez, M.N. González, F.J. Rodríguez, J.M. Alfayate, *Contaminación ambiental. Una visión desde la química*, 1a ed. Madrid: Thomson editores, 2003.
- [2] US Environmental Protection Agency. 8 maig 2011. <http://www.epa.gov/>.
- [3] World Health Organization. 8 maig 2011. <http://www.who.int/en/>.
- [4] Generalitat de Catalunya, Agència Catalana de l'Aigua. 8 maig 2011. <http://aca-web.gencat.cat/aca/>
- [5] Y.S. Fung, K.L. Dao, *Ion chromatographic determination of traces of some oxoanions with direct spectrophotometric detection*, Anal. Chim. Acta 300 (1995) 207-214.
- [6] L. Fishbein, *Overview of analysis of carcinogenic and/or mutagenic metals in biological and environmental samples. I. Arsenic, beryllium, cadmium, chromium and selenium*, Int. J. Environ. Anal. Chem. 17 (1984) 113-170.
- [7] K.R. Henke, *Arsenic. Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment*, University of Kentucky Center for Applied Energy Research, Wiley, 2009.
- [8] E. Merian, *Metals and Their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance*, New York: VCH Publishers, 1991.
- [9] M. Aguilar, J.L. Cortina, M. Martínez, N. Miralles, *Tablas de Constantes de Equilibrio*, Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya, 1996.
- [10] T.S.Y. Choong, T.G. Chuah, Y. Robiah, F.L.G. Koay, I. Azni, *Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview*, Desalination 217 (2007) 139-166.
- [11] Agency for toxic substances & disease registry. 8 maig 2011. <http://www.atsdr.cdc.gov/>.
- [12] A. Lykknes, L. Kvittingen, *Arsenic: Not So Evil After All?* J. Chem. Ed. 80 (2003) 497-500.
- [13] I. Villaescusa, J.C. Bollinger, *Arsenic in drinking water: sources, occurrence and health effects (a review)*, Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 7 (2008) 307-323.
- [14] H. Brammer, P. Ravenscroft, *Arsenic in groundwater: A threat to sustainable agriculture in South and South-east Asia*, Environ. Int. 35 (2009) 647-654.
- [15] J. Elcacho, *Aigua poc neta de l'aixeta de més de 70.000 catalans*, diari Avui: Societat i tecnologia 15/12/2009. 08/05/2011 <http://www.avui.cat/noticia/article/-/5-societat/271997--aigua-poc-neta-a-laixeta-de-mes-de-70000-catalans-.html>.
- [16] *L'aigua potable té elevats nivells d'arsènic i no se n'aconsella el consum*, Salut, diari Avui: Salut 08/07/2009. 08/05/2011 <http://www.elpunt.cat/noticia/article/2-societat/14-salut/58408-laigua-potable-te-elevats-nivells-darsenic-i-no-se-naconsella-el-consum.html>.
- [17] G.K.H., Tam, S.M. Charbonneau, F. Bryce, *Metabolism of inorganic arsenic (74As) in humans following oral ingestion*, Toxicol. Appl. Pharmacol. 50 (1979) 319-322.

- [18] J.P. Buchet, R. Lauwerys, H. Roels, *Comparison of several methods for the determination of arsenic compounds in water and in urine. Their application for the study of arsenic metabolism and for the monitoring of workers exposed to arsenic*, Int. Arch. Occup. Environ. 46 (1980) 11-29.
- [19] R.R. Lauwerys, J.P. Buchet, H. Roels, *The determination of trace levels of arsenic in human biological materials*, Arch. Toxicol. 41 (1979) 239-247.
- [20] L. Fishbein, *Perspectives of analysis of carcinogenic and mutagenic metals in biological samples*, Int. J. Environ. Anal. Chem. 28 (1987) 21-69.
- [21] B. Welz, *Atomic Absorption Spectrometry*, 2a ed. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1985.
- [22] D. Beauchemin, *The ICP-MS approach to environmental studies*, Mikrochim. Acta 99 (1989) 273-281.
- [23] M. Popp, S. Hann, G. Koellensperger, *Environmental application of elemental speciation analysis based on liquid or gas chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry—A review*, Anal. Chim. Acta 668 (2010) 114-129.
- [24] E.O. Reyes-Salas, M.A. Dosal-Gómez, M.H. Barceló-Quintal, J.A. Manzanilla-Cano, *Simultaneous determination of nickel, cobalt, antimony, and arsenic in an aqueous sample by differential pulse polarography*, Anal. Lett. 35 (2002) 123-133.
- [25] V.M. Sbarato, H.J. Sánchez, *Analysis of arsenic pollution in groundwater aquifers by X-ray fluorescence*, Appl. Radiat. Isot. 54 (2001) 737-740.
- [26] R. Ritsema, F.M. Martin, Ph. Quevauviller, *Hydride generation for speciation analyses using CG/AAS*, Tech. Instrum. Anal. Chem. 17 (1995) 489-503.
- [27] A.R. Kumar, P. Riyazuddin, *Non-chromatographic hydride generation atomic spectrometric techniques for the speciation analysis of arsenic, antimony, selenium, and tellurium in water samples—a review*, Intern. J. Environ. Anal. Chem. 87 (2007) 469-500.
- [28] D.Q. Hung, O. Nekrassova, R.G. Compton, *Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review*, Talanta 64 (2004) 269-277.
- [29] C.K. Jain, I. Ali, *Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques*, Wat. Res. 34 (2000) 4304-4312.
- [30] C. Sullivan, M. Tyrer, C.R. Cheeseman, N.J.D. Graham, *Disposal of water treatment wastes containing arsenic – A review*, Sci. Total Environ. 408 (2010) 1770-1778.
- [31] E.O. Kartinen, J. Christopher, J. Martin, *An overview of arsenic removal processes*, Desalination 103 (1995) 79-88.
- [32] D. Mohan, C.U. Pittman Jr., *Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review*, J. Hazard. Mater. 142 (2007) 1-53.
- [33] H. Lee, W. Choi, *Photocatalytic oxidation of arsenite in TiO₂ suspension: kinetics and mechanisms*, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 3872-3878.

- [34] M. Zaw, M.T. Emmett, *Arsenic removal from water using advanced oxidation processes*, Toxicol. Lett. 133 (2002) 113-118.
- [35] M. Bissen, F.H. Frimmel, *Arsenic - a review. Part II. Oxidation of arsenic and its removal in water treatment*, Acta Hydroch. Hydrob. 31 (2003) 97-107.
- [36] T. Yuan, J.Y. Hu, S.L. Ong, Q.F. Luo, W.J. Ng, *Arsenic removal from household drinking water by adsorption*, J. Environ. Sci. Health., Part A 37 (2002) 1721-1736.
- [37] T. Yuan, Q.-F. Luo, J.-Y. Hu, S.-L. Ong, W.-J. Ng, *A study on arsenic removal from household drinking water*, J. Environ. Sci. Health., Part A 38 (2003) 1731-1744.
- [38] A. Zouboulis, I. Katsoyiannis, *Removal of arsenates from contaminated water by coagulation-direct filtration*, Sep. Sci. Technol. 37 (2002) 2859-2873.
- [39] P.R. Kumar, S. Chaudhari, K.C. Khilar, S.P. Mahajan, *Removal of arsenic from water by electrocoagulation*, Chemosphere 55 (2004) 1245-1252.
- [40] X. Meng, G.P. Korfiatis, S. Bang, K.W. Bang, *Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides*, Toxicol. Lett. 133 (2002) 103-111.
- [41] B. Han, T. Runnells, J. Zimbron, R. Wickramasinghe, *Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration*, Desalination 145 (2002) 293-298.
- [42] J.-C. Hsu, C.-J. Lin, C.-H. Liao, S.-T. Chen, *Removal of As(V) and As(III) by reclaimed iron-oxide coated sands*, J. Hazard. Mater. 153 (2008) 817-826.
- [43] J. Kim, M.M. Benjamin, *Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal*, Water Res. 38 (2004) 2053-2062.
- [44] A. Ramaswami, S. Tawachsupa, M. Isleyen, *Batch-mixed iron treatment of high arsenic waters*, Water Res. 35 (2001) 4474-4479.
- [45] T.-F. Lin, J.-K. Wu, *Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics*, Water Res. 35 (2001) 2049-2057.
- [46] P. Brandhuber, G. Amy, *Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water*, Desalination 117 (1998) 1-10.
- [47] M.-C. Shih, *An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes*, Desalination 172 (2005) 85-97.
- [48] R.Y. Ning, *Arsenic removal by reverse osmosis*, Desalination 143 (2002) 237-241.
- [49] S. Velizarov, J.G. Crespo, M.A. Reis, *Removal of inorganic anions from drinking water supplies by membrane bio/process*, Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 3 (2004) 361-380.
- [50] M.D. Moreno, *Toxicología ambiental. Evaluación de riesgo para la salud humana*, Madrid: McGrawHill, 2003.
- [51] L.A. Albert, *Curso básico de toxicología ambiental*, Mèxic: Limusa S.A., 1999.
- [52] X. Domènech, J. Peral, *Química ambiental de sistemas terrestres*, Bellaterra: Reverté, S.A., Universitat Autònoma de Barcelona, 2006.

- [53] S.N. Willie, R.E. Sturgeon, S.S. Berman, *Determination of total chromium in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Anal. Chem. 55 (1983) 981-983.
- [54] S. Ressalan, R.S. Chauhan, A.K. Goswami, D.N. Purohit, *Review of spectrophotometric methods for determination of chromium*, Rev. Anal. Chem. 16 (1997) 69-171.
- [55] C. Engelhard, A. Scheffer, S. Nowak, T. Vielhaber, W. Buscher, *Trace element determination using static high-sensitivity coupled plasma optical emission spectrometry (SHIP-OES)*, Anal. Chim. Acta 583 (2007) 319-325.
- [56] Z. Marczenko, *Separation and spectrophotometric determination of elements*, Chichester, Ellis Horwood Limited, 1986.
- [57] E.R. Christensen, J.T. Delwiche, *Removal of heavy metals from electroplating rinsewaters by precipitation, flocculation, and ultrafiltration*, Water Res. 16 (1982) 729-737.
- [58] Y. Ku, R. W. Peters, *The effect of weak chelating agents on the removal of heavy metals by precipitation processes*, Environ. Prog. 5 (1986) 147-153.
- [59] M. Owlad, M.K. Aroua, W.A.W. Daud, S. Baroutian, *Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: a review*, Water Air Soil Pollut. 200 (2009) 59-77.
- [60] D. Mohan, C.U. Pittman Jr., *Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water*, J. Hazard. Mater. 137 (2006) 762-811.
- [61] D. Park, Y.S. Yun, J.H. Jo, J.M. Park, *Biosorption process for treatment of electroplating wastewater containing Cr(VI): Laboratory-scale feasibility test*, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 5059-5065.
- [62] P. Udaybhasakar, L. Iyengar, A.V.S.P. Rao, *Cr(V) interaction with chitosan*, J. Appl. Polym. Sci. 39 (1990) 739-747.
- [63] N. Sapari, A. Idris, N.H.A. Hamid, *Total removal of heavy metal from mixed plating rinse wastewater*, Desalination 106 (1996) 419-422.
- [64] S.H. Lin, C.D. Kiang, *Chromic acid recovery from waste acid solution by an ion exchange process: equilibrium and column ion exchange modeling*, Chem. Eng. J. 92 (2003) 193-199.
- [65] N. Kabay, M. Arda, B. Saha, M. Streat, *Removal of Cr(VI) by solvent impregnated resins (SIR) containing aliquat 336*, React. Funct. Polym. 54 (2003) 103-115.
- [66] M. Muthukrishnan, B.K. Guha, *Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration*, Desalination 219 (2008) 171-178.
- [67] G. Pugazhenthii, S. Sachan, N. Kishore, A. Kumar, *Separation of chromium(VI) using modified ultrafiltration charged carbon membrane and its mathematical modeling*, J. Membr. Sci. 254 (2005) 229-239.
- [68] M.K. Aroua, F.M. Zuki, N.M. Sulaiman, *Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration*, J. Hazard. Mater. 147 (2007) 752-758.
- [69] Cadmium. Working towards a sustainable future. 8 maig 2011. <http://www.cadmium.org/>.
- [70] C. Baird, *Química Ambiental*, 2a ed. Barcelona: Editorial Reverté, 2001.

- [71] Químicaweb. *Plomo*. 8 maig 2011. <http://www.quimicaweb.net/tablaperiodica/paginas/plomo.htm>.
- [72] UNCTAD. 8 maig 2011. <http://www.unctad.org/infocomm/espagnol/zinc/descripc.htm>.
- [73] Procobre. 8 maig 2011. http://www.procobre.org/procobre/acerca_del_cobre/historia_detalle.html.
- [74] Flame atomic absorption spectrometry (Method 7000B). EPA Test Methods On-line (SW-846). 2008 <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/7000b.pdf>.
- [75] Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (Method 6101C). EPA Test Methods On-line (SW-846). 2008 <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6101c.pdf>.
- [76] Inductively Coupled-Mass Spectrometry (Method 6020A). EPA Test Methods on-line (SW-846). 2008 <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6020a.pdf>.
- [77] M.J. Duane, S. Facchetti, *On-site environmental water analyses by ICP-MS*, Sci. Total Environ. 172 (1995) 133-144.
- [78] M. Miró, J.M. Estela, V. Cerdà, *Application of flowing stream techniques to water analysis. Part III. Metal ions: alkaline and alkaline-earth metals, elemental and harmful transition metals, and multielemental analysis*, Talanta 63 (2004) 201-223.
- [79] R.W. Peters, G.F. Bennett, *The simultaneous removal of oil and heavy metals from industrial wastewaters using hydroxide or sulfide precipitation coupled with air flotation*, Hazard. Waste Hazard. Mater. 6 (1989) 327-345.
- [80] K.H. Lanouette, *Heavy metal removal from complex wastes*, Am. Dyestuff Rep. 62 (1973) 93-97.
- [81] A.I. Zouboulis, K.A. Matis, N.K. Lazaridis, *Removal of metal ions from simulated wastewater by Saccharomyces yeast biomass: Combining biosorption and flotation processes*, Sep. Sci. Technol. 36 (2001) 349-365.
- [82] Y. Liu, M.C. Lam, H.H.P. Fang, *Adsorption of heavy by EPS of activated sludge*, Water Sci. Technol. 43 (2001) 59-66.
- [83] K.R. Nordqvist, M.M. Benjamin, J.F. Ferguson, *Effects of cyanide and polyphosphates on adsorption of metals from simulated and real mixed-metal plating wastes*, Water Res. 22 (1988) 837-846.
- [84] J.A. Jönsson, "Membrane extraction in preconcentration, sampling, and trace analysis." *Handbook of Membrane Separations, Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*. A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M. Sastre. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009. 345-369.
- [85] M. Resina, *Desenvolupament de noves membranes per a la millora de la seva estabilitat*, Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 2008.

- [86] R. Cela, R.A. Lorenzo, M.C. Casais, *Técnicas de separación en Química analítica*, Madrid: Editorial Sintesis, 2002.
- [87] E. Anticó, *Estudis de sistemes líquid-líquid i sòlid-líquid en processos ded separació de metalls valuosos Pd(II) i Y(III)*, Tesi doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 1995.
- [88] R.F. Dalton, A. Burgess, B. Towson, *Solvent Extraction in the Process Industries. Proceedings of ISEC'93*. Ed. D.H. Logsdail i M.J. Slater. Elsevier Applied Science, Essex, 1993.
- [89] G.P. Demopoulos, *Journal of Metals*, June, 13, 1986.
- [90] D.S. Flett, *Proceedings of the International solvent extraction conference ISEC'86*, Múnic, 1986.
- [91] J. Masllorens, A. Roglans, E. Anticó, C. Fontàs, *New applications of azamacrocyclic ligands in ion recognition, transport and preconcentration of palladium*, *Anal. Chim. Acta* 560 (2006) 77-83.
- [92] C. Fontàs, V. Salvadó, M. Hidalgo, *Solvent extraction of Pt(IV) by Aliquat 336 and its application to a solid supported liquid membrane system*, *Solvent Extr. Ion Exch.* 17 (1999) 149-162.
- [93] E. Antico, M. Hidalgo, A. Masana, V. Salvado, *Role of SCN in the liquid-liquid extraction of Pd(II) by Kelex 100 in toluene from aqueous chloride solutions. The equilibrium approach*, *Anal. Chim. Acta* 278 (1993) 91-97.
- [94] C. Fontàs, E. Anticó, V. Salvadó, M. Valiente, M. Hidalgo, *Chemical pumping of rhodium by a supported liquid membrane containing Aliquat 336 as carrier*, *Anal. Chim. Acta* 346 (1997) 199-206.
- [95] E. Antico, M. Masana, M. Hidalgo, V. Salvadó, M. Iglesias, M. Valiente, *Solvent extraction of yttrium from chloride media by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in kerosene. Speciation studies and gel formation*, *Anal. Chim. Acta* 327 (1996) 267-276.
- [96] C. Fontàs, M. Hidalgo, V. Salvadó, E. Anticó, *Selective recovery and preconcentration of mercury with a benzoylthiourea-solid supported liquid membrane system*, *Anal. Chim. Acta* 547 (2005) 255-261.
- [97] C. Fontàs, *Disseny i Caracterització de Sistemes de Membrana Líquida per al Transport de Metalls del Grup del Platí. Aplicacions a la Separació de Rh, Pd i Pt*, Tesi Doctoral, Universitat de Girona, 2001.
- [98] Y. Marcus i A.S. Kertes, *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Bristol: Wiley-Interscience, 1969.
- [99] G.M. Ritcey i A.W. Ashbrook, *Solvent Extraction. Principles and Applications to Process Metallurgy*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1984.
- [100] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2a ed. Dordercht: Kluwer Academic Publishers, 1992.

- [101] J. Gyves, E. Rodríguez de San Miguel, *Metal Ion Separations by Supported Liquid Membranes*, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 2182-2202.
- [102] D.E. Barnes, G.D. Marshall, J.F. Van Staden, *Rapid Optimization of Chemical Parameters Affecting Supported Liquid Membranes*, Sep. Sci. Technol. 30 (1995) 751-776.
- [103] P.R. Danesi, E.P. Horwitz, P.G. Rickert, Transport of Eu^{3+} through a bis(2-ethylhexyl)-phosphoric acid, normal dodecane solid supported liquid membrane, Sep. Sci. Technol. 17 (1982) 1183-1192.
- [104] M. Teramoto i H. Tanimoto, *Mechanism of copper permeation through hollow fiber liquid membranes*, Sep. Sci. Technol. 18 (1983) 871-892.
- [105] A.A. Elhassadi i D.D. Do, *Effects of a carrier and its diluent on the transport of metals across supported liquid membranes (SLM). II. Viscosity effect*, Sep. Sci. Technol. 21 (1986) 285-297.
- [106] P. R. Danesi, L. Reichley-Yinger i P.G. Rickert, *Lifetime of supported liquid membranes: the influence of interfacial properties, chemical composition and water transport on the long-term stability of the membranes*, J. Membr. Sci. 31 (1987) 117-145.
- [107] S. Shailesh, P.N. Pathak, P.K. Mohapatra, V.K. Manchanda, *Role of diluents in uranium transport across a supported liquid membrane using di(2-ethylhexyl)isobutyramide as the carrier*, Desalination 232 (2008) 281-290.
- [108] C. Fontàs, V. Salvadó, M. Hidalgo, *Selective enrichment of palladium from spent automotive catalysts by using a liquid membrane system*, J. Membr. Sci. 223 (2003) 39-48.
- [109] H. Takeuchi, K. Takahashi i W. Goto, *Some observations on the stability of supported liquid membranes*, J. Membr. Sci. 34 (1987) 19-31.
- [110] R. Molinari. E. Drioli i G. Pantano, *Stability and effect of diluents in supported liquid membranes for Cr(III), Cr(VI), and Cd(II) recovery*, Sep. Sci. Technol. 24 (1989) 1015-1032.
- [111] G. Schulz, *Separation techniques with supported liquid membranes*, Desalination, 68 (1988) 191-202.
- [112] A. Zaghbani, R. Tayeb, M. Dhahbi, M. Hidalgo, F. Vocanson, I. Bonnamour, P. Seta, C. Fontàs, *Selective thiocalix[4]arene bearing three amide groups as ionophore of binary Pd(II) and Au(III) extraction by a supported liquid membrane system*, Sep. Purif. Technol. 57 (2007) 374-379.
- [113] H. Hassoune, T. Rhlalou, J.F Verchère, *Studies on sugars extraction across a supported liquid membrane: Complexation site of glucose and galactose with methyl cholate*, J. Membr. Sci. 315 (2008) 180-186.
- [114] A. Poliwoda, N. Ilczuk, P. Wieczorek, *Transport mechanism of peptides through supported liquid membranes*, Sep. Purif. Technol. 57 (2007) 444-449.

- [115] Q. Yang, T.S. Chung, *Modification of the commercial carrier in supported liquid membrane system to enhance lactic acid flux and to separate l,d-lactic acid enantiomers*, J. Membr. Sci. 294 (2007)127-131.
- [116] J.F. Verchère, H. Hassoune, T. Rhlalou, L. Lebrun, *Separation of mixtures of carbohydrates by a supported liquid membrane containing methyl cholate as carrier*, Desalination 199 (2006) 527-528.
- [117] S.W Park, B.S Choi, S.S Kim, J.W. Lee, *Facilitated transport of organic acid through a supported liquid membrane with a carrier*, Desalination 193 (2006) 304.
- [118] A. Drapaa, P. Wiczorek, *Facilitated SLM extraction of peptides with D2EHPA as a carrier*, Desalination 163 (2004) 47-53.
- [119] M. Teramoto, N. Takeuchi, T. Maki, H. Matsuyama, *Facilitated transport of CO₂ through liquid membrane accompanied by permeation of carrier solution*, Sep. Purif. Technol. 27 (2002) 25-31.
- [120] M. Teramoto, N. Takeuchi, T. Maki, H. Matsuyama, *Gas separation by liquid membrane accompanied by permeation of membrane liquid through membrane physical transport*, Sep. Purif. Technol. 24 (2001) 101-112.
- [121] A. Ito, S. Duan, Y. Ikenori, A. Ohkawa, *Permeation of wet CO₂/CH₄ mixed gas through a liquid membrane supported on surface of a hydrophobic microporous membrane*, Sep. Purif. Technol. 24 (2001) 235-242.
- [122] S. Almeda, L. Nozal, L. Arce, M. Valcárcel, *Direct determination of chlorophenols present in liquid samples by using a supported liquid membrane coupled in-line with capillary electrophoresis equipment*, Anal. Chim. Acta 587 (2007) 97-103.
- [123] T. Berhanu, J.F. Liu, R. Romero, N. Megersa, J. Å. Jönsson, *Determination of trace levels of dinitrophenolic compounds in environmental water samples using hollow fiber supported liquid membrane extraction and high performance liquid chromatography*, J. Chromatogr. A 1103 (2006) 1-8.
- [124] J. Lezamiz, J.Å. Jönsson, *Development of a simple hollow fibre supported liquid membrane extraction method to extract and preconcentrate dinitrophenols in environmental samples at ng L⁻¹ level by liquid chromatography*, J. Chromatogr. A 1152 (2007) 226-233.
- [125] C. Rios, V. Salvadó, M. Hidalgo, *Facilitated transport and preconcentration of the herbicide glyphosate and its metabolite AMPA through a solid supported liquid-membrane*, J. Membr. Sci. 203 (2002) 201-208.
- [126] A. Titus, M. Msagati, M.M. Nindi, *Multiresidue determination of sulfonamides in a variety of biological matrices by supported liquid membrane with high pressure liquid chromatography-electrospray mass spectrometry detection*, Talanta 64 (2004) 87-100.
- [127] R. Molinari, P. Argurio, T. Poerio, A. Caruso, *Stagnant sandwich and supported liquid membrane systems for removal of pharmaceuticals in water*, Desalination 199 (2006) 529-531.

- [128] M. Rak, P. Dźygiel, P. Wieczorek, *Supported liquid membrane extraction of aromatic aminophosphonates*, Anal. Chim. Acta, 433 (2001) 227-236.
- [129] J.A. López-López, C. Mendiguchía, J.J. Pinto, C. Moreno, *Liquid membranes for quantification and speciation of trace metals in natural waters*, Trends Anal. Chem. 29 (2010) 645-663.
- [130] N.-K. Djane, K. Ndung'u, Fredrik Malcus, G. Johansson, L. Mathiasson, *Supported liquid membrane enrichment using an organophosphorus extractant for analytical trace metal determinations in river waters*, Fresenius J. Anal. Chem. 358 (1997) 822-827.
- [131] P. Venkateswaran, A.N. Gopalakrishnan, K. Palanivelu, *Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid-coconut oil supported liquid membrane for the separation of copper ions from copper plating wastewater*, J. Environ. Sci. 19 (2007) 1446-1453.
- [132] M. A. Chaudry, N. Bukhari, M. Mazhar, W. Abbasi, *Coupled transport of chromium(III) ions across triethanolamine/cyclohexanone based supported liquid membranes for tannery waste treatment*, Sep. Purif. Technol. 55 (2007) 292-299.
- [133] R. Tayeb, A. Zaghbani, S. Tingry, P. Seta, M. Dhahbi, *Carrier-mediated transport of Cr(III) across Lasalocid A-NPOE supported liquid membrane*, Desalination 204 (2007) 234-240.
- [134] L. Irigoyen, C. Moreno, C. Mendiguchía, M. García-Vargas, *Application of liquid membranes to sample preconcentration for the spectrometric determination of cadmium in seawater*, J. Membr. Sci. 274 (2006) 169-172.
- [135] C. Zeng, X. Wen, Z. Tan, P. Cai, X. Hou, *Hollow fiber supported liquid membrane extraction for ultrasensitive determination of trace lead by portable tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry*, Microchem. J. 96 (2010) 238-242.
- [136] P.K. Parhi, K. Sarangi, *Separation of copper, zinc, cobalt and nickel ions by supported liquid membrane technique using LIX 84I, TOPS-99 and Cyanex 272*, Sep. Purif. Technol. 59 (2008) 169-174.
- [137] B. Swain, J. Jeong, J. Lee, G-H. Lee, *Separation of Co(II) and Li(I) by supported liquid membrane using Cyanex 272 as mobile carrier*, J. Membr. Sci. 297 (2007) 253-261.
- [138] J. Lv, Q. Yang, J. Jiang, T.-S. Chung, *Exploration of heavy metal ions transmembrane flux enhancement across a supported liquid membrane by appropriate carrier selection*, Chem. Eng. Sci. 62 (2007) 6032-6039.
- [139] R.-S. Juang, H.-C. Kao, W.-H. Wu, *Analysis of liquid membrane extraction of binary Zn(II) and Cd(II) from chloride media with Aliquat 336 based on thermodynamic equilibrium models*, J. Membr. Sci. 228 (2004) 169-177.
- [140] C. Fontàs, N. Pont, M. Hidalgo, V. Salvadó, *Separation and preconcentration of Cd(II) from chloride solutions using supported liquid membranes systems*, Desalination 200 (2006) 114-116.

- [141] C. Fontàs, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo, P. Seta, *Transport of platinum (IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM)*, J. Membr. Sci. 263 (2005) 96-102.
- [142] C. Fontàs, C. Palet, V. Salvadó, M. Hidalgo, *A hollow fiber supported liquid membrane based on Aliquat 336 as a carrier rhodium(III) transport and preconcentration*, J. Membr. Sci. 178 (2000) 131-139.
- [143] C. Fontàs, V. Salvadó, M. Hidalgo, *Separation and concentration of Pd, Pt and Rh from automotive catalytic converters by combining two hollow-fiber liquid membrane systems*, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 1616-1620.
- [144] C. Fontàs, E. Anticó, F. Vocanson, R. Lamartine, Patrick Seta, *Efficient thiocalix[4]arenes for the extraction and separation of Au(III), Pd(II) and Pt(IV) metal ions from acidic media incorporated in membranes and solid phases*, Sep. Purif. Technol. 54 (2007) 322-328.
- [145] C. Fontàs, E. Anticó, F. Vocanson, R. Lamartine, P. Seta, *Thiocalix[4]arenes as selective carriers for the transport and separation of gold, palladium and platinum by using supported liquid membrane systems*, Desalination 200 (2006) 112-113.
- [146] C. Palet, M. Muñoz, M. Hidalgo, M. Valiente, *Transport of vanadium(V) through a tricaprylmethylammonium solid supported liquid membrane from aqueous acetic acid/acetate solutions*, J. Membr. Sci. 98 (1995) 241-248.
- [147] A. Rossell, C. Palet, M. Valiente, *Selective separation and concentration of vanadium(V) by a chemical pumping hollow-fiber supported liquid membrane*, Anal. Chim. Acta 349 (1997) 171-178.
- [148] J. Marchese, F. Valenzuela, C. Basualto, A. Acosta, *Transport of molybdenum with Alamine 336 using supported liquid membrane*, Hydrometallurgy 72 (2004) 309-317.
- [149] Y.M. Scindia, A.K. Pandey, A.V.R. Reddy, *Coupled-diffusion transport of Cr(VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods*, J. Membr. Sci. 249 (2005) 143-152.
- [150] C.A. Kozłowski, W. Walkowiak, *Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers*, J. Membr. Sci. 266 (2005) 143-150.
- [151] I. Ortiz, B. Galán, A. Irabien, *Membrane mass transport coefficient for the recovery of Cr(VI) in hollow fiber extraction and back-extraction modules*, J. Membr. Sci. 118 (1996) 213-221.
- [152] W. Ashraf, A. Mian, *Selective separation and preconcentration studies of chromium(VI) with Alamine 336 supported liquid membrane*, Toxicol. Environ. Chem. 88 (2006) 187-196.
- [153] B. Galán, D. Castañeda, I. Ortiz, *Removal and recovery of Cr(VI) from polluted ground waters: A comparative study of ion-exchange technologies*, Water. Res. 39 (2005) 4317-4324.

- [154] A.M. Eliceche, S.M. Corvalán, M. Fresnedo San Román, I. Ortiz, *Minimum membrane area of an emulsion pertraction process for Cr(VI) removal and recovery*, *Comput. Chem. Eng.* 29 (2005) 1483-1490.
- [155] S.M. Corvalán, I. Ortiz, A.M. Eliceche, *Optimal design of membrane processes for wastewater treatment and metal recovery*, *Comput. Chem. Eng.* 28 (2004) 103-109.
- [156] F.J. Alguacil, C. Caravaca, M.I. Martín, *Transport of chromium(VI) through a Cyanex 921-supported liquid membrane from HCl solutions*, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78 (2003) 1048-1053.
- [157] F.J. Alguacil, M. Alonso, *Chromium(VI) removal through facilitated transport using Cyanex 923 as carrier and reducing stripping with hydrazine sulfate*, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1043-1047.
- [158] P. Venkateswaran, K. Palanivelu, *Studies on recovery of hexavalent chromium from plating wastewater by supported liquid membrane using tri-n-butyl phosphate as carrier*, *Hydrometallurgy* 78 (2005) 107-115.
- [159] S.-W. Park, G.-W. Kim, S.-S. Kim, I.-J. Sohn, *Facilitated transport of Cr(VI) through a supported liquid membrane with trioctylmethylammonium chloride as a carrier*, *Sep. Sci. Technol.* 36 (2001) 2309-2326.
- [160] M.E. Martinez Perez, J.A. Reyes-Aguilera, T.I. Saucedo, M.P. Gonzalez, R. Navarro, M. Avila-Rodriguez, *Study of As(V) transfer through a supported liquid membrane impregnated with trioctylphosphine oxide (Cyanex 921)*, *J. Membr. Sci.* 302 (2007) 119-126.
- [161] M.L. Ballinas, E.R. de San Miguel, M. Muñoz, J. de Gyves, *Arsenic(V) extraction from sulfuric acid media using DBBP-D2EHPA organic mixtures*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 574-581.
- [162] T. Prapasawat, P. Ramakul, C. Satayaprasert, U. Pancharoen, A.W. Lothongkum, *Separation of As(III) and As(V) by hollow fiber supported liquid membrane based on the mass transfer theory*, *Korean J. Chem. Eng.* 25 (2008) 158-163.
- [163] K. Hylton, S. Mitra, *A microfluidic hollow fiber membrane extractor for arsenic(V) detection*, *Anal. Chim. Acta* 607 (2008) 45-49.
- [164] U. Pancharoen, W. Poonkum, A.W. Lothongkum, *Treatment of arsenic ion from produced water through hollow fiber supported liquid membrane*, *J. Alloys Compd.* 482 (2009) 328-334.
- [165] P.R. Danesi, *Separation of metal species by supported liquid membranes*, *Sep. Sci. Technol.* 19 (1984) 857-894.
- [166] A.J.B. Kemperman, D. Bargeman, Th. Van Den Boomgaard, i H. Strathmann, *Stability of supported liquid membranes: State of the art*, *Sep. Sci. Technol.* 31 (1996) 2733-2762.
- [167] A.M. Neplenbroek, D. Bargeman, i C.A. Smolders, *Mechanism of supported liquid membranes degradation: Emulsion formation*, *J. Membr. Sci.* 67 (1992) 133-148.

- [168] F.F. Zha, A.G. Fane, C.J.D. Fell, *Effect of surface tension gradients on stability of supported liquid membranes*, J. Membr. Sci. 107 (1995) 75-86.
- [169] M.C. Wijers, M. Jin, M. Wessling, H. Strathmann, *Supported liquid membranes modification with sulphonated poly(ether ether ketone). Permeability, selectivity and stability*, J. Membr. Sci. 147 (1998) 117-130.
- [170] A.J.B. Kemperman, H.H.M. Rolevink, D. Bargeman, Th. Van Den Boomgaard i H. Strathmann, *Stabilization of supported liquid membranes by interfacial polymerization top layers*, J. Membr. Sci. 138 (1998) 43-55.
- [171] A. Kemperman, *Stabilization of supported liquid membranes*, PhD thesis, University of Twente, 1995.
- [172] A.M. Neplenbroek, D. Bargeman, i C.A. Smolders, *Supported liquid membranes: Stabilization by gelation*, J. Membr. Sci. 67 (1992) 149-165.
- [173] L. Bromberg, G. Levin i O. Kedem, *Transport of metals through gelled supported liquid membranes containing carrier*, J. Membr. Sci. 71 (1992) 41-50.
- [174] M. Sugiura, *Coupled-ion transport through a solvent polymeric membrane*, J. Colloid Interface Sci. 81 (1980) 385-389.
- [175] J.S. Gardner, J.O. Walker, J.D. Lamb, *Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymeric inclusion membranes*, J. Membr. Sci. 229 (2004) 87-93.
- [176] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2a ed. Dordercht: Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [177] L.D. Nghiem, P. Mornane, I.D. Potter, J.M. Perera, R.W. Catrall, S.D. Kolev, *Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs)*, J. Membr. Sci. 281 (2006) 7-41.
- [178] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, E. Drioli, *Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport*, J. Membr. Sci. 228 (2004) 149-157.
- [179] J.S. Gardner, Q.P. Peterson, J.O. Walker, B.D. Jensen, B. Adhikary, R.G. Harrison, J.D. Lamb, *Anion transport through polymer inclusion membranes facilitated by transition metal containing carriers*, J. Membr. Sci. 277 (2006) 165-176.
- [180] M. Sugiura, *Effect of polyoxyethylene n-alkyl ethers on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes*, Sep. Sci. Technol. 27 (1992) 269-276.
- [181] C.A. Kozlowski, W. Walkowiak, *Transport of Cr(VI), Zn(II) and Cd(II) ions across polymer inclusion membranes with tridecyl(pyridine) oxide and tri-n-octylamine*, Sep. Sci. Technol. 39 (2004) 3127-3141.
- [182] M. Sugiura, M. Kikkawa, *Effect of plasticizer on carrier-mediated transport of zinc ion through cellulose triacetate membranes*, Sep. Sci. Technol. 22 (1987) 2263-2268.

- [183] R. Tayeb, C. Fontàs, M. Dhahbi, S. Tingry, P. Seta, *Cd(II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A*, Sep. Purif. Technol. 42 (2005) 189-193.
- [184] J.S. Kim, S.K. Kim, J.W. Ko, E.T. Kim, S.H. Yu, M.H. Cho, S.G. Kwon, E.H. Lee, *Selective transport of cesium ion in polymeric CTA membrane containing calixcrown ethers*, Talanta 52 (2000) 1143-1148.
- [185] A.J. Schow, R.T. Peterson, J.D. Lamb, *Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations*, J. Membr. Sci. 111 (1996) 291-295.
- [186] A.Y. Nazarenko, J.D. Lamb, *Selective transport of lead(II) and strontium(II) through a crown ether-based polymer inclusion membrane containing dialkyl-naphthalenesulfonic acid*, J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem. 29 (1997) 247-258.
- [187] O. Kebiche-Senhadj, L. Mansouri, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, *Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers*, J. Membr. Sci. 310 (2008) 438-445.
- [188] N. Benosmane, S.M. Hamdi, M. Hamdi, B. Boutemur, *Selective transport of metal ions across polymer inclusion membranes (PIMs) containing calix[4]resorcinarenes*, Sep. Purif. Technol. 65 (2009) 211-219.
- [189] A. Tor, G. Arslan, H. Muslu, A. Celiktas, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, *Facilitated transport of Cr(III) through polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA)*, J. Membr. Sci. 329 (2009) 169-174.
- [190] G. Argiropoulos, R.W. Cattrall, I.C. Hamilton, S.D. Kolev, R. Paimin, *The study of a membrane for extracting gold(III) from hydrochloric acid solutions*, J. Membr. Sci. 138 (1998) 279-285.
- [191] M. Matsumoto, T. Takagi, K. Kondo, *Separation of lactic acid using polymer membranes containing a mobile carrier*, J. Ferment. Bioeng. 85 (1998) 483-487.
- [192] K.M. White, B.D. Smith, P.J. Duggan, S.L. Sheahan, E.M. Tyndall, *Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes*, J. Membr. Sci. 194 (2001) 165-175.
- [193] M. O'Rourke, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, I.D. Potter, *The extraction and transport of organic molecules using polymer inclusion membranes*, Solvent Extr. Res. Dev. 16 (2009) 1-12.
- [194] N. Pont, V. Salvadó, C. Fontàs, *Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes*, J. Membr. Sci. 318 (2008) 340-345.
- [195] J. Peterson, L.D. Nghiem, *Selective extraction of cadmium by polymer inclusion membranes containing PVC and Aliquat 336: Role base polymer and extractant*, Int. J. Environ. Tech. Manag. 12 (2010) 359-368.
- [196] B. Póspiech, W. Walkowiak, *Separation of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions by polymer inclusion membranes*, Sep. Purif. Technol. 57 (2007) 461-465.

- [197] M. Ulewicz, U. Lesinska, M. Bochenska, W. Walkowiak, *Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions through polymer inclusion membranes with calix[4]-crown-6 derivatives*, Sep. Purif. Technol. 54 (2007) 299-305.
- [198] M. Ulewicz, K. Sadowska, J.F. Biernat, *Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) across polymer inclusion membranes doped with imidazole azocrown ethers*, Desalination 214 (2007) 352-364.
- [199] T. Tasaki, T. Oshima, Y. Baba, *Extraction equilibrium and membrane transport of copper(II) with new N-6-(t-Dodecylamido)-2-Pyridinecarboxylic acid in polymer inclusion membrane*, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 5715-5722.
- [200] T. Tasaki, T. Oshima, Y. Baba, *Selective extraction and transport of copper(II) with new alkylated pyridinecarboxylic acid derivatives*, Talanta 73 (2007) 387-393.
- [201] S.D. Kolev, Y. Sakai, R.W. Cattrall, R. Paimin, I.D. Potter, *Theoretical and experimental study of palladium(II) extraction from hydrochloric acid solutions into Aliquat 336/PVC membranes*, Anal. Chim. Acta 413 (2000) 241-246.
- [202] C. Fontàs, R. Tayeb, M. Dhahbi, E. Gaudichet, F. ThomINETTE, P. Roy, K. Steenkeste, M-P. Fontaine-Aupart, S. Tingry, E. Tronel-Peyroz, P. Seta, *Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised*, J. Membr. Sci. 290 (2007) 62-72.
- [203] R.D. Noble, *Facilitated transport mechanism in fixed-sites carrier membranes*, J. Membr. Sci. 60 (1991) 297-306.
- [204] J.A. Riggs, B.D. Smith, *Facilitated transport of small carbohydrates through plasticized cellulose triacetate membranes. Evidence for fixed-sites jumping transport mechanism*, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 2765-2766.
- [205] O. Kebiche-Senhadj, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, *Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier*, Desalination 258 (2010) 59-65.
- [206] C.A. Kozłowski, *Kinetics of chromium(VI) transport from mineral acids across cellulose triacetate (CTA) plasticized membranes immobilized by tri-n-octylamine*, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 5420-5428.
- [207] C.A. Kozłowski, W. Walkowiak, *Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes*, Water Res. 36 (2002) 4870-4876.
- [208] J. Konczyk, C. Kozłowski, W. Walkowiak, *Removal of chromium(III) from acidic aqueous solution by polymer inclusion membranes with D2EHPA and Aliquat 336*, Desalination 263 (2010) 211-216.
- [209] M.L. Ballinas, E.R. de San Miguel, M.T. de Jesús Rodríguez, O. Silva, M. Muñoz, J. de Gyves, *Arsenic(V) removal with polymer inclusion membranes from sulfuric acid media using DBBP as carrier*, Environ. Sci. Technol. 38 (2004) 886-891.

- [210] K. Pyrzyńska, *Preconcentration and recovery of metals ions by donnan dialysis*, *Microchim. Acta* 153 (2006) 117-126.
- [211] E. Volodina, N. Pismenskaya, V. Nikonenko, C. Larchet, G. Pourcelly, *Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces*, *J. Colloid Interface Sci.* 285 (2005) 247-258.
- [212] W. Ostwald, *Elektrische eigenschaften halbdurchlässiger scheidewände*, *Z. Phys. Chem.* 6 (1890) 71-96.
- [213] F.G. Donnan, *The theory of membrane equilibria*, *Chem. Rev.* 1 (1924) 73-90.
- [214] F.A. Vega, L. Weng, E.J.M. Temminghoff, W.H.V. Riemsdijk, *Donnan membrane technique (DMT) for anion measurement*, *Anal. Chem.* 82 (2010) 2932-2939.
- [215] H. Miyoshi, *Diffusion coefficients of ions through ion exchange membrane in Donnan dialysis using ions of different valence*, *J. Membr. Sci.* 141 (1998) 101-110.
- [216] A. Tor, Y. Cengelöglu, M. Ersöz, G. Arslan, *Transport of chromium through cation-exchange membrane by Donnan dialysis in the presence of some metals of different valences*, *Desalination* 170 (2004) 151-159.
- [217] R.W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, 2a ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- [218] T. Xu, *Ion exchange membranes: State of their development and perspective*, *J. Membr. Sci.* 263 (2005) 1-29.
- [219] A. Antonia, L.B. Allen, *Extraction and analysis of lead in sweeteners by flow-injection Donnan Dialysis with flame atomic absorption spectroscopy*, *J. Agric. Food Chem.* 49 (2001) 4615-4618.
- [220] R. Gao, E.J.M. Temminghoff, H.P. van Leeuwen, H.J.F. van Valenberg, M.D. Eisner, M.A.J.S. van Boekel, *Simultaneous determination of free calcium, magnesium, sodium and potassium ion concentrations in simulated milk ultrafiltrate and reconstituted skim milk using the Donnan membrane technique*, *Int. Dairy J.* 19 (2009) 431-436.
- [221] P. Prakash, A.K. SenGupta, *Modeling Al^{3+}/H^+ ion transport in Donnan membrane process ion coagulant recovery*, *AIChE Journal* 51 (2005) 333-344.
- [222] P. Prakash, A.K. Sengupta, *Selective coagulant from water treatment plant residuals using Donnan membrane process*, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 4468-4474.
- [223] A. Oehmen, R. Viegas, S. Velizarov, M.A.M. Reis, J.G. Crespo, *Removal of heavy metals from drinking water supplies through the ion exchange membrane bioreactor*, *Desalination* 199 (2006) 405-407.
- [224] N. Torto, J. Mwatseteza, G. Sawula, *A study of microdialysis sampling of metal ions*, *Anal. Chim. Acta* 456 (2002) 253-261.
- [225] G. Pei, G. Cheng, Q. Du, *Preparation of chelating resin filled composite membranes and selective adsorption of Cu(II)*, *J. Membr. Sci.* 196 (2002) 85-93.

- [226] X. Wang, Z. Zuang, C. Yang, F. Zhyu, *The application of flow injection iminodiacetic acid-ethylcellulose membrane preconcentration and separation technique to atomic spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B 53 (1998) 1437-1445.
- [227] A.L. Nolan, M.J. Mclaughlin, S.D. Mason, *Chemical Speciation of Zn, Cd, Cu, and Pb in pore waters of agricultural and contaminated soils using Donnan dialysis*, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 90-98.
- [228] B. Krystyna, S. Krystyna, *Separation of noble metals by Donnan dialysis*, Sep. Sci. Technol. 23 (1988) 321-331.
- [229] K. Pyrzynska, *Atomic absorption spectrophotometric determination of gold with preconcentration by Donnan dialysis*, Talanta 41 (1994) 381-386.
- [230] S. Velizarov, M.A. Reis, J.G. Crespo, *Integrated transport and reaction in an ion exchange membrane bioreactor*, Desalination 142 (2002) 205-210.
- [231] C.T. Matos, S. Velizarov, J.G. Crespo, M.A.M. Reis, *Simultaneous removal of perchlorate and nitrate from drinking water using the ion exchange membrane bioreactor concept*, Water Res. 40 (2006) 231-240.
- [232] C.T. Matos, R. Fortunato, S. Velizarov, M.A.M. Reis, J.G. Crespo, *Removal of mono-valent oxyanions from water in an ion exchange membrane bioreactor: Influence of membrane permselectivity*, Water Res. 42 (2008) 1785-1795.
- [233] S. Velizarov, C. Matos, A. Oehmen, S. Serra, M. Reis, J. Crespo, *Removal of inorganic charged micropollutants from drinking water supplies by hybrid ion exchange membrane processes*, Desalination 223 (2008) 85-90.
- [234] S. Velizarov, M.A. Reis, J.G. Crespo, *Removal of trace mono-valent inorganic pollutants in an ion exchange membrane bioreactor: analysis of transport rate in a denitrification process*, J. Membr. Sci. 217 (2003) 269-284.
- [235] C.T. Matos, S. Velizarov, M.A.M. Reis, J.G. Crespo, *Removal of bromate from drinking water using the ion exchange membrane bioreactor concept*, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 7702-7708.
- [236] O. Altintas, A. Tor, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, *Removal of nitrate from the aqueous phase by Donnan dialysis*, Desalination 239 (2009) 276-282.
- [237] J.A. Wisniewski, M. Kabsch-Korbutowicz, *Bromate removal in the ion-exchange process*, Desalination 261 (2010) 197-201.
- [238] A. Tor, *Removal of fluoride from water using anion-exchange membrane under Donnan dialysis condition*, J. Hazard. Mater. 141 (2007) 814-818.
- [239] F. Durmaz, H. Kara, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, *Fluoride removal by Donnan dialysis with anion exchange membranes*, Desalination 177 (2005) 51-57.
- [240] Y. Cengeloglu, A. Tor, E. Kir, M. Ersöz, *Transport of hexavalent chromium through anion-exchange membranes*, Desalination 154 (2003) 239-246.

- [241] T. Sardohan, E. Kir, A. Gulec, Y. Cengeloglu, *Removal of Cr(III) and Cr(VI) through the plasma modified and unmodified ion-exchange membranes*, Sep. Purif. Technol. 74 (2010) 14-20.
- [242] E. Castillo, M. Granados, J.L. Cortina, *Chromium(VI) transport through the Raipore 1030 anion exchange membrane*, Anal. Chim. Acta 464 (2002) 15-23.
- [243] S. Velizarov, C. Matos, M. Reis, J. Crespo, *Removal of inorganic charged micropollutants in an ion-exchange membrane bioreactor*, Desalination 178 (2005) 203-210.
- [244] B. Zhao, H. Zhao, J. Ni, *Arsenate removal by Donnan dialysis: Effects of the accompanying components*, Sep. Purif. Technol. 72 (2010) 250-255.
- [245] B. Zhao, H. Zhao, J. Ni, *Modeling of the Donnan dialysis process for arsenate removal*, Chem. Eng. J. 160 (2010) 170-175.
- [246] C. Pérez, *Sensores ópticos*, València: Universitat de València, 1996.
- [247] R.W. Cattrall, *Chemical sensors*, New York: Oxford University Press Inc., 1997.
- [248] U. E. Spichiger-Keller, *Chemical sensors and biosensors for medical and biological applications*, Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
- [249] S. Alegret, M. del Valle, A. Merkoçi, *Sensores electroquímicos*, 1a ed. Bellaterra: Universitat Autònoma de Barcelona, 2004.
- [250] G. Johansson, B. Karlberg, A. Wikby, *The hydrogen-ion selective glass electrode*, Talanta 22 (1975) 953-966.
- [251] J.M. Pingarrón, P. Sánchez, *Química electroanalítica. Fundamentos y aplicaciones*, Madrid: Editorial Sintesis, S.A., 1999.
- [252] M. Blanco, V. Cerdà, *Métodos Electroanalíticos I*, 1a ed. Col·lecció materials didàctics 76. Palma de Mallorca: Universitat de les Illes Balears, 2001.
- [253] D.C. Harris, *Anàlisi química quantitativa*, Barcelona: Reverté, 2006.
- [254] N.Y. Stozhko, N.A. Malakhova, M.V. Fyodorov, K.Z. Brainina, *Modified carbon-contained electrodes in stripping voltammetry of metals*, J. Solid State Electrochem. 12 (2008) 1185-1204.
- [255] B. Uslu, S.A. Ozkan, *Electroanalytical Application of carbon based electrodes to the pharmaceuticals*, Anal. Lett. 40 (2007) 817-853.
- [256] S. Daniele, M.A. Baldo, P. Ugo, G.A. Mazzocchin, *Voltammetric probe of milk samples by using a platinum microelectrode*, Anal. Chim. Acta, 238 (1990) 357-366.
- [257] M.A. Baldo, S. Daniele, G.A. Mazzocchin, *Voltammetric determination of free sulfur dioxide in wines using platinum and gold disc microelectrodes*, Analyst 119 (1994) 1239-1244.
- [258] D.L. Luscombe, A.M. Bond, D.E. Davey, J.W. Bixler, *Copper determination in urine by flow injection analysis with electrochemical detection at platinum disk microelectrodes of various radii*, Anal. Chem. 62 (1990) 27-31.

- [259] P. Fanjul-Bolado, D. Hernández-Santos, P.J. Lamas-Ardisana, A. Martín-Pernía, A. Costa-García, *Electrochemical characterization of screen-printed and conventional carbon paste electrodes*, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 3635-3642.
- [260] K.C. Honeychurch, J.P. Hart, *Screen-printed electrochemical sensors for monitoring metal pollutants*, *Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 456-469.
- [261] J. Hu, *The evolution of commercialized glucose sensors in China*, *Biosens. Bioelectron.* 24 (2009) 1083-1089.
- [262] M.A.T. Gilmartin, J.P. Hart, B.J. Birch, *Development of amperometric sensors for uric acid based on chemically modified graphite-epoxy resin and screen-printed electrodes containing cobalt phthalocyanine*, *Analyst* 119 (1994) 243-252.
- [263] M.A.T. Gilmartin, J.P. Hart, *Novel, reagentless, amperometric biosensor for uric acid based on a chemically modified screen-printed carbon electrode coated with cellulose acetate and uricase*, *Analyst* 119 (1994) 833-840.
- [264] R. Foster, J. Cassidy, E. O'Donoghue, *Electrochemical diagnostic strip device for total cholesterol and its subfractions*, *Electroanalysis* 12 (2000) 716-721.
- [265] V. Shumyantseva, G. Deluca, T. Bulko, S. Carrara, C. Nicolini, S.A. Usanov, A. Archakov, *Cholesterol amperometric biosensor based on cytochrome P450_{scc}*, *Biosens. Bioelectron.* 19 (2004) 971-976.
- [266] A. Avramescu, S. Andreescu, T. Noguer, C. Bala, D. Andreescu, J.L. Marty, *Biosensors designed for environmental and food quality control based on screen-printed graphite electrodes with different configurations*, *Anal. Bioanal. Chem.* 374 (2002) 25-32.
- [267] M. Shi, J. Xu, S. Zhang, B. Liu, J. Kong, *A mediator-free screen-printed amperometric biosensor for screening of organophosphorus pesticides with flow-injection analysis (FIA) system*, *Talanta* 68 (2006) 1089-1095.
- [268] G.S. Nunes, G. Jeanty, J.L. Marty, *Enzyme immobilization procedures on screen-printed electrodes used for the detection of anticholinesterase pesticides: Comparative study*, *Anal. Chim. Acta* 523 (2004) 107-115.
- [269] J.P. Hart, S.A. Wring, *Recent developments in the design and application of screen-printed electrochemical sensors for biomedical, environmental and industrial analyses*, *Trends Anal. Chem.* 16 (1997) 89-103.
- [270] O. Domínguez Renedo, M.A. Alonso-Lomillo, M.J. Arcos Martínez, *Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications*, *Talanta* 73 (2007) 202-219.
- [271] M. Tudorache, C. Bala, *Biosensors based on screen-printing technology, and their applications in environmental and food analysis*, *Anal. Bioanal. Chem.* 388 (2007) 565-578.
- [272] J.-M. Zen, C.-C. Yang, A.S. Kumar, *Voltammetric behavior and trace determination of Pb²⁺ at a mercury-free screen-printed silver electrode*, *Anal. Chim. Acta* 464 (2002) 229-235.

- [273] K.C. Honeychurch, J.P. Hart, D.C. Cowell, D.W.M. Arrigan, *Voltammetric studies of lead at calixarene modified screen-printed carbon electrodes and its trace determination in water by stripping voltammetry*, Sens. Actuators, B 77 (2001) 642-652.
- [274] K.C. Honeychurch, J.P. Hart, D.C. Cowell, *Voltammetric studies of lead at a 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol modified screen-printed carbon electrode and its trace determination in water by stripping voltammetry*, Anal. Chim. Acta 431 (2001) 89-99.
- [275] K.C. Honeychurch, J.P. Hart, D.C. Cowell, *Voltammetric behavior and trace determination of lead at a mercury-free screen-printed carbon electrode*, Electroanalysis 12 (2000) 171-177.
- [276] I. Palchetti, C. Upjohn, A.P.F. Turner, M. Mascini, *Disposable screen-printed electrodes (SPE) mercury-free for lead detection*, Anal. Lett. 33 (2000) 1231-1246.
- [277] O. Zaouak, L. Authier, C. Cugnet, A. Castetbon, M. Potin-Gautier, *Electroanalytical device for cadmium speciation in waters. Part 1: Development and characterization of a reliable screen-printed sensor*, Electroanalysis 22 (2010) 1151-1158.
- [278] M.F.M. Noh, R.O. Kadara, I.E. Tothill, *Development of cysteine-modified screen-printed electrode for the chronopotentiometric stripping analysis of cadmium(II) in wastewater and soils extracts*, Anal. Bioanal. Chem. 382 (2005) 1175-1186.
- [279] K.C. Honeychurch, J.P. Hart, D.C. Cowell, D.W.M. Arrigan, *Voltammetric behavior and trace determination of cadmium at a calixarene modified screen-printed carbon electrode*, Electroanalysis 14 (2002) 177-185.
- [280] G.-H. Hwang, W.-K. Han, J.-S. Park, S.-G. Kang, *An electrochemical sensor based on the reduction of screen-printed bismuth oxide for the determination of trace lead and cadmium*, Sens. Actuators, B 135 (2008) 309-316.
- [281] I. Palchetti, S. Laschi, M. Mascini, *Miniaturised stripping-based carbon modified sensor for in field analysis of heavy metals*, Anal. Chim. Acta 530 (2005) 61-67.
- [282] J. Cooper, J.A. Bolbot, S. Saini, S.J. Setford, *Electrochemical method for the rapid on site screening of cadmium and lead in soil and water samples*, Water Air Soil Pollut. 179 (2007) 183-195.
- [283] M.C. Weston, E.C. Anderson, P.U. Arumugam, P.Y. Narasimhan, I. Fritsch, *Redox magnetohydrodynamic enhancement of stripping voltammetry: Toward portable analysis using disposable electrodes, permanent magnets, and small volumes*, Analyst 131 (2006) 1322-1331.
- [284] K.Z. Brainina, I.V. Kubysheva, E.G. Miroshnikova, S.I. Parshakov, Y.G. Maksimov, A.E. Volkonsky, *Small-size sensors for the in-field stripping voltammetric analysis of water*, Field Anal. Chem. Tech. 5 (2001) 260-271.
- [285] C. Parat, S. Betelu, L. Authier, M. Potin-Gautier, *Determination of labile trace metals with screen-printed electrode*, Anal. Chim. Acta 573 (2006) 14-19.

- [286] W. Song, L. Zhang, L. Shi, D.-W. Li, Y. Li, Y.-T. Long, *Simultaneous determination of cadmium(II), lead(II) and copper(II) by using a screen-printed electrode modified with mercury nano-droplets*, *Microchim. Acta* 169 (2010) 321-326.
- [287] R.O. Kadara, N. Jenkinson, C.E. Banks, *Disposable bismuth oxides screen printed electrodes for the high throughput screening of heavy metals*, *Electroanalysis* 21 (2009) 2410-2414.
- [288] R.O. Kadara, I.E. Tothill, *Resolving the copper interference effect on the stripping chronopotentiometric response of lead(II) obtained at bismuth film screen-printed electrode*, *Talanta* 66 (2005) 1089-1093.
- [289] M.A. Granado Rico, M. Olivares-Marín, E. Pinilla Gil, *A novel cell design for the improved stripping voltammetric detection of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) on commercial screen-printed strips by bismuth codeposition in stirred solutions*, *Electroanalysis* 20 (2008) 2608-2613.
- [290] M.A. Granado Rico, M. Olivares-Marín, E. Pinilla Gil, *Modification of carbons screen-printed electrodes by adsorption of chemically synthesized Bi nanoparticles for the voltammetric stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II)*, *Talanta* 80 (2009) 631-635.
- [291] I. Palchetti, A. Cagnini, M. Mascini, A.P.F. Turner, *Characterisation of screen-printed electrodes for detection of heavy metals*, *Mikrochim. Acta* 131 (1999) 65-73.
- [292] J.-Y. Choi, K. Seo, S.-R. Cho, J.-R. Oh, S.-H. Kahng, J. Park, *Screen-printed anodic stripping voltammetric sensor containing HgO for heavy metal analysis*, *Anal. Chim. Acta* 443 (2001) 241-247.
- [293] M. Cauchi, C. Bessant, S. Setford, *Simultaneous quantitative determination of cadmium, lead, and copper on carbon-ink screen-printed electrodes by differential pulse anodic stripping voltammetry and partial least squares regression*, *Electroanalysis* 20 (2008) 2571-2577.
- [294] W.R. Seitz, *Chemical sensors based on immobilized indicators and fiber optics*, *Analytical Chemistry*, CRC Critical Reviews, 1988.
- [295] K. Seiler, *Ion-Selective Optode Membranes*, Buchs: Fluka Chemie AG, 1993.
- [296] E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. I. General characteristics*, *Chem. Rev.* 97 (1997) 3083-3132.
- [297] K. Wang, K. Seiler, E. Bakker, W.E. Morf, U.E. Spichiger, W. Simon, E. Lindner, E. Pungor, *Characterisation of Potassium-Selective Optode Membranes Based on Neutral Ionophores and Application in Human Blood Plasma*, *Anal. Sci.* 6 (1990) 715.
- [298] K. Seiler, K. Wang, E. Bakker, W.E. Morf, B. Rusterholz, U.E. Spichiger, W. Simon, *Characterization of sodium-selective optode membranes based on neutral ionophores and assay of sodium in plasma*, *Clin. Chem.* 37 (1991) 1350-1355.
- [299] E. Anticó, M. Lerchi, B. Rusterholz, N. Achermann, M. Badertscher, M. Valiente, E. Pretsch, *Monitoring Pb²⁺ with optical sensing films*, *Anal. Chim. Acta* 388 (1999) 327-338.

- [300] A. Safavi, M. Sadeghi, *Design and evaluation of a thorium(IV) selective optode*, Anal. Chim. Acta 567 (2006) 184-188.
- [301] S.S. Tan, P.C. Hauser, K. Wang, K. Fluri, K. Seiler, B. Rusterholz, G. Suter, M. Krüttli, U.E. Spichiger, W. Simon, *Reversible optical sensing membrane for the determination of chloride in serum*, Anal. Chim. Acta 225 (1991) 35-44.
- [302] C. Demuth, U.E. Spichiger, *Response function and analytical parameters of nitrite-selective optode membranes in absorbance and fluorescence mode*, Anal. Chim. Acta 355 (1997) 259-268.
- [303] I.H.A. Badr, A. Plata, P. Molina, M. Alajarín, A. Vidal, L.G. Bachas, *Hydrogen sulfite optical sensor based on a lipophilic guanidinium ionophore*, Anal. Chim. Acta 388 (1999) 63-69.
- [304] I.H.A. Badr, M.E. Meyerhoff, *Highly selective single-use fluoride ion optical sensor based on aluminum(III)-salen complex in thin polymeric film*, Anal. Chim. Acta 553 (2005) 169-176.
- [305] K. Seiler, W. Simon, *Theoretical aspects of bulk optode membranes*, Anal. Chim. Acta 266 (1992) 73-87.
- [306] Y.W. Choi, S.H. Moon, *Determination of Cr(VI) using an ion selective electrode with SLMs containing Aliquat 336*, Environ. Monit. Assess. 92 (2004) 163-178.
- [307] S.S.M. Hassan, M.S. El-Shahawi, A.M. Othman, M.A. Mosaad, *A potentiometric rhodamine-B based membrane sensor for the selective determination of chromium ions in wastewater*, Anal. Sci. 21 (2005) 673-678.
- [308] A. Zazoua, S. Zougar, R. Kherrat, M.H. Samar, N. Jaffrezic-Renault, A. Errachid, A. Abbaci, *Development of a hexavalent chromium ISFET sensor with a polymeric membrane including tributylphosphate*, Mater. Sci. Eng. C 26 (2006) 568-570.
- [309] A.K. Jain, V. K. Gupta, L. P. Singh, P. Srivastava, J. R. Raison, *Anion recognition through novel C-thiophenecalix[4] resorcinarene: PVC based sensor for chromate ions*, Talanta 65 (2005) 716-721.
- [310] R.A. Sánchez-Moreno, M.J. Gismera, M.T. Sevilla, J.R. Procopio, *Screen-printed sensor for batch and flow injection potentiometric chromium(VI) monitoring*, Anal. Bioanal. Chem. 397 (2010) 331-338.
- [311] R.A. Sánchez-Moreno, M.J. Gismera, M.T. Sevilla, J.R. Procopio, *Evaluation of solid-state platforms for chromium(VI) potentiometric sensor development*, Sens. Actuators, B 143 (2010) 716-723.
- [312] G. Liu, Y.-Y. Lin, H. Wu, Y. Lin, *Voltammetric detection of Cr(VI) with disposable screen-printed electrode modified with gold nanoparticles*, Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 8129-8134.

- [313] E. Castillo, M. Granados, J.L. Cortina, *Liquid-supported membranes in chromium(VI) optical sensing: transport modelling*, Anal. Chim. Acta 464 (2002) 197-208.
- [314] E. Castillo, M. Granados, J.L. Cortina, *Chemically facilitated chromium(VI) transport throughout an anion-exchange membrane. Application to an optical sensor for chromium(VI) monitoring*, J. Chromatogr. A 963 (2002) 205-11.
- [315] Y.M. Scindia, A.K. Pandey, A.V.R. Reddy, S.B. Manohar, *Chemically selective membrane optode for Cr(VI) determination in aqueous samples*, Anal. Chim. Acta 515 (2004) 311-321.
- [316] P.S. Kumar, S.T. Lee, C.P.G. Vallabhan, V.P.N. Nampoore, P. Radhakrishnan, *Design and development of an LED based fiber optic evanescent wave sensor for simultaneous detection of chromium and nitrite traces in water*, Opt. Commun. 214 (2003) 25-30.
- [317] L. Wang, L. Wang, T. Xia, L. Dong, G. Bian, H. Chen, *Fluorescence quantification of chromium(VI) in wastewater with organic nanoparticles sensor*, Anal. Sci. 20 (2004) 1013-1017.

1.2. OBJECTIUS

El grup de recerca Química Analítica i Ambiental té una llarga experiència en el desenvolupament de processos de tractament de mostra adreçats a la separació i recuperació de contaminants, tant orgànics com inorgànics, presents en diferents matrius ambientals.

És en aquest marc que es porten a terme els treballs recollits en aquesta tesi i que es dirigeixen al desenvolupament de processos químics de separació per al tractament i monitorització d'aigües contaminades amb cations metàl·lics i oxoanions.

De forma més específica, els estudis realitzats s'han adreçat a la consecució dels objectius següents:

- Desenvolupar i comparar diferents sistemes de membrana, membranes líquides suportades, membranes d'inclusió polimèrica i membranes de bescanvi aniònic, per transportar els oxoanions d'arsènic presents en matrius aquoses.
- Desenvolupar un sistema de membrana líquida suportada en configuració de fibra buida per dur a terme la separació i preconcentració de Cr(VI) utilitzant Aliquat 336 com a portador.
- Dissenyar un sensor òptic selectiu a Cr(VI) basat en membranes polimèriques que contenen Aliquat 336 com a portador.
- Avaluat l'aplicació de la tècnica de voltamperometria de redissolució anòdica amb microelèctrodes serigrafiats modificats amb mercuri per dur a terme la monitorització *in situ* de diferents metalls pesants en matrius aquoses.

1.3. OUTLINE AND OBJECTIVES

The Analytical and Environmental Chemistry research group of the University of Girona has been working for a long time on the development of separation systems devoted to sample treatment and recovery of organic and inorganic compounds from different environmental matrices.

The investigations collected in this PhD thesis follow the same approach. They are aimed at the development of chemical separation processes to be used in sample treatment and monitoring of metallic cations and oxyanions in polluted waters.

More precisely, the aims of this study can be divided into five main objectives:

- To develop and compare different membrane systems, supported liquid membranes, polymer inclusion membranes and anionic exchange membranes, for the transport of inorganic arsenic oxyanions in aqueous systems.
- To develop a hollow fibre supported liquid membrane to accomplish the separation and preconcentration of Cr(VI) using Aliquat 336 as a carrier.
- To design an optical sensor selective towards Cr(VI) based on polymeric membranes containing Aliquat 336 as an ionophore.
- To evaluate the application of anodic stripping voltammetry with Hg-based screen-printed electrodes for heavy metal monitoring in polluted waters.

CHAPTER 2

Separation systems based on Aliquat 336 for As(V) and As(III): solvent extraction and membrane transport

The contents of this chapter are published in:

R. Güell, C. Fontàs, V. Salvadó, E. Anticó, *Modelling of liquid-liquid extraction and liquid membrane separation of arsenic species in environmental matrices*, Sep. Purif. Technol. 72 (2010) 319-325.

R. Güell, C. Fontàs, E. Anticó, V. Salvadó, J.G. Crespo, S. Velizarov, *Transport and separation of arsenate and arsenite from aqueous media by supported liquid membrane and anion-exchange membranes*, Sep. Purif. Technol. (2011, doi: 10.1016/j.seppur.2011.05.015).

R. Güell, E. Anticó, S. Kolev, J. Benavente, V. Salvadó, C. Fontàs, *Development and characterization of polymer inclusion membranes for the transport of As inorganic species from water samples* (2011, under revision).

2.1. MODELLING OF LIQUID-LIQUID EXTRACTION AND LIQUID MEMBRANE SEPARATION OF ARSENIC SPECIES IN ENVIRONMENTAL MATRICES

2.1.1. ABSTRACT

This study investigates the transport of arsenic species through a supported liquid membrane (SLM) using Aliquat 336. Preliminary liquid-liquid extraction experiments were performed and several conditions affecting the extraction, such as the organic solvent and pH of the aqueous phase, were evaluated. The best results were obtained when using a mixture of dodecane modified with 4% dodecanol at pH 13. The experimental distribution data were numerically analysed by Letagrop-DISTR software to obtain a thermodynamic model corresponding to the extraction for both As(V) and As(III) species.

Taking into account the good results obtained in liquid-liquid experiments, a supported liquid membrane (SLM) system was developed based on the best separation conditions. As(V) was stripped using 0.1 M HCl. The SLM enabled the separation of As(V) and As(III) species based on their different kinetic behaviour. The system also permitted the transport of As(V) at ppb levels and the removal of As(V) from real matrices, such as spiked tap water and river water.

2.1.2. INTRODUCTION

Arsenic in water, especially groundwater, is a major problem in different areas of the world. It is considered a potent human carcinogen, associated with increased risk of cancer of the skin, lungs, urinary bladder, liver and kidney [1,2]. As a result, there has been growing concern in recent years about its presence in natural water. The new standard for the maximum contaminant level (MCL) of total arsenic in drinking water (10 µg/L), recommended by the World Health Organization (WHO) [3], was recently accepted both within the European Union and by the Environmental Protection Agency (EPA) of the USA [4]. Moreover, arsenic toxicity is closely related to its oxidation

state: the most common forms of arsenic (As) in natural water are the inorganic forms of arsenate [As(V)] and arsenite [As(III)], with As(III) being more toxic than As(V) [5].

Natural arsenic pollution of drinking water supplies has been reported in over 70 countries, posing a serious health hazard to an estimated 150 million people worldwide, mainly in Bangladesh, India and some other countries of South and South-East Asia [6,7]. Argentina is another country where arsenic occurs naturally in groundwater over a significant area, in most cases exceeding the level suggested by international regulations [8]. Furthermore, specific regions in other countries occasionally have problems due to the presence of As in groundwater, an example of which is the North-East of Catalonia (Spain). There is, therefore, a serious need to apply efficient methods for arsenic removal from natural water intended to be used as a source of drinking water, and a variety of them have been developed for this purpose.

Several physico-chemical processes are used for As removal, such as the adsorption using iron compounds [9-13] and membrane processes based on Donnan dialysis [14], reverse osmosis [15] and ultrafiltration [16].

The use of supported liquid membranes (SLMs) is an interesting alternative for the removal of contaminants. The SLM choice combines the extraction process of the species concerned and the subsequent stripping process in a single stage. The development of SLM systems for As(V) has been investigated by several different researchers [17-20]. Table 2.1.1 summarises the different systems found in the literature, in which phosphine derivatives are widely used as carriers. Most of these studies deal with As(V) removal from sulphuric acid media associated with copper electrolytic baths using SLMs. Under these conditions, when neutral arsenic species are formed, the use of solvating extractants is justified. It has also been observed that H_2SO_4 participates in the extraction reaction. Additionally, Prapasawat *et al.* have evaluated the separation of As(III) and As(V), where the transport of As(V) was higher than As(III) when a mixture of trialkylphosphine oxide was used as the carrier [20]. Hylton *et al.* developed a microfluidic membrane system using a conventional hollow fibre membrane for continuous, on-line extraction of As(V), and obtained enrichment factors close to 30 using DBBP/TBP as extractants [18].

Although the extraction of As(V) has been studied using various different technologies, to the best of our knowledge no suitable equilibrium model based on an ion-exchange mechanism has been reported to date. This led us to consider an in-depth study of the extraction mechanism of As species with the Aliquat 336 anion-exchanger,

which has been widely used to extract different metallic species present in anionic form in aqueous matrices [21-25].

Table 2.1.1. *SLM systems for As(V) transport and/or separation found in the literature.*

Feed composition	Carrier	Stripping composition	Ref.
1000-6000 mg L ⁻¹ As(V) 2 M H ₂ SO ₄	DBBP / D2EHPA	0.4 M Na ₂ SO ₄	[17]
200-2000 µg L ⁻¹ As(V), pH 1.6	DBBP / TBP	2 M NaCl	[18]
10 ⁻³ mol L ⁻¹ As(V) 2 M H ₂ SO ₄	Cyanex 921	2 M Na ₂ SO ₄	[19]
As(V)/As(III) in H ₂ SO ₄	Cyanex 923	water	[20]

DBBP: dibutyl butyl phosphonate; Cyanex 921: trioctylphosphine oxide; Cyanex 923: mixtures of four trialkylphosphine oxide; D2EHPA: bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid; TBP: tributyl phosphate

In this study, a general method for modelling the chemical equilibrium of As(V) and As(III) is presented, using Aliquat 336 as the extractant. A quantitative characterisation of the extraction reactions is provided, based on the results obtained from liquid-liquid experiments, and the system has been implemented in SLM in a flat-sheet configuration for As(V) transport. Parameters affecting the membrane composition, and the selective separation of As(V) from As(III), have been investigated. Finally, this membrane system has been applied to the transport of As from different natural spiked aqueous samples, such as tap water and river water.

2.1.3. EXPERIMENTAL

2.1.3.1. REAGENTS AND SOLUTIONS

The extractant, tricaprylmethylammonium chloride (Aliquat 336), was supplied by Fluka Chemie. The organic solvents were dodecane modified with 1-dodecanol (Merck), dihexyl ether (Aldrich) and cumene (Merck). Stock solutions (100 mg L⁻¹) of As(V) and As(III) were prepared from the solids Na₂HAsO₄·7H₂O (Merck) and NaAsO₂ (Fluka), respectively. The pH of these solutions was adjusted using HCl (Fluka) or NaOH (Panreac). Hydrochloric acid was also used to prepare the stripping solution. In

the experiments where the chloride concentration was fixed, a standardised NaCl solution was employed. Calibration standards of As were prepared using the Spectrascan standard solution for atomic spectroscopy (Teknolab). To perform the analysis in the vapour generation system, KI (Panreac), NaBH₄ (Fluka), HCl and NaOH were used. The reagents (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Panreac) and NH₄VO₃ (Panreac) were employed to carry out the spectrophotometric determination of As(V). All reagents and solvents were analytical reagent grade and the distilled water was purified through a Milli-Q Plus system (Millipore).

2.1.3.2. APPARATUS

A sequential inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES) (Liberty RL, Varian, Mulgrave, Vic., Australia) was used to determine the total concentration of As in the aqueous solutions at $\lambda=188.979$ nm. For the determination of As below 1 mg L⁻¹, the vapour generation technique coupled to ICP-AES was used, following the manufacturer's recommended procedure.

In the experiments with mixtures of As(V) and As(III), a Hewlett-Packard 8452A diode array spectrophotometer was used to perform the spectrophotometric determination of AsO₄³⁻ [26].

For liquid-liquid experiments, a continuous rotary mixer (Labinco rotary mixer) and a centrifuge (Mixtasel, J.P. Selecta) were employed.

The pH values were determined with a Crison Model GLP 22 pH meter.

2.1.3.3. LIQUID-LIQUID EXTRACTION EXPERIMENTS

Equal volumes of an aqueous As(V) solution and an organic solution containing Aliquat 336 were mixed in stoppered glass tubes and shaken for a predetermined time on a rack rotating at 40 rpm. The mixture was then centrifuged and the phases were separated. The percentage of metal extracted was calculated from an ICP-AES analysis of the metal remaining in the aqueous phase.

From these data, the distribution coefficient, *D*, was calculated as the ratio:

$$D = \frac{[As]_{org}}{[As]_{aq}} \quad (2.1.1)$$

where the subscripts *org* and *aq* denote the organic and aqueous phases, respectively.

The recovery of extracted metal in the organic phase was investigated by mixing the loaded organic phase and the stripping solution, using the same procedure as for the extraction and with a fixed contact time of 24 hours.

All experiments were carried out at an ambient temperature ($22 \pm 1^\circ\text{C}$).

2.1.3.4. SUPPORTED LIQUID MEMBRANE (SLM) EXPERIMENTS

The SLM permeation experiments were carried out using a two-compartment membrane cell provided with a circular window (3.8 cm in diameter), where the liquid membrane was placed [27]. The experiments were performed at room temperature, and aqueous solutions were mechanically stirred at 800 rpm. The polymeric support was a Durapore PVDF with a thickness of 125 μm , 75% porosity, and a 0.2 μm average pore size. The liquid membrane was prepared by impregnating the laminar microporous film with an organic solution consisting of 0.5 M Aliquat 336 in dodecane modified with 4% 1-dodecanol. The feed and the stripping solutions (190 mL each) were placed in each compartment of the cell. The feed phase consisted of a solution of As at pH 13, and the stripping phase a solution of 0.1 M HCl.

Samples of 1 mL were taken at regular time intervals from the feed and strip compartments and analysed for As content by ICP-AES.

The experimental data were expressed in terms of As(V) permeability, P (cm min^{-1}), defined in Eq. (2.1.2) [28]:

$$P = \frac{-d[As(V)]}{dt} \frac{V}{A [As(V)]} \quad (2.1.2)$$

where A is the effective membrane area (cm^2) and V is the volume of the feed solution (mL).

Integration of Eq. (2.1.2), assuming that P remains constant, gives the following relation:

$$\ln \frac{[As(V)]_{feed(t)}}{[As(V)]_{feed(0)}} = -\frac{A}{V} Pt \quad (2.1.3)$$

where $[\text{As(V)}]_{\text{feed}(0)}$ is the initial analyte concentration in the feed phase, while $[\text{As(V)}]_{\text{feed}(t)}$ is the analyte concentration remaining in the feed compartment at a certain time. Thus, permeability values can be obtained from the slope of the linear representation $\ln[\text{As(V)}]_{\text{feed}(t)}/[\text{As(V)}]_{\text{feed}(0)}$ versus time.

The system can also be studied in terms of As transport efficiency determined by the use of Eq. (2.1.4):

$$\text{As transported}(\%) = \frac{[\text{As}]_{\text{strip}(t)}}{[\text{As}]_{\text{feed}(0)}} \times 100 \quad (2.1.4)$$

where $[\text{As}]_{\text{strip}(t)}$ denotes the As concentration in the stripping compartment at an elapsed time.

2.1.4. RESULTS AND DISCUSSION

2.1.4.1. PRELIMINARY LIQUID-LIQUID EXPERIMENTS

In order to evaluate the extraction efficiency of Aliquat 336 for As(V) in aqueous solutions, different liquid-liquid experiments were carried out. The extraction of anionic species by Aliquat 336 is based on an ion-exchange mechanism which involves the formation of an ion pair that can enter the organic phase.

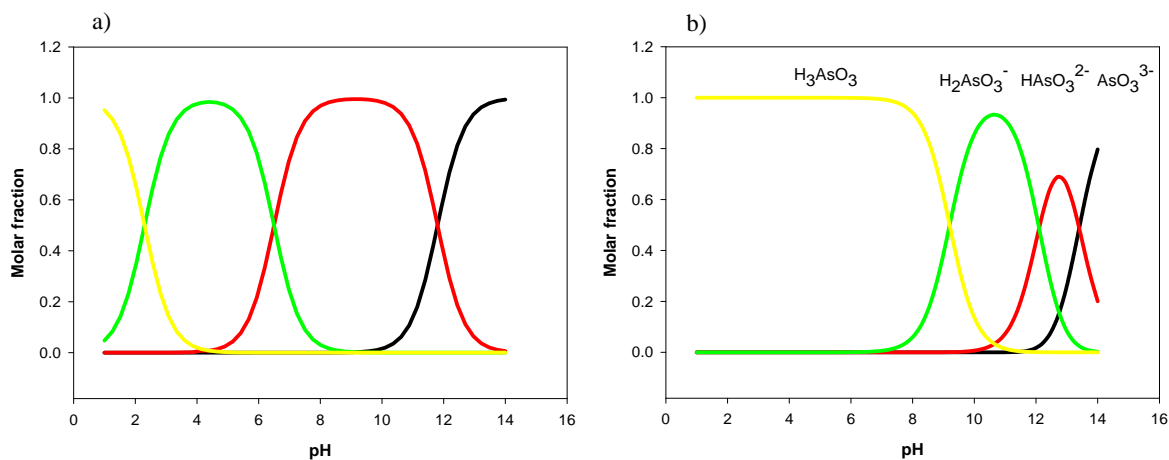


Fig. 2.1.1. Speciation diagram of As(V) species (a) and of As(III) species (b). Initial As concentrations: 10 mg L^{-1} .

As can be seen in the speciation diagram (see Fig. 2.1.1a), As(V) is present in the aqueous phase in different neutral or ionic forms (H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-}) depending on the pH. Therefore, preliminary experiments were designed at neutral and basic pH values, using 0.5 M Aliquat 336 in different solvents as the organic phase, to ensure the predominance of anionic species. When the pH was fixed at neutral values, a third phase appeared which resulted in an incomplete phase separation. However, at a basic pH (see Table 2.1.2), quantitative extraction of arsenic was accomplished when dihexylether or a mixture of dodecane with 4% dodecanol were used as organic solvents. In contrast, the use of an aromatic solvent like cumene resulted in a lower extraction percentage. Hence, the following experimental conditions were fixed: Aliquat 336 in dodecane modified with 4% dodecanol (to increase the solubility of Aliquat 336) as the organic phase, and a solution of As(V) at pH 13 as the aqueous solution.

Table 2.1.2. *Effect of organic solvent on the liquid-liquid extraction of As(V) at pH 13.*

As species	Solvent	Extraction (%)
As(V)	Cumene	48.3
	Dihexylether	100
	Dodecane/4% dodecanol	100
As(III)	Dodecane/4% dodecanol	100

Feed phase: $[\text{As(V)}]=10 \text{ mg L}^{-1}$. Organic phase: 0.5 M Aliquat 336. Contact time: 24 h.

As(III) extraction was studied under the best conditions found previously for arsenate. At pH 13 As(III) is also present as anionic species (see Fig. 2.1.1b) and its extraction was found to be quantitative (Table 2.1.2).

Blank experiments were run with the organic phase containing only the solvent. As expected, after 24 h of contact time no As(V) was extracted.

The recovery of extracted As(V) and As(III) was also investigated, and both forms were totally recovered using a 0.1 M HCl solution.

As is well known, an extraction system using Aliquat 336 is highly dependent on the exchangeable anion accompanying the quaternary ammonium salt [29]. For this reason, it is important to study the effect of chloride content on the extraction of As species. A set of experiments was therefore performed to vary the Cl^- concentration of

the aqueous solution from 0 to 0.1 M. The results obtained are collected in Table 2.1.3, where it can be observed that the extraction percentage dramatically decreases when the Cl^- content increases. This may be explained by the proposed extraction mechanism, in which this anion is exchanged for the corresponding anionic As species. Further experiments were performed in which Cl^- content was fixed at 0.02 M, which gave appropriate extraction percentages for the numerical treatment of extraction data. Additionally, fixing the chloride concentration gave the constant ionic strength needed to calculate the extraction constants.

Table 2.1.3. *Effect of chloride concentration on As(V) extraction*

[NaCl]	Extraction (%)
0	100
0.01	91.7
0.02	80.6
0.05	38.1
0.1	5.6

Feed phase: [As(V)] = 10 mg L⁻¹, pH 13. Organic phase: 0.5 M Aliquat 336 in dodecane and 4% dodecanol. Contact time: 24 h.

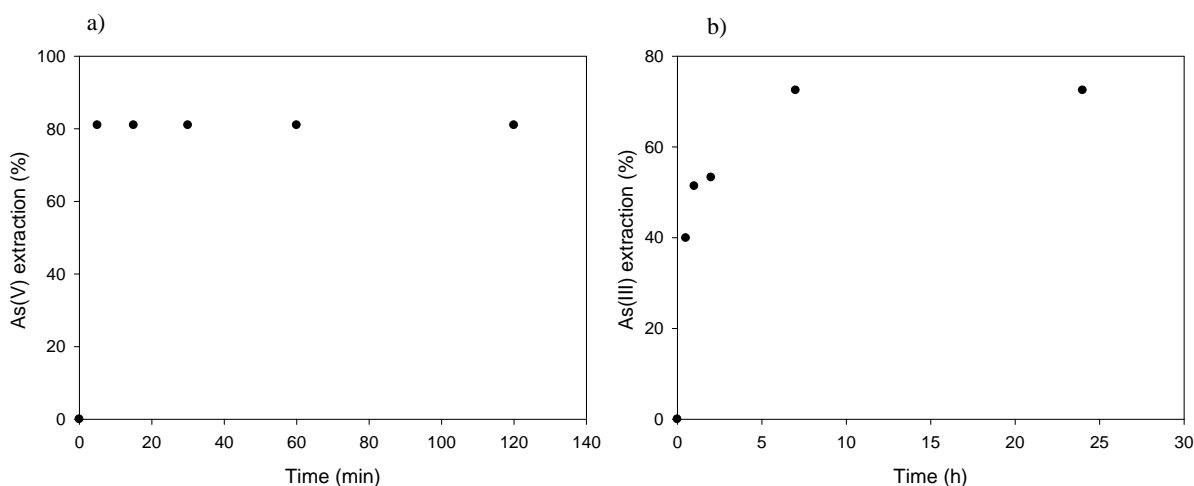


Fig. 2.1.2. *Extraction efficiency of As(V) (a) and As(III) (b) by Aliquat 336 dissolved in dodecane and 4% dodecanol versus time. Feed phase: [As] = 10 mg L⁻¹, pH 13, [NaCl] = 0.02 M. [Aliquat 336] = 0.5 M.*

In order to establish the equilibrium time for both As(V) and As(III), a kinetic study was performed, the results of which are presented in Fig. 2.1.2. As can be seen in Fig. 2.1.2a, As(V) equilibrium was reached after 5 minutes of contact, whereas As(III) needed between 2 and 7 h to reach a constant percentage of extraction (Fig. 2.1.2b).

2.1.4.2. MODELLING OF As-ALIQUAT 336 LIQUID-LIQUID EXTRACTION

In order to determine the composition and formation constants of the extracted species, graphical analyses of the experimental distribution data were carried out. Although it is known that Aliquat 336 tends to form aggregates in organic solvents [30], the aggregation depends strongly on its concentration and the solvent. In this equilibrium study, dilute solutions of extractant have been employed (0.02-0.1 M), so we can assume that the monomer form of the amine salt predominates in the organic solution. A distribution ratio, D , for As at 0.02 M NaCl was determined for different Aliquat 336 concentrations at different As contents for both As(V) and As(III). For the graphical treatment, [Aliquat 336] at equilibrium was considered to be equal to the initial values, since As concentration is relatively very low, and the results are presented in Fig. 2.1.3 as $\log D$ versus $\log[\text{Aliquat 336}]_{\text{total}}$, at different As concentrations. In all cases a linear relationship was obtained.

In the case of As(V) species, it can be assumed that at pH 13 it is extracted by Aliquat 336 ($R_3R'N^+Cl^-$) according to the following ion exchange reaction:



where the subscript *org* refers to the organic phase.

Assuming ideal behaviour in the organic phase and a constant activity coefficient in the aqueous phase, the equilibrium constant for reaction (2.1.5) can be written as:

$$K = \frac{[(R_3R'N^+)_nAsO_4^{3-}]_{org} [Cl^-]^n}{[AsO_4^{3-}] [R_3R'N^+Cl^-]_{org}^n} \quad (2.1.6)$$

Combining Eqs. (2.1.1) and (2.1.6) the following relationship in logarithmic form is obtained:

$$\log D = \log K - n \log[\text{Cl}^-] + n \log [\text{R}_3\text{R}'\text{N}^+\text{Cl}^-]_{\text{org}} \quad (2.1.7)$$

In Fig. 2.1.3a, and taking into consideration equation (2.1.7), a corresponding linear regression will determine $\log K$ (from the intercept) and n (from the slope) under the given conditions (pH 13 and 0.02 M NaCl) for As(V). It can be observed that a straight line was obtained for the three sets of experiments, where every test was carried out in duplicate and the standard deviation was 0.11. Table 2.1.4 is a collection of the values obtained for each linear regression, from which a slope in the range 2.46-2.81 was obtained. From these values, the formation of two species in the organic phase with 1:2 and 1:3 stoichiometries (As:Aliquat 336) can be assumed.

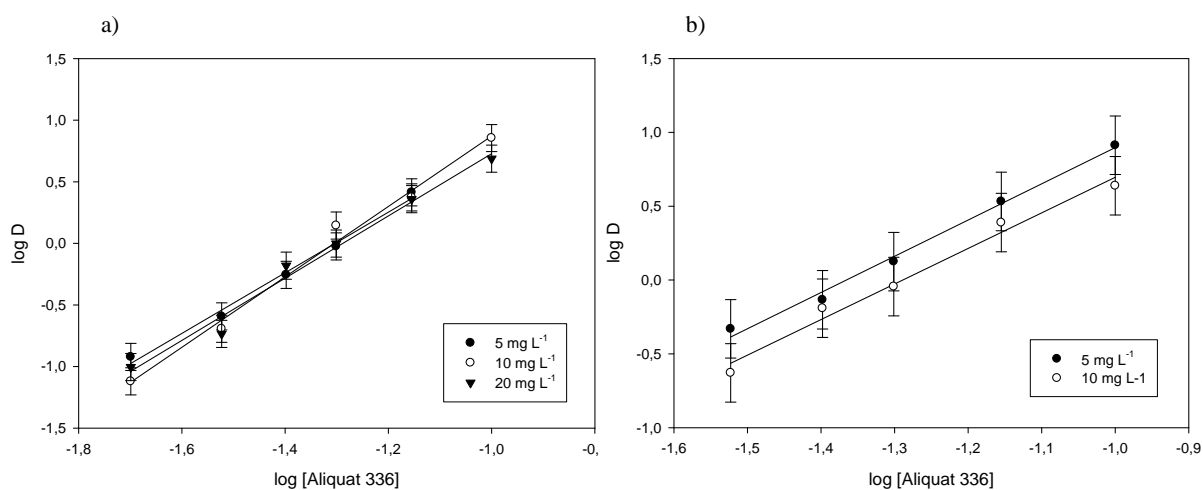


Fig. 2.1.3. Experimental distribution data, $\log D$ versus $\log [\text{R}_3\text{R}'\text{N}^+\text{Cl}^-]_{\text{total}}$ at different As(V) (a) and As(III) (b) concentrations. Ionic strength 0.02 M, pH 13.

Table 2.1.4. Results of an equilibrium study for As (V) and As(III) species using graphical treatment.

As species	[As] (mg L^{-1})	$b \pm S_b$	$a \pm S_a$
As(V)	5	2.46 ± 0.12	3.20 ± 0.15
	10	2.86 ± 0.17	3.73 ± 0.23
	20	2.53 ± 0.16	3.26 ± 0.22
As(III)	5	2.53 ± 0.58	3.27 ± 0.79
	10	2.41 ± 0.26	3.10 ± 0.36

b: slope; *a*: interception

In the case of As(III), the experimental data are presented in Fig. 2.1.3b. In a similar manner as for As(V), and taking HAsO_3^{2-} to be predominant at pH 13, the following extraction equation can be proposed:



The slope values obtained after analogous data analysis as in the case of As(V) are presented in Table 2.1.4. From the value of the slope, we can again assume that the species responsible for the extraction of As(III) have 1:2 and 1:3 stoichiometries.

The extraction data were numerically treated using the Letagrop-DISTR program [31]. In addition to reaction (2.1.5) for As(V) and (2.1.8) for As(III) other chemical equilibrium must be considered. In particular, the protonation of the oxoanion (AsO_4^{3-} or AsO_3^{3-}) present in the aqueous phases is taken into account [32].

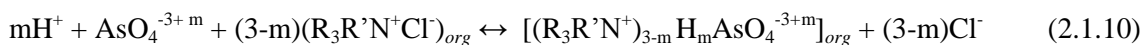
The numerical treatment is based on the minimisation of the error-square sum, U :

$$U = \sum_N (\log D_{cal} - \log D_{exp})^2 \quad (2.1.9)$$

where D_{exp} represents the experimental values of the distribution coefficient, D_{cal} the corresponding values calculated from the relevant mass-balance equations for a proposed model and N is the total number of experimental points. Based on the results of the graphical analysis several models were tested.

The results of computer analysis are given in Table 2.1.5 for As(V) and As(III). Included are a description of the model proposed, the corresponding values of equilibrium constants for the experimental conditions of these experiments (pH 13, $[\text{NaCl}] = 0.02 \text{ M}$) and the values of statistical parameters that quantify how well the proposed model fits the experimental data.

As shown in Table 2.1.5, three models were examined for As(V) ($N=16$), and the values of σ ($\log D$) and U were used as criteria for the selection of the model. It is evident that the model which best explains the behaviour of the system is model III, which gives values of $\sigma = 0.116$ and $U = 0.215$. The chemical reaction regarded as responsible for the extraction can be written as:



with the following constants $\log K_{1,1,2}=15.15\pm 0.22$ and $\log K_{0,1,3}=3.77\pm 0.13$ for $m = 1$ and for $m = 0$, respectively.

Table 2.1.5. Results of numerical calculations for As(V) and As(III) distribution with the Letagrop-DISTR program. N (number of experimental points): $N_{As(V)} = 16$; $N_{As(III)} = 12$.

	Model	Species	H ⁺ , As ^a , A336	Log K	$\sigma(\log D)$	U
As(V)	Ia	As.2A336	$K_{1,1,2}$	15.61 ± 0.13	0.181	0.524
	IIa	As.3A336	$K_{0,1,3}$	3.98 ± 0.10	0.141	0.317
	IIIa	As.2A336 As.3A336	$K_{1,1,2}$ $K_{0,1,3}$	15.15 ± 0.22 3.77 ± 0.13	0.116	0.215 GK
As(III)	Ib	As.2A336	$K_{1,1,2}$	15.68 ± 0.13	0.139	0.175
	IIb	As.3A336	$K_{0,1,3}$	3.96 ± 0.09	0.121	0.220
	IIIb	As.2A336 As.3A336	$K_{1,1,2}$ $K_{0,1,3}$	15.43 ± 0.18 3.57 ± 0.25	0.113	0.114 GK

^a AsO_4^{3-} for As(V) and AsO_3^{3-} for As(III)

$\sigma(\log D)$ is the standard deviation defined as $\sigma(\log D)=[U/N-N_k]^{1/2}$, where N_k is the number of constants to be adjusted.

The error in the constants is given as $\pm 3\sigma(\log K)$ but for $\sigma(K)>0.2K$ the "best" value of $\log K$ and the maximum value $MAX(\log(K+3\sigma K))$ are given.

GK denotes the achievement of a minimum of the function U at which K values are calculated.

A336 refers to Aliquat 336.

An analysis of As(III) distribution data ($N=12$) was also carried out, and the results are presented in Table 2.1.5. According to these results, the model which best fits the experimental data can be explained by the following equations:



giving $\log K_{1,1,2}=15.43\pm 0.18$ and $\log K_{0,1,3}=3.57\pm 0.25$ for $p = 1$ and $p = 0$, respectively.

As can be observed, the values of the constants obtained for As(V) and As(III) species are similar, which indicates a comparable stability of the As:Aliquat 336 species formed in the organic phase. Additionally, the species with 1:2 stoichiometry can be

postulated as that preferably extracted into the organic phase for both As oxidation states.

For studies of As(V) in H_2SO_4 media and with DBBP and D2EHPA as solvating agents, species in the organic phase were formed with $\log K \sim 28$ [33].

2.1.4.3. SLM EXPERIMENTS

The results of liquid-liquid extraction encouraged us to design a supported liquid membrane system for the transport of As(V) in order to apply the separation system to different environmental samples. The composition of the feed solutions was 10 mg L^{-1} As (V) at pH 13 and the stripping phase consisted of 0.1 M HCl. The liquid membrane was Aliquat 336 in dodecane modified with 4% dodecanol and the effect of the carrier concentration on As transport was studied. The SLM experiments were carried out in duplicate and the standard deviation of permeability was 0.01. Fig. 2.1.4 shows the permeability values for As(V) vs. the Aliquat 336 concentration showing an increase of the permeability value with the carrier concentration.

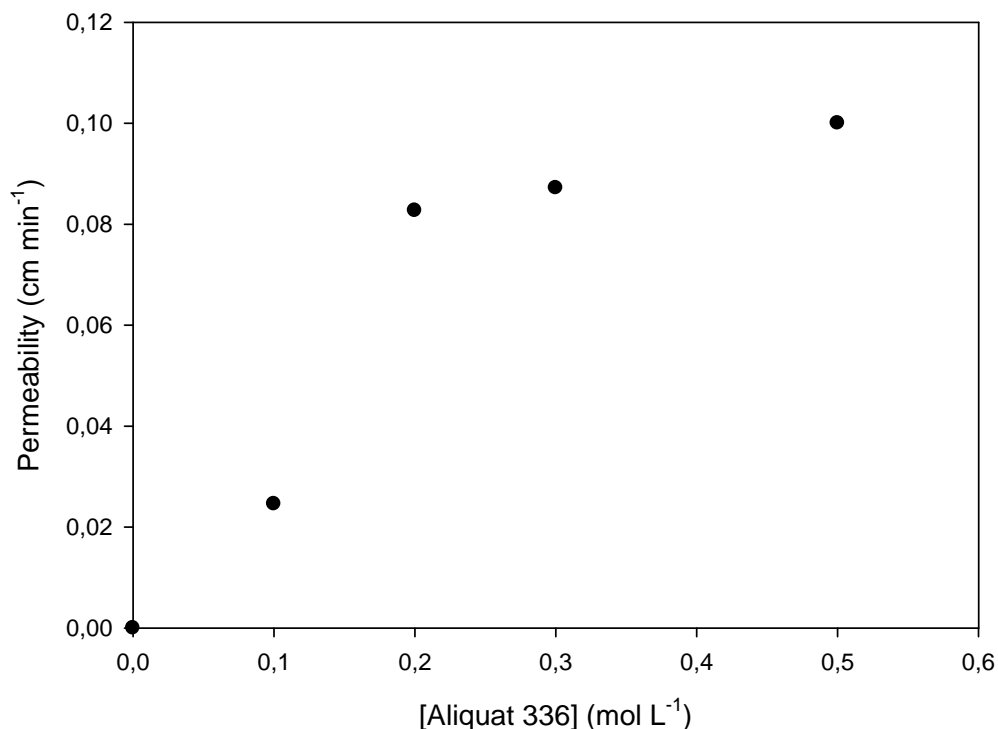


Fig. 2.1.4. Effect of Aliquat 336 on As(V) permeability in SLM. Feed phase: $[\text{As(V)}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, pH 13. Stripping phase: 0.1 M HCl. Organic diluent: dodecane and 4% dodecanol.

Further experiments were performed fixing a value of 0.5 M Aliquat 336, where the quantitative transport of As to the receiving phase is possible after 24h. A similar experiment was performed to evaluate the transport of arsenite species. In this case, it was observed that only 11% of As (III) was transported after 24 hours. The different transport behaviour of As(V) and As(III) can be explained in terms of the different kinetic performances previously found in liquid-liquid experiments (see Fig. 2.1.2), since the stability of the species formed is similar.

2.1.4.4. APPLICATION OF THE SLM SYSTEM

One of the most important applications of separation systems devoted to As is the feasibility of performing speciation. We therefore checked the capability of the SLM system to selectively transport As species. For this purpose, a solution containing equal concentrations of As(III) and As(V) was used as the feed phase. The transport profile is shown in Fig. 2.1.5. As expected, separation was possible, and As(V) was quantitatively transported after 6 h, whereas no transport of As(III) took place.

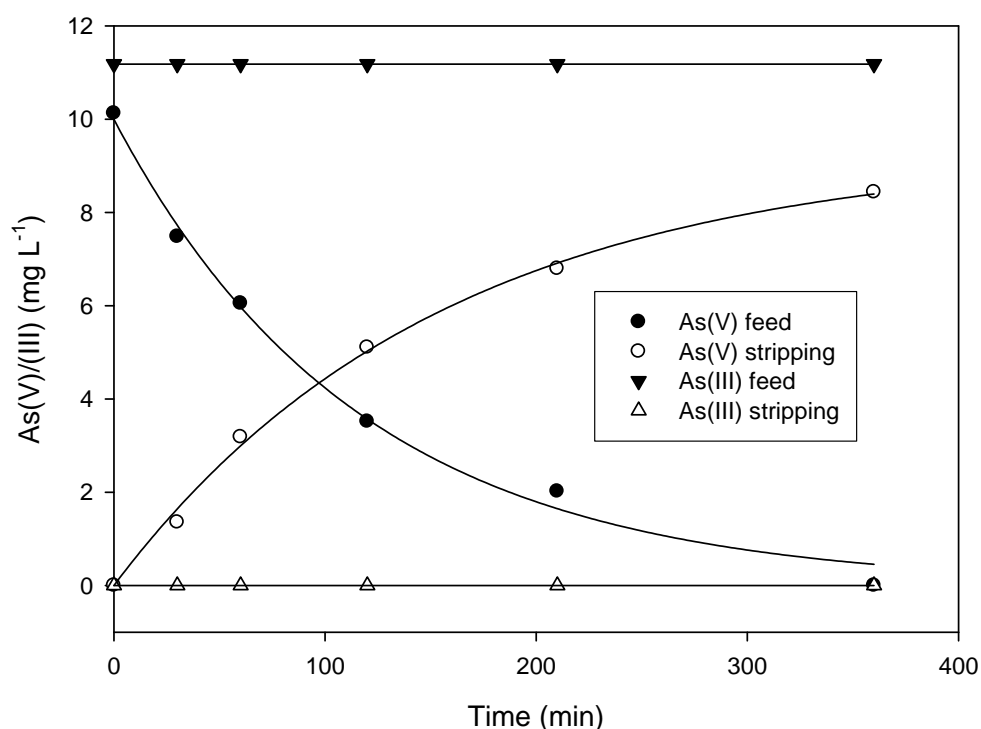


Fig. 2.1.5. As(V)/As(III) separation using the SLM system. Feed phase: $[As(V)] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[As(III)] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, pH 13. Liquid membrane: 0.5 M Aliquat 336 in dodecane and 4% dodecanol. Stripping phase: 0.1 M HCl.

These results demonstrate the viability of using the system for the speciation and separation of As species in water samples.

To test the practical application of the SLM system in removing As(V) from real matrices, natural samples of tap water and river water were spiked with 10 mg L⁻¹ and used as feed solutions. The results obtained are shown in Table 2.1.6, next to the permeability value obtained when As is contained in Milli-Q. Despite the presence of high concentration of different anions in the natural waters, no significant differences were obtained in the permeability values, indicating that the membrane system is a promising separation technique when dealing with As-polluted environmental samples.

Table 2.1.6. Application of the SLM system for As(V) transport in different environmental matrices.

Spiked samples	Added (mg L ⁻¹)	Permeability (cm min ⁻¹)	Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)
Milli-Q water	10	0.100	-	-	-
Tap water	10	0.109	26.0	52.4	8.0
River water	7.5	0.102	9.9	*	3.8

* For sample storage, pH was adjusted until 2 with H₂SO₄.

In consideration of the fact that natural As levels found in polluted groundwater are lower, we also performed transport experiments on both a synthetic solution and spiked tap water containing 280 µg L⁻¹ of As(V). After 6 h, As transported was 100% when contained in Milli-Q water, but only 44% when the matrix was tap water. The lower percentage of the As transported in the tap water is probably due to the presence of other interfering anions in the solution. Although total As transport was not accomplished, separation was possible despite the complex matrix and low arsenic concentration.

2.1.5. REFERENCES

- [1] A. Leónard, in: E. Merian (Ed.), *Metals and their compounds in the Environment*, VCH, New York, 1991.
- [2] I. Villaescusa, J-C. Bollinger, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 7 (2008) 307-323.
- [3] WHO, *Guidelines for drinking-water quality*, vol 1, 3rd edn. Recommendations WHO, Geneva 2004.
- [4] U.S. Environmental Protection Agency, *Drinking water regulations for arsenic and clarifications to compliance and new source contaminant monitoring*. EPA-816-K-02-018, August 2002. For updated information, see <http://www.epa.gov/safewater/arsenic/index.html>.
- [5] T.S.Y. Choong, T.G. Chuah, Y. Robiah, F.L. Gregory Koay, I. Azni, *Desalination* 217 (2007) 139-166.
- [6] P. Bhattacharya, A.H. Welch, K.G. Stollenwerk, M.J. McLaughlin, J. Bundschuh, G. Panaullah, *Sci. Total Environ.* 379 (2007) 109-120.
- [7] H. Brammer, P. Ravenscroft, *Environ. Int.* 35 (2009) 647-654.
- [8] F.M. Francisca, M.E. Carro-Perez, *Environ. Geochem. Health*, (2009) in Press.
- [9] J.A. Lackovic, N.P. Nikolaidis, G.M. Dobbs, *Environ. Eng. Sci.* 17 (2000) 29-39.
- [10] C. Su, R.W. Puls, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 1487-1492.
- [11] W. Driehaus, M. Jekel, J. Hildebrandt, *J. Water Supply Res. Technol. Aqua* 47 (1998) 30-35.
- [12] K.P. Raven, A. Jain, R.H. Loeppert, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 344-349.
- [13] D. Mohan, C.U. Pittman, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 1-53.
- [14] S. Velizarov, J.G. Crespo, M.A. Reis, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 3 (2004) 361-380.
- [15] M. Kang, M. Kawasaki, S. Tamada, T. Kamei, Y. Magara, *Desalination* 131 (2000) 293-298.
- [16] Y.-H. Weng, L.H. Chaung-Hsieh, H.-H. Lee, K.-C. Li, C.P. Huang, *J. Hazard. Mater.* 122 (2005) 171-176.
- [17] M.L. Ballinas, E.R. de San Miguel, M. Muñoz, J. de Gyves, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 574-581.
- [18] K. Hylton, S. Mitra, *Anal. Chim. Acta* 607 (2008) 45-49.
- [19] M.E. Martinez Perez, J.A. Reyes-Aguilera, T.I. Saucedo, M.P. Gonzalez, R. Navarro, M. Avila-Rodriguez, *J. Membr. Sci.* 302 (2007) 119-126.

- [20] T. Prapasawat, P. Ramakul, C. Satayaprasert, U. Pancharoen, A.W. Lothongkum, *Korean J. of Chem. Eng.* 25 (2008) 158-163.
- [21] R. Güell, E. Anticó, V. Salvadó, C. Fontàs, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 389-393.
- [22] N. Pont, V. Salvadó, C. Fontàs, *J. Membr. Sci.* 318 (2008) 340-345.
- [23] C. Fontàs, C. Palet, V. Salvadó, M. Hidalgo, *J. Membr. Sci.* 178 (2000) 131-139.
- [24] F.M. Fàbrega, M. B. Mansur, *Hydrometallurgy* 87 (2007) 83-90.
- [25] C. Fontàs, V. Salvadó, M. Hidalgo, *Solvent Extr. Ion Exch.* 17 (1999) 149-162.
- [26] Z. Marczenko, *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*, Chichester, Ellis Horwood Limited, 1986.
- [27] C. Fontàs, V. Salvadó, M. Hidalgo, *J. Membr. Sci.* 223 (2003) 39-48.
- [28] P.R. Danesi, *Sep. Sci. Technol.* 19 (1984) 857-894.
- [29] S.L. Lo, S.F. Shiue, *Wat. Res.* 32 (1998) 174-178.
- [30] Y. Marcus, A.S. Kertes, *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley Interscience, New York, 1969.
- [31] D.H. Liem, *Acta Chim. Scand.* 25 (1971) 1521.
- [32] M. Aguilar, J.L. Cortina, M. Martínez, N. Miralles, *Tablas de Constantes de Equilibrio*, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 1996.
- [33] M. L. Ballinas, E. R. San Miguel, M. Muñoz, J. Gyves, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 574-581.

2.2. TRANSPORT AND SEPARATION OF ARSENATE AND ARSENITE FROM AQUEOUS MEDIA BY SUPPORTED LIQUID AND ANION-EXCHANGE MEMBRANES

2.2.1. ABSTRACT

This work evaluates two different membrane-based possibilities for the transport of inorganic arsenic species in natural waters. With this purpose, a supported liquid membrane (SLM) system containing the anion-exchanger Aliquat 336 as mobile carrier, and two different anion-exchange membranes (AEMs), a mono-anion and non-mono-anion permselective membranes, have been studied, and parameters affecting As transport have been evaluated. The effect of pH of the feed phase was investigated in all the systems setting as stripping phase a 0.1 M NaCl solution. It was observed that, in the case of SLM, As(V) was totally transported at pHs 10 and 7, whereas acidic pH such as 3 or more basic, such as 13 resulted in poorer results. This pH dependence was also observed for both AEM systems, and better results were obtained when using a non-mono-anion permselective membrane at pH 7. Moreover, the transport of As(III) was investigated under the best experimental conditions found for As(V) permeation, and different behaviour was observed from SLM and AEMs. In the first case, no transport of As(III) was achieved whereas in the case of non-mono-AEM this species was transported until an equilibrium was reached. In order to demonstrate the applicability of both types of membranes, the effect of accompanying anions present in equivalent concentrations as possible interferents was investigated, and it was concluded that although the anions were co-transported with the inorganic arsenic species their presence did not affect the As removal.

2.2.2. INTRODUCTION

The presence of arsenic in water, especially groundwater, is a major problem in different areas of the world. It is considered a potent human carcinogen, associated with increased risk of cancer. Moreover, arsenic toxicity is closely related to its oxidation state: the most common forms of As in natural water are the inorganic forms of arsenate

[As(V)] and arsenite [As(III)], the latter occurring at much lower concentrations in natural waters but being more toxic [1]. Due to its high toxicity, it is of great importance to develop separation systems for the treatment of arsenic polluted waters as well as to help in their monitoring in terms of As(III)/As(V) speciation. Broad technology options of water purification have been established to deal with As contamination, such as adsorption, chemical coagulation-precipitation, ion-exchange and membrane separation [2]. In the case of membrane technology reverse osmosis, nanofiltration and membrane distillation have been identified as the most efficient technologies in terms of As removal. However, fouling as well as transmembrane pressure problems can accompany these processes [3].

Arsenic removal based on ion-exchange processes takes benefit of the different species formed depending on the pH. It is important to note that in neutral conditions, the As(V) species are completely in ionic forms (H_2AsO_4^- and HAsO_4^{2-}), while As(III) is in molecular forms (H_3AsO_3 or HAsO_2). This fact has been exploited by Ben Issa *et al.* for the determination of inorganic species in natural waters using ion exchange and hybrid resins [4], as well as in our previous study where the anion-exchanger Aliquat 336 (a quaternary ammonium salt) was used as extractant in liquid-liquid studies [5]. From the solvent extraction results, it could be stated that when dealing with solutions at pH=13, the extraction of both As(III) and As(V) species took place via the formation of two species in the organic phase with 1:2 and 1:3 stoichiometries (As:Aliquat) in both cases. However, it is worth pointing out that the rate of extraction was different depending on the oxidation state of As, since in the case of As(V) the extraction equilibrium was attained in less than 5 minutes, whereas in the case of As(III) it took more than 2 hours. Aliquat 336 was also used as a carrier in a supported liquid membrane system (SLM).

A typical supported liquid membrane consists of a microporous polymeric support impregnated with an organic solution [6-9] containing the carrier, thus contacting both the feed phase and the stripping phase. The extraction and stripping reactions, which take place at the interfaces of the aqueous solutions and the organic solution, originate a chemical pumping that allows the transport of the species through the liquid membrane.

In our previous study, Aliquat effectively transported As(V) from the feed phase at pH=13 to a 0.1 M HCl solution [5].

Donnan dialysis (DD) is an ion-exchange membrane-based process used to exchange counter-ions between two solutions, the feed (A) and receiver (R) solution,

separated by the membrane. The difference in the electrochemical potential on both sides of the membrane acts as the driving force. Thus, fluxes of permeable counter-ions present in the two solutions through the membrane occur in opposite directions until the Donnan equilibrium is reached [10]. The transfer mechanism involves both ionic diffusion and an exchange reaction, being generally the first the slowest and therefore the one determining the rate of transport [11]. Ion exchange membranes have successfully been applied for the removal of specific charged inorganic pollutants such as fluoride [12], aluminium [13, 14] or metal ions [15]. Moreover, a process called ion exchange membrane bioreactor (IEMB) has been used to remove mono-valent oxyanions from water [16-18]. This process uses a mono-anion permselective membrane as a barrier between a water stream, containing target polluting monovalent oxyanion(s), and a biocompartment, containing a suitable driving counter-ion (e.g. chloride) and a microbial culture capable of their bioreduction to harmless products.

A number of commercially available anion exchange membranes (from Ionics, Sybron Chemicals, Tokuyama Soda, Fumatech and PCA) were tested in preliminary experiments under Donnan dialysis operating conditions for the bi-ionic system $\text{Na}_2\text{HAsO}_4/\text{NaCl}$ in order to determine their suitability for arsenate transport and separation from aqueous streams. By assessing the arsenate flux through these membranes, as well as comparing their relative cost and mechanical stability, it was found that several membranes would make suitable candidates for application, particularly Ionics AR204-UZRA, Fumatech FTAM and PCA PC SA [19].

Recently, Zhao *et al.* performed studies at different pH values and using two types of anion-exchange membranes, one homogeneous and another heterogeneous [20]. HAsO_4^{2-} was believed to be the most mobile species in both membranes. The same authors evaluated the effect of accompanying components such as chloride, nitrate, sulphate, bicarbonate, silicate and phosphate in the arsenate removal by Donnan dialysis [21]. Among the anions tested, nitrate, sulphate and phosphate were the ones that more significantly decreased the overall removal efficiency of As(V) mainly due to competition for the positively charged fixed functional groups of the membranes.

In the present study, two different types of functionalized membranes are investigated for arsenic transport at neutral pH. On one hand, SLM containing Aliquat 336, which proved its efficiency at basic pHs, and, on the other hand, two anion-exchange membranes with different permselectivities, a multi-valent and a mono-valent AEM. In all the cases, parameters affecting the membrane system have been

investigated, with special emphasis on the pH effect. Finally, the applicability of these membranes in As(V)/As(III) separation as well as their selectivity towards As(V) in the presence of interfering anions has been investigated.

2.2.3. EXPERIMENTAL

2.2.3.1. REAGENTS AND SOLUTIONS

The extractant, tricaprylmethylammonium chloride (Aliquat 336), was supplied by Fluka Chemie. The organic solvent was dodecane modified with 1-dodecanol (Merck). Stock solutions (100 mg L^{-1}) of As(V) and As(III) were prepared from the solids $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) and NaAsO_2 (Fluka) respectively. The pH of these solutions was adjusted using HCl (Fluka) or NaOH (Panreac). The salts NaCl, NaClO_4 , NaNO_3 , NaHCO_3 , Na_2SO_4 , and NaH_2PO_4 (from Panreac) were used as stripping agents or in the interfering compounds studies. Calibration standards of As were prepared using the Spectrascan standard solution for atomic spectroscopy (Teknolab). To perform the analysis in the vapour generation system, KI (Panreac), NaBH_4 (Fluka), HCl and NaOH were used. All reagents and solvents were analytical reagent grade and the distilled water was purified through a Milli-Q Plus system (Millipore).

2.2.3.2. MEMBRANES

To prepare the SLM, a Durapore polymeric support (polyvinyl difluoride) with a thickness of $125 \mu\text{m}$, 75% porosity, and a $0.2 \mu\text{m}$ average pore size was impregnated with the organic solution consisting of 0.5 M Aliquat 336 in dodecane and 4% 1-dodecanol. The polymeric support was soaked in the carrier solution for 10 min and then taken out of the organic solution, wiped with a piece of filter paper and fixed between the two half-cells of the SLM-apparatus.

For the Donnan dialysis process, two different anion-exchange membranes were tested, a mono-valent anion permselective membrane Neosepta ACS, manufactured by Tokuyama Soda (Japan), and a multi-valent anion permselective membrane, PC SA, manufactured by PCA -Polymerchemie Altmeier GmbH (Germany). The characteristics of these membranes are shown in Table 2.2.1, which compares data from the

manufactures with experimental data obtained in this study following the experimental protocols for determining membrane thickness, ion-exchange capacity and water content presented in detail in [17].

Table 2.2.1. Comparison between the characteristics determined for the anion exchange membranes under study and data supplied by the manufacturers

Parameters	PC SA		Neosepta ACS	
	Manufacturer	This study	Manufacturer	This study
IEC*	1.1	1.0 ± 0.2	1.4 – 2.0	1.2 ± 0.20
Water content (% w/w)	n/a	31 ± 5	20 – 30	25 ± 3
Thickness (mm)	0.009 – 0.130	0.111 ± 0.001	0.15 – 0.20	0.121 ± 0.001

* Ion exchange capacity (meq/ g dry membrane, Cl form)

n/a – Not available

2.2.3.3. TRANSPORT EXPERIMENTS

The permeation experiments were carried out by using a two-compartment membrane cell provided with a circular window (3.8 cm in diameter), where the membrane was placed [22]. Each compartment was equipped with a stirring motor. The membrane was fixed between the two half-cells of the apparatus and the feed and the stripping solutions (190 mL each) were placed in the respective compartment of the cell. The experiments were initiated when stirring was started with a stirring rate of 800 rpm, which was previously proved to avoid concentration polarization effects at the membrane surface [5]. All experiments were carried out at room temperature.

Samples of 1 mL were periodically withdrawn from the feed and stripping compartments and analysed for As content by ICP-AES (Varian Liberty RL spectrometer) at $\lambda=188.979$ nm. The concentrations of the anions were measured with a 761 Compact IC (Metrohm) ionic chromatograph with an automatic injector (813 Compact Autosampler).

The efficiency of arsenic removal from the feed water was determined by means of Eq. (2.2.1):

$$As \text{ transported}(\%) = \frac{[As]_{strip(t)}}{[As]_{feed(0)}} \times 100 \quad (2.2.1)$$

where $[As]_{strip(t)}$ denotes the As concentration in the stripping compartment at an elapsed time t and $[As]_{feed(0)}$ is the initial analyte concentration in the feed phase.

Moreover, in SLM experiments, the experimental data can be expressed in terms of As(V) permeability, P (cm min^{-1}), defined in Eq. (2.2.2) [23]:

$$P = \frac{-d[As(V)]}{dt} \frac{V}{A} \frac{1}{[As(V)]} \quad (2.2.2)$$

where A is the effective membrane area (cm^2) and V is the volume of the feed solution (mL). The integration of Eq. (2.2.2), if assuming that P remains constant, gives the following relation:

$$\ln \frac{[As(V)]_{feed(t)}}{[As(V)]_{feed(0)}} = -\frac{A}{V} Pt \quad (2.2.3)$$

where $[As(V)]_{feed(0)}$ is the initial analyte concentration in the feed phase, while $[As(V)]_{feed(t)}$ is the analyte concentration remaining in the feed compartment at a certain time. Thus, permeability values can be obtained from the slope of the linear representation $\ln[As(V)]_{feed(t)}/[As(V)]_{feed(0)}$ versus time.

In Donnan dialysis, the transport of a target counter-ion, i , from the feed solution to the stripping solution is necessarily accompanied by the transport of an equivalent amount of counter-ions (driving counter-ions) in the opposite direction until the electrochemical potentials in the two solutions are equal, thus leading to counter-ion redistribution according to Eq. (2.2.4) known as the Donnan equilibrium condition [6, 7, 10]:

$$\left(\frac{a_{i,feed}}{a_{i,stripping}} \right)^{1/z_i} = \left(\frac{a_{j,feed}}{a_{j,stripping}} \right)^{1/z_j} \quad (2.2.4)$$

where a represents the activities of a target counter-ion, i , and a driving counter-ion, j , and z_i and z_j are, respectively, their charges. The subscripts feed and stripping refer to, respectively, the feed and stripping solutions.

2.2.4. RESULTS AND DISCUSSION

2.2.4.1. SUPPORTED LIQUID MEMBRANES

Based on our previous work on the transport of As(V) at pH=13 with a SLM containing Aliquat 336 [5], we fixed the same membrane composition to investigate the efficiency of the membrane system when dealing with As(V) solutions at pH=7, in order to simulate realistic conditions for naturally contaminated water streams. For that, 10 mg L⁻¹ As(V) at neutral pH was used as feed phase, and HCl as well as different salts containing anionic species to be exchanged with the As oxoanions were evaluated in terms of their stripping efficiency. The first experiment was conducted with 0.1 M HCl solution, in concordance with the good results obtained previously for the feed solutions at pH 13. Surprisingly, the arsenic transport was stopped after 120 min reaching a 40% of arsenic transported to the stripping solution. At the same time, a decrease of the pH of the feed solution down to 2 was observed indicating that transport of HCl occurs from the stripping side to the feed side of the membrane. This fact can be attributed on one hand, to the ability of Aliquat 336 to transport HCl [24] and, on the other hand, to the difference of ionic strength between the two sides of the membrane, also favouring the transport of HCl in the previously mentioned direction. The accumulation of HCl in the feed solution compartment leads to the formation of non-ionic species of arsenic, which in turn are not extractable to the stripping solution compartment. As a result of these observations additional experiments were carried out to optimize the stripping solution composition. The data obtained are shown in Table 2.2.2 in terms of recovering percentages in the stripping compartment. It can be observed that better results were obtained when using 0.1 M NaCl, whereas other salts resulted in a poorer transport. Taking into account that the purpose of this work was to develop a SLM system capable of transporting the anionic forms of the arsenic species, further experiments were

performed under the best conditions, *i.e.* fixing 0.1 M NaCl solution as a receiving phase.

Table 2.2.2. Effect of the stripping composition on the SLM efficiency for As transport

Stripping solution	As transported (%) (after 5 h)
0.1 M NaCl	95
0.1 M NaClO ₄	16
0.1 M NaNO ₃	26
0.1 M HCl	40

Feed phase: [As(V)] = 10 mg L⁻¹, pH 7. SLM: 0.5 M Aliquat 336 in dodecane and 4% dodecanol.

Under these new stripping conditions, the influence of the pH of the feed solution on As(V) transport was evaluated for pH values ranging between 3 and 13. The results are presented in Figure 2.2.1, where the time course of the As concentration in the stripping phase is given for each pH.

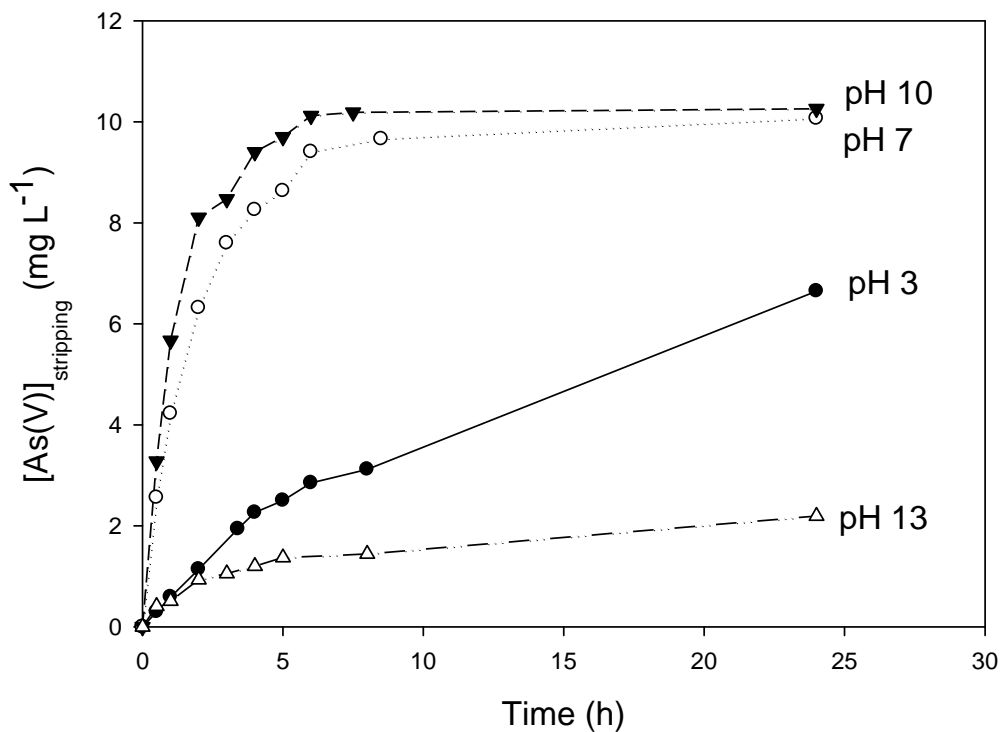


Fig. 2.2.1. Effect of the pH of the feed solution on As(V) transport in SLM system. Feed phase: [As(V)] = 10 mg L⁻¹. SLM: 0.5 M Aliquat 336 in dodecane and 4% dodecanol. Stripping phase: 0.1 M NaCl.

As it can be observed, better results were achieved when using feed phases at pH 7 and pH 10, since the As recovery was quantitative after 6 h of experiment. Thus, H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} are believed to be the most labile species of As when aqueous solutions are contacted with a supported liquid membrane containing Aliquat 336. In Figure 2.2.2, arsenic permeability values are depicted together with the different possible As(V) species present in water against pH. As can be seen, higher arsenic permeability values were obtained at pH 10 when the species HAsO_4^{2-} is predominant. These results are in agreement with our previous work where, from distribution data, we postulated that the species with 1:2 stoichiometry was preferably extracted into the organic phase [5].

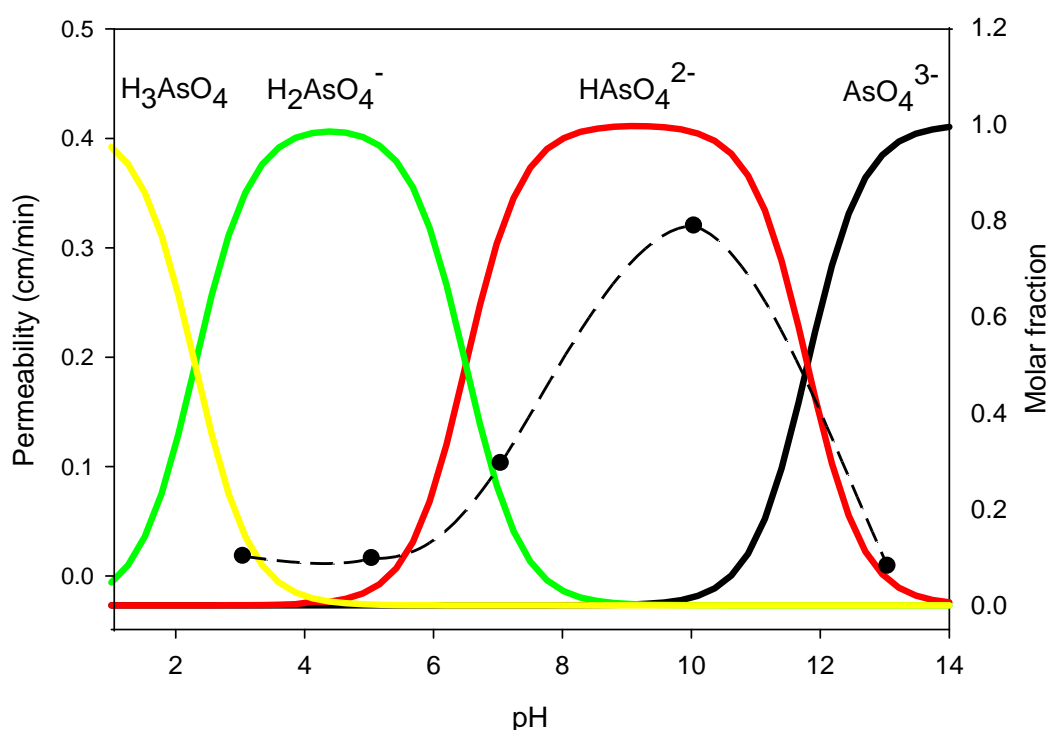


Fig. 2.2.2. Variation of SLM permeability to As(V) (closed circles) versus pH together with the speciation diagram for As(V) in water.

2.2.4.2. ANION-EXCHANGE MEMBRANES

In Donnan dialytic transport studies, two anion-exchange membranes with different anion permselectivities: multi-valent and mono-valent, respectively were investigated. To evaluate the influence of the dominant anionic species on the overall As transport, a set of experiments was carried out working with 10 mg L^{-1} As(V) at a pH 5 or 7 for both types of membranes, and using, in all the cases, 0.1 M NaCl as stripping phase. Such a

comparison is straightforward since for achieving identical pHs, equal amounts of pH-regulating agents (HCl or NaOH) were added to the feed solution. Thus, the inevitable effect of changing the feed ionic composition on the transport driving force for arsenic to the stripping solution can be disregarded if the process behaviour is compared for the same pH. Figure 2.2.3 shows the As(V) concentration profiles in the two solutions at these pHs using the different types of membranes. It can be observed that at pH 7 the multi-valent anion permselective membrane allows for an almost quantitative arsenic transport after 6 h of experiment (Fig. 2.2.3a), whereas longer time periods are needed for the mono-valent permselective anion-exchange membrane (Fig. 2.2.3c). Additionally, at pH 5 arsenate transport is slower for both membranes (Fig. 2.2.3b, d). The percentage of As transported after 24 h of experimental time was only 60% for the mono-valent anion permselective membrane (Fig. 2.2.3d) even though the mono-charged species H_2AsO_4^- predominates at this pH.

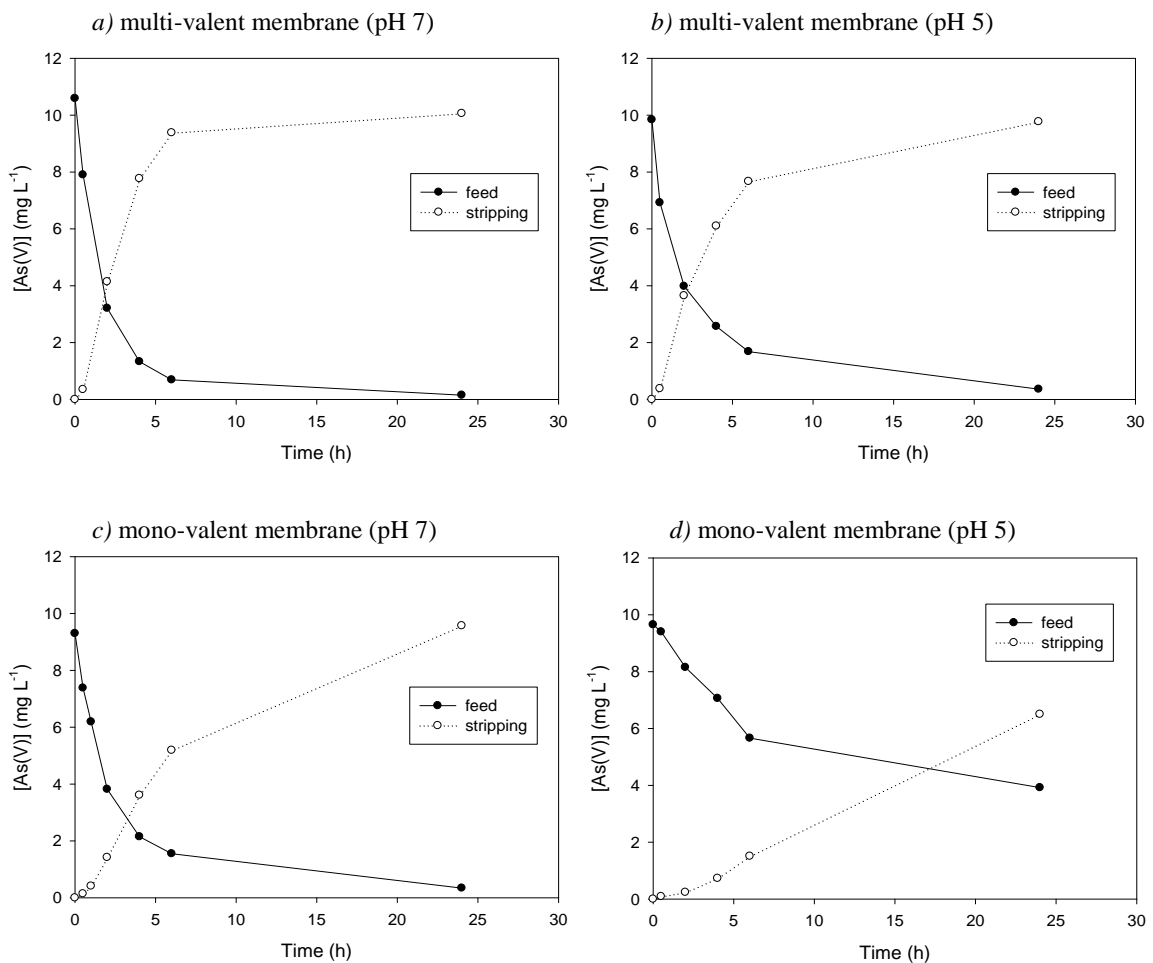


Fig. 2.2.3. Effect of the AEM permselectivity over As(V) transport at different pH. Feed phase: $[\text{As(V)}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$. Stripping phase: 0.1 M NaCl .

The effect of the pH of the feed solution was further examined by testing the arsenic transport through the multi-valent AEM at pH 10 and 13 and the results are presented in the Table 2.2.3. As can be seen, after 24 h experiment, the percentage of As transported was nearly quantitative for the first case, whereas at pH 13 was only of 30%. However, as stated before, both pH 7 and pH 5 give better results in terms of arsenic transport. In this case, the explanation of the results obtained should relate to the Donnan exclusion theory. According to this theory, in an AEM the ion H^+ is excluded by the fixed positively charged functional groups (e.g. $N(CH_3)_3^+$) in the membrane. Therefore, the pH value in the membrane interstitial solution is higher than in the bulk solution.

Table 2.2.3. *Effect of the pH of the feed solution for the multi-valent AEM.*

pH	% As transported	
	after 6h	after 24h
5	78	100
7	89	95
10	42	92
13	12	30

Feed phase: $[As(V)] = 10 \text{ mg L}^{-1}$. Stripping phase: 0.1 M NaCl .

Zhao *et al.* [20] have developed a model to predict As(V) removal by Donnan dialysis and they calculated pH values in the membrane interstitial solution, as well as the corresponding dominant As(V) species in the membrane under different experimental conditions. For a neutral bulk solution, these authors calculated a membrane pH ~ 9 at which $HAsO_4^{2-}$ is the dominant species; moreover, working at a bulk pH of 7 a higher membrane permeability to As was obtained. Thus, taking into account the pH dependent character of the As speciation in aqueous medium, it can be inferred that the dominant species of As(V) in the anion-exchange membrane is not the same as that in the external bulk solution. Additionally, due to their differences in ionic valence and hydration enthalpies, the intermembrane mobility of As(V) should be higher for $HAsO_4^{2-}$ ions than for $H_2AsO_4^-$ and AsO_4^{3-} . The hydrophilicity of the $H_2AsO_4^-$ anions is weaker and their motion in the hydrophilic zone of the membrane

would be relatively difficult, whereas the trivalent AsO_4^{3-} anions require three adjacent available positively charged functional groups, thus making the movement of AsO_4^{3-} anions in the membrane more restricted [20]. It can therefore be concluded that for AEM as well as for SLM, HAsO_4^{2-} is the main responsible for As transport.

2.2.4.3. COMPARISON OF SLM AND AEM FOR SEPARATION OF As(V) AND As(III)

Besides the total As removal, in some cases an efficient separation of As(V) from As(III) could be of extreme importance due to the different toxicity of these two inorganic arsenic forms. Moreover, an easy quantitative separation would facilitate the analytical determinations of As(V) and As(III) in inorganic arsenic-containing aqueous samples.

Experiments were done using as a feed solution As(III) at pH 7, and the obtained concentration profiles compared to the ones for As(V) are presented in Figure 2.2.4a, for the SLM, and Figure 2.2.4b for the multi-valent anion permselective AEM. As can be seen in Figure 2.2.4a, transport of As(III) through a SLM containing Aliquat 336 was not possible. This behaviour can be attributed to the fact that at pH 7 As(III) is present in its neutral form H_3AsO_3 , and, consequently, it cannot be extracted via an anion exchange mechanism. However, in the case of arsenate the transport is quantitative. This result demonstrates the feasibility of using this membrane system for separation of inorganic arsenic containing species in natural water samples.

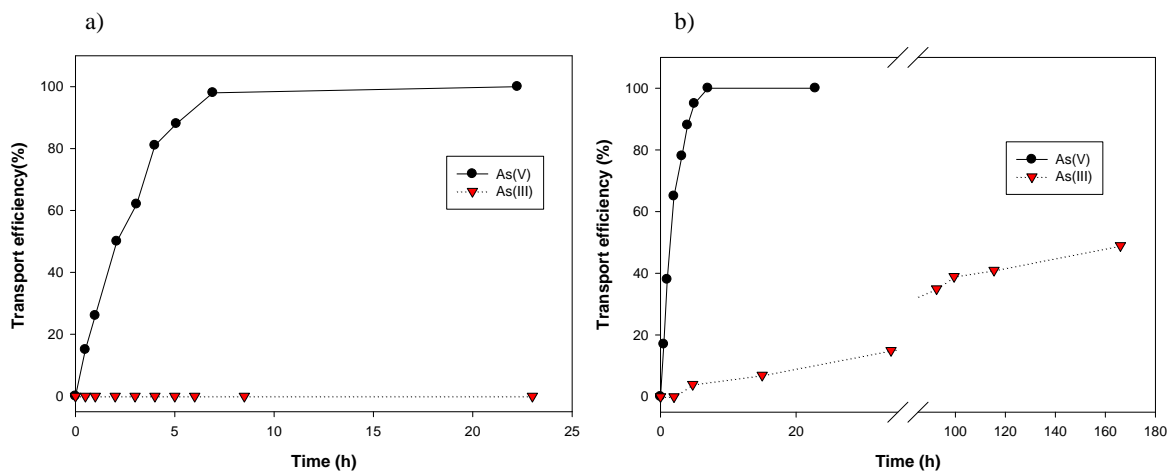


Fig. 2.2.4. As(V) and As(III) transport efficiency through (a) SLM and (b) AEM. Feed phase: $[\text{As}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, pH 7. Stripping phase: 0.1 M NaCl.

On contrary, transport of As(III) at pH 7 through the multi-valent AEM occurred even though its rate was lower compared to that of As(V) (see Figure 2.2.4b). Arsenite could be transported, at least partially, as H_2AsO_3^- ($\text{pK}_1 = 9.2$) due to the increase of the pH value of the membrane interstitial solution with respect to that of the external bulk solution as pointed out in the previous section. However, the percentage of the non-dissociated H_3AsO_3 form even in alkaline media remains significant, thus providing the driving force for its fickian diffusion to the stripping compartment. Therefore, in this case, one should expect two possible mechanisms of arsenic transport through the membrane, one based on the Donnan dialysis principle for the charged species and the other following the simple dialysis transport ruled by solute concentration gradient. In order to explore the validity of these statements, the system was allowed to run for an extended period of time. After 160 hours, the As(III) concentration in the two solutions separated by the membrane reached almost the same value, thus strongly supporting the importance of fickian based diffusion mechanism for the transport of As(III) containing species to the stripping compartment.

In spite of the fact that, in this case, complete As removal was not possible, optimization of the experimental conditions could make this membrane system feasible if the goal is to achieve high As removal degrees. A possible solution could be a pre-oxidation of As(III) contained in the water to As(V) prior to its feeding to the AEM system. Oxidation of As(III) to As(V) can be performed by various ways and has been widely reported in the literature as reviewed in [18].

However, if separation of As(III) from As(V) is desired, SLM is the membrane system of choice. The possible explanation of this very distinct behaviour of SLM and AEM most probably relates to the fact that in AEM the interstitial aqueous phase permits the transport of H_3AsO_3 since the Donnan exclusion, although high due to the high concentration of fixed charges in the membrane is ineffective towards permeation of non-electrolytes.

On the other hand, for SLM, compounds that are not negatively charged under the working conditions cannot give an ion pair with a cationic carrier and are, consequently, not extracted. Thus, transport of non-electrolytes to the stripping compartment is only possible through dynamic water clusters that might be formed in the organic phase of the extractant. However, due to its relatively high molecular size, transport of H_3AsO_3 would be hindered because of the increasing steric hindrance by the extractant alkyl groups, which in turn, would impede its solvation. Therefore, H_3AsO_3 transport via the

above mentioned aqueous phase mechanism might be expected to be significantly less important than for the case of AEM, in which the interstitial membrane phase is both aqueous and continuous.

2.2.4.4. STUDY OF THE EFFECT OF INTERFERING ANIONS

In order to compare the two types of membranes in terms of their selectivity towards As(V), transport studies for identifying possible interferences by other inorganic anions present in the aqueous medium were carried out. Taking into account that the arsenate transport is based on an anion-exchange mechanism, the presence of other anions in natural waters could affect the rate of the As transport and its removal efficiency. For this reason, MilliQ water was spiked with 10 mg L^{-1} As(V) and the following anions $[\text{NO}_3^-] = 12.4 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 9.6 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{HCO}_3^-] = 12.2 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 19.4 \text{ mg L}^{-1}$. The concentrations of these anions were chosen to be the same equivalents as As(V). The results are presented in terms of arsenic concentration profiles for each membrane type (Figure 2.2.5), with or without accompanying anions in the feed solution. As it can be observed in both cases, despite the anions were co-transported with As(V) oxyanions, this did not significantly affect the performance of SLM and AEM, especially in what concerns the total arsenic removal efficiencies of these two systems. Certainly, this conclusion applies within the concentration range studied and can not be generalized for all ionic compositions and/or concentration levels. However, it does indicate that the results obtained with model bi-ionic systems can be extended to multi-ionic systems that are typical for natural water matrixes.

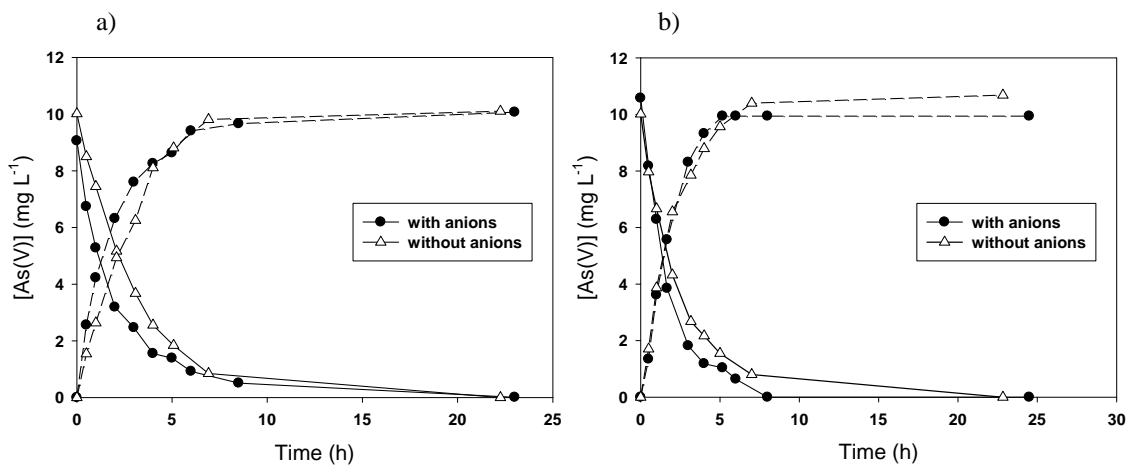


Fig. 2.2.5. As(V) concentration profiles in the feed and stripping solutions when alone or when accompanied in the feed solution by other anions for SLM (a) and multi-valent AEM (b). Feed phase: $[\text{As(V)}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, pH 7, with and without anions. Stripping phase: 0.1 M NaCl .

2.2.5. REFERENCES

- [1] I. Villaescusa, J-C. Bollinger, Arsenic in drinking water: sources, occurrence and health effects (a review), *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 7 (2008) 307-323.
- [2] P.Pal, M. Sen, A.K. Manna, J. Pal, P. Pal, S.K. Roy, P. Roy, Contamination of groundwater by arsenic: a review of occurrence, causes, impacts, remedies and membrane-based purifications, *J. Integr. Environ. Sci.* 4 (2009) 1-22.
- [3] M. Sen, A. Manna, P. Pal, Removal of arsenic from contaminated groundwater by membrane-integrated hybrid treatment system, *J. Membr. Sci.* 354 (2010) 108-113.
- [4] N. Ben Issa, V. Rajakovic-Ognjanovic, B.M. Jovanovic, L.V. Rajakovic, Determination of inorganic arsenic species in natural waters. Benefits of separation and preconcentration on ion-exchange and hybrid resins, *Anal. Chim. Acta* 673 (2010) 185-193.
- [5] R. Güell, C. Fontàs, V. Salvadó, E. Anticó, Modelling of liquid-liquid extraction and liquid membrane separation of arsenic species in environmental matrices, *Sep. Pur. Technol.* 72 (2010) 319-325.
- [6] A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M. Sastre, *Handbook of membrane separations*, CRC Press, Boca Raton, (2009).
- [7] M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers (1996).
- [8] S. Schlosser, R. Kertesz, J. Martak, Recovery and separation of organic acids by membrane-based solvent extraction and pertraction - An overview with a case study on recovery of MPCA, *Sep. Pur. Technol.* 41 (2005) 237-266.
- [9] R. Molinari, T. Poerio, P. Argurio, Selective removal of Cu^{2+} versus Ni^{2+} , Zn^{2+} and Mn^{2+} by using a new carrier in a supported liquid membrane, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 470-477.
- [10] F.G. Donnan, Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to physical-chemical physiology, *J. Membr. Sci.* 100 (1995) 45-55.
- [11] T. Ktari, C. Larchet, B. Auclair, Mass transfer characterization in Donnan dialysis, *J. Membr. Sci.* 84 (1993) 53-60.
- [12] M. Hichour, F. Persin, J. Sandeaux, C. Gavach, Fluoride removal from waters by Donnan dialysis, *Sep. Pur. Technol.* 18 (2000) 1-11.

- [13] P. Prakash, A.K. SenGupta, Modeling $\text{Al}^{3+}/\text{H}^+$ ion transport in Donnan membrane process for coagulant recovery, *Am. Inst. Chem. Eng.* 51 (2005) 333-344.
- [14] P. Prakash, D. Hoskins, A.K. SenGupta, Application of homogeneous and heterogeneous cation-exchange membranes in coagulant recovery from water treatment plant residuals using Donnan membrane process, *J. Membr. Sci.* 237 (2004) 131-144.
- [15] K. Pyrzyńska, Preconcentration and recovery of metals ions by donnan dialysis, *Microchim. acta*, 153 (2006) 117-126.
- [16] S. Velizarov, M. A. Reis, J.G. Crespo, Removal of trace mono-valent inorganic pollutants in an ion exchange membrane bioreactor: analysis of transport rate in a denitrification process, *J. Membr. Sci.* 217 (2003) 269-284.
- [17] C.T. Matos, R. Fortunato, S. Velizarov, M.A. Reis, J.G. Crespo, Removal of mono-valent oxyanions from water in an ion exchange membrane bioreactor: influence of membrane permselectivity, *Water Res.* 42 (2008) 1785-1795.
- [18] S. Velizarov, J.G. Crespo, M.A. Reis, Removal of inorganic anions from drinking water supplies by membrane bio/process, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 3 (2004) 361-380.
- [19] S. Velizarov, M.A. Reis, J.G. Crespo, The Ion-Exchange Membrane Bioreactor: Developments and perspectives in drinking water treatment, In: *Water purification and management*, J. Coca-Prados and G. Gutiérrez-Cervelló (Eds.), NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security, Springer Sci. pp. 119-145 (2011).
- [20] B. Zhao, H. Zhao, J. Ni, Modeling of the Donnan dialysis process for arsenate removal, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 170-175.
- [21] B. Zhao, H. Zhao, J. Ni, Arsenate removal by Donnan dialysis: effects of the accompanying components, *Sep. Pur. Technol.* 72 (2010) 250-255.
- [22] C. Fontàs, V. Salvadó, M. Hidalgo, Selective enrichment of palladium from spent automotive catalysts by using a liquid membrane system, *J. Membr. Sci.* 223 (2003) 39-48.
- [23] P.R. Danesi, Separation of metal species by supported liquid membrane, *Sep. Sci. Technol.* 19 (1984) 857-894.
- [24] K. Sarangi, E. Padhan, P.V.R.B. Sarma, K.H. Park, R.P. Das, Removal/recovery of hydrochloric acid using Alamine 336, Aliquat 336, TBP and Cyanex 923, *Hydrometallurgy* 84 (2006) 125-129.

2.3. DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF POLYMER INCLUSION MEMBRANES FOR THE TRANSPORT OF AS INORGANIC SPECIES FROM WATER SAMPLES

2.3.1. ABSTRACT

This study involves the preparation of different polymer inclusion membranes (PIMs) based on the polymer cellulose triacetate and the extractant Aliquat 336 (a mixture of quaternary ammonium chlorides) for the transport of inorganic As species at neutral pH. PIMs have been investigated in terms of composition of the membrane and characterizing its extraction and transport properties. The role of the plasticizer on As(V) transport was investigated and better results were obtained when the membranes did not contain any plasticizer. To deepen in the interaction between the membrane composition and arsenate transport, PIMs were characterized in terms of electrical impedance spectroscopy taking advantage of the conducting properties of both the carrier (Aliquat 336 is an ionic liquid) and the plasticizer 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE). A large dependence of the resulting dielectric constant was observed in relation to the membrane composition, which allowed interpreting the different transport mechanism that takes place when the membrane contains or not the plasticizer. The effect of carrier content was also studied, and it was found that As(V) flux became significant when Aliquat 336 content was higher than 16% (w/w) and reaching a quantitative transport in 5 h when the carrier increased up to 28.8% (w/w). Moreover, it was shown that the transport of arsenate was not affected by the presence of other ions present in the matrix, and furthermore, the developed PIM resulted in a very slow transport of As(III) as a neutral species due to passive diffusion, allowing As(V)/As(III) separation.

2.3.2. INTRODUCTION

The presence of arsenic in natural waters and industrial and domestic wastewaters is a major problem in different areas of the world since this metalloid is considered a potent human carcinogen [1,2]. Its toxicity is closely related to its oxidation state: the most common forms of As in natural water are arsenate [As(V)] and arsenite [As(III)]

[3]. Due to the high As toxicity, it is of great importance to develop separation systems for the treatment of polluted waters which can also facilitate the monitoring of As and its speciation.

Separation systems based on polymer inclusion membranes (PIMs) are expected to provide efficient and cost-effective technologies for the treatment of As polluted waters. A typical PIM consists of a polymer to provide mechanical strength, a plasticizer or modifier to provide elasticity and increase the solubility of the extracted species in the membrane liquid phase, and a carrier molecule for facilitating the selective transport of the analytes [4]. The fact that the carrier is incorporated into a gel network of a polymeric material increases the viscosity and, thus, prevents the loss of the membrane phase to aqueous phases [5]. The choice of the different constituents of the membrane is crucial to ensure its efficiency, so it is important to investigate the effect of the different components on the transport of the target species. Among the polymers used to form the gel-like network which entrap the carrier molecules, poly(vinylchloride) (PVC) or cellulose triacetate (CTA) are the two major polymers used for most of the studies conducted so far, and normally PIMs are formed using indistinctly both polymers [6-9]. The nature of the plasticizer used to form the membrane is also a key parameter to consider. Plasticizers are organic compounds based on a hydrophobic alkyl backbone with one or several highly solvating polar groups and that are added to hard, stiff plastics to make them softer and more flexible. The softening action of plasticizers, plasticization, is usually attributed to their ability to reduce the intermolecular attractive forces between chains in the polymer systems. For this reason, it is anticipated that in PIMs the presence of these compounds may influence the mobility of the components depending on the degree of interaction between the different constituents of the membrane and the characteristics of the polymeric medium [10]. Among them, 2-Nitrophenyl octyl ether is the main compound used as plasticizer in the majority of successful PIM studies since produces the highest PIM transport flux due to its high dielectric constant as well as to the specific interactions that are formed between the carrier, the plasticizer and the polymer inside the polymer matrix.

Moreover, it is noteworthy that several carriers such as quaternary ammonium salts and phosphoric acid esters can also play the role of a plasticizer. Consequently, in such cases, no additional plasticizers may be necessary [4,11]. In this sense, some successful PIMs containing only PCV and Aliquat 336 can be found in literature for the transport of metallic species, such as Cd and Cu [13] as well as anions such thiocyanate

[13]. Moreover, J. Konczyk *et al.* uses Aliquat 336 as plasticizer in a PIM system for the removal of Cr(III) containing D2EHPA as carrier [14].

In earlier works, we investigated the transport of both As(V) and As(III) through a supported liquid membrane (SLM) system using the extractant Aliquat 336 (a mixture of quaternary ammonium chlorides) dissolved in dodecane modified with 4% dodecanol at two different pHs, pH= 13 [15] and neutral pH [16]. At pH 13 both As(V) and As(III) are present in anionic form, and thus, they could be quantitatively extracted by Aliquat 336 via an anion-exchange mechanism. However, due to different kinetic performances of arsenate and arsenite, their separation was possible. When the SLM was contacted with a feed solution containing As(III) and As(V) at pH=7, only the latter species, which is anionic at that pH, was transported.

To our knowledge, in literature there is only one work dealing with the use of PIMs for As(V) removal [17]. In that work, a polymer inclusion membrane based on CTA and dibutyl butyl phosphonate (DBBP) was used to transport As(V) from sulfuric acid media, and it was found that arsenic transport was strongly influenced by sulfuric acid concentration. To allow As uphill transport a triple cell setup containing two membranes was needed in order to continuously vary sulfuric acid content and thus, allowing As migration.

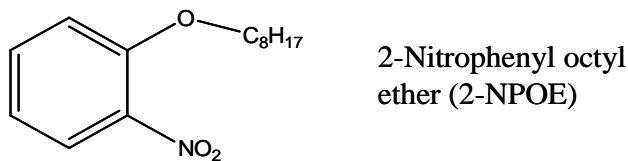
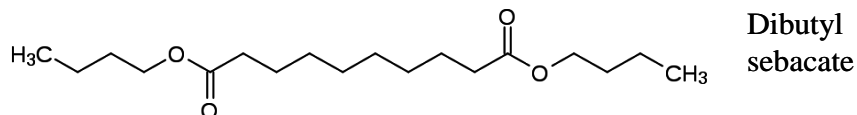
The aim of the present work is to investigate the use of stabilized membranes based on CTA and Aliquat 336 for the transport of inorganic arsenic species contained in environmental samples at neutral pH. For that, different PIM have been prepared and our efforts have been focused on optimizing the composition of the membrane and characterizing the transport properties. Moreover, to elucidate the intrinsic relationship between As(V) transport and membrane composition, several membranes have been characterized by electrical impedance spectroscopy to determine their electrical properties, given by the conducting ability of the carrier. Besides, the chemistry of the aqueous solutions making up the source and receiving phases has also been investigated, such as the effect of pH of the feed phase as well as the presence of different anions that can interfere, among others. Finally, in order to have a broad overview of the possibilities and drawbacks of PIM for the treatment of As containing waters, the achievements of the present work are compared to those from both an SLM containing the same carrier and a commercial anion-exchange membrane.

2.3.3. EXPERIMENTAL

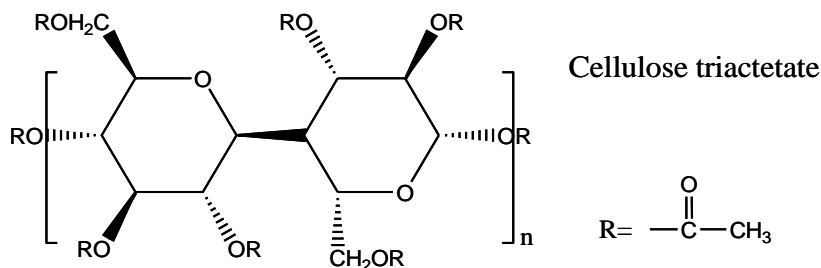
2.3.3.1. REAGENTS AND SOLUTIONS

Stock solutions (100 mg L^{-1}) of As(V) and As(III) were prepared from the solids $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) and NaAsO_2 (Fluka), respectively. Working solutions of As(V) were prepared by dilution of the corresponding stock solutions in Milli-Q water and the resulting pH was around 7. However, to get this pH in the case of As(III) working solutions, it was necessary to acidify with the corresponding amount of HCl. Sodium chloride was used to prepare the stripping solution. Calibration standards of As were prepared using the Spectrascan standard solution for atomic spectroscopy (Teknolab). All reagents and solvents were analytical reagent grade and distilled water was purified through a Milli-Q Plus system (Millipore).

(a) Plasticizers



(b) Polymer



(c) Carrier

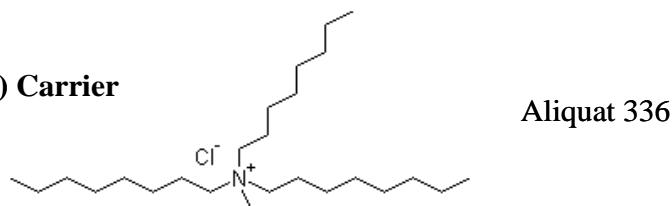


Fig. 2.3.1. Chemical structures of plasticizers (a), polymer (b) and carrier (c) used in this study.

The extractant, tricaprilmethylammonium chloride (Aliquat 336), the polymer cellulose triacetate (CTA) as well as the plasticizers 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE) (99%) and dibutyl sebacate (DBS) (99%) were purchased from Fluka Chemie. The chemical structures of the polymer, the plasticizers and the carrier tested in this study are shown in Fig. 2.3.1. Chloroform (Panreac; Spain) was used to dissolve CTA. All these reagents were used as received.

Both spiked tap and river water samples were obtained after adding the appropriate amount of As(V) to a tap water sample from the city of Girona (Spain) as well as to a sample from the river “Riera d’Osor” located in the nearby of the same city. Both samples were analyzed to determine the major ions concentration, and it is known that in this area hydrogen carbonate concentration is in the range 150-200 mg L⁻¹.

2.3.3.2. POLYMER INCLUSION MEMBRANES PREPARATION

PIMs were prepared dissolving CTA (200 mg) in chloroform (20mL) and adding the appropriate plasticizer (normally 0.3 mL) and carrier (Aliquat 336) [18]. This solution was poured into a 9.0 cm diameter flat bottom glass Petri dish which was set horizontally and covered loosely. The solution was allowed to evaporate over 24 hours at room temperature, and the resulting film was then carefully peeled off the bottom of the Petri dish and placed in the membrane permeation facing the source phase.

2.3.3.3. TRANSPORT EXPERIMENTS

Transport experiments were carried out using a permeation cell shown elsewhere [19] with an exposed membrane area of 11.5 cm² which separated the aqueous phases (190 mL of both feed and stripping solutions). The experiments were initiated when stirring was started with a stirring rate of 800 rpm. All experiments were carried out at ambient temperature (22±1°C).

Samples were taken at regular time intervals from the feed and strip compartment and analyzed by ICP-AES.

For all the permeation experiments performed, the permeability P (cm min⁻¹), defined as $J/[As]_{tot,0}$, where J is the molar flux (mol cm⁻²s) was evaluated as follows:

$$P = \frac{J}{[As]_{f,0}} = \frac{-d[As]}{dt} \cdot \frac{V}{A} \cdot \frac{1}{[As]_{f,0}} \quad (2.3.1)$$

where A (cm²) is the effective membrane area and V (cm³) is the volume of the aqueous feed solution, t (s) is the time and [As]_{f,0} is the total concentration of arsenic in the feed phase at time 0.

Integrating Eq. (2.3.1), assuming that permeability is time-independent, the following equation is obtained:

$$\ln \frac{[As]_{feed(t)}}{[As]_{feed(0)}} = -\frac{A}{V} Pt \quad (2.3.2)$$

Then, the permeability P can be calculated from the slope of the linear representation ln[As]_{f,t}/[As]_{f,0} vs. time. Typically duplicates were performed for each experiment, and standard deviation for the permeability values was in the range 0.01-0.07.

The system can also be studied in terms of As transport efficiency determined by the use of Eq. (2.3.3):

$$As \text{ transported}(\%) = \frac{[As]_{strip(t)}}{[As]_{feed(0)}} \times 100 \quad (2.3.3)$$

where [As]_{strip(t)} denotes the As concentration in the stripping compartment at an elapsed time.

2.3.3.4. APPARATUS

A sequential inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES) (Liberty RL, Varian, Mulgrave, Vic., Australia) was used to determine the total concentration of As in the aqueous solutions at λ=188.979 nm.

The pH values were determined with a Crison Model GLP 22 pH meter and the concentrations of the anions were measured with a 761 Compact IC (Metrohm) ionic chromatograph with an automatic injector (813 Compact Autosampler).

2.3.3.5. ELECTRICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY (IS) MEASUREMENTS

The test cell for impedance spectroscopy measurements consists of a Teflon support with two Pt electrodes where the membranes are placed and the system is screwed down. The electrodes were connected to a Frequency Response Analyzer or FRA (Solartron 1260, England) and measurements were recorded for 100 data points with frequency (f) ranging between 100 Hz and 10^7 Hz, at a maximum voltage of 0.01 V.

To ensure common membrane working conditions (contact with solutions), the samples were maintaining in 0.002 M NaCl solution for 24 h. Then, they were taken out and surface dried with paper previously to put in the test cell.

The impedance is a complex number, $Z = Z_{\text{real}} + j Z_{\text{img}}$, which can be separated into real and imaginary parts by algebra rules. Membrane electrical parameters can be determined by analyzing the impedance plot (Z_{real} versus $-Z_{\text{img}}$) by considering an equivalent circuit formed by a parallel association of a resistance (R) and a capacitor (C), which is related to Z_{real} and Z_{img} by the following expressions [20,21]:

$$Z_{\text{real}} = (R/[1 + (\omega RC)^2]); \quad Z_{\text{img}} = - (\omega R^2 C/[1 + (\omega RC)^2]) \quad (2.3.4)$$

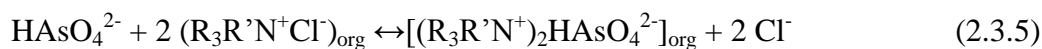
where ω represents the angular frequency ($\omega=2\pi f$).

2.3.4. RESULTS AND DISCUSSION

2.3.4.1. FUNDAMENTALS OF TRANSPORT

The degree of protonation and electric charge of both arsenite and arsenate are dependent on pH. At neutral pH, the arsenate ions predominates in the forms of both H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} ($\text{pK}_{\text{a}1}= 2.19$, $\text{pK}_{\text{a}2}= 6.94$, $\text{pK}_{\text{a}3}= 11.50$), and these two forms are in equal proportion in the solution. At the same pH, arsenite is present as neutral species ($\text{pK}_{\text{a}1}= 9.1$, $\text{pK}_{\text{a}2}= 12.1$, $\text{pK}_{\text{a}3}= 13.4$).

In the case of As(V) species, and based on our previous results with SLM systems, it can be assumed that at pH 7 it is extracted by Aliquat 336 ($\text{R}_3\text{R}'\text{N}^+\text{Cl}^-$) according to the following ion exchange reaction [16]:



A possibility to reverse this extraction reaction is the use of chloride at high concentration. In this situation, it is expected that arsenic species will be released due to the dissociation of the ion pair formed in the organic phase. For that, we tested 0.1 M of both HCl and NaCl as stripping solutions and a feed solution consisting of 10 mg L⁻¹ As(V) at pH 7 and a PIM made of CTA (28.8% w/w), Aliquat 336 (26.2% w/w) and NPOE (45% w/w). This PIM membrane composition was chosen based on previous studies on the transport of Cd anionic species in chloride media by PIM containing Aliquat 336 [22]. The obtained results are shown in Fig. 2.3.2 as As(V) time-course concentration profiles for both stripping solutions.

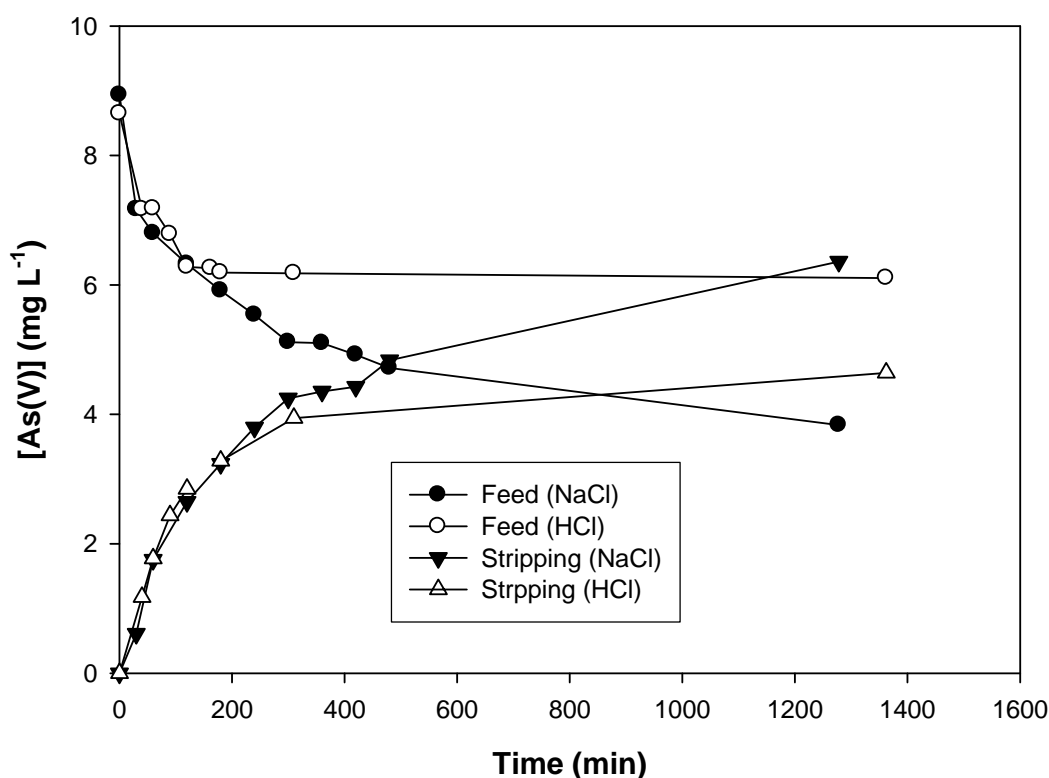


Fig. 2.3.2. Time-course concentration profiles for As(V) when using MI (with NPOE). Feed phase: 10 mg L⁻¹ As, pH=7. Stripping phase: 0.1 M NaCl.

As it can be seen, even though chloride concentration is the same in both cases, the transport of As was significantly different. In the case of HCl, the transport of As drastically decreased after 5 hours, whereas the use of NaCl allowed its continuous

transport. From the measurements of the pH of the source phase it could be stated that in the first case, a transport of HCl molecules also occurred, since the pH of this phase was continuously decreasing, and changing from 6.89 to 3.87 after 24 hours. It is known that Aliquat 336 in a SLM can transport HCl [23]. In the present study, the transport of HCl from the stripping side to the feed side of the membrane is responsible for a neutralization reaction resulting in the formation H_2AsO_4^- and thus decreasing the transport of arsenic species. To avoid this effect, a 0.1 M NaCl solution was fixed for further experiments.

2.3.4.2. EFFECT OF MEMBRANE COMPOSITION

Influence of the plasticizer on As(V) transport

As mentioned in the introduction, the composition of the PIM is crucial to ensure an effective separation system. Thus, we investigated the effect of the plasticizer on CTA/ Aliquat 336 membranes. For that, we chose two different kinds of plasticizers: NPOE, bearing an aromatic ring, and dibutyl sebacate, which is an aliphatic compound (see Fig 2.3.1a). The resulting membranes are labelled as M1 and M6, respectively. Moreover, since Aliquat 336 also acts as a plasticizer, we also tested a membrane made only with CTA and carrier (M4). Table 2.3.1 shows the composition of the three membranes as well as their efficiency in terms of As(V) transport in 5 hours.

Table 2.3.1. Effect of the nature and content of the plasticizer forming the PIM on As(V) transport. Feed phase: 10 mg L^{-1} As, $\text{pH}=7$. Stripping phase: 0.1 M NaCl .

Membrane	CTA (mg)	Plasticizer (0.3 g)	Aliquat 336 (g)	As(V) transport (%) (5h)
M1	200	NPOE	0.1818	43.0
M4	200	-	0.1818	96.7
M6	200	Dibutyl sebacate	0.1818	57.8

As it can be seen, the membrane without plasticizer (M4) allowed a faster transport of As(V) than those with plasticizer. In this latter case, low permeability values were obtained ($0.087 \text{ cm min}^{-1}$ and $0.040 \text{ cm min}^{-1}$ for M6 and M1, respectively) when

compared to M4 ($0.265 \text{ cm min}^{-1}$), even though the three membranes contained the same amount of carrier. Surprisingly, in the present system, the membrane containing NPOE resulted to be the less efficient, when typically membranes constituted by NPOE/CTA/Aliquat 336 showed a good performance for the transport of anionic species such as CdCl_3^- [22] and PtCl_6^{2-} [24]. Besides, in this latter work dealing with the transport of Pt(IV) from a chloride media, an SLM containing the same carrier was also investigated, and similar flux values both SLM and PIM (containing NPOE) were obtained, pointing out that viscosity effects do not affect the good performance of the PIM.

Hence, our results seem to indicate that NPOE is not an appropriate solvent for the transport of As species. To support this approach, an experiment using NPOE as organic solvent in an SLM system containing 0.5 M Aliquat 336 was performed and fixing the feed and stripping composition as in the PIM experiments. Under these conditions, only 47% of As was transported to the stripping phase after 5 hours, whereas when the mixture dodecane/dodecanol (4%) was used as organic solvent [16], instead of NPOE, a 84 % of transport was achieved at the same time.

Therefore, our results reveal that the choice of a suitable PIM composition is not only based on the degree of interaction between the different components of the membrane, but also on the species to be transported.

Since another important parameter affecting the transport of ionic species is the conductivity of the membrane [25], PIM prepared with or without NPOE were further characterized by electrical impedance spectroscopy (IS).

Electrical impedance spectroscopy characterization of PIM

Aliquat 336 is an ionic liquid at room temperature, and thus, it has excellent conducting properties. In an earlier study, IS was used to determine the electrical properties, such as the electrical resistance, of supported ionic liquids membranes in contact with saline solutions [25]. Besides, NPOE is an organic compound with a high dielectric constant ($\epsilon=23$). Therefore, IS measurements can help in interpreting the possible ability of different PIM to transport charged species.

The composition of the different membranes tested is shown in Table 2.3.2, and it comprises membranes without plasticizer and different carrier content (M2, M3 and

M4) as well as a membrane made of polymer and NPOE (M5) and a PIM consisting of the three components (M1).

Table 2.3.2. Composition of the different PIMs and their corresponding conductivity (σ) and dielectric constant (ϵ) as well as the permeability values for As(V).

PIM	CTA (%)	Aliquat 336 (%)	Plasticizer		$\sigma_m (\Omega \cdot m)^{-1}$	ϵ_m	P ($cm \cdot min^{-1}$)
			NPOE (%)				
M1	28.8	26.2	45		$(9.9 \pm 0.9) \times 10^{-4}$	22.5 ± 1.3	0.040
M2	91	9	0		$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-7}$	4.9 ± 0.6	0
M3	74	26	0		$(4.5 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	21.0 ± 1.2	0.117
M4	54.2	47.6	0		$(3.3 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	48.0 ± 1.8	0.265
M5	30	0	70		$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	17.7 ± 1.0	0

Fig. 2.3.3 shows a comparison of the impedance plots for membranes M1, M3 and M4, which permits us to determine differences in the electrical behaviour associated to CTA and Aliquat 336 percentages (samples M3 and M4) but also the effect of NPOE plasticizer for similar Aliquat 336 percentage (samples M1 and M3). For the three membranes two different contributions are clearly observed in both Nyquist (Fig. 2.3.3.a) and Bode (Fig. 2.3.3.b) diagrams, which correspond to: i) the electrode-membrane interface, for frequency lower than 10 kHz, and ii) the bulk membrane phase for $f > 10$ kHz, according to the experimental points shown in Fig. 2.3.3.b. Moreover, the contributions of the three membranes correspond to a depressed semi-circle which is associated to a parallel resistance-constant phase element ($R_m Q_m$) equivalent circuit as it is also included in Fig. 2.3.3.a, where a small contribution associated to wire connection is also indicated. The impedance for the non-ideal capacitor or constant phase element (CPE) is given by [26]: $Q(\omega)^* = Y_o(j\omega)^{-n}$, where Y_o represents the admittance ($Y_o = R_o \tau_o^{-n}$) and n is an empirical parameter ($0 \leq n \leq 1$); in the case of CPE elements an equivalent capacitance (C^{eq}) can be determined by [27]:

$$C^{eq} = [(RY_o)^{(1/n)}] / R \quad (2.3.6)$$

The IS data shown in Fig. 2.3.3.a seem indicate a significant effect of Aliquat 336 content on the electrical resistance (real part of the impedance), while rather similar results are obtained for both real and imaginary part of the impedance (Fig. 2.3.3.b) when samples with the same Aliquat 336 content are compared.

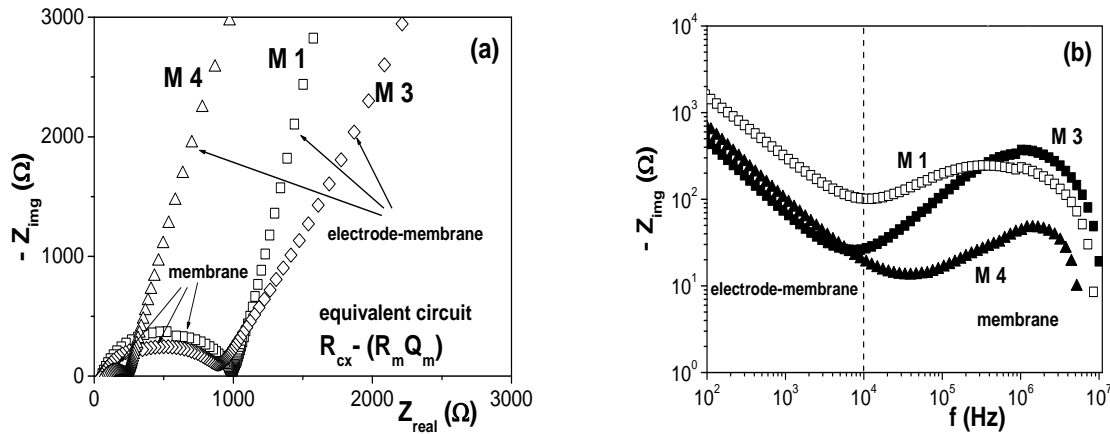


Fig. 2.3.3. A comparison of impedance plots, (a) Nyquist plot ($-Z_{img}$ vs Z_{real}) and (b) Bode plot ($-Z_{img}$ vs frequency), for membranes M1, M3 and M4.

The non-linear fit [28] of the IS experimental points shown in Fig. 2.3.3a allows the determination of the electrical resistance (R_m) and equivalent capacity (C_m) of the different membranes. However, differences in R_m and C_m values among the studied membranes do not exactly represent material differences since they are extensive or size-dependent parameters. For that reason, membrane conductivity (σ) and dielectric constant (ϵ) were determined taking into account the expressions for homogeneous conductors and plane-plate capacitors, respectively [21]:

$$\sigma_m = \Delta x / R_m S \quad (2.3.7)$$

$$\epsilon_m = C_m \Delta x / S \epsilon_0 \quad (2.3.8)$$

where S and Δx are the membrane area and thickness respectively, while ϵ_0 represents the permittivity of vacuum. The obtained values are also indicated in Table 2.3.2, where differences among the studied samples can be observed.

Fig. 2.3.4 shows that an increase in the Aliquat 336 concentration in a PIM results in a significant increase in the membrane conductivity (Fig. 2.3.4a) and dielectric constant (Fig. 2.3.4b). This result could be related to the increase of the hydrophilic

character of the membranes and, consequently, with possible electrolyte solution uptake. The trend line describing the dependence of PIM conductivity on its Aliquat 336 concentration was used to calculate the conductivity value of another membrane (31% Aliquat 336 and 69 % PVC) different from those included in regression equation. Good agreement between the predicted ($1.1 \times 10^{-3} (\Omega \cdot m)^{-1}$) and the experimentally determined ($(0.95 \pm 0.03) \times 10^{-3} (\Omega \cdot m)^{-1}$) values was obtained (15 % relative error but PVC was used instead of CTA), which supports the reliability of the EIS results and the predominant effect of Aliquat 336 in the electrical conductivity of these membranes.

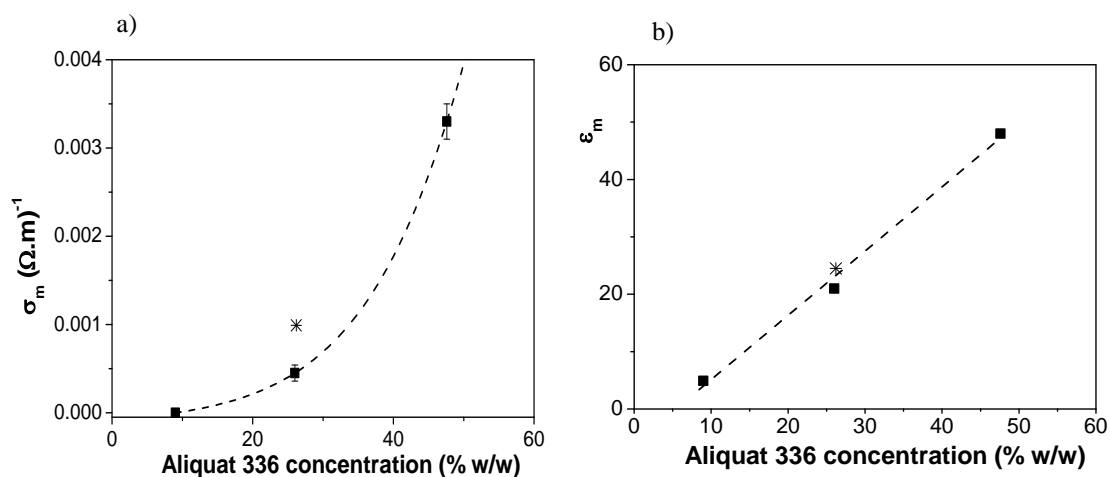


Fig. 2.3.4. Variation of membrane conductivity (a) and dielectric constant (b) with Aliquat 336 content for membranes M2, M3 and M4 (■). Point (*) corresponds to membrane M1.

Fig. 2.3.4b presents the relationship between the dielectric constant of a PIM and its Aliquat 336 concentration which was found to be linear.

Taking into account that the membrane with the highest dielectric constant (M4, 47.6 % Aliquat 336) also exhibited the highest As(V) permeability coefficient, it was concluded that, the As(V) transport efficiency improved at higher membrane polarity despite the higher viscosity of the membrane liquid phase in the absence of plasticizer. On the basis of this finding we suggest that HAsO_4^{2-} was the most likely As(V) species to be extracted to a considerable extent into the PIM despite the bulkiness of the corresponding ion pair ($(\text{R}_3\text{R}'\text{N}^+)_2\text{HAsO}_4^{2-}$, Eq. (2.3.5)). The diffusion coefficient of this bulky ion-pair is very low, however, due to the high polarity of the membrane liquid phase it can be expected that this ion-pair will dissociate to a considerable extent thus leading to faster transport for HAsO_4^{2-} based on a ‘hopping’ mechanism. The PIM can be viewed in this case as an ion-exchange membrane with pseudo-fixed positive

sites ($R_3R'N^+$) and mobile anions ($HAsO_4^{2-}$ and Cl^-) ‘hopping’ in a counter-current fashion between these sites [29]. The resulting coupled diffusion coefficient of $HAsO_4^{2-}$ can be expected to be considerably higher than the diffusion coefficient of the bulkier $(R_3R'N^+)_2HAsO_4^{2-}$.

The unexpected on first glance difference in the transport efficiency of PIMs M1 and M3 (Table 2.3.2) which contained the same Aliquat 336 concentration and had the same polarity can be explained by the fact that NPOE increased the distance between the pseudo-fixed positive sites ($R_3R'N^+$) in the membrane. Since As(V) was transported by a ‘hopping’ mechanism, such an increase led to a lower transport rate.

Because of the negative influence of both NPOE and DBS on the transport efficiency of Aliquat 336/CTA PIMs for As(V), membranes without a plasticizer were further studied.

Effect of carrier concentration

As can be seen in Table 2.3.2, the permeability values of PIMs consisting on CTA and different amounts of Aliquat 336 are dependent on carrier content. Thus, we investigated the effect carrier concentration on As(V) permeability. The obtained results are presented in Fig. 2.3.5.

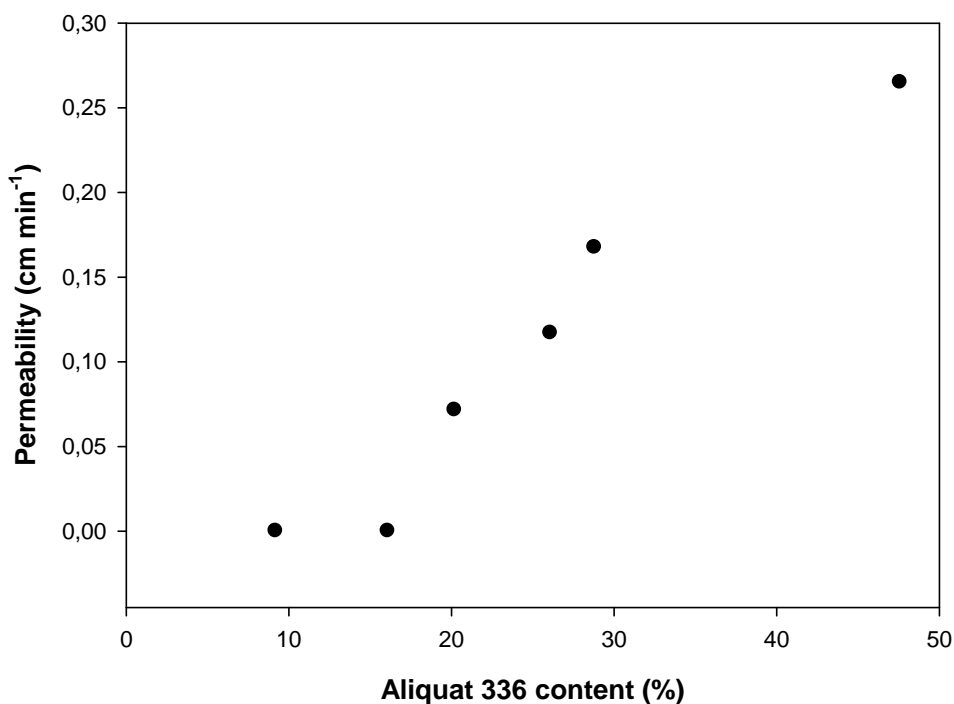


Fig. 2.3.5. Effect of Aliquat 336 content on As(V) permeability. Feed phase: 10 mg L^{-1} As(V) $pH=7$. Stripping phase: 0.1 M NaCl .

From this figure, it can be observed that significant transport did not occur until the carrier content of 16%(w/w). It is known that PIM incorporates a network of nano-sized channels and there is a threshold concentration of carrier above which the channels connect both sides of the membrane and transport across the membrane is possible [30]. Highest permeability value was achieved for membrane M4 (52.4% CTA+ 47.6% Aliquat 336), and thus, this membrane composition was chosen to perform further experiments.

2.3.4.3. PIM PERFORMANCE ON As(V) AND As(III) TRANSPORT

Speciation of arsenic is of great interest due to the well-known fact that As(III) and As(V) inorganic species are far more toxic than organic species, and the toxicity of As(III) is higher than that of As(V). With this objective, the PIM system was tested as a simple separation method which could compete with other well established procedures involving in some cases a chemical oxidation or reduction step. Moreover, taking into account the acid-base properties of the element, the experiments were performed at different pH values of the feed solution. The obtained results are plotted in Fig 2.3.6 (a) for As(V) and (b) for As(III). As it can be observed, the designed system allows a quantitative transport of As(V) for the three pH values tested. Permeability coefficients were calculated and only slight differences were obtained ($0.174 \text{ cm min}^{-1}$, $0.265 \text{ cm min}^{-1}$, $0.226 \text{ cm min}^{-1}$ at pH 5, 7 and 10, respectively). The lower value at pH 5 can be related to the less labile species H_2AsO_4^- as mentioned before.

In the case of As(III), the concentration profile in transport experiments indicates that during the first 5 h nearly no transport occurs independently on the pH of the source solution. In the pH range 5-9 As(III) is present as the neutral species H_3AsO_3 which can not be extracted by the quaternary ammonium salt. Higher pH was not tested because it can cause the hydrolysis of CTA and, thus, the degradation of the PIM. Moreover, as can be observed in the figure, when the experiment is allowed to run for a longer time period, a moderate decrease in the As concentration in the feed phase takes place, being the neutral As species transported to the stripping side. This diffusion mechanism was also observed for As(V) in PIM made of CTA and DBBP [17].

In conclusion, the separation of As(V)/As(III) is possible in only 5 hours of experiment whereas at longer time inorganic As removal can be possible using the same membrane system.

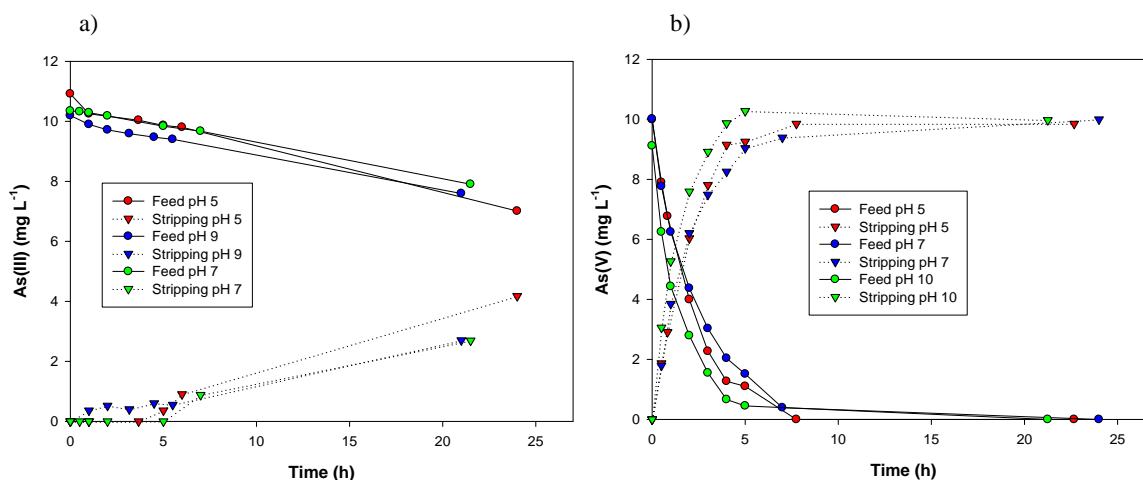


Fig. 2.3.6. Effect of the pH on both As(V) and As(III) transport. PIM (M4: 52.4% CTA+47.6% Aliquat 336). Feed phase: 10 mg L⁻¹ As, pH=7. Stripping phase: 0.1 M NaCl.

2.3.4.4. EFFECT OF THE ANIONS PRESENT IN THE MATRIX

The arsenic concentration in water is generally within the range from $\mu\text{g L}^{-1}$ to mg L^{-1} levels, and is much lower than that of other major anionic components normally present, such as chloride, sulphate, bicarbonate, etc. Therefore, the water composition usually plays a critical role in As removal. Interferences due to the presence of anions have been reported in the sorption process of arsenate with iron(III)-chelated iminodiacetic resins [31] and polymeric Al/Fe modified montmorillonite [32], being phosphate the main interfering species. Moreover, some experiments undertaken in our laboratory with commercial anion exchange cartridges have demonstrated a decrease in the As(V) uptake related to the presence of hydrogen carbonate [33].

To test the possible interferences of anions present in the feed solution on As(V) transport, different experiments were performed, using both synthetic samples as well as spiked natural waters. The compositions of the samples are presented in Table 2.3.3, together with permeability values and percentage of arsenate recovered in the stripping solution. A synthetic solution prepared in Milli-Q water and containing an equal amount

(in terms of equivalents) of anions as of As(V) was tested in the first place. The arsenic concentration was 10 mg L^{-1} and comparing the obtained results with those for a synthetic solution without anions, similar permeability values as well as percentage of arsenic extraction were found. The analysis of the anions present in the stripping compartment showed that the anionic species initially present in the feed solution were also transported through the membrane but without affecting the As(V) transport. This result encourage us to check the membrane performance at low arsenic concentration in spiked natural waters (tap water and river water), which composition in terms of major anions and cations was previously characterized. Hence, these waters contain also chloride, higher amounts of hydrogen carbonate but lower concentration of phosphate (as expected in non-contaminated waters).

Table 2.3.3. *Effect of the presence of different ions on As(V) permeability and PIM efficiency. Feed phase: 10 mg L^{-1} As, $\text{pH}=7$. Stripping phase: 0.1 M NaCl . PIM: M4 (52.4% CTA+47.6% Aliquat 336)*

Sample	As(V) added (mg L^{-1})	Other ions present (concentration in mg L^{-1})	Permeability (cm min^{-1})	As(V) transported (%) (5h)
Synthetic solution	10	-	0.265	96.7
Synthetic solution	10	NO_3^- (12.4), SO_4^{2-} (9.6), HCO_3^- (12.2), H_2PO_4^- (19.4)	0.226	94.8
Spiked tap water	2.87	Cl^- (26), NO_3^- (8), SO_4^{2-} (52), Ca^{2+} (44), Mg^{2+} (11)	0.215	100
Spiked river water	2.99	Cl^- (16), NO_3^- (0.8), SO_4^{2-} (11), Ca^{2+} (27), Mg^{2+} (5.5)	0.212	94.4

As can be seen from the data depicted in the table, the performance of the membrane system is excellent which indicates the feasibility of the separation process to be applied for surface waters contaminated with arsenate.

2.3.4.5. COMPARISON OF DIFFERENT MEMBRANE SYSTEMS FOR As TRANSPORT

In this section, the performance of the developed PIM for As transport is compared to both an SLM containing also Aliquat 336 and a commercial multi-valent anion permselective membrane (AEM) (PC SA). Results for these two membrane systems are obtained from [16].

Table 2.3.4 shows a description of these membrane systems in terms of the functional group able to transport As, the composition of the membrane and the ion exchange capacity among other parameters. The ion exchange capacity was calculated for both PIM and SLM considering the Aliquat 336 content (in equivalents) per gram of membrane. In the case of SLM, the membrane is the liquid membrane contained in the pores of a PVDF support. The value for AEM is from [16].

As(V) flux values (also included in Table 2.3.4) were calculated for each membrane system from the initial slope of the feed profile. Since the thickness of the membranes differed, it was considered to normalize the flux values with PIM thickness, which was used as reference. Therefore, the experimental flux obtained for each membrane ($J_{EXP,M}$) was normalized (J_N), and calculated as indicated in equation (2.3.9) [34]:

$$J_N = J_{EXP,M} \times \frac{\delta_M}{\delta_{PIM}} \quad (2.3.9)$$

where δ is the membrane thickness, being δ_{PIM} the corresponding to the PIM reference system, and δ_M to the corresponding membrane system (M) which flux is normalized.

When comparing the three membranes in terms of As(V) normalized flux, it can be observed that the most efficient is the commercial AEM. However, this type of membranes is manufactured and so its composition is not as flexible as for both SLM and PIM. Moreover, considering that PIMs are dense and non-porous membranes, the obtained As(V) flux is comparable with that from SLM, where the species diffuse through a liquid, and not through a dense matrix. Hence, PIMs represent a valid option to AEM as stable membranes with similar flux values as SLMs which suffer from instability due to the loss of the liquid membrane to the adjacent aqueous solutions.

The transport efficiency of the different membranes for As(III) transport is also shown in the table for both 5 and 24 hours. It can be observed that both PIM and SLM

are not permeable to As(III) during the first 5 hours (and also at 24 h in the case of SLM), while at this time, a 4% of this species can be found in the stripping compartment in the case of AEM. Taking into account that at this time the transport of As(V) was quantitative in the case of PIM, this membrane is the most suitable for both inorganic As speciation and total As removal.

Table 2.3.4. Comparison of different membrane systems for As transport. Feed phase: 10 mg L⁻¹ As, pH=7. Stripping phase: 0.1 M NaCl.

Membrane type	Functional group	Composition	Ion exch. capacity (meq g ⁻¹)	Thickness (μm)	As(V) J _{exp} x10 ⁻⁶ (mol m ⁻² s ⁻¹)	As(V) J _N x10 ⁻⁶ (mol m ⁻² s ⁻¹)	As(III) Transport(%) 5h/24h
PIM	CH ₃ (C ₈ H ₁₇)N ⁺ (¹)	CTA (52.4%)/Aliquat 336 (47.6%)	1.2	61.9	1.5	1.5	0 / 32.4
SLM	CH ₃ (C ₈ H ₁₇)N ⁺ (¹)	0.5 M Aliquat 336 in dodecane (4% dodecanol)	0.740	125	1.1	2.1	0 / 0
AEM	(CH ₃) ₃ N ⁺	(²)	1.0 ± 0.2	111	1.7	3.1	4.2 / 18.7

(¹) The cationic part of Aliquat 336

(²) Not specified by PCA company (typically is cross-linked polystyrene with divinyl benzene)

2.3.5. REFERENCES

- [1] A. Leónard, in: E. Merian (Ed.), *Metals and their compounds in the Environment*, VCH, New York, 1991.
- [2] I. Villaescusa, J.C. Bollinger, *Arsenic in drinking water: sources, occurrence and health effects (a review)*, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 7 (2008) 307-323.
- [3] T.S.Y. Choong, T.G. Chuah, Y. Robiah, F.L.G. Koay, I. Azni, *Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview*, *Desalination* 217 (2007) 139-166.
- [4] L. D. Nghiem, P. Mornane, I. D. Potter, J. M. Perera, R. W. Cattrall, S. D. Kolev, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 7.
- [5] J.S. Gardner, J.O. Walker, J.D. Lamb, Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymeric inclusion membranes, *J. Membr. Sci.* 229 (2004) 87.
- [6] O. Kebiche-Senhadki, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier, *Desalination* 258 (2010) 59-65.
- [7] J. Kozłowska, C.A Kozłowski, J. J. Koziol, Transport of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) across CTA plasticized membranes containing organophosphorous acids as an ion carriers, *Sep. Purif. Technol.* 57 (2007) 430.
- [8] R. Tayeb, C. Fontàs, M. Dhahbi, S. Tingry, P. Seta, Cd(II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid, *Sep. Pur. Technol.* 42 (2005) 189.
- [9] Spas D. Kolev, Y. Baba, R.W. Cattrall, T. Tasaki, N. Pereira, J.M. Perera, G. W. Stevens, Solid phase extraction of zinc(II) using a PVC-based polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) as the carrier, *Talanta* 78 (2009) 795-799.
- [10] E. Rodríguez de San Miguel, J.C. Aguilar, J.Gyves, Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of transport profiles on nature of active plasticizer, *J. Membr. Sci.* 307 (2008) 105-116.

- [11] N. Pereira, A. St. John, R.W. Cattrall, J. M. Perea, S.D. Kolev, Influence of the composition of polymer inclusion membranes on their homogeneity and flexibility, *Desalination* 236 (2009) 327-333.
- [12] L. Wang, R. Paimin, R.W. Cattrall, W. Shen, S.D. Kolev, The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membrane, *J. Membr. Sci.* 176 (2000) 105-111.
- [13] Y. Cho, C. Xu, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, A polymer inclusion membrane for extracting thiocyanate from weakly alkaline solutions, *J. Membr. Sci.* 367 (2011) 85-90.
- [14] J. Konczyk, C. Kozłowski, W. Walkowiak, Removal of chromium(III) from acidic aqueous solution by polymer inclusion membranes with D2EHPA and Aliquat 336, *Desalination* 263 (2010) 211-216.
- [15] R. Güell, C. Fontàs, V. Salvadó, E. Anticó, Modelling of liquid-liquid extraction and liquid membrane separation of arsenic species in environmental matrices, *Sep. Pur. Technol.* 72 (2010) 319-325
- [16] R. Güell, C. Fontàs, E. Anticó, V. Salvadó, J.G. Crespo, S. Velizarov, Transport and separation of arsenate and arsenite from aqueous media by supported liquid and anion-exchange membranes, *Sep. Pur. Technol.* (doi: 10.1016/j.seppur.2011.05.015).
- [17] M.L. Ballinas, E. Rodríguez De San Miguel, M.T. Rodríguez, O. Silva, M. Muñoz, J. De Gyves, Arsenic(V) Removal with Polymer Inclusion Membranes from Sulfuric Acid Media Using DBBP as Carrier, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 886-891.
- [18] M. Sugiura, M. Kikkawa, S. Urita, Carrier mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes, *J. Membr. Sci.* 42 (1989) 47.
- [19] C. Fontàs, V. Salvadó, M. Hidalgo, Selective enrichment of palladium from spent automotive catalysts by using a liquid membrane system, *J. Membr. Sci.* 223 (2003) 39.
- [20] R.P. Buck, *Electroanalytical Chemistry of Membranes*, CRC Reviews in Analytical Chemistry, 1976.
- [21] J. Benavente, *in* *Monitoring and Visualizing Membrane-Based Processes*, Eds. C. Güell, M. Ferrando, F. López, Wiley-VCH, 2009.
- [22] N. Pont, V. Salvadó, C. Fontàs, Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes, *J. Membr. Sci.* 318 (2008) 340-345.

- [23] R. V. Subba Rao, P. Sivakumar, R. Natarajan, P. R. Vasudeva Rao, Effect of Aliquat 336 concentration on transportation of hydrochloric acid across supported liquid membrane, *J. Radioanal. Nuclear Chem.* 252 (2002) 95–98.
- [24] C. Fontàs, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo, P. Seta, Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM), *J. Membr. Sci.* 263 (2005) 96.
- [25] R. Fortunato, L.C. Branco, C.A.M. Afonso, J. Benavente, J.G. Crespo, Electrical impedance spectroscopy characterisation of supported ionic liquids, *J. Membr. Sci.* 270 (2006) 42-49.
- [26] J.R. MacDonald, *Impedance Spectroscopy*. Wiley USA, 1987.
- [27] A.K. Jonscher, *Dielectric relaxation in Solids*, Chelsea Dielectric Press, London 1983
- [28] B.A. Boukamp, A package for impedance/admittance data analysis, *Solid State Ionics* 18&19 (1986) 136-146.
- [29] M.E. Duffey, D.F. Evans, E.L. Cussler, Simultaneous diffusion of ion and ion pairs across liquid membranes, *J. Membr. Sci.* 3 (1978) 1-14.
- [30] C. Fontàs, R. Tayeb, M. Dhahbi, E. Gaudichet, F. Thominet, P. Roy, K. Steenkeste, M.P. Fontaine-Aupart, S. Tingry, E. Tronel-Peyroz, P. Seta, Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised, *J. Membr. Sci.* 290 (2007) 62.
- [31] I. Rau, A. Gonzalo, M. Valiente, Arsenic(V) adsorption by immobilized iron mediation. Modelling of the adsorption process and influence of interfering anions, *Reac. Funct. Pol.* 54 (2003) 85-94.
- [32] A. Ramesh, H. Hasegawa, T. Maki, K. Ueda, Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite Sep. Purif. Technol. 56 (2007) 86-96.
- [33] R. Güell, E. Anticó, V. Salvadó, C. Fontàs, Study of the sorption and preconcentration abilities of commercial solid-phase extraction cartridges towards As, unpublished results.
- [34] M. Resina, C. Fontàs, C. Palet, M. Muñoz, Comparative study of hybrid and activated composite membranes containing Aliquat 336 for the transport of Pt(IV), *J. Membr. Sci.* 311 (2008) 235-242.

CHAPTER 3

Chromate preconcentration and optical sensing with membranes incorporating Aliquat 336

The contents of this chapter are published in:

R. Güell, C. Fontàs, V. Salvadó, E. Anticó, *Development of a selective optical sensor for Cr(VI) monitoring in polluted waters*, Anal. Chim. Acta 594 (2007) 162-168.

R. Güell, E. Anticó, V. Salvadó, C. Fontàs, *Efficient hollow fiber supported liquid membrane system for the removal and preconcentration of Cr(VI) at trace levels*, Sep. Purif. Technol. 62 (2008) 389-393.

3.1. EFFICIENT HOLLOW FIBER SUPPORTED LIQUID MEMBRANE SYSTEM FOR THE REMOVAL AND PRECONCENTRATION OF Cr(VI) AT TRACE LEVELS

3.1.1. ABSTRACT

A hollow fiber supported liquid membrane (HFSLM) system for the removal and preconcentration of Cr(VI) has been developed and characterized using Aliquat 336 as carrier. The influence of the chemical composition on the efficiency of the membrane system has been investigated, such as the organic solvent and the stripping composition. Among the stripping reagents tested, a solution of 0.5 M HNO₃ was found to be the most effective to strip Cr(VI) from the loaded organic phase. Moreover, physical parameters such as the stability of the membrane and the operation mode of the module were also evaluated. The results demonstrated the effectiveness of the HFSLM system during 8 non-stop days' operation. This membrane-based separation system has effectively been used to remove Cr(VI) from different aqueous samples, such as industrial waters and spiked natural waters at $\mu\text{g L}^{-1}$ levels. Moreover, the system has allowed both the separation and enrichment of the metal and, thus, facilitating the detection of chromate contained in aqueous samples and reducing the volume of polluted water to be treated.

3.1.2. INTRODUCTION

The removal of metal ions from dilute or concentrated solutions has received a great deal of attention for the recovery of valuable metals or decontamination of effluents. Among the heavy metals, chromium, especially in its hexavalent form, is considered one of the most toxic elements despite the broad use of this metal in industries such as leather tanning, metallurgy, electroplating and textile manufacturing [1]. Even at low concentrations, Cr(VI) has mutagenic and carcinogenic effects, and, for this, the World Health Organization (WHO) establishes the toxic limits of Cr(VI) in waste water at a level of 0.005 mg L⁻¹ [2]. Moreover, many countries have regulations

of the maximum permissible concentration of Cr(VI) and total chromium in natural or drinking water. In Spain the permissible concentration of total chromium in drinking water is 0.05 mg L^{-1} [3]. Taking into account the large quantities of Cr discharged into the environment due to the wastewaters produced by chromate-using industries, there is an urgent need for efficient separation techniques which may reduce the concentration of this metal to recommended values.

In recent years, several techniques have been developed to remove Cr(VI) from industrial effluents. The most common method is the chemical precipitation, where Cr(VI) is first reduced to Cr(III). However, this process consumes a large amount of reducing agents [4]. Some other methods, such as solvent extraction [5], ion-exchange [6] and membrane technologies [2,7-11] have also been developed for Cr(VI) removal. Among membrane technologies, the supported liquid membrane (SLM) technique has gained a prominent importance. In this separation method, an organic solvent alone or containing a complexing agent is immobilized in a thin, macroporous, hydrophobic support, and interposed between two aqueous phases: the source solution containing the metal ion to be transported (feed) and the stripping solution into which metal ions will be released [12]. The more extended configurations used are flat-sheet and hollow fiber (HF). HF modules are of particular interest because of their versatility: they can be connected in series or in parallel and the length and diameter of the fibers and modules can be varied to provide the required interfacial area. In addition, this configuration allows not only the removal of the required compounds from the stream but also the concentration of these species for possible further processing and exploitation.

Application of microporous hollow fiber modules to the separation-concentration of Cr(VI) from wastewaters have appeared in the literature under different configurations varying from one single module (working as a supported liquid membrane), two modules in non-dispersive solvent extraction (NDSX) and the combination of one membrane module plus an emulsion phase (emulsion pertraction systems) [13-18]. In these works, tertiary amines are widely used to extract the metal from highly polluted ground waters or wastewaters from galvanic processes, as well as the quaternary ammonium salt Aliquat 336 (see Table 1 in ref [13]). It is assumed that the extraction with the quaternary ammonium salt occurs via a reversible ion-exchange equilibrium involving an anionic species of Cr(VI) and the chloride counter-ion present in Aliquat 336 [11].

The aim of this work is to investigate the applicability of a hollow fiber supported liquid membrane using Aliquat 336 as extractant for the removal of Cr(VI), in particular from polluted waters containing low levels of the metal. The study is focused on the selection of the most suitable chemical conditions of the system and the evaluation of the physical parameters that affect its efficiency, such as the stability of the membrane and the operation mode of the module. Special emphasis is given in the preconcentration of Cr(VI) in a clean matrix to facilitate the analytical determination of the metal with conventional atomic spectroscopic techniques, as well as to reduce the volume of polluted water to treat.

3.1.3. EXPERIMENTAL

3.1.3.1. REAGENTS AND SOLUTIONS

The extractant, tricaprylmethylammonium chloride (Aliquat 336), was supplied by Fluka Chemie. The organic solvents were dodecane modified with 1-dodecanol (both analytical reagent grade, Merck) and decaline (decahydronaphthalene, *cis* + *trans*) (Aldrich, ACS reagent). A stock solution (1000 mg L^{-1}) of Cr(VI) was obtained from the solid $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Panreac, ACS reagent) and was used to prepare the feed solutions. The pH was adjusted by using HCl. The reagents tested as stripping solution were NaNO_3 , HNO_3 and hydrazine sulphate (Panreac, ACS reagent). Calibration standards of Cr were prepared using Reagecon Chromium ICP standard solution. All solutions were prepared using analytical reagent grade chemicals and distilled water, purified through a MilliQ Plus system (Millipore).

To evaluate the performance of the developed separation system, several samples containing Cr(VI) were used, such as an industrial sample obtained from an electroplating plant as well as spiked river water or spiked tap water. The samples were chemically characterized prior to their use.

3.1.3.2. APPARATUS

An Inductively Coupled Plasma emission spectrometer (ICP-AES) (Liberty RL, Varian Australia, Mulgrave, Vic., Australia) was used for the analysis of metal concentrations in the feed and stripping phases at $\lambda=267.7 \text{ nm}$.

Metal concentrations below the detection limit of ICP-AES (0.01 mg L^{-1}) were determined by a quadrupole-based ICP-Mass spectrometry system (Agilent 7500c, Agilent Technologies, Tokyo, Japan) equipped with an octapole collision reaction cell.

The pH values were determined with a Crison Model GLP 22 pH meter.

3.1.3.3. HOLLOW FIBER SUPPORTED LIQUID MEMBRANE EXPERIMENTS

Experiments for the simultaneous transport and enrichment of Cr(VI) were carried out using a HF module, which contained one coiled hollow fiber. Hydrophobic polypropylene hollow-fibers from Azko (Enka, E.G., Germany) were used as a support for the liquid membrane, with the following characteristics: inner diameter = 0.3 mm, outer diameter = 0.5 mm, pore size = $0.2 \mu\text{m}$, porosity = 75%, length = 57 cm, effective inner membrane area = 5.4 cm^2 .

The HFSLM was prepared by slow impregnation of the tubular microporous fiber, passing the organic solution through the lumen of the hollow fiber. A Gilson peristaltic pump (Pacisa, Barcelona, Spain) was used to continuously recirculate the aqueous phases. In the usual operation mode, 100 mL of the feed solution were flowed through the lumen of the fiber, while the shell-side contained the stripping solution (normally 10 mL), both at a flow rate of 1 mL min^{-1} . Each experiment was conducted over a period of 24 h. In Fig. 3.1.1, the experimental set-up is presented.

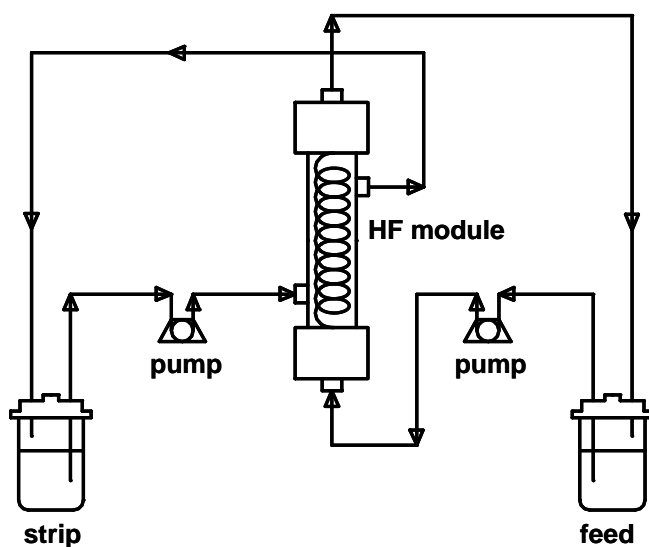


Fig. 3.1.1. Schematic diagram of the experimental set-up of a continuous hollow fiber supported liquid membrane process.

The efficiency of the HFSLM system can be evaluated using the preconcentration factor, $F(t)$, which is defined as:

$$F(t) = \frac{C_{strip(t)}}{C_{feed(0)}} \quad (3.1.1)$$

where $C_{strip(t)}$ is the metal concentration in the stripping phase at time t , and $C_{feed(0)}$ is the initial metal in the feed solution.

Moreover, the system also can be studied in terms of metal extraction (or removal) and recovery efficiency. The extraction percentage, $E(\%)$, for Cr(VI) ions has been calculated by Eq. (3.1.2):

$$E(\%) = \frac{C_{feed(0)} - C_{feed(t)}}{C_{feed(0)}} \times 100 \quad (3.1.2)$$

where $C_{feed(t)}$ is the metal concentration in the source solution after the experiment.

The recovery percentage, $R(\%)$, for the metal has been defined as in Eq. (3.1.3):

$$R(\%) = \frac{C_{strip(t)}}{C_{feed(0)}} \times 100 \quad (3.1.3)$$

3.1.4. RESULTS AND DISCUSSION

3.1.4.1. INFLUENCE OF THE CHEMICAL PARAMETERS

Composition of the organic phase

The composition of the organic phase is an important parameter that affects both the stability of the liquid membrane phase and the solubility of the complex formed. Thus, the influence of the organic solvent and carrier concentration on metal transport was investigated using as feed solution 100 mL of 1 mg L⁻¹ Cr(VI) at pH 2

(recirculating through the lumen), and 10 mL of a 0.5 M NaNO_3 as stripping solution (in the shell side) [19].

First, the effect of carrier concentration was evaluated using decaline solutions of Aliquat 336 in a concentration ranging between 0.05 and 0.5 M. This organic solvent was selected because showed its suitability in previous studies using a HFSLM system based on Aliquat 336 [20,21]. The obtained results are plotted in Fig. 3.1.2 in terms of extraction and recovery efficiency. As can be seen, better results were obtained at lower carrier concentration whereas higher carrier concentration resulted in a decrease of the efficiency of the system, mainly the recovery of the metal in the stripping solution. This fact can be explained in terms of the increase in the viscosity of the organic solution that produces an increase of the membrane resistance [22].

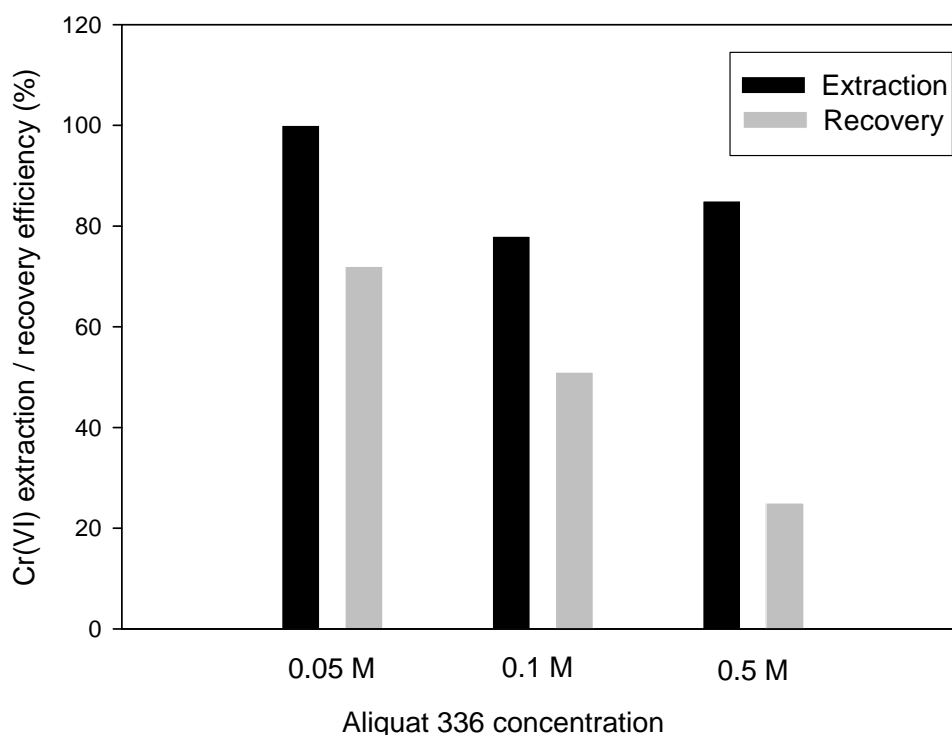


Fig. 3.1.2. Influence of Aliquat 336 concentration on Cr(VI) extraction and recovery efficiency. Feed solution: $[\text{Cr(VI)}]=1 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=2$. Stripping solution: 0.5 M NaNO_3 . Organic solvent: decaline.

Moreover, the effect of the organic solvent was studied maintaining the carrier concentration at 0.05 M. For this, the organic mixture formed by dodecane modified with 4% dodecanol, which was previously used in the transport of Rh(III) by Aliquat 336 in a HFSLM [22], was investigated. In this case, better results were achieved, since

it was possible to recover all the metal extracted in the liquid membrane, indicating that no metal remained in the organic phase. For this reason, the following experiments were carried out using this mixture as solvent.

Composition of the stripping solution

Even though a solution of 0.5 M NaNO₃ was efficient to strip the metal, we wanted to investigate the feasibility of using a cleaner matrix to recover the metal in view to its determination using atomic spectroscopic techniques, since it is known that the presence of high salt contents can affect the analysis when instruments with pneumatic nebulizers are employed [23]. For this purpose, diluted solutions of NaNO₃ and HNO₃ were tested, as well as reducing agents such as hydrazine sulphate. Results are presented in Table 3.1.1 in terms of metal extraction and recovery.

Table 3.1.1. *Effect of the stripping composition on the HFSLM efficiency (24 h).*

Stripping composition	% Extraction	% Recovery
0.05 M NaNO ₃	66.2	49.8
0.5 M NaNO ₃	90.1	90.1
0.5 M HNO ₃	92.4	92.4
0.04 M hydrazine sulphate	67.2	67.2

Feed phase: [Cr(VI)] = 1 mg L⁻¹, pH=2. Liquid membrane: 0.05 M Aliquat 336 in dodecane and 4% dodecanol.

It can be observed that similar results were obtained when using 0.5M NaNO₃ or HNO₃, whereas a more diluted solution of NaNO₃ resulted in a decrease of the efficiency of the system. Moreover, the use of hydrazine sulphate allowed the transport of about 70% of initial Cr(VI) to the stripping phase, where Cr(VI) is immediately transformed to the less toxic Cr(III) [9]. This data is a promising result in view to a membrane separation technique allowing at the same time the removal and reduction of large amounts Cr(VI). However, taking into account that the purpose of this work was to develop a HFSLM system to quantitatively remove the metal, further experiments were performed under the best conditions in terms of metal removal, *i.e.* fixing a 0.5 M HNO₃ solution as a receiving phase.

3.1.4.2. INFLUENCE OF THE PHYSICAL PARAMETERS

Stability of the liquid membrane

The long-time membrane stability is important from the standpoint of its analytical utility in routine work and for an industrial application. Hence, an experiment was carried out for a time period of about 20 days with a hollow fiber membrane impregnated with Aliquat 336 in dodecane with 4% dodecanol.

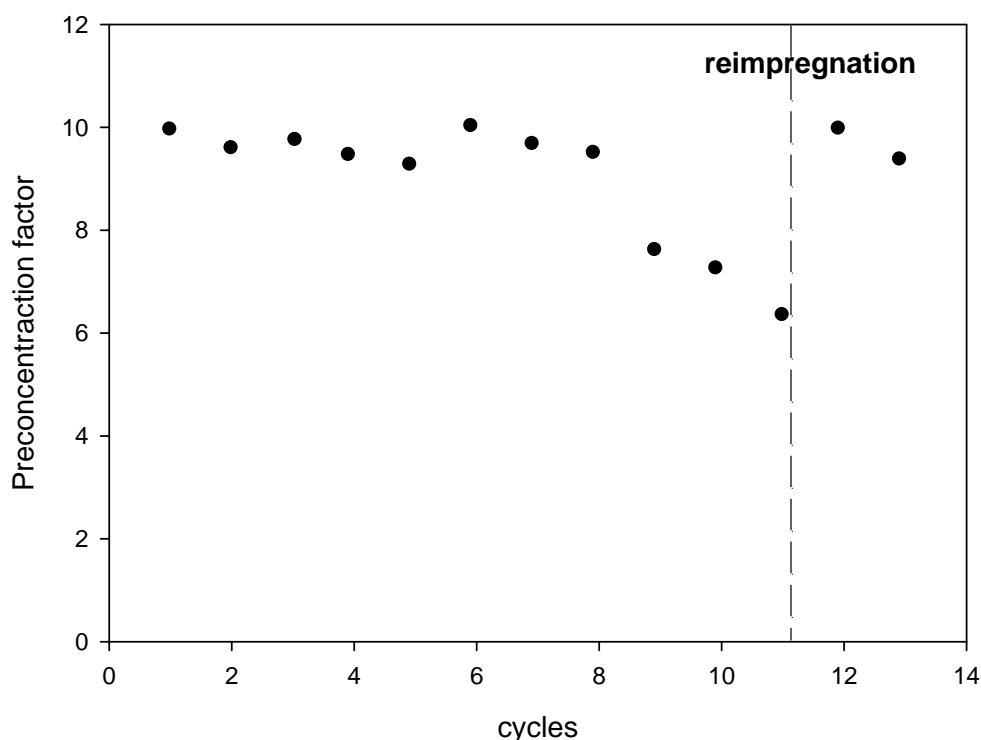


Fig. 3.1.3. Stability of the liquid membrane system. Feed solution: $[Cr(VI)] = 1 \text{ mg L}^{-1}$, $pH = 2$. Organic phase: 0.05 M Aliquat 336 in dodecane and 4% dodecanol. Stripping solution: 0.5 M HNO_3 .

The preconcentration factor of the HFSLM was measured after 24 h experiment (1 cycle), and after this period of time, depleted feed and enriched stripping solutions were replaced with fresh ones. Results are presented in Fig. 3.1.3 in terms of preconcentration factor (being 10 the theoretical) versus each cycle. As can be observed, the preconcentration factor value is maintained during 8 cycles of continuous use, and it recovers its initial value after SLM regeneration by re-impregnating the fiber with the carrier solution. Similar results were obtained by Fontàs *et al.* [22] and Youn *et al.* [24]

and it is believed that the decrease of the efficiency is due to a loss of the organic liquid membrane solution from the support pores.

Effect of the operation mode of the HFSLM module and flow rate

To check the effect of the operation mode of the HFSLM on Cr transport the system was run recirculating the stripping solution inside the fiber and the feed solution on the shell-side. This mode of operation resulted in a decrease of the efficiency of the system when comparing with the usual configuration (*i.e.* the feed inside the fiber). The percentage of metal extracted decreased a 15% whilst a recovery percentage of only 55% was found. These results indicate that recirculation of the feed through the lumen enhances the efficiency of the process due to the hydrodynamic conditions in the spiral fiber that favours the extraction step. Similar results were found in a previous work [22].

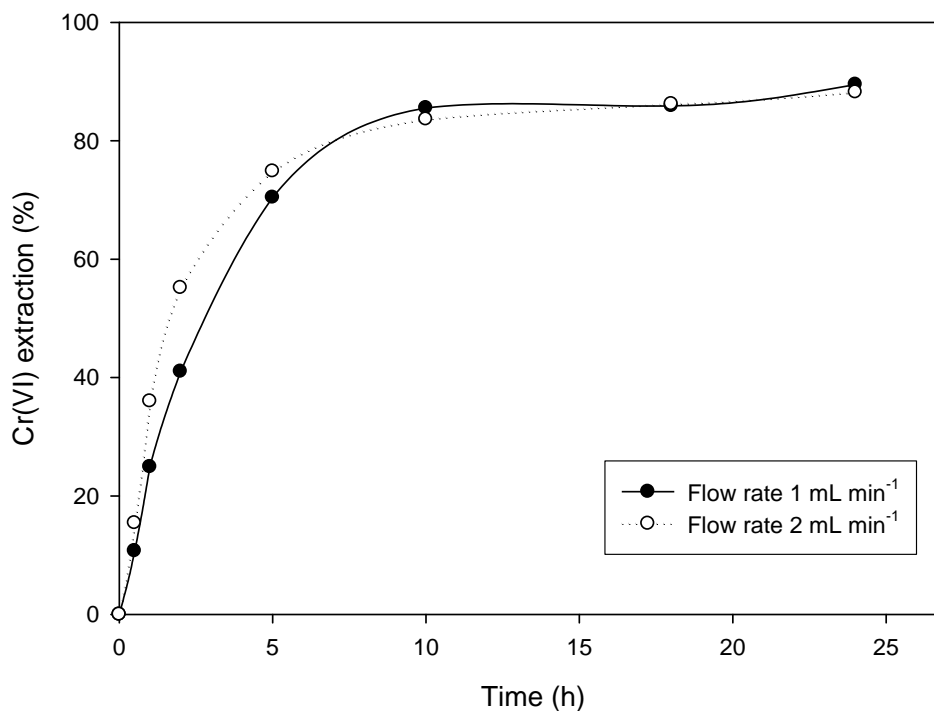


Fig. 3.1.4. Influence of the flow rate on Cr(VI) extraction. Feed solution: $[Cr(VI)] = 1 \text{ mg L}^{-1}$, $pH = 2$. Organic phase: 0.05 M Aliquat 336 in dodecane and 4% dodecanol. Stripping solution: 0.5 M HNO_3 .

Another parameter studied was the flow rate of both aqueous solutions. For that, the transport of Cr was investigated running the experiment at a flow rates twice as

much the usual, and results are represented in Fig. 3.1.4. As can be seen, similar extraction results were obtained in both cases, and further experiments were done fixing the flow rate at 1 mL min^{-1} .

3.1.4.3. METAL PRECONCENTRATION EXPERIMENTS

In order to test the feasibility of the developed HFSLM system for the removal and preconcentration of Cr(VI), some experiments were carried out at different levels of metal content, and also varying the volumes of the aqueous solutions. Results are presented in Table 3.1.2.

Table 3.1.2. Removal efficiency and preconcentration factor obtained with the HFSLM system for different synthetic samples.

Sample	$[\text{Cr(VI)}]_{\text{feed},0}$ (mg L^{-1})	V_{feed} (mL)	Volume ratio feed: stripping	$[\text{Cr(VI)}]_{\text{strip}, 24\text{h}}$ (mg L^{-1})	Removal (%)	F(t)
1	0.98	100	10:1	8.80	92.2	9
2	0.19	100	10:1	1.61	85.5	9
3	0.16	100	33:1	4.73	87.1	29
4	0.10	500	100:1	6.27	61.3	61
				9.27 (48h)	72.6 (48h)	91
5	0.00326*	240	80:1	0.246	94.3	75

* Determined by ICP-MS

First, we investigated the effect of metal concentration using two synthetic samples containing about 1 mg L^{-1} and 0.1 mg L^{-1} of Cr(VI) (samples 1 and 2, respectively). In both cases, a high removal of Cr was achieved. Moreover, in order to allow higher enrichment factors, only 3 mL of stripping solution and 100 mL of 0.1 mg L^{-1} Cr(VI) as a feed phase were used in sample 3. In this case, it was possible to increase the preconcentration factor until a value of 29. In another experiment (sample 4), 500 mL of feed solution containing 0.1 mg L^{-1} of Cr(VI) and only 5 mL of 0.5 M HNO_3 as stripping were used. In this case, it was necessary to increase the length of the

experiment until 48 hours to reach a preconcentration factor of 90. Finally, we tested the possibility of using the HFSLM to treat 240 mL of feed solution containing Cr(VI) at ultra trace levels (sample 5). After 24 h of experiment it was possible to concentrate the metal 75 times, allowing the measurement of the metal using more conventional spectroscopic techniques, such as ICP-AES or atomic absorption spectrometry, while the initial solution had to be analysed by means of an ICP-MS.

The high preconcentration factors together with the excellent results obtained in the removal of Cr(VI) at trace and ultra trace levels highlights the efficiency of the HFSLM system. This fact agrees well with previously reported values in the literature, but until now only feed aqueous phases containing more than 100 mg L⁻¹ of Cr(VI) were investigated in SLM studies [16,25]. Moreover, this technique reduces the volume of sample to treat by using a smaller volume of the stripping solution.

3.1.4.4. APPLICATION

To test the practical application of the present HFSLM system to remove Cr(VI) from real matrices, some samples from different sources containing different amount of Cr(VI) were recirculated through the hollow fiber. The samples were first chemically characterized, and the pH, conductivity, presence of heavy metals and concentration of the principal anions are summarized in Table 3.1.3. The samples were taken through the whole experimental procedure using 100 mL of sample as feed solution and 3 mL of stripping, and results are shown in Table 3.1.4 after 24 hours of experiment. As can be seen, in all the cases, the metal removal is around of 80-90% despite the low metal concentration and complexity of the matrices. Regardless of the presence of large amounts of anionic species, such as nitrate, or other metals, such as Zn, the selectivity of the system towards Cr(VI), the removal efficiency and the preconcentration factor of the metal was not affected. In the case of the tap water sample, the spiking level of Cr(VI) was above the toxic limit, and only a negligible amount of the metal (below the permissible limit established by the WHO) remained in the feed solution after the experiment.

These results demonstrate the feasibility and applicability of the HFSLM system to remove Cr(VI) ions from different aqueous samples.

Table 3.1.3. Chemical characteristics of the real samples used to test the applicability of the HFSLM system.

Samples	pH	Conductivity (μS)	[NO ₃ ⁻] (mg L ⁻¹)	[Cl ⁻] (mg L ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (mg L ⁻¹)	[Cr(VI)] (mg L ⁻¹)	Heavy metals*
Electroplating rinse water	5.9	3260	1309.4	101.5	183.54	89.1	Zn, Fe
River water	7.9	572	1.9	23.9	67.48	0	-
Tap water	7.9	448	8.0	37.0	52.80	0	-

* Zn: 500 mg L⁻¹; Fe < 1 mg L⁻¹ (concentrations determined by ICP-AES)

Table 3.1.4. Removal of Cr(VI) from different sources by using the HFSLM system.

Sample	Cr(VI) concentration (mg L ⁻¹)		Stripping	Removal (%)	Preconcentration factor
	Initial feed	Final feed*			
Electroplating rinse water	0.12	0.0127	3.65	89.6	30
Spiked river water	0.15	0.0301	4.13	80.5	27
Spiked tap water	0.0132*	0.0029	0.34	77.7	26

* Determined by ICP-MS

3.1.5. REFERENCES

- [1] J. Gauglhofer, V. Bianchi, Chromium, in E. Merian (Ed.), Metals and Their Compounds in the Environment, VCH, New York, NY, 1991, pp 853-878.
- [2] C.A. Kozłowski, W. Walkowiak, Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes, Wat. Res., 36 (2002) 4870.
- [3] Boletín Oficial del Estado. BOE 21/02/2003.

- [4] Y. Ku, R. W. Peters, The effect of weak chelating agents on the removal of heavy metals by precipitation processes, *Environ. Prog.* 5 (1986) 147.
- [5] S.L. Lo, S.F. Shiue, Recovery of Cr(VI) by quaternary ammonium compounds, *Wat. Res.* 32 (1998) 174.
- [6] A.K. Sengupta, S. Subramonian, D. Clifford, More on mechanism and some important properties of chromate ion exchange, *J. Environ. Eng.* 114 (1988) 137.
- [7] C.A. Kozłowski, W. Walkowiak, Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers, *J. Membr. Sci.*, 266 (2005) 143.
- [8] P. Venkateswaran, K. Palanivelu, Studies on recovery of hexavalent chromium from plating wastewater by supported liquid membrane using tri-*n*-butyl phosphate as carrier, *Hydrometallurgy*, 78 (2005) 107.
- [9] F.J. Alguacil, M. Alonso, Chromium(VI) removal through facilitated transport using CYANEX 923 as carrier and reducing stripping with hydrazine sulfate, *Environ. Sci. Technol.*, 37 (2003) 1043.
- [10] Y.M. Scindia, A.K. Pandey, A.V.R. Reddy, Coupled-diffusion transport of Cr(VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods, *J. Membr. Sci.*, 249 (2005) 143.
- [11] E. Castillo, M. Granados, J.L. Cortina, Liquid-supported membranes in chromium(VI) optical sensing: transport modelling, *Anal. Chim. Acta*, 464 (2002) 197.
- [12] P.R. Danesi, Separation of metal species by supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 19 (1984/1985) 857.
- [13] B. Galán, M. Calzada, I. Ortiz, Recycling of Cr(VI) by membrane solvent extraction: Long term performance with the mathematical model, *Chem. Eng. J.*, 124 (2006) 71.
- [14] A.I. Alonso, C.C. Pantelides, Modelling and simulation of integrated membrane processes for recovery of Cr(VI) with Aliquat 336, *J. Membr. Sci.*, 110 (1996) 151.
- [15] I. Ortiz, B. Galán, A. Irabien, Membrane mass transport coefficient for the recovery of Cr(VI) in hollow fiber extraction and back-extraction modules, *J. Membr. Sci.*, 118 (1996) 213.
- [16] B. Galán, D. Castañeda, I. Ortiz, Removal and recovery of Cr(VI) from polluted ground waters: A comparative study of ion-exchange technologies, *Wat. Res.*, 39 (2005) 4317.

- [17] A.M. Eliceche, S.M. Corvalán, M. Fresnedo San Román, I. Ortiz, Minimum membrane area of an emulsion pertraction process for Cr(VI) removal and recovery, *Comput. Chem. Eng.*, 29 (2005) 1483.
- [18] S.M. Corvalan, I. Ortiz, A.M. Eliceche, Optimal design of membrane processes for wastewater treatment and metal recovery, *Comput. Chem. Eng.*, 28 (2004) 103.
- [19] E. Saurí, E. Anticó, M. Hidalgo, V. Salvadó, C. Fontàs, in: S. Álvarez, E. Soriano, M. Martínez (Eds.), 50 Congreso Iberoamericano de Ciencia y Tecnología de Membranas, CITEM 2005 Proceedings, Valencia, 2005
- [20] C. Fontàs, V. Salvadó, M. Hidalgo, Selective enrichment of palladium from spent automotive catalysts using a liquid membrane system, *J. Membr. Sci.*, 223 (2003) 39.
- [21] C. Fontàs, M. Hidalgo, V. Salvadó, E. Anticó, Selective recovery and preconcentration of mercury with benzoylthiourea-solid supported liquid membrane system, *Anal. Chim. Acta*, 547 (2005) 255.
- [22] C. Fontàs, C. Palet, V. Salvadó, M. Hidalgo, A hollow fiber supported liquid membrane based on Aliquat 336 as a carrier for rhodium(III) transport and preconcentration, *J. Membr. Sci.*, 178 (2000) 131.
- [23] J.A.C. Broekaert, *Analytical atomic spectrometry with flames and plasmas*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005, pp.96-101.
- [24] I.J. Youn, P.J. Harrington, G.W. Stevens, Long-term performance of hollow fibre membrane solvent extraction modules used for Cr(VI) recovery from electroplating rinse water, *Solv. Extr. and Ion Exchange*, 18(5) (2000) 933.
- [25] C.H. Yun, R. Prasad, A.K. Guha, K.K. Sirkar, Hollow fiber solvent extraction removal of toxic heavy metals from aqueous waste streams, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 1186.

3.2. DEVELOPMENT OF A SELECTIVE OPTICAL SENSOR FOR Cr(VI) MONITORING IN POLLUTED WATERS

3.2.1. ABSTRACT

An optical sensor is described for the sensitive and selective determination of the Cr(VI) ion in aqueous solutions. The optode membrane is prepared by incorporating Aliquat 336 as an ionophore and a chromoionophore (4',5'-Dibromofluorescein octadecyl ester) in a poly(vinyl chloride) PVC membrane containing *ortho*-nitrophenyloctyl ether (*o*-NPOE) as a plasticizer. The response to Cr(VI) is indicated by co-extraction of the target species and of hydrogen ions into the bulk of the membrane yielding large absorbance changes which can easily be measured in the visible spectral range. The optode membrane shows a reversible response in the concentration range of 1.1×10^{-5} – 1.0×10^{-3} M and has been shown to be more selective towards the HCrO_4^- ion than other anions with a selectivity pattern $\text{HCrO}_4^- \gg \text{SCN}^- \approx \text{ClO}_4^- \gg \text{NO}_3^- \approx \text{I}^- \approx \text{NO}_2^- \gg \text{H}_2\text{PO}_4^- \approx \text{Cl}^- \approx \text{SO}_4^{2-}$. The sensing method developed has successfully been applied to the determination of Cr(VI) in spiked river water as well as in electroplating rinse waters.

3.2.2. INTRODUCTION

Several metals are considered hazardous for living organisms, and among them, chromium is recognized as being one of the most dangerous due to its effect on the development of cancer [1]. It is well known that the toxicity of chromium depends on its oxidation states, Cr(III) and Cr(VI), and that the latter is approximately 100 times more toxic than Cr(III) [2]. Focusing on toxicity and exposure potential, the U.S. Environmental Protection Agency has regulated maximum levels of 100 and 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ of total chromium and Cr(VI), respectively, in drinking and ground water [3]. Moreover, in the European Union, to prevent the generation of hazardous waste, hexavalent chromium along with other heavy metals are forbidden in new electrical and electronic equipment put on the market as of 1 July 2006.

Chromium, however, is a pollutant commonly introduced into natural waters from a variety of industrial wastewaters, including those from the textile, leather tanning, electroplating and metal finishing industries [4].

The determination of chromium is not difficult and there are many methods to do it, such as inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-AES) [5,6], atomic absorption spectrometry [7,8], X-ray fluorescence [9] and liquid chromatography [10,11]. Most of them, however, do not distinguish the oxidation state of chromium, and only total concentrations are measured. When the discrimination of the chromium species is necessary, for example in environmental and biochemical studies, chemical sensors can be a good choice. Optical sensors, often called “optodes”, are a particular type of chemical sensor where spectroscopic measurements associated with chemical reactions are carried out. With optodes based on a second component (“Simon optodes”), the analyte recognition by ionophores is shown by an optically active component also placed in the membrane, e.g. an indicator or chromoionophore, which responds selectively to the primary recognition process [12]. Detection is achieved by a simultaneous co-extraction or ion-exchange of anions and cations which is accompanied by a change in the optical property measured (usually absorbance or fluorescence).

The development of a good and sensitive sensor for Cr(VI) has long been a subject of concern to analytical chemists, and several efforts have been made in this direction in the last years. Based on published work, electrochemical sensors are by far the most common [13-25], followed by optical sensors [26-30]. Different potentiometric systems have been developed to detect Cr(VI) based on poly(vinyl chloride) (PVC)-matrix membranes [13-19] and using commercial reagents as ionophores, *i.e.* the quaternary ammonium salt Aliquat 336 [13], tributylphosphate [16], trioctylaminephosphine oxide [17] or rhodamine B [18]. In an attempt to achieve higher selectivity, PVC membranes based on C-thiophenecalix [4] resorcinarene and charged diaza crown have recently been described [15,14]. Other membrane-type potentiometric sensors include ionophore-immobilized membranes prepared by UV-induced graft polymerization [20] and solid membranes based on lead sulphate [21]. SiO₂/ZrO₂ materials obtained in a sol-gel process [22] have also been reported as electroactive phases in potentiometric sensors for Cr(VI) detection. On the other hand, electrochemical monitoring of trace chromium has been described using selected voltammetric techniques and modified working electrodes [23,24] or flow probes [25]. With regard to optical sensors for Cr(VI) determination, the number of published works are few in number. The sensor

developed by Castillo *et al.* [26,27] is based on an optical cell where the analyte from the solution is sampled by a membrane containing Aliquat 336 as a carrier, while optical detection occurs through the reaction of chromate with a chromogenic reagent, 1,5-diphenylcarbazide (DPC). Kumer *et al.* [28] designed a fibre optic evanescent wave sensor to simultaneously detect trace amounts of chromium and nitrite in water. Additionally, a fluorescence quenching method which makes use of organic nanoparticles was implemented for the selective determination of Cr(VI) [29]. A methodology for simultaneous preconcentration and determination of Cr(VI) from an aqueous sample was developed using a membrane optode formed by the physical inclusion of 1,5-diphenylcarbazide into a plasticized cellulose triacetate (CTA) matrix [30].

The simplicity in the preparation of polymeric membranes in “Simon optodes” together with the advantages when working with optical transduction systems let us to design a bulk-optode of this type for Cr(VI) monitoring. As ionophore, the commercial quaternary ammonium salt Aliquat 336 is used taking advantage of its ability to extract anionic species via an ion exchange mechanism [31]. A negatively charged pH indicator is also incorporated into the membrane optode. Several parameters that influence the response of the optode, such as the nature of the plasticizer and polymer, the membrane composition, the flow rate and the working pH, have been investigated. Moreover, the reversibility and the selectivity of the developed optode has been demonstrated, and, also, it has been used to determine the Cr(VI) content in both natural and industrial waters.

3.2.3. EXPERIMENTAL

3.2.3.1. REAGENTS AND AQUEOUS SOLUTIONS

Poly(vinyl chloride), cellulose triacetate, bis(2-ethylhexyl) sebacate (DOS), Tris(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP), *ortho*-nitrophenyloctyl ether (*o*-NPOE), 4',5'-Dibromofluorescein octadecyl ester (ETH 7075), tricaprylmethylammonium chloride (Aliquat 336), and tetrahydrofuran (THF) were obtained from Fluka (Switzerland). Trichloromethane was purchased from Panreac (Spain). Standard chromium ion solutions were prepared weekly by appropriately diluting a stock solution (1000 mg L⁻¹)

obtained from the solid $K_2Cr_2O_7$ (Panreac, Spain). Standardized solutions of chloride, sulphate, nitrate, thiocyanate, nitrite, perchlorate, iodide and phosphate were used for the selectivity study. The anion solutions and samples were prepared in a universal buffer solution consisting of 10 mM NaH_2PO_4 , 6.6 mM citric acid and 2.5 mM $Na_2B_4PO_4$ giving a pH of 3.6 and an ionic strength of 0.01M [32]. For experiments at pH 4.5, a NaOH solution was added to the buffer solution until the desired pH value was obtained. All solutions were prepared using analytical reagent grade chemicals and distilled water, purified through a MilliQ Plus system (Millipore). The final pH after dilution was measured and recorded.

For validation purposes, analyses were made of several samples containing Cr(VI), such as an industrial sample obtained from an electroplating plant as well as spiked river water. Both samples were chemically characterized prior to their use, and the pH, the conductivity and the concentration of the principal anions present were measured.

3.2.3.2. APPARATUS

A Hewlett-Packard 8452A diode array spectrophotometer was used to record all spectra and absorbance measurements. The pH values were determined with a Crison Model GLP 22 pH meter. A peristaltic pump (FIA lab Instruments, USA) with a flow-through system was employed. The total chromium concentration of real samples was determined with an ICP-AES (Liberty RL Sequential, Varian, Australia). The concentration of all the present anions was measured with a 761 Compact IC (Metrohm) ionic chromatograph with an automatic injector (813 Compact Autosampler).

3.2.3.3. MEMBRANE PREPARATION

The membrane cocktail was prepared by dissolving about 80 mg of polymer and 160 mg of plasticizer, together with the appropriate amount of Aliquat 336 and approximately 6 mg of ETH 7075, in 1.5 mL of THF or in 3.5 mL of chloroform depending on the polymer, PVC or CTA, respectively. The composition of the polymeric membranes prepared is shown in Table 3.2.1. The molar ratio of Aliquat 336 to ETH 7075 was 1:1.

The cocktail solution was immediately and vigorously shaken to achieve complete homogeneity. Prior to coating, the glass plates were cleaned with pure solvent to remove organic impurities and dust, and then 120 μ L of the cocktail solution was

injected. With the help of a home-made spin-on device rotating at 300 rpm (1 min), two films were cast on glass plates (Special optical glass, Hellma). The membranes were allowed to air dry for a few minutes before they were mounted in the cell.

Table 3.2.1. *Composition of optode films^a*

Film	Polymer (mg)	Plasticizer (mg)	Aliquat 336 (mmol/Kg)	ETH 7075 (mmol/Kg)
I	PVC	DOS	29.81	30.12
II	PVC	TEHP	31.65	30.67
III	PVC	NPOE	39.83	35.41
IV	CTA	NPOE	37.32	28.19

^a The ionophore and chromoionophore with the polymer (80 mg) and the plasticizer (160 mg) were dissolved in the appropriate solvent.

3.2.3.4. ABSORBANCE MEASUREMENTS

The flow-through cell with the two optode films was placed in the sample path of the spectrophotometer and connected to the peristaltic pump (Fig. 3.2.1). In this way, the standards and samples were pumped through the optode cell. After reaching equilibrium (~10 min), the spectrum of the two optical films was recorded in the range between 300 and 600 nm.

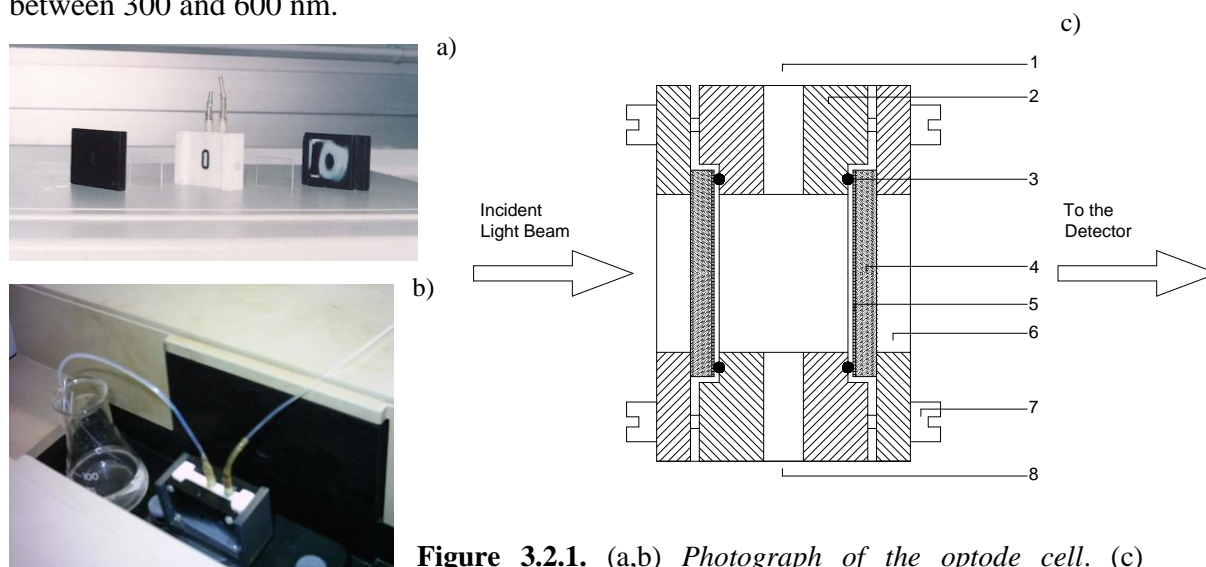


Figure 3.2.1. (a,b) Photograph of the optode cell. (c) Schematic representation of the design used for the optical flow-cell: (1) overflow; (2) polypropylene body; (3) o-ring; (4) glass plate; (5) optode membrane; (6) cell wall from perspex; (7) screw for attachment of the glass plates; (8) inlet for sample solutions.

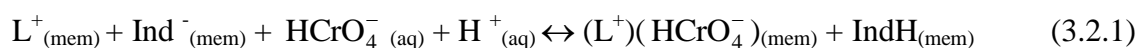
3.2.4. RESULTS AND DISCUSSION

3.2.4.1. PRINCIPLE OF OPERATION

The selective interaction between the positively charged Aliquat 336 functional group and oxyanions (chromate, molybdate, tetrachloroaurate, etc.) has previously been shown [27]. Both potentiometric and optical sensors have been designed [13,27] taking advantage of this fact. However, the Aliquat 336 anion-carrier does not act like a chromoionophore (*i.e.* its properties in the visible region do not change when it binds anions). Therefore, as the ionophore is positively charged, a negatively charged chromoionophore in its deprotonated form is necessary and, for this reason, we selected the chromoionophore ETH 7075 which was previously used for chloride sensing together with a positively charged ionophore (tridodecylmethylammonium chloride) [32].

Speciation of Cr(VI) is known to be pH dependent since the metal ion can be present as CrO_4^{2-} , HCrO_4^- or $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [33]. In the pH range 2.8-4.6 and for a metal concentration 2×10^{-4} M, the species HCrO_4^- is 100% predominant. Since optical sensors based on polymeric membranes respond to just one species, a pH equal to 3.6 was selected for the aqueous solution in order to simplify the measuring system.

The co-extraction process is summarized in Eq. (3.2.1):



where HCrO_4^- is the analyte anion, Ind^- is the pH sensitive dye (ETH 7075), and L^+ is the charged carrier ionophore (Aliquat 336). The subscripts (*mem*) and (*aq*) denote the membrane and aqueous phases, respectively.

The co-extraction constant (*K*) corresponding to this equilibrium is expressed as:

$$K = \frac{[\text{IndH}][(\text{L}^+)(\text{HCrO}_4^-)]}{[\text{Ind}^-][\text{L}^+]} \frac{1}{a_{\text{H}^+} a_{\text{HCrO}_4^-}} \quad (3.2.2)$$

where [] refers to concentrations in the membrane phase and activities are used for the aqueous solution.

To describe the response characteristics of such a sensor system, it is useful to use the relative absorbance term, α , which is the fraction of the total chromoionophore (Ind_T) that is present in the deprotonated form ($[Ind^-]$) [34]. The parameter α can be expressed in terms of measurable quantities as follows:

$$\alpha = \frac{A - A_o}{A_1 - A_o} = \frac{[Ind^-]}{[Ind_T]} \quad (3.2.3)$$

where A is the measured absorbance at a given concentration and at a particular wavelength, while A_0 and A_1 are the absorbance values of the completely protonated and deprotonated forms of the chromoionophore at the same wavelength, respectively. Measurements of the absorbance were carried out at 530 nm since the values at this particular wavelength are highly dependent on the hydrogen chromate concentration.

The response function of a charged carrier system, such as that of the Aliquat 336 ionophore, can be obtained from Eqs. (3.2.2) and (3.2.3), the mass balance equations ($L_T = [L^+] + [(L^+)(HCrO_4^-)]$) and $Ind_T = [Ind^-] + [IndH]$), and the charge balance equation ($[L^+] = [Ind^-]$) as follows:

$$K = \frac{1}{a_{H^+} a_{HCrO_4^-}} \frac{1 - \alpha}{\alpha} \left[\frac{L_T}{Ind_T \alpha} - 1 \right] \quad (3.2.4)$$

All theoretical curves have been obtained using Eq. (3.2.4).

To measure the analyte anion activity, the pH of the sample solution was kept constant by buffering. The use of a buffer solution giving a constant ionic strength also ensures constant activity coefficients in the aqueous solution and, thus, concentration values of $HCrO_4^-$ can be used instead of activities.

In the presence of an interfering anion (Y^-), the relationship between relative absorbance (α), the co-extraction constant K in Eq. (3.2.1), the activity of protons, the total amount of the ionophore (L_T) and the optical selectivity coefficient, $K_{HCrO_4^-, Y^-}^{opt}$, can be expressed by Eq.(3.2.5):

$$K a_{H^+} \left(a_{HCrO_4^-} + \sum K_{HCrO_4^-, Y^-}^{opt} a_{Y^-} \right) = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \left[\frac{L_T}{Ind_T \alpha} - 1 \right] \quad (3.2.5)$$

The optical selectivity coefficients were obtained experimentally following the separate solution method (SSM) [12], where the selectivity coefficient $K_{\text{HCrO}_4^-, Y^-}^{\text{opt}}$ can be calculated by the ratio of the respective overall equilibrium constants:

$$K_{\text{HCrO}_4^-, Y^-}^{\text{opt}} = \frac{K^{Y^-}}{K^{\text{HCrO}_4^-}} \quad (3.2.6)$$

3.2.4.2. RESPONSE CHARACTERISTICS

Spectral characteristics and response function

The change in the absorbance of the optical film depending on the HCrO_4^- ion concentration was measured by using several solutions where Cr(VI) ranged from 5×10^{-6} to 1×10^{-3} M. The recorded spectra, when using a membrane with a composition corresponding to film III (Table 3.2.1), are shown in Fig. 3.2.2.

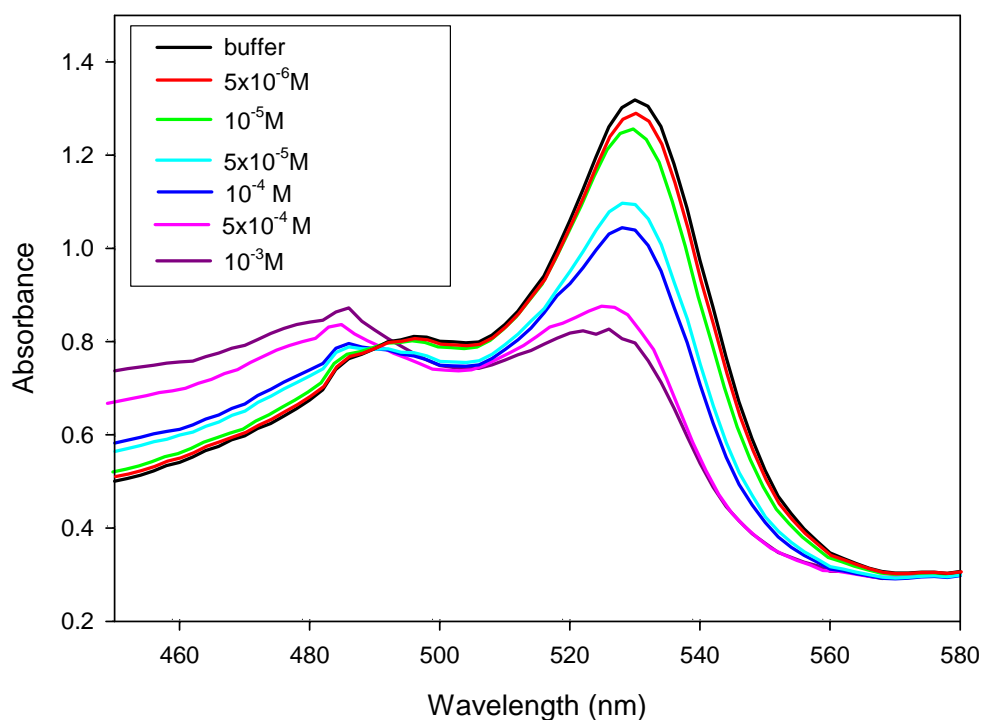


Figure 3.2.2. Absorption spectra of film III measured in 0.01 M buffer, pH 3.6, at a flow rate of 1 mL min^{-1} , and at different Cr(VI) concentrations.

As can be seen, with an increasing HCrO_4^- concentration the extent of protonation of the acid dye in the film also increases, yielding a lower absorbance for the deprotonated form of the indicator ($\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$) and a higher absorbance of the protonated form ($\lambda_{\text{max}} = 486 \text{ nm}$) with an isosbestic point at 494 nm according to Eq. (3.2.1). As mentioned in section 3.2.4.1, the deprotonated band of the chromoionophore was selected for Cr(VI) determination and thus, absorbance values at 530 nm will be taken for the calculation of the relative absorbance term (α).

Since the analytical characteristics of a bulk optode membrane may be modified by changing the pH of the aqueous solution, we have investigated the optical response at two pH levels of the source solution, 3.6 and 4.3 (adjusted with NaOH), at a flow rate of 1 mL min^{-1} . As mentioned before, in this pH range the predominant species of Cr(VI) is HCrO_4^- . Figure 3.2.3 presents the α function for each pH (film III, Table 3.2.1) calculated from Eq. (3.2.4) with $\log K = 6.84$ (pH 3.6) and 8.17 (pH 4.3).

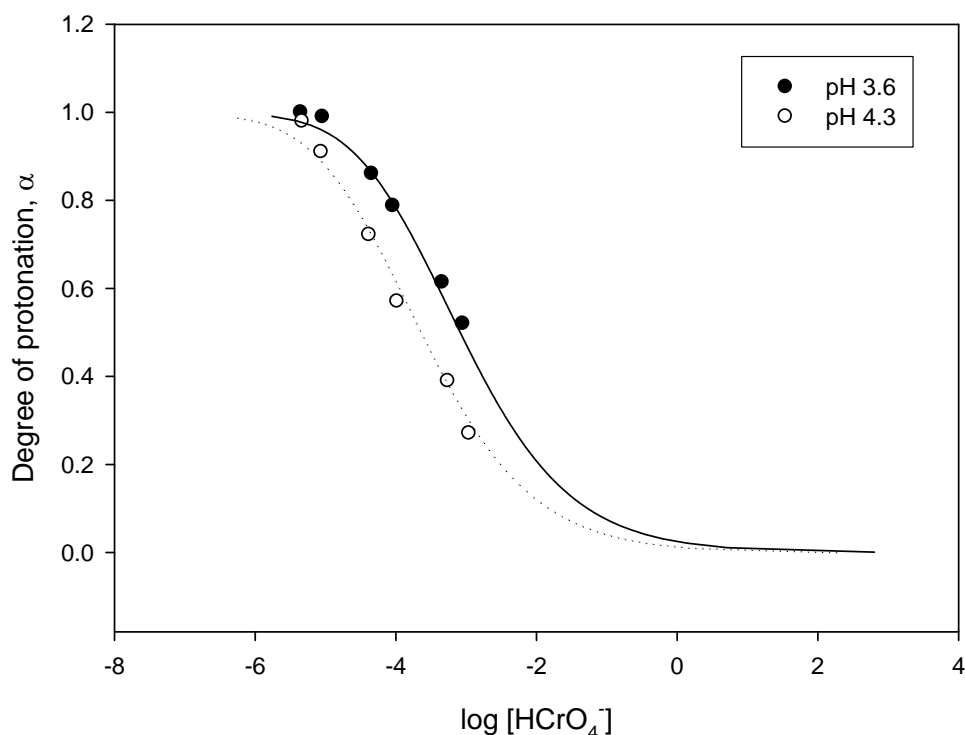


Figure 3.2.3. Absorbance of the Cr(VI) optode using film III at 530 nm as a function of chromium ion concentration at different pH values. Solid lines are the theoretical response curves based on Eq. (3.2.4).

As can be seen, an increase in the sample pH shifts the response curve towards lower sample ion concentrations by a factor of 0.6 ($\alpha=0.5$), which corresponds to the difference in the pH. The shift of the response curve to the left when the pH is increased from 3.6 to 4.3 may indicate that lower concentrations of HCrO_4^- can be measured at this higher pH. In our study, we kept the pH of the aqueous sample at 3.6.

Membrane composition

The membrane composition and the nature of the plasticizer largely influence the response characteristics and the working concentration range of the optical sensors [35]. Thus, parameters affecting membrane composition, such as the plasticizer and the type of polymer used, have been studied.

In a previous study dealing with the transport of Cr(VI) through plasticized membranes containing Aliquat 336 [36], it was found that the plasticizers *o*-NPOE, DOS and TEHP gave the higher metal fluxes. Hence, the same compounds were investigated as constituents for the optical films (films I-III, Table 3.2.1). Results are presented in Figure 3.2.4, in terms of α versus Cr(VI) concentration for each plasticizer studied. It can be observed that both *o*-NPOE and DOS give a response which presents a good correlation with the theoretical curve calculated with Eq. (3.2.4). Since *o*-NPOE is a common plasticizer used in this type of works [34, 37-39], this compound was selected for further experiments.

In spite of PVC being the polymer generally employed for optical films, CTA can also be used for this purpose [40]. To check if the polymer nature affects the optical response, a CTA membrane was prepared with a composition similar to that in PVC films (film VI, Table 3.2.1). Similar co-extraction constants (K) were found for membranes prepared in PVC and CTA polymers, indicating that, in our case, there is no influence of the polymer nature on the response. The following experiments were carried out using PVC as polymer to compare the results with the majority of published works [34, 37-39,41].

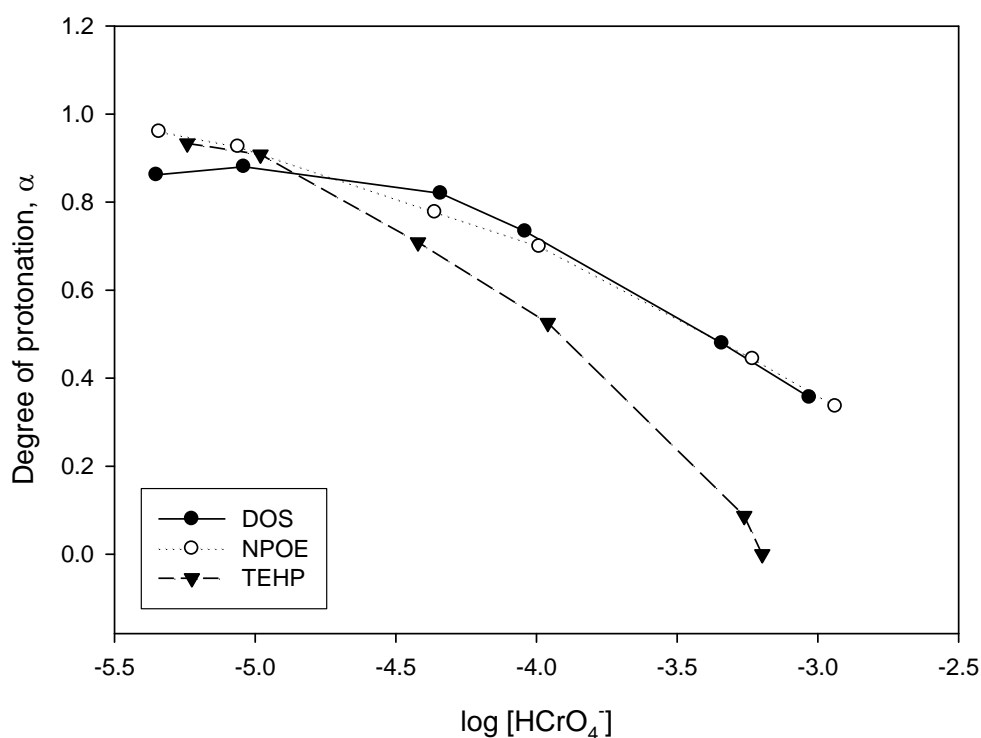


Figure 3.2.4. Typical optical chromium ion responses at 530 nm for PVC films (Films I-III) based on Aliquat 336/ ETH 7075 and formulated using different plasticizers.

3.2.4.3. ANALYTICAL FIGURES OF MERIT

Dynamic range and detection limit

The response function of sensors based on mass transfer approximates a sigmoidal shape and exhibits an upper and lower limit, which is due to the well-defined amount of binding sites. If the non-linear behaviour is taken into account, the upper and lower limit of the measuring range are determined by the signal equal to the blank signal plus three times the standard deviation of the blank signal [12, 42].

In our case, the lower detection limit was found to be 1.1×10^{-5} M Cr(VI). For the upper limit, under the experimental working conditions (ionic strength 0.01 M fixed with the universal buffer), the maximum measurable concentration is 1.0×10^{-3} M Cr(VI). However, this upper limit could be extended by using a more concentrated buffer solution. Thus, the optode membrane shows a response towards Cr(VI) in the concentration range $1.1 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-3}$ M which is similar to that obtained in other studies dealing with bulk optodes of Simon type for different anions [34,41]. Other approaches for Cr(VI) optical sensing, based on fluorescence measurements present a linear range between 7.0×10^{-6} and 1.0×10^{-4} M [29]. Moreover, the fiber optic

evanescent wave sensor described by Kumar *et al.* [28] shows a linear response in the range between 10 to 2000 ppb (2.0×10^{-7} - 4.0×10^{-5} M). In [26] solutions containing 1.0×10^{-4} and 6.0×10^{-4} M Cr(VI) are measured.

Response time and reversibility of the optical membrane

The response time of the optode is controlled by the time required for the analyte to diffuse from the bulk of the solution towards the membrane interface, which is related to the flow of the aqueous solution. In the present study, we have tested two different flow rates, 1 and 2 mL min⁻¹, and the response time was checked by recording the absorbance change from a pure buffer to 10^{-4} M Cr(VI) buffered solutions. In Fig. 3.2.5, the response time for both flow rates is compared (film III, Table 3.2.1).

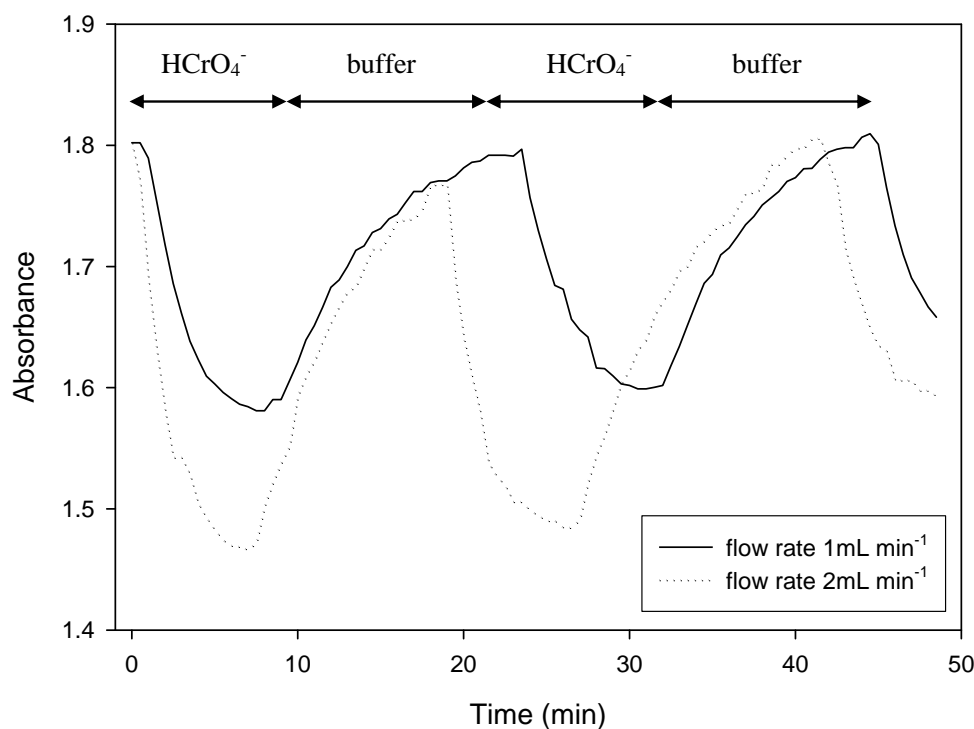


Figure 3.2.5. Response time and optical signal reversibility of the Cr(VI) optode film (Film III) measured by alternating buffer and 10^{-4} M Cr(VI) solutions at different flow rates: 1 mL min⁻¹ and 2 mL min⁻¹.

As can be seen, the response time of the optode was about 7-14 min, depending on the flow rate. Similar response times can be found in the literature for bulk optodes [41-43]. It can also be observed that the response time is more rapid when proceeding from diluted to concentrated solutions. This fact agrees well with the findings of other

authors [41]. From the same figure, the reversibility of the extraction system is noteworthy since it is possible to reach again the maximum absorbance value when the optical film comes into contact with the buffer solution.

Selectivity of the optical film

To determine the selectivity of the optode membrane towards Cr(VI), the response of the optical film was investigated for different anions usually present in natural waters at high concentrations: Cl^- , SO_4^{2-} and NO_3^- .

If the interfering compound, Y, behaves exactly like the primary analyte, HCrO_4^- (producing the same spectral changes, having the same charge and the same stoichiometry of the complexes formed), the equations corresponding to the response function of the optode can be extended by weighted activities of the interfering compounds (Eq. (3.2.5)).

The anion selectivity of the optode using a membrane with a composition corresponding to film III (Table 3.2.1) is demonstrated in Figure 3.2.6, when buffered standards of the interfering ions were measured in the range of 5×10^{-6} - 1×10^{-3} M.

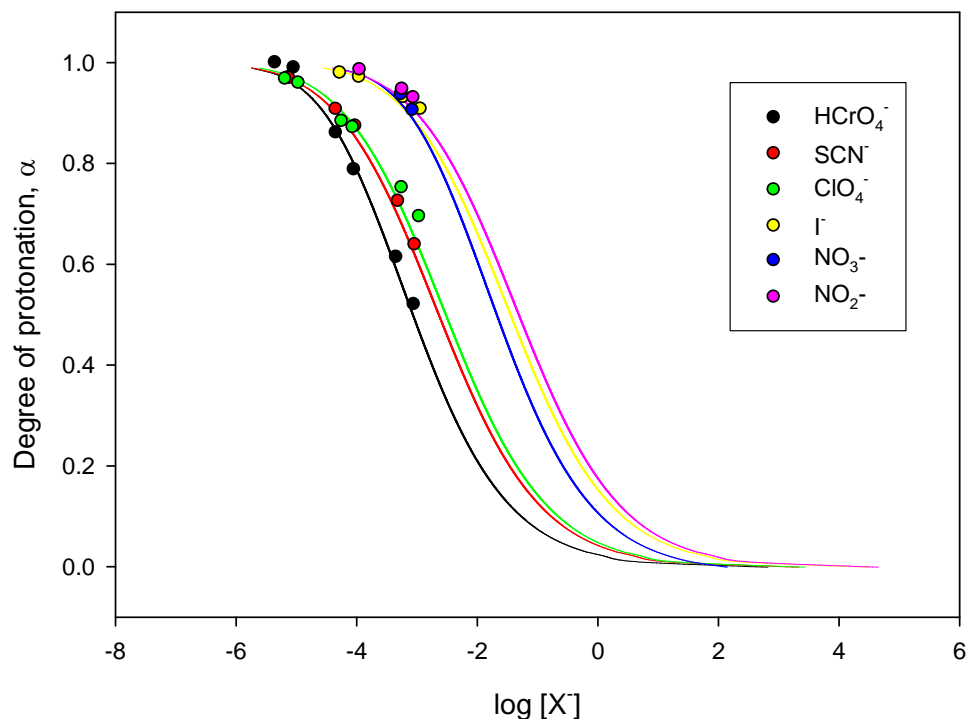


Figure 3.2.6. Optical response of film III towards various anions measured in 0.01 M buffer, pH 3.6, and at a flow rate of 1 mL min^{-1} . Solid lines are the theoretical response curves of the Cr(VI) optical sensing film towards various anions calculated using Eq. (3.2.4).

It was observed that chloride and sulphate anions did not give any response, indicating that these species do not interfere in the detection system designed for Cr(VI). In contrast, a decrease in the absorbance value was observed when measuring the NO_3^- response, indicating that this anion would interfere in chromate determination. The selectivity coefficient was calculated according to Eq. (3.2.6) and was found to be equal to 0.0386 ($K^{\text{NO}_3^-} = 2.7 \times 10^5$). This result should be taken into account when considering the use of the developed optode for Cr(VI) determination in natural waters where the presence of this contaminant needs to be monitored.

The selectivity study was extended to other anions in view to a broad application of the optode. Being Aliquat 336 an anion exchanger, a selectivity pattern according to the so-called Hofmeister series was expected. Under our experimental conditions we observed that the response of the optode towards the Cr anion was greater than that obtained for all other anions examined (Table 3.2.2). Thus, the anion optical selectivity sequence obtained is as follows: $\text{HCrO}_4^- \gg \text{SCN}^- \approx \text{ClO}_4^- \gg \text{NO}_3^- \approx \text{I}^- \approx \text{NO}_2^- \gg \text{H}_2\text{PO}_4^- \approx \text{Cl}^- \approx \text{SO}_4^{2-}$.

Table 3.2.2. Anion optical selectivity coefficients of the optode measured in 0.01M buffer, pH 3.6.

Anion	$\log K_{\text{HCrO}_4^-, Y}^{\text{opt}}$
HCrO_4^-	0.0
SCN^-	- 0.62
ClO_4^-	- 0.73
NO_3^-	- 1.41
I^-	- 1.80
NO_2^-	-1.94
SO_4^-	n.i.
Cl^-	n.i.
PO_4^{3-}	n.i.

n.i.: not interfering

As previously mentioned in the introduction, sensors based on polymeric membranes only respond to one species. This is particularly important in the case of chromium, where Cr(VI) is much toxic than Cr(III). Because of this fact, we checked also the selectivity of our optode for the determination of Cr(VI) ions in the presence of Cr(III). As expected, from the mechanism proposed and, since the ionophore is an anionic ion-exchanger, the presence of Cr(III) did not influence the detection of Cr(VI), showing the feasibility of using the designed optode for the speciation and determination of Cr species in water samples without chemical separation and low analysis cost.

3.2.4.4. ANALYTICAL APPLICATION

To test the practical application of the present sensor, some wastewater samples from different electroplating industries and spiked river water samples with different amounts of Cr(VI) ion were analyzed, and the concentration of the metal was determined by the proposed optode membrane.

Table 3.2.3 shows the chemical characteristics (pH, conductivity and concentration of the principal anions present) of the samples as received. These samples were taken throughout the whole procedure, *i.e.* dilution with a concentrated buffer solution to adjust the pH an ionic strength, and the results obtained by the developed sensor for the Cr(VI) content are compared with those obtained from ICP-AES (Table 3.2.4). As seen, the agreement is satisfactory, showing the applicability of the optode in the selective Cr(VI) monitoring of real samples.

Table 3.2.3. Characteristics of the water samples analyzed with the developed optode

Samples	pH	Conductivity (μS)	$[\text{NO}_3^-]$ (mg L^{-1})	$[\text{Cl}^-]$ (mg L^{-1})	$[\text{SO}_4^{2-}]$ (mg L^{-1})
ERW ^a - 1	5.9	3260	1309.4	101.46	183.54
ERW ^a - 2	6.5	2080	164.04	388.66	199.90
Spiked river water	7.9	572	1.98	23.98	67.48

^a ERW: electroplating rinse water

Table 3.2.4. Results of Cr(VI) ion determination in water samples

Samples	Sensor (M) ^a	ICP (M) ^a
ERW ^b - 1	0.0019±0.0008	0.00187±0.00002
ERW ^b - 2	0.002±0.001	0.00176±0.00004
Spiked river water	0.0019±0.0002	0.00189±0.00002

^a Average of three determinations.

^b ERW: electroplating rinse water

3.2.5. REFERENCES

- [1] F.J. Alguacil, A. López- Delgado, M. Alonso, A.M. Sastre, *Chemosphere* 57 (2004) 813.
- [2] N. Kabay, M. Arda, B. Saha, M. Streat, *React. & Funct. Polym.* 54 (2003) 103.
- [3] A.A. Mohamed, A.T. Mubarak, Z.M.H. Marstani, K.F. Fawy, *Talanta* 70 (2006) 460.
- [4] J. Gauglhofer, V. Bianchi, in: E. Merian (Eds.), *Metals and Their Compounds in the Environment*, VCH, New York, 1991.
- [5] A.E. Pillay, J.R. Williams, M.O. El Mardi, S.M.H. Al-Lawati, M.H. Al-Hadabbi, A. Al-Hamdi, *Environ. International* 29 (2003) 541.
- [6] X. Zhu, B. Hu, Z. Jiang, Y. Wu, S. Xiong, *Anal. Chim. Acta* 471 (2002) 121.
- [7] J. Chwastowska, W. Skwara, E. Sterlinska, L. Pszonicki, *Talanta*. 66 (2005) 1345.
- [8] R.A. Gil, S. Cerutti, J.A. Gásquez, R.A. Olsina, L.D. Martinez, *Talanta* 68 (2006) 1065.
- [9] C. Fontàs, I. Queralt, M. Hidalgo, *Spectrochim. Acta, Part B* 61 (2006) 407.
- [10] Y. Martínez-Bravo, A.F. Roig-Navarro, F.J. López, F. Hernández, *J. Chromatogr. A* 926 (2001) 265.
- [11] I. Ali, H. Y. Aboul-Enein, *Chemosphere* 48 (2002) 275.
- [12] K. Seiler, W. Simon, *Anal. Chim. Acta* 266 (1992) 73.
- [13] Y.W. Choi, S.H. Moon, *Environ. Monit. Assess.* 92 (2004) 163.
- [14] L.P. Singh, J. M. Bhatnagar, S. Tanaka, H. Tsue, M. Mori, *Anal. Chim. Acta* 546 (2005) 199.

- [15] A.K. Jain, V. K. Gupta, L. P. Singh, P. Srivastava, J. R. Raison, *Talanta* 65 (2005) 716.
- [16] A. Zazoua, S. Zougar, R. Kherrat, M.H. Samar, N. Jaffrezic-Renault, A. Errachid, A. Abbaci, *Mater. Sci. Eng., C* 26 (2006) 568.
- [17] Y.W. Choi, S.H. Moon, *Environ. Monit. Assess.* 70 (2001) 167.
- [18] S.S.M. Hassan, M.S. El-Shahawi, A.M. Othman, M.A. Mosaad, *Anal. Sci.* 21 (2005) 673.
- [19] M.M. Ardakani, A. Dastanpour, M. Salavati-Niasari, *Microchim. Acta* 150 (2005) 67.
- [20] Y.W. Choi, N. Minoura, S.H. Moon, *Talanta* 66 (2005) 1254.
- [21] A.K. Jain, L.P. Singh, P.K. Jain, *Sens. Actuators, B* 25 (1995) 729.
- [22] A.A.S. Alfaya, Y. Gushikem, *J. Colloid Interface Sci.* 209 (1999) 428.
- [23] L. Lin, N.S. Lawrence, S. Thongngamdee, J. Wang, Y. Lin, *Talanta* 65 (2005) 144.
- [24] I. Svancara, P. Foret, K. Vytras, *Talanta* 64 (2004) 844.
- [25] J. Wang, J. Wang, J. Lu, B. Tian, D. MacDonald, K. Olsen, *Analyst* 124 (1999) 349.
- [26] E. Castillo, M. Granados, J.L. Cortina, *Anal. Chim. Acta* 464 (2002) 197.
- [27] E. Castillo, M. Granados, J. L. Cortina, *J. Chromatogr. A* 963 (2002) 205.
- [28] P.S. Kumar, S.T. Lee, C.P.G. Vallabhan, V.P.N. Nampoori, P. Radhakrishnan, *Opt. Commun.* 214 (2002) 25.
- [29] L. Wang, L. Wang, T. Xia, L. Dong, G. Bian, H. Chen, *Anal. Sci.* 20 (2004) 1013.
- [30] Y.M. Scindia, A.K. Pandey, A.V.R. Reddy, S.B. Manohar, *Anal. Chim. Acta* 515 (2004) 311.
- [31] S.L. Lo, S.F. Shiue, *Wat. Res.* 32 (1998) 174.
- [32] S.S. Tan, P.C. Hauser, K. Wang, K. Fluri, K. Seiler, B. Rusterholz, G. Suter, M. Krüttli, U.E. Spichiger, W. Simon, *Anal. Chim. Acta* 225 (1991) 35.
- [33] M. Aguilar, J.L. Cortina, M. Martínez, N. Miralles, *Tablas de Constantes de Equilibrio*, cpda-etseib, Barcelona 1996.
- [34] I.H.A. Badr, A. Plata, P. Molina, M. Alajarín, A. Vidal, L.G. Bachas, *Anal. Chim. Acta* 388 (1999) 63.
- [35] E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Chem. Rev.* 97 (1997) 3083.
- [36] E. Saurí, E. Anticó, M. Hidalgo, V. Salvadó, C. Fontàs, in: S. Álvarez, E. Soriano, M. Martínez (Eds.), 5° Congreso Iberoamericano de Ciencia y Tecnología de Membranas, CITEM 2005 Proceedings, Valencia, 2005.

- [37] M. Shamsipur, T. Poursaberi, A.R. Karami, M. Hosseini, A. Momeni, N. Alizadeh, M. Yousefi, M.R. Ganjali, *Anal. Chim. Acta* 501 (2004) 55.
- [38] F.L. Alves, I.M. Raimundo Jr., I.F. Gimenez, O.L. Alves, *Sens. Actuators, B* 107 (2005) 47.
- [39] C. Sanchez-Pedreño, J.A. Ortuño, M.I. Albero, M.S. Garcia, J.C. Garcia de las Bayonas, *J. Anal. Chem.* 366 (2000) 811.
- [40] Y.K. Hong, G.S. Cha, D.S. Shin, H. Nam, *Bull. Korean Chem. Soc.* 15 (1994) 10.
- [41] A. Safavi, M. Sadeghi, *Anal. Chim. Acta* 567 (2006) 184.
- [42] ERACHEM. *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, EURACHEM secretariat, Teddington, 1998.
- [43] A. Safavi, M. Sadeghi, *Talanta* 71 (2007) 339.

CHAPTER 4

Mercury-based screen-printed electrodes for Zn, Cd, Pb and Cu detection in different natural matrices

The contents of this chapter are published in:

R. Güell, G. Aragay, C. Fontàs, E. Anticó, A. Merkoçi, *Sensitive and stable monitoring of lead and cadmium in seawater using screen-printed electrode and electrochemical stripping analysis*, Anal. Chim. Acta 627 (2008) 219-224.

R. Güell, C. Fontàs, G. Aragay, A. Merkoçi, E. Anticó, *A flow-through system based on screen-printed electrodes for trace metal monitoring* (submitted to Anal. Chim. Acta).

4.1. SENSITIVE AND STABLE MONITORING OF LEAD AND CADMIUM IN SEAWATER USING SCREEN-PRINTED ELECTRODE AND ELECTROCHEMICAL STRIPPING ANALYSIS

4.1.1. ABSTRACT

Sensitive and stable monitoring of heavy metals in sea water using screen-printed electrodes (SPE) is presented. The analytical performance of SPE coupled with square wave anodic stripping voltammetry (SWASV) for the simultaneous determination of Pb and Cd in seawater samples, in the low $\mu\text{g L}^{-1}$ range, is evaluated. The stripping response for the heavy metals following 2 min deposition was linear over the concentration range examined (10 – 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$) with detection limits of 1.8 and 2.9 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Pb and Cd, respectively. The accuracy of the method was validated by analyzing metal contents in different spiked seawater samples and comparing these results to those obtained with the well-established anodic stripping voltammetry using the hanging mercury drop electrode. Moreover, a certified reference material was also used and the results obtained were satisfactory.

4.1.2. INTRODUCTION

The release of different pollutants into environment has increased noticeably as a result of industrialization, and thereby, lowered the quality of the environment to alarming levels. Of such pollutants, heavy metals are the most important because of their non-biodegradability, with lead and cadmium ions being among the most toxic and hazardous. Nevertheless, they have extensively been used in industry in the production of pigments, anticorrosion coatings, alloys and batteries, among others [1]. Considering their hazardous effects, different world organizations have regulated maximum levels of these metals in the environment. The World Health Organization (WHO) and the U.S. Environmental Protection Agency (EPA) have regulated maximum levels of 50 and 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ of Pb and Cd, respectively, in seawater [2].

Usually, the presence of trace amounts of heavy metals in environmental samples is determined by spectrophotometric techniques [3,4]. However, the direct analysis of some complex samples like seawater presents some difficulties due to the high salt content, causing matrix interference and insufficient precision. Therefore, in such cases, a typical dilution of the sample may be necessary before the analysis, which in turns can aggravate the problem and leads to poor results.

Stripping voltammetric techniques are an interesting alternative for the detection of trace levels of heavy metals in high saline matrices. These techniques present a significant sensitivity due to their unique ability to preconcentrate target species during the accumulation step on the working electrode, next to its combination with pulse measurement techniques that generate a highly favourable signal-to-background ratio. Mercury based electrodes, such as mercury film electrodes (MFE), and hanging mercury drop electrodes (HMDE), have traditionally been used in stripping techniques because of their advantages, such as high sensitivity, reproducibility, purity of the surface, high hydrogen overpotential, and possibility of amalgam formation. Therefore, they have been recognized as the most sensitive electrodes for the determination of heavy metals [5]. In particular, the HMDE has successfully been used for the determination of Pb and Cd in seawater samples [6,7]. More recently, Süren *et al.* introduced a modification in the system by preceding the differential pulse stripping voltammetry (DPSV) by adsorptive collection of complexes with 8-hydroxyquinoline (oxine) on to the mercury electrode [2]. On the other hand, several studies with MFE are reported [8-13]. For example, Khoo and Guo investigated various mercury (I)/(II) salts as modifiers for carbon paste electrodes [8]. In an attempt to work with environmentally friendly metals, a comparative study of the simultaneous determination of heavy metals in highly saline samples by ASV using both mercury and bismuth film electrodes as working electrodes was carried out [9].

Various designs based on graphite-epoxy composite electrodes (GECE) for electrochemical stripping analysis of metals have been used in our laboratories. GECE without any modification have firstly been applied in metal analysis [14-16]. A GECE in the presence of bismuth in the measuring solution [17] as well as a $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -GECE [18] that represents a GECE modified internally with bismuth nitrate salt have also been studied and applied [19].

The coupling of disposable screen-printed electrodes (SPEs) with stripping techniques presents an attractive alternative to conventional stripping analysis. SPEs are devices that are produced by printing different inks on various types of plastic or ceramic substrates (more detail can be found in the review by Domínguez Renedo *et al.* [20]). The use of stripping analysis based SPEs eliminates the problems related to the use of conventional electrochemical cells: the associated cumbersome handling, the lengthy cleaning procedures and the need for a de-aeration step, using electrochemical techniques less influenced by oxygen interference. Moreover, SPEs related instruments can be portable by including a compact battery achieving a user friendly field-deployable device that allows the direct monitoring of heavy metal traces in an *in-situ* control of pollution [21-24].

ASV coupled to SPEs using a variety of electrode designs and experimental protocols were used for the detection of Pb and Cd contained in different matrices such as natural waters [22-28], soil extracts [22,23,28], wastewater [22,27] and drinking waters [24,26]. On the other hand, Zen *et al.* developed a Cu/Hg-plated screen-printed electrode for single Pb determination contained in various waters samples, including seawater, by square-wave anodic stripping voltammetry [29]. To the best of our knowledge, simultaneous determination of Cd and Pb in seawater has not been reported up to date.

The present study focuses on the evaluation of the feasibility of using SPEs for the simultaneous determination of Pb and Cd in seawater. Several parameters affecting the system, such as the matrix effect upon the SPE response and the stability of the measuring system have been studied. The results obtained for the determination of the metal contents in real and spiked seawater samples will be shown.

4.1.3. EXPERIMENTAL

4.1.3.1. CHEMICALS AND APPARATUS

Heavy metals solutions were prepared by diluting AAS grade (Panreac) Pb, Cd, Cu and Zn standard solutions. HCl (32%) was obtained from Fluka. NaCl (99.5%) was purchased from Panreac. The pH was adjusted by using CaCO₃ (99%) (Merck).

A certified reference material (LGC6016) consisting of an estuarine water was used for validation purposes. The certified metal values: $101 \pm 2 \mu\text{g/kg}$ Cd, $190 \pm 4 \mu\text{g/kg}$ Cu, $196 \pm 3 \mu\text{g/kg}$ Pb, $976 \pm 31 \mu\text{g/kg}$ Mn.

The SPE sensors (From University of Florence - Available from Palm Instruments, <http://www.palmsens.com>) consisted of a screen-printed electrochemical cell with three electrodes in one single strip: a graphite working electrode modified with a plasticizer mixed with mercury acetate, a graphite counter electrode and a silver pseudo-reference electrode [22].

A computer-controlled Autolab PGSTAT-12 (302N-High performance) (potentiostat/galvanostat) with general-purposes electrochemical software operating system (GPES version 4.9.007) from Eco Chemie B.V., The Netherlands, was used for the electrochemical measurements. The integrated three-electrode strips were connected to the Autolab PGSTAT-12 with a specially adapted electrical edge connector supplied from DropSens (Milton Keynes, UK).

For comparison purposes, the polarograph (797 VA Computrace, Metrohm) with a HMDE was used as a reference system to determine the metal concentration.

The pH values were determined with a Crison Model GLP 22 pH meter.

4.1.3.2. EXPERIMENTAL CONDITIONS

The measurements were performed immersing the SPE in a 10 mL of standard or sample solution and metal concentrations were determined by square wave voltammetry. The voltammetric parameters for the experiments were: conditioning potential -0.15 V for 60 s, deposition potential -1.1 V for 120 s, equilibration time 30 s, SW amplitude (E_p) 28 mV, step potential (E_s) 3 mV and frequency (f) 15 Hz. Stirring conditions were used during the conditioning and the accumulation steps, whereas the equilibration step and the square wave scan was performed in a quiescent solution. No oxygen removing was performed.

Before using a new SPE, a pre-treatment step was necessary to activate the mercury film. For this purpose, a potential of -1.1 V was applied during 300 s under stirring conditions. Then, differential pulse voltammetric scans were carried out several times in order to stabilize the background current [22]. A new sensor was used for each experiment, except for the study of long-time stability.

4.1.3.3. CALIBRATION AND ANALYSIS OF SAMPLES

Several seawater samples were collected from different costal areas (Mediterranean Sea, Cantabric Sea and Mar Menor lagoon, all from Spain and North Sea, from Sweden). Measured pH was in the range 7.1-8 and conductivity was 45.0, 60.6, 68-71 and 62.1 mS, respectively. All samples were filtered before use and no other pre-treatment was performed.

In order to study the matrix effect, the calibration curves obtained by plotting SWV peak heights versus concentration of Pb and Cd were compared.

The analysis of the samples was carried out by the addition standard method using both SPE and the conventional anodic stripping polarography.

In all the experiments, spiked Cantabric Sea seawater was used to evaluate the different parameters.

4.1.4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1.4.1. RESPONSE CHARACTERISTICS

To study the response characteristics, the analysis conditions were fixed according to details given in Section 4.1.3. Firstly, the SPE-ASV method was investigated for the detection of metallic pollutants contained in seawater samples. For that, the first step was to check the redox behaviour and the experimental conditions for the electrochemical determination of the target heavy metals [22]. Fig 4.1.1a shows a multi-element ASV at a scan range between -1 and 0 V for the determination of 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ Zn, Cd, Pb and Cu ions deposited at the SPE and using seawater as supporting medium. As it can be seen, good peak shapes, at -0.9, -0.55, -0.4 and -0.2 V for Zn, Cd, Pb and Cu respectively were obtained without overlapping. The obtained ASV curve indicated the possibility of using the SPE for the simultaneous determination of these metals in a single ASV run.

As expected, the stripping currents of Cd and Pb increased following the addition of increasing volumes of the standards (Figure 4.1.1b). Figure 4.1.1c and 4.1.1d shows single Pb and Cd voltammograms with oxidation peaks that approximately appear at -0.5 and -0.65 V, respectively. Moreover, in these figures it can be observed that the

peak current variations between standards (metal concentrations ranging from 10 to 90 $\mu\text{g L}^{-1}$) are proportional, showing its feasibility for the calibration.

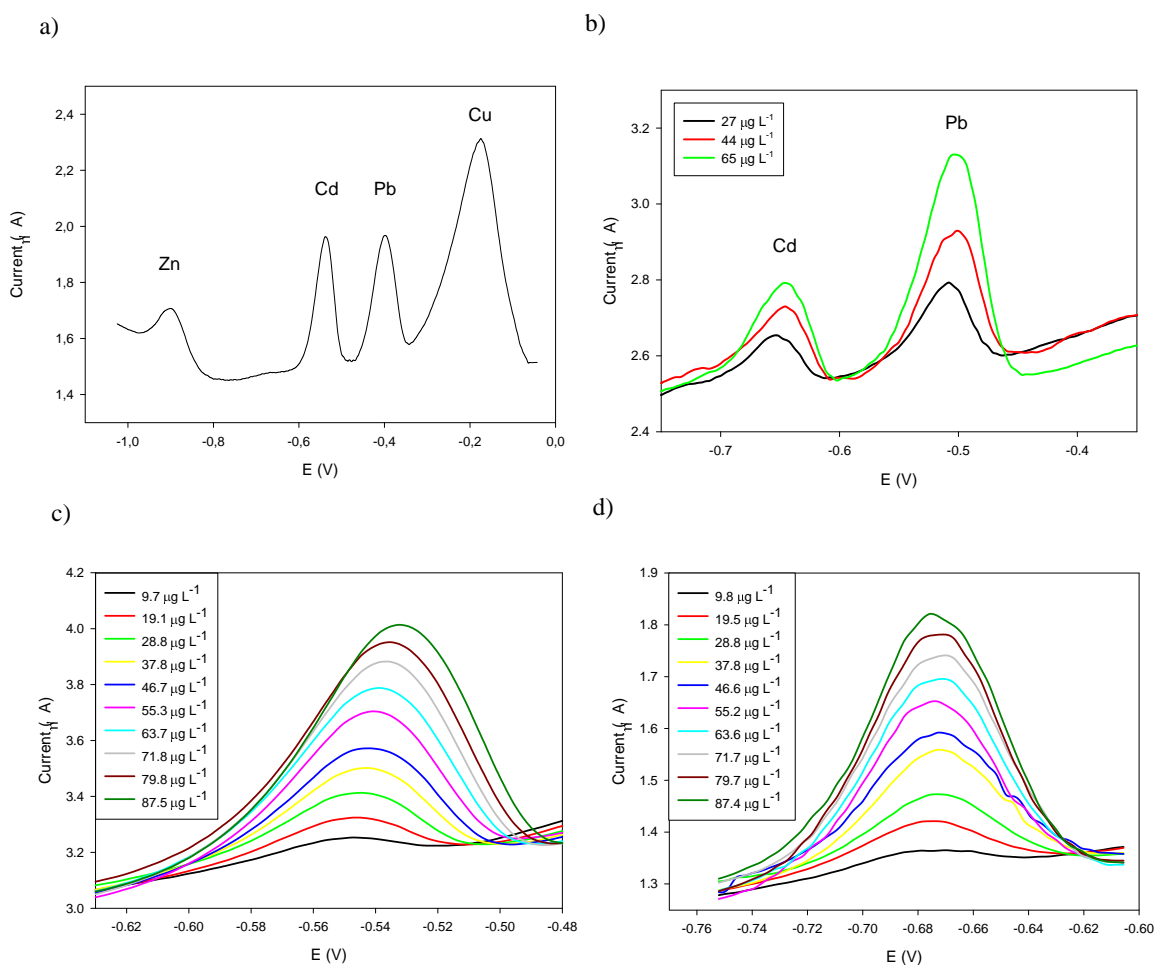


Figure 4.1.1. a) Multi-element stripping voltammogram for the ASV determination of 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ metal ions in seawater. b) Stripping voltammograms for the simultaneous determination of Pb and Cd in seawater in the range of 27 to 65 $\mu\text{g L}^{-1}$ metal ions. Stripping voltammograms for increasing levels of Pb (c) and Cd (d) in seawater. Other experimental conditions as explained in the text.

4.1.4.2. MATRIX EFFECT

Hydrochloric acid is commonly used as a supporting electrolyte for electrochemical analysis of heavy metals [22]. Moreover, in order to maintain the screen-printed Ag pseudo-reference electrode potential, a constant level of chloride ions is needed. For this reason, first experiments were carried out by adding HCl to give a

final concentration of 0.1 M at the measuring solutions prepared in doubled distilled water. Under these conditions, it was observed a deterioration of the peak shape over the time resulting in a poor repetitivity, which was attributed to the damaging of the mercury film and thus these measuring conditions were discarded.

Considering the high salinity of the seawater samples, mainly due to NaCl, the use of a 0.6 M NaCl solution at pH 8 (synthetic solution resembling seawater [9]), as a supporting electrolyte was also checked. For this, several standard solutions of Pb and Cd prepared in this medium were analysed. Figure 4.1.2a shows the calibration curves for Pb obtained using either synthetic (0.6 M NaCl solution at pH 8) or the Cantabric Sea seawater as supporting electrolytes. Figure 4.1.2b shows similar calibration curves obtained for Cd. As it can be observed, good linear responses were obtained for both metals in both mediums. However, a clear matrix effect can be observed, since responses obtained when using standards prepared in synthetic seawater were more sensitive than in real seawater medium (0.0153 and 0.0103 $\mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$ for Pb and 0.0095 and 0.0062 $\mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$ for Cd, respectively). In order to check the differences between seawaters matrices from different origins (Mediterranean, Cantabric and North Sea), the slopes of linear regression curves were compared using the statistic Student's t-test. No significant differences between the slopes (5% significance level) were observed.

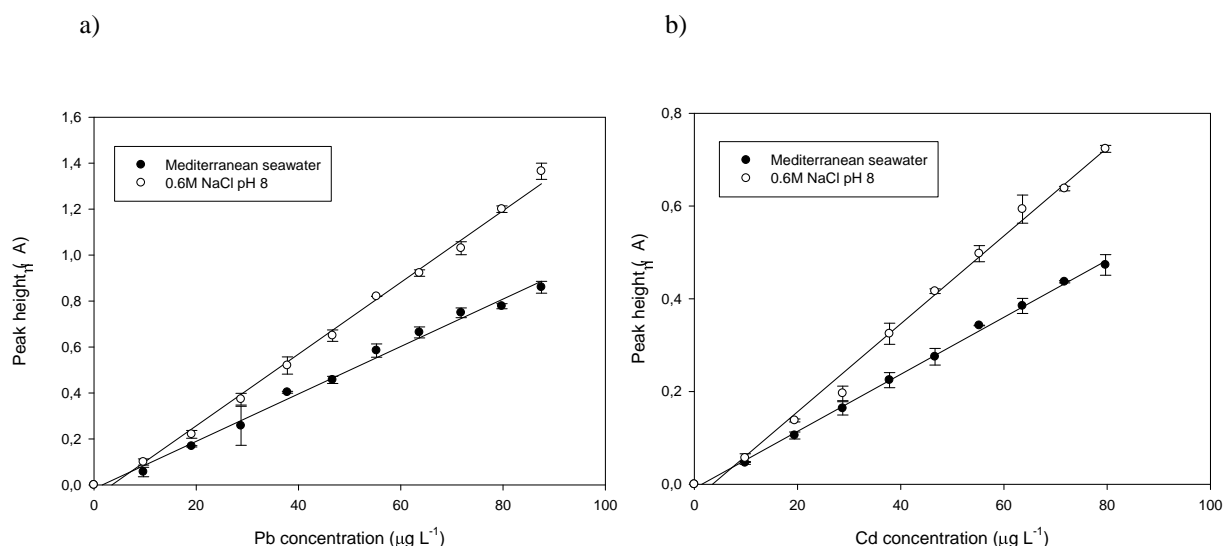


Figure 4.1.2. Calibration curves of Pb (a) and Cd (b) in seawater and 0.6 M NaCl pH 8. Other experimental conditions as explained in the text.

The complexity of seawater matrices, i.e. diversity of anions and cations and conductivity among other physical and chemical parameters, let us to choose the standard addition method for the analysis of the different samples.

4.1.4.3 ANALYTICAL PERFORMANCE OF THE SCREEN-PRINTED ELECTRODES

To evaluate the working range of the SPEs several standards containing Pb and Cd in the range of 10-3000 $\mu\text{g L}^{-1}$ in Cantabric Sea seawater were analyzed. Figure 4.1.3 depicts the obtained calibration lines including detailed views of the low concentration region of the curves for both metals.

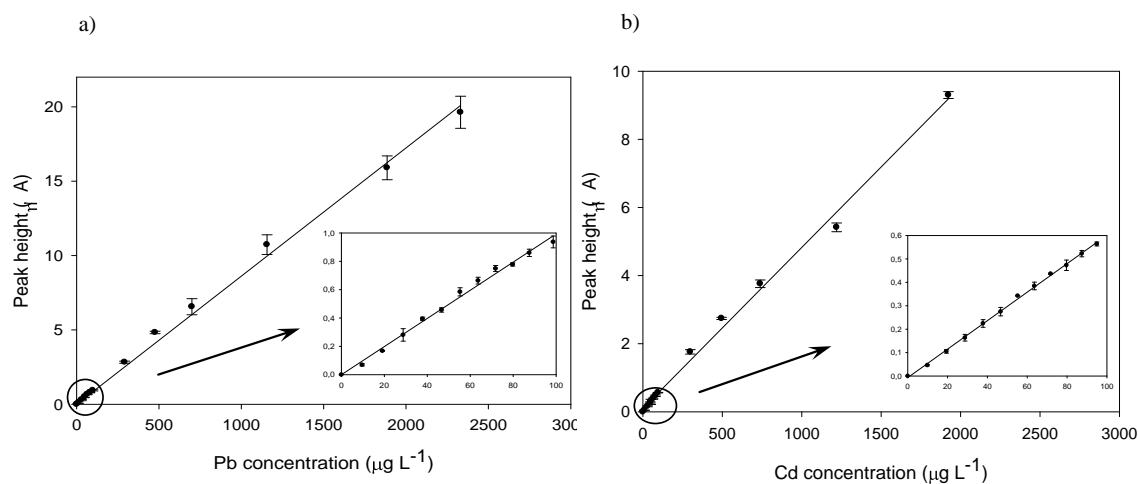


Figure 4.1.3. Lineal calibration interval for Pb (a) and for (b) with detailed view of the working interval. Experimental conditions as explained in the text.

Table 4.1.1 shows the calibration parameters and the analytical figures of merit of the proposed method based on SPEs for both metals. The regression coefficient was higher than 0.99 in all the cases. Wide working ranges (from 9.7 to 2331 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Pb and 9.8 to 1923 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Cd) were obtained under the mentioned experimental conditions which would allow the use of this technique for non-polluted as well as highly polluted waters. This is an advantage compared to the conventional GFAAS. On the other hand, ICP-MS showing also wide linear ranges is not appropriated when dealing with waters of high salinity.

Precision was evaluated by measuring the stripping responses of samples ($n=8$) containing different Pb and Cd concentrations. In all cases, the relative standard

deviation (R.S.D) were less than 8 % (see Table 4.1.1). The obtained results compare well with those reported for the determination of heavy metals using SPEs [23,30].

The limits of detection (LOD), calculated based on a signal-to-noise ratio equal to 3:1 [31], were $1.8 \mu\text{g L}^{-1}$ and $2.9 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb and Cd, respectively (see Table 4.1.1). Considering that the limit values recommended by WHO and EPA are $50 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb and $10 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd [2] in seawater, the SPE can be seen as a good choice to take into account for metal monitoring in seawater.

Table 4.1.1. Analytical performance of the measurements performed by SPEs in spiked Cantabric Sea seawater.

Metal	Working range ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Regression coefficient	$a \pm S_a$	$b \pm S_b$	R.S.D. (%) ^a	LOD ^b ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Pb	9.7 – 98.6	0.993	0.001 ± 0.015	0.0099 ± 0.0003	2.7 (80)	1.8
	9.7 – 2331	0.997	0.176 ± 0.085	0.0085 ± 0.0001	7.1 (700)	
Cd	9.8 – 94.9	0.999	0.007 ± 0.010	0.0061 ± 0.0002	2.8 (80)	2.9
	9.8 – 1923	0.996	0.098 ± 0.051	0.0047 ± 0.0009	1.8 (700)	

^a Values in parentheses are the metal concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) for which the RSD was calculated ($n = 8$). ^b LOD: limit of detection

Moreover, the results obtained with the SPEs were compared with those obtained by the well-established anodic stripping polarography with a HMDE for different spiked Cantabric Sea samples containing individual metals as well as a mixture of them. The quantification of these samples for both techniques was carried out by the standard addition method (Table 4.1.2). As shown, metal concentrations determined by the two techniques are in a very good agreement and no significant differences at the 95% confidence level were found.

To validate the proposed methodology, a certified reference material (estuarine water LGC6016) was analyzed using the SPE for Pb and Cd determination. Results are also presented in Table 4.1.2. As it can be seen, the SPE-ASV method has shown its effectiveness for the determination of Pb and Cd in certified estuarine water. The acquired concentration values of $189 \pm 29 \mu\text{g/kg}$ for Pb and $94 \pm 15 \mu\text{g/kg}$ for Cd agree well with the certified values.

Table 4.1.2. Comparison of Pb and Cd concentrations in spiked seawater samples and in a reference material analyzed by the proposed method and by HDME (n=3).

Metal	Added ($\mu\text{g L}^{-1}$)	SPE ($\mu\text{g L}^{-1}$)	HDME ($\mu\text{g L}^{-1}$)	t ^a
Pb	56	55 ± 2	55 ± 8	0.07
Cd	62	59 ± 8	60 ± 2	0.55
Pb, Cd	60, 55	61 ± 10, 61 ± 10	58 ± 2, 55 ± 1	1.5, 2.9
Pb, Cd (CRM)	196±3, 101±2 ^b	189±29, 94±15	-	1.0, 2.0 ^c

^a Student's t test. t_{calc} = calculated absolute value, $t_{critic} = 4.30$ ($P = 0.05$). ^b Certified values.

^c t_{calc} with respect to the certified value

Finally, to test the practical application of the present sensor, naturally occurring contaminated seawater samples from Mar Menor lagoon (a region close to an abandoned Cd/Zn mining area) containing different amounts of Pb and Cd were determined by the SPEs. The results are collected in Table 4.1.3. As it can be seen, both metals were detected at ultra trace level, showing the feasibility of the proposed methodology for environmental applications.

Table 4.1.3. Pb and Cd concentrations in real samples (Mar Menor lagoon) analysed by SPE (n=3)

Sample	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Mar Menor – 1	9 ± 3	20 ± 3
Mar Menor – 2	34 ± 8	19 ± 4
Mar Menor – 3	44 ± 13	71 ± 15

4.1.4.4. LONG-TERM STABILITY

The long-term stability of the SPE response is of special interest for automatic monitoring of heavy metal pollution. Hence, the response of SPEs was measured for a time period of about 11 days by immersing it into a solution of spiked seawater with $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb (10 measurements were performed during the working day period). The electrode was stored in the spiked solution between each analysis at a potential of -0.15V. The results are presented in Fig. 4.1.4 in terms of peak height average versus the

day. The R.S.D. of the peak height for a period of 11 days was 11.1% using the same electrode for all the measurements. This tendency was observed up to 2 weeks (results not shown) and the study is still in process so as to achieve even longer period.

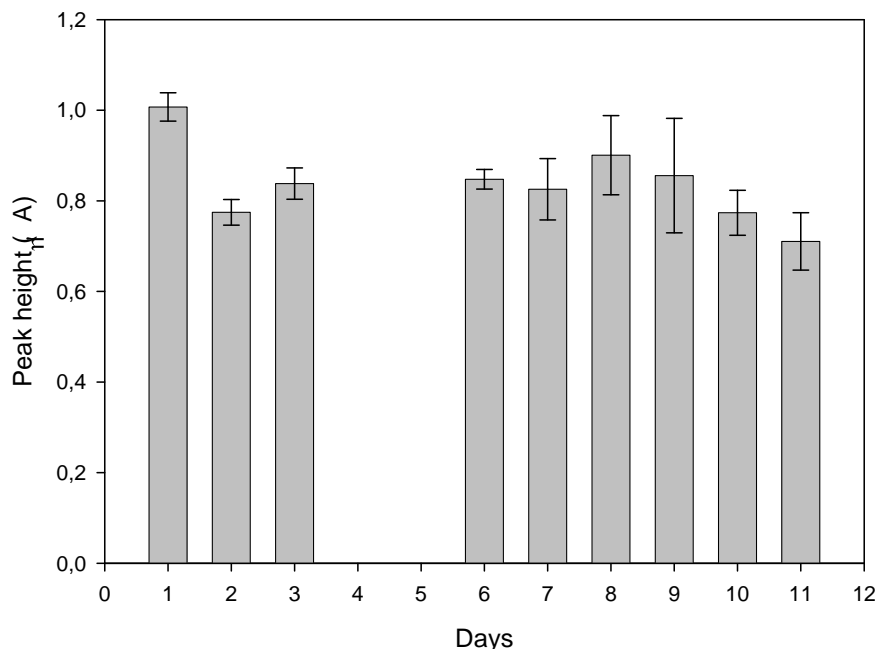


Figure 4.1.4. Stability of the screen-printed electrode during an 11 day checking period.

4.1.5. REFERENCES

- [1] M. Stoppler, Cadmium, and U. Ewers, H-W. Schlipkötter, Lead, in: E. Merian (Ed.), *Metals and Their Compounds in the Environment*, VCH, New York, NY, 1991.
- [2] E. Süren, S. Yilmaz, M. Türkoglu, S. Kaya, *Environ. Monit. Assess.* 125 (2007) 91.
- [3] R. Rubio, J. Huguet, G. Rauret, *Water Res.* 18 (1984) 423.
- [4] M.M. Reddy, M.A. Benefiel, H.C. Claassen, *Mikrochim. Acta* 88 (1986) 159.
- [5] R.T. Kachoosangi, C.E. Banks, X. Ji, R.G. Compton, *Anal. Sci.* 23 (2007) 283.
- [6] J.C. Duinker, C.J.M. Kramer, *Mar. Chem.* 5 (1977) 207.
- [7] I. Gustavsson, L. Hansson, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 17 (1984) 57.
- [8] S.B. Khoo, S.X. Guo, *Electroanal.* 14 (2002) 813.
- [9] L.M. Carvalho, P.C. Nascimento, A. Koschinsky, M. Bau, R.F. Stefanello, C. Spengler, D. Bohrer, C. Jost, *Electroanal.* 19 (2007) 1719.
- [10] J. Murimboh, M.T. Lam, N.M. Hassan, C.L. Chakrabarti, *Anal. Chim. Acta* 423 (2000) 115.

- [11] E. Fischer, C.M.G. Van Den Berg, *Anal. Chim. Acta* 385 (1999) 273.
- [12] S.C.C. Monterroso, H.M. Carapuca, J.E.J. Simao, A.C., Duarte, *Anal. Chim. Acta* 503 (2004) 203.
- [13] D. Jagner, M. Josefson, S. Westerlund, *Anal. Chim. Acta* 129 (1981) 153.
- [14] M. Serradell, S. Izquierdo, L. Moreno, A. Merkoçi, S. Alegret, *Electroanal.* 14 (2002) 1281.
- [15] L. Moreno, A. Merkoçi, S. Alegret, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2599.
- [16] S. Carrévalo, A. Merkoçi, S. Alegret, *Microchim. Acta* 147 (2004) 245.
- [17] Ü.A. Kirgöz, S. Marín, M. Pumera, A. Merkoçi, S. Alegret, *Electroanal.* 17 (2005) 881.
- [18] M.T. Castañeda, B. Pérez, M. Pumera, M. Del Valle, A. Merkoçi, S. Alegret, *Analyst* 130 (2005) 971.
- [19] A. Merkoçi, S. Alegret, in: Alegret and Merkoçi (Eds), *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier B.V., 2007.
- [20] O. Domínguez Renedo, M.A. Alonso-Lomillo, M.J. Arcos Martínez *Talanta* 73 (2007) 202.
- [21] O. Domínguez, M.J. Arcos, *Anal. Chim. Acta* 589 (2007) 255.
- [22] I. Palchetti, S. Laschi, M. Mascini, *Anal. Chim. Acta* 530 (2005) 61.
- [23] J. Cooper, J.A. Bolbot, S. Saini, S.J. Setford, *Water Air Soil Pollut.* 179 (2007) 183.
- [24] I. Palchetti, A.Cagnini, M. Mascini, A.P.F. Turner, *Mikrochim. Acta* 131 (1999) 65.
- [25] M.C. Weston, E.C. Anderson, P.U. Arumugam, P.Y. Narasimhan, I. Fritsch, *Analyst* 131 (2006) 1322.
- [26] J-Y. Choi, K. Seo, S-R. Cho, J-R. Oh, S-H. Kahng, J. Park, *Anal. Chim. Acta* 443 (2001) 241.
- [27] K.Z. Brainina, I.V. Kubysheva, E.G. Miroshnikova, S.I. Parshakov, Y.G. Maksimov, A.E. Volkonsky, *Field Anal. Chem. Tech.* 5 (2001) 260.
- [28] C. Parat, S. Betelu, L. Authier, M. Potin-Gautier, *Anal. Chim. Acta* 573 (2006) 14.
- [29] J-M. Zen, H-H. Chung, A.S. Kumar, *Anal. Chim. Acta* 421 (2000) 189.
- [30] J. Wang, J. Lu, S.B. Hocevar, B. Ogorevc, *Electroanal.* 13 (2001) 13.
- [31] EURACHEM (1998) *The fitness for purpose of analytical methods. A laboratory guide to method validation and related topics*, EURACHEM Secretariat, Teddington.

4.2. A FLOW-THROUGH SYSTEM BASED ON SCREEN-PRINTED ELECTRODES FOR TRACE METAL MONITORING

4.2.1. ABSTRACT

Mercury-based screen-printed electrodes (SPE) combined with square-wave anodic stripping voltammetry (SWASV) techniques applied in the analysis of copper, cadmium, lead and zinc in different water samples have been studied. The detection system has been implemented in a flow cell in view of its application for in-situ monitoring. Some aspects related to interferences have been clarified. It was found that the simultaneous deposition of zinc with the other three metal cations requires the application of a negative potential of -1.4 V, which causes a loss in repeatability probably due to hydrogen evolution. After the most appropriate experimental conditions were selected, the system was validated in terms of limits of detection, linearity, repetitivity and recovery. The limits of detection of $2.8 \mu\text{g L}^{-1}$, $4.1 \mu\text{g L}^{-1}$, and $7.5 \mu\text{g L}^{-1}$ for cadmium, lead and copper respectively and repeatabilities lower than 10% (as RSD) were found. Finally, the method has been applied to determine trace levels of these metallic cations in different samples such as natural waters and wastewater.

4.2.2. INTRODUCTION

Environmental pollution and the deterioration of the ecological status of surface waters has become a topic of major concern for the scientific community and the public in general. The Water Framework Directive (WFD; 2008/105/CE) requires member states to measure the ecological status of aquatic ecosystems by assessing their hydromorphological, chemical and biological characteristics [1]. In the WFD the chemical status is related to the presence of a list of priority pollutants whose concentration must be below an established threshold value. The priority pollutant lists include organic compounds such as some pesticides, chlorinated solvents, polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) and metals, e.g. lead, cadmium, nickel and mercury. Additionally, member states must identify other pollutants that are discharged to water in “significant quantities”; for example, copper and zinc have been identified as possible

specific pollutants in the UK [2]. The environmental quality standards (EQSs) for the above mentioned metals were set at the low ppb level, which represents a challenge for most analytical laboratories.

Trace metal monitoring in aquatic systems can be performed after sampling with several highly sensitive analytical techniques: graphite furnace absorption atomic spectrometry (GFAAS), emission spectrometry with inductively coupled plasma with mass spectrometry detection (ICP-MS) [3-5] and more recently atomic X-ray fluorescence (XRF) [6,7]. However, such techniques suffer from some important drawbacks, e.g. high economic costs associated with instrument acquisition and sample measurements, poor versatility and, in some cases, the need for a previous and complex sample preparation step to achieve the desired concentration level or to eliminate interferences. Moreover, analytical procedures involving sampling and measuring in the laboratory are not adequate for monitoring purposes and real-time measurements.

The coupling of electrochemical techniques – anodic stripping voltammetry (ASV) and constant current stripping chronopotentiometry (CCSC) – with disposable screen-printed electrodes (SPEs) has been reported for heavy metal detection and monitoring in a simple, easy way using a portable analytical device capable of handling small volumes of water [8,9]. Other advantages are the possibility of mass producing SPEs and the easy modification of their surface to improve analytical properties such as selectivity or sensitivity. Most screen printed-electrodes for the sensitive assay of metal ions use mercury film [10-14] or mercury oxide particles [8] as modifiers of the working electrode surface. Song *et al.* recently reported the simultaneous determination of cadmium (II), lead (II) and copper (II) by using SPEs modified with mercury nano-droplets [15]. Mercury-free SPEs have also been developed by employing gold [16], silver [17] or bismuth [18-20]. However, in terms of reliability and cost, mercury-based electrodes remain the material of choice for the detection of trace metals.

The interference effects that cause errors in such electroanalytical methods have been the subject of research reported in many different publications. The extent of these effects is determined by the composition of the analytical matrices. For example, copper-zinc intermetallic complex formation can interfere in the ASV determination of both metals, particularly zinc (II) [21]. Other works have reported the effect of copper (II) ions on the stripping response of lead (II), which is alleviated by the use of potassium ferricyanide as a masking agent [20]. When interferences can be attributed to

the overlapping of voltammetric peaks, multivariate calibration approaches are recommended over univariate calibrations [22].

In previous works we have demonstrated the usefulness of mercury-based screen-printed electrodes to determine lead and cadmium in a complex matrix like sea water in a batch and a flow-through system [23,24]. As the latter work reveals, the use of high acidic media (HCl 0.1 M) damages the mercury modified working electrode surface giving rise to a decrease of the stripping signals including the splitting of the lead electrochemical peak during the long and continuous use of the sensor.

Our main goal in this work is to evaluate the use of this type of electrode in a less acidic medium (keeping the good performance obtained in the previous works) and extend the study to apply them as sensors for real samples, including wastewater and tap water. Special emphasis is placed on improving the flow-through system and studying the interference of zinc (II) cations on the detection of other heavy metals. The quality parameters are shown and the performance of the system is discussed in detail.

4.2.3. EXPERIMENTAL

4.2.3.1. CHEMICALS AND APPARATUS

Heavy metals solutions were prepared by diluting Pb, Cd, Cu and Zn standard solutions (AAS grade; Panreac). HCl (32%) was obtained from Fluka. NaCl (99.5%) was purchased from Panreac. An acetic/acetate buffer at concentrations of 0.2 and 1 M was used; appropriate volumes were taken to be added to the measuring solution in order to set the pH value in the range of 4.8 to 5. All the solutions were prepared using analytical reagent grade chemicals and distilled water purified through a MilliQ Plus system (Millipore, Molsheim, France).

Voltammetric experiments were performed using a PalmSens (Palm Instrument BV, Houten) consisting of a portable potentiostat interfaced with a palmtop PC (155 mm × 85 mm × 35 mm) (see Figure 1 in [25]). The SPE sensors (from the University of Florence and available from Palm Instruments, <http://www.palmsens.com>) consisted of a screen-printed electrochemical cell with three electrodes in a single strip: a graphite working (W) electrode modified with a plasticizer mixed with mercury acetate, a graphite counter (A) electrode and a silver pseudo-reference electrode (R) [26].

For comparison purposes, either the a polarograph (797 VA Computrace, Metrohm, Switzerland) with a hanging drop mercury electrode (HDME) or a quadrupole-based ICP-mass spectrometry system (Agilent 7500c, Agilent Technologies, Tokyo, Japan) equipped with an octapole collision reaction cell was used as a reference system to determine the metal concentration.

The pH values were determined with a Crison Model GLP 22 pH meter.

4.2.3.2. EXPERIMENTAL CONDITIONS

Batch procedure

The measurements were taken by immersing the SPE in the solution and metal concentrations were determined by square wave voltammetry. The standard solutions were prepared by weighting the buffer and chloride concentration and adjusting it to the desired value. Alternatively, when the standard addition calibration procedure was used, small volumes (15 μL) of the most concentrated metal solution were added to the 10 mL working solution. In this case, chloride and buffer concentrations were also set before the first addition was made.

The voltammetric parameters for the experiments were: conditioning potential (0.15 V for 60 s), deposition potential (-1.1 V, or -1.4 V, for 120 s), equilibration time (30 s), square wave amplitude (E_p , 28 mV), step potential (E_s , 3 mV) and frequency (f , 15 Hz). Stirring was used during the conditioning and the accumulation steps, whereas the equilibration step and the square wave scan were performed in a quiescent solution. No oxygen removal was performed.

Before using a new SPE, a pre-treatment step was necessary to activate the mercury film. For this purpose, a potential of -1.1 V was applied during 300 s under stirring conditions. Then, differential pulse voltammetric scans were taken several times to stabilize the background current [26].

A new sensor was used for each experiment.

Flow-through procedure

Figure 4.2.1 depicts the set-up used for the flow-through systems. A home-made flow-through cell of 20 μL was used to house the SPE sensor. Two different flow-through systems were evaluated: open circuit (a) and closed circuit (b).

In a typical measurement run, the sample (10 mL) was pumped through the cell using a Gilson peristaltic pump (Pacisa, Barcelona, Spain) at a flow rate of 1 mL min^{-1} . To this 10 mL sample, small volumes of metal standard solutions were added as explained in the batch mode procedure. During conditioning and deposition steps the flow-through conditions of the sample were maintained. Then the flow was stopped for the equilibration step and during the square wave scan. The rest of the parameters were kept as in the batch procedure.

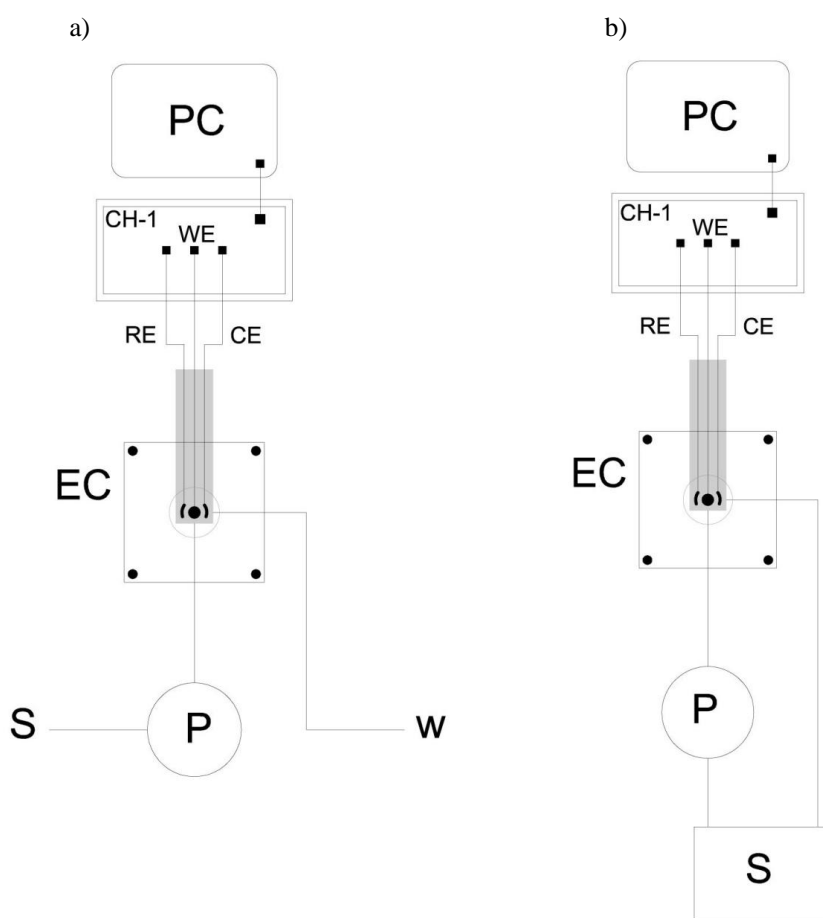


Figure 4.2.1. Experimental set-up with flow cell. *P*: pump; *W*: waste, *EC*: electrochemical cell; *WE*: working electrode; *RE*: reference electrode; *CE*: counterelectrode. a) the sample is not returned to the system. b) the sample is recirculated.

To ensure stable measurements with good relative standard deviation ten square wave scans have to be performed before starting an experiment using a new strip. For the subsequent additions three scans were recorded at each point of the calibration curve.

4.2.3.3. CALIBRATION AND ANALYSIS OF SAMPLES

The calibration curves were obtained by plotting square wave voltammetric peak heights against the concentration of lead, cadmium, copper and zinc.

In general the standard addition method was used for the analysis of spiked water and wastewater samples. After adjusting the experimental conditions, usually four or five additions were performed. The external calibration mode was used when the open-circuit flow system was evaluated

Tap water samples were taken from different local water utility sources. Wastewater samples were collected from the effluent of wastewater treatment plants (WWTP) used in different industries. Before analysis they were filtered using 0.45 μm *i.e.* cellulose acetate syringe filters.

4.2.4. RESULTS AND DISCUSSION

4.2.4.1. EFFECT OF SUPPORTING MEDIUM

These experiments were performed using a batch procedure. The presence of chloride in the medium is necessary due to the chloride dependency of the silver/silver chloride (Ag/AgCl) reference electrode on the three-electrode integrated strip. Additionally, to avoid the formation of metallic hydroxy complexes a slightly acidic medium ($\text{pH} < 5.5$) must be ensured. This is especially important in the case of copper, which has higher formation constants for such complexes. However, the use of a high acidic medium (*i.e.* HCl 0.1 M) would damage the mercury film of the working electrode surface [24]. An alternative medium, such as acetate buffer together with sodium chloride, would achieve the desired analytical performance and avoid any damage to the mercury film. Two concentrations of acetic/acetate buffer were tested to investigate the influence on the response obtained for the three-electrode system while the NaCl concentration was fixed at 0.025 M. As can be seen in Table 4.2.1, the best results in terms of linear range and correlation coefficient were obtained when using a buffer concentration of 0.05 M. These conditions agree well with those reported for the most common electrochemical technique using a HDME [27]. Further experiments were conducted in solutions containing 0.025 M NaCl and 0.05 M acetate buffer.

Table 4.2.1. Calibration parameters for Cd, Pb and Cu at different matrix composition using the batch cell (deposition potential -1.1 V)

	Linear range ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sensitivity ($\mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$)	R^2
Cd			
0.025 M NaCl	20-300	0.028	0.991
0.025 M NaCl, 0.008 M buffer	20-500	0.023	0.994
0.025 M NaCl, 0.05 M buffer	20-1000	0.014	0.996
Pb			
0.025 M NaCl	150-400	0.053	0.989
0.025 M NaCl, 0.008 M buffer	20-400	0.037	0.993
0.025 M NaCl, 0.05 M buffer	20-700	0.022	0.998
Cu			
0.025 M NaCl	n.d.	n.d.	n.d.
0.025 M NaCl, 0.008 M buffer	20-400	0.043	0.996
0.025 M NaCl, 0.05 M buffer	20-500	0.033	0.995

n.d.: not determined

To test these experimental conditions, buffered Milli-Q water with added lead, cadmium and copper was prepared and measured using the standard addition method. Table 4.2.2 presents the spiked levels and the measured levels and good agreement was found according to the recovery values accepted for these low concentrations [28]. Even for lead, which is the worst case, the recovery values can still be considered acceptable.

Table 4.2.2. Batch mode of operation. Recoveries obtained with spiked samples ($n = 3$). Deposition potential -1.1V.

Metal ion	Spiked level ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Found ($\mu\text{g L}^{-1}$) (SD)	Recovery (%)
Pb	99	65(4)	66
Cd	94	87(3)	92
Cu	96	39(3)	85
Pb	119	74(4)	62
Cd	113	118(4)	104
Cu	55	46(4)	84

4.2.4.2. EVALUATION OF THE FLOW SYSTEM

The flow system was evaluated in two operation modes: first, the solution was passed through the cell without being returned to the system (Figure 4.2.1a) and second, the solution was recirculated and returned to the system (Figure 4.2.1b). These two circuits could indistinctly be used under specific experimental conditions, the closed circuit depicted in Figure 4.2.1b is the most appropriate when the standard addition calibration mode is selected. Experiments were carried out using a deposition potential of -1.1 V. In Table 4.2.3 the analytical parameters of the calibration curve are shown for the open circuit. Good linearity was obtained with R^2 values greater than 0.994 when the system was operated as in Figure 4.2.1a. In addition, sensitivity values were compared for both operation modes and no differences were found ($p > 0.05$).

Table 4.2.3. Calibration parameters obtained when the system was operated in the flow mode for solutions containing Pb, Cd and Cu mixtures (external standard). Standard deviation is given between brackets.

Metal ion	Open circuit			Close circuit
	R^2	Linear range ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sensitivity ($\mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$)	
Cd	0.998	20-1500	0.0103(0.0003)	0.0102(0.0004)
Pb	0.999	20-1000	0.0157(0.0002)	0.0141(0.0006)
Cu	0.994	20-600	0.0275(0.0008)	0.0232(0.0008)

In Table 4.2.4 recovery values are depicted for different synthetic samples with two metal cations (lead and cadmium) and with three metal cations (lead, cadmium and copper). As can be observed, mixtures containing lead and cadmium at a spiking level of $100 \mu\text{g L}^{-1}$ gave excellent results in terms of recovery. This agrees well with that found in our previous work using spiked sea water [23]. Experiments with the three cations gave good results, similar to those obtained in the batch mode of operation (shown in Table 4.2.2). Here again the lowest recovery value obtained stands for lead. This could be an indication of the copper-lead intermetallic complex formed, as Kadara *et al.* [20] found.

Table 4.2.4. *Flow mode of operation. Recoveries obtained with spiked samples. Deposition potential -1.1V.*

	Spiked level ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Found ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recovery (%)
Pb and Cd			
Pb	115	116	101
Cd	116	122	105

Pb	100	102	102
Cd	99	90	91
Pb, Cd and Cu			
Pb	108	71	66
Cd	112	97	87
Cu	55	61	111

From these results it can be concluded that the flow-through system is appropriate for monitoring copper, cadmium and lead content in waters in spite of the possible interference of copper on the stripping response of lead.

4.2.4.3. INTERFERENCES

To extend the applicability of the studied SPEs to the determination of the four metals, the presence of zinc in the sample solution and its deposition was also evaluated. The simultaneous measurements of copper and zinc with mercury-modified SPEs are subject to different analytical problems that have been reported previously: a) intermetallic complex formation between copper and zinc; a complex is formed and the oxidation of this complex occurs at the same potential as that of the copper metal, resulting in a decrease in the zinc peak [29]; b) evolution of hydrogen above a certain negative potential thus increasing the background current of the sensor [8] which could result in a poor linearity for those metals having high reduction potential, such as zinc; and c) poor solubility of copper in the mercury film resulting in the formation of a new phase when the concentration of copper is increased beyond the low solubility threshold [26].

Experiments were designed in such a way that, first, the background presence of Zn and its influence on the measurement of the other three metals could be evaluated. Second, Zn was also reduced and deposited in the working electrode using a deposition potential of -1.4 V. Table 4.2.5 presents the results obtained with the flow-through system. When a background concentration of 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ of zinc was present without being deposited, good agreement was achieved between spiked and measured values for lead, copper and cadmium. Sensitivity similar to that obtained without zinc was found (see Table 4.2.3 and Table 4.2.5), indicating that the presence of zinc at this concentration level has no influence on the determination of the other analytes.

Table 4.2.5. Flow system: study of Zn interference. Mixtures of Pb, Cd, Cu and Zn with a deposition potential of a) -1.1 V and b) -1.4 V

	R^2	Sensitivity ($\mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$)	Spiked ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Found ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recovery (%)
a) Cu, Cd and Pb					
Cu	0.996	0.024	53.5	46.6	87
Cd	0.999	0.011	100.7	87.3	87
Pb	0.999	0.019	103.5	68.0	66

Cu	0.976	0.024	51.0	51.5	100
Cd	0.998	0.011	96.2	87.9	91
Pb	0.996	0.018	98.9	82.1	83
b) Cu, Cd, Pb and Zn					
Cu	0.991	0.060	59.1	34.3	58
Cd	0.997	0.017	111.4	83.9	75
Pb	0.997	0.023	114.5	62.6	54
Zn	0.955	0.004	114.6	194.0	169

Cu	0.991	0.045	55.3	51.3	93
Cd	0.997	0.016	104.2	70.2	67
Pb	0.995	0.024	107.1	65.5	61
Zn	0.997	0.002	107.1	97.2	91

On the contrary, results obtained when a deposition potential of -1.4 V was applied were not so satisfactory. In spite of the well-defined peaks (see Figure 4.2.2) the calibration curve obtained for zinc showed a narrow linear range and, as can be seen in Table 4.2.5, recoveries obtained within replicates cannot be compared. Taking into account that the different behaviour observed seems to be more related to the deposition potential than to the presence of zinc, the most probable hypothesis appears to be hydrogen evolution, even though we could not observe any experimental evidence for this. The possibility of a non-homogeneous deposition of the metals over the mercury coating was also explored using a scanning electron microscopy (SEM) technique. Unfortunately, at the ppb level the SEM technique is not sensitive enough to achieve our purpose.

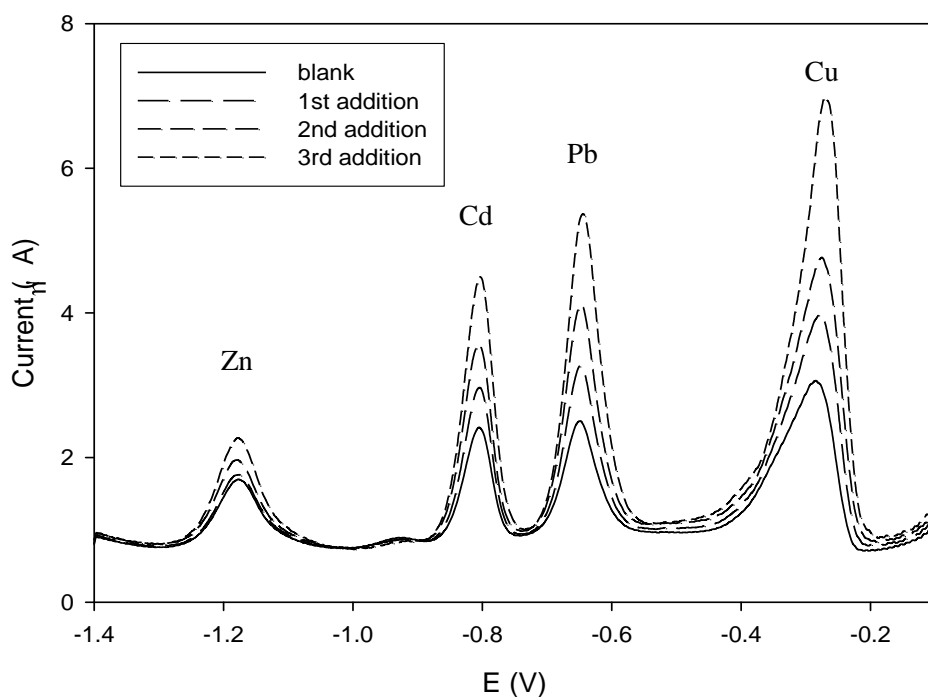


Figure 4.2.2. Voltammetric response obtained with a mixture of the four metals.

4.2.4.4. ANALYTICAL PARAMETERS

As already mentioned in the previous section and as presented in Table 4.2.3, the three metal cations gave good linear responses over the studied concentration range. Detection limits for copper, cadmium and lead were obtained from the slope of the calibration curves by using three times (or ten times in the case of limit of

quantification) the standard deviation of the blank measurements at the characteristic potential values for each analyte [30]. Measurements were performed for each strip in triplicate and using a total of 10 different sensors, giving 30 values. The detection limits found were $2.8 \mu\text{g L}^{-1}$, $4.1 \mu\text{g L}^{-1}$, and $7.5 \mu\text{g L}^{-1}$ for cadmium, lead and copper respectively. As for limits of quantification, these are in the range of $9 \mu\text{g L}^{-1}$, $13 \mu\text{g L}^{-1}$ and $24 \mu\text{g L}^{-1}$. Since this approach gives sometimes unrealistic values for the detection limits, they were verified by measuring a solution containing the analytes at a concentration level of $10 \mu\text{g L}^{-1}$ each (see Figure 4.2.3). Signals larger than three times the signal-to-noise ratio were obtained, showing that the calculated values were acceptable. When compared with detection limits for mercury-based screen-printed electrodes reported in the literature, it can be concluded that the present system gives similar or in some cases better values [10,24,26,31].

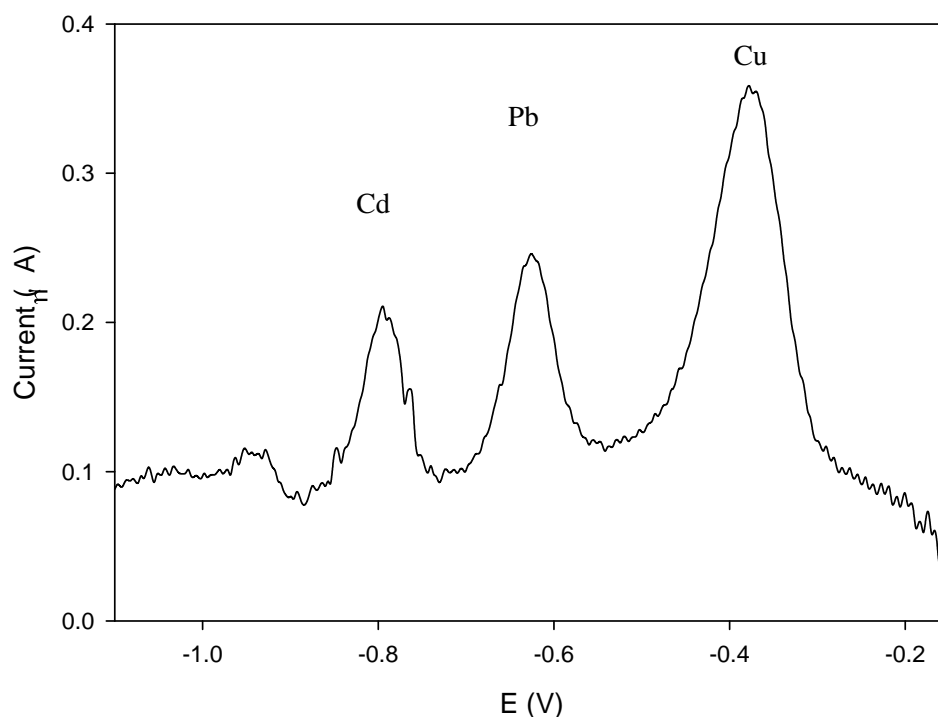


Figure 4.2.3. Estimation of the detection limit for Cd, Pb and Cu.

Additionally, the response obtained with different strips was investigated and it was found that they do not differ significantly at a confidence level of 95% ($n=5$, Cd: $F_{\text{calc}}= 1.80$, $F_{\text{tab}}= 3.48$, Pb: $F_{\text{calc}}= 2.09$, $F_{\text{tab}}= 3.48$, Cu: $F_{\text{calc}}= 1.47$, $F_{\text{tab}}= 3.48$). Repeatability was evaluated for two concentration levels and the relative standard deviation of the results was in the range of 4%-10.5% (RSD).

Finally, Figure 4.2.4 shows a comparison between calibration curves obtained for the mercury-based screen-printed electrode and a classic hanging mercury-drop electrode (HDME). Experimental conditions for the HDME in the differential pulse voltammetry mode were a preconcentration time of 90 s, a deposition time of 300 s, a scan rate of 60 mV/s and an amplitude of 50 mV. Improved sensitivity was obtained for SPEs.

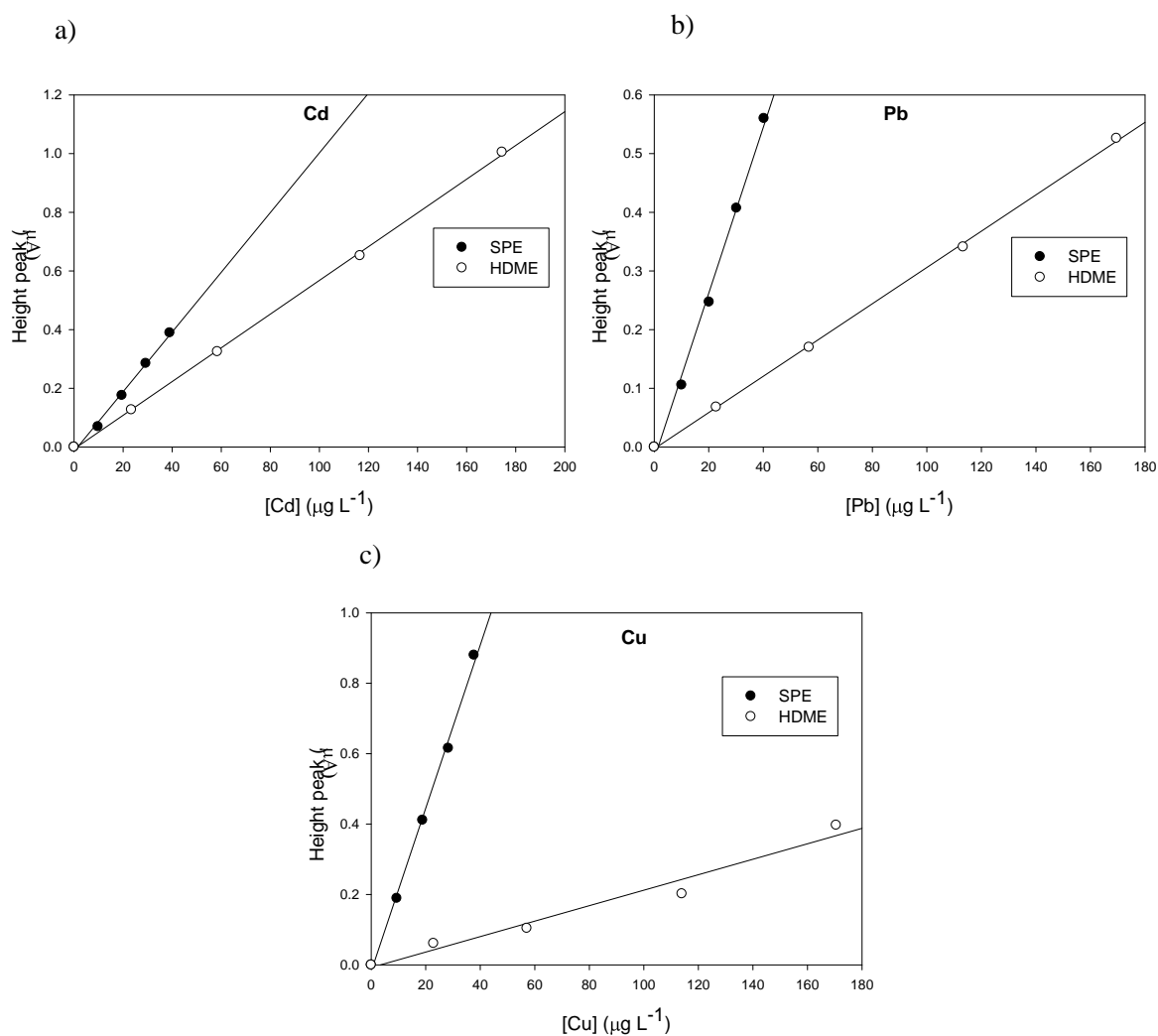


Figure 4.2.4. Calibration curves obtained with the studied system and with the conventional HDME.

4.2.4.5. APPLICATION

Until now our application aim has been focused on seawater samples [23,24]. In this work, samples obtained from different sources, i.e. tap water obtained from the local town, tap water from old pipes with lead, spiked tap water and several industrial

wastewaters collected at the effluent of wastewater treatment plants were measured to demonstrate the applicability of the studied flow system. In all cases the metals were deposited at -1.1 V and the target metal level was compared with the values obtained from ICP-MS measurements. It should be mentioned here that for industrial wastewaters, high amounts of other metals, for example around 1 mg L⁻¹ and 4 mg L⁻¹ iron in samples WWTP-1 and WWTP-2 respectively, were found using the latter technique.

Table 4.2.6. Concentration results obtained for tap water and waste water samples using the flow system. Standard deviation is given between brackets.

Sample	ICP-MS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	SPE ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Local tap water ¹	Cu: 41(1) Pb < LOQ	Cu: 53(8) Pb < LOQ
Tap water from leaded pipes	Cu: 36(1) Pb: 8.2(0.3)	Cu: 35(7) Pb < LOQ
WWTP-1 (effluent)	Cu: 214(7) Pb < LOQ	Cu: 243(26) Pb < LOQ
WWTP-2 (effluent)	Cu: 51.55(0.01) Pb: 5.8(0.1)	Cu: 35(1) Pb < LOQ
Spiked tap water	Cu: 55.8* Pb: 93.1* Cd: 91.7*	Cu: 91(7) Pb: 74(3) Cd: 82(3)

*Spiked values

¹External calibration

LOQ for ICP-MS: 2.0, 0.6 and 0.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Pb, Cd and Cu, respectively

Results are collected in Table 4.2.6 where the limits of detection for ICP-MS are also depicted. As can be seen, in the tap water sample from the city of Girona (Spain) copper was present. The lead content of the water sample obtained from leaded pipes was at such a low concentration that it could not be measured with the SPE system.

These results compare well with the value obtained with the ICP-MS. As expected, cadmium was found above the detection limit of both techniques (see section 4.2.4.4. Analytical parameters). In the case of industrial waters, the results can also be considered good in spite of the complexity of the sample matrix. In any case, the presence of cadmium was observed. Finally, concentrations in the spiked water sample also agree well with the spiked values if the background content of copper in tap water is considered.

4.2.5. REFERENCES

- [1] European Union, Directive 2008/105/CE of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy Off. J. Eur. Union L348/84 2008.
- [2] S.D.W. Comber, G. Merrington, L. Sturdy, K. Delbeke, F. van Assche, *Sci. Total Environ.* 403 (2008) 12-22.
- [3] M. Iglesias, E. Besalú, E. Anticó, *J. Agric. Food Chem.* 55 (2007) 219-225.
- [4] A. Donachie, A.D. Walmsley, S.J. Haswell, *Anal. Chim. Acta* 378 (1999) 235-243.
- [5] M. Colon, M. Hidalgo, M. Iglesias, *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009) 518-521.
- [6] E. Marguá, P. Kregsamer, M. Hidalgo, J. Tapias, I. Queralt, C. Strelí, *Talanta* 82 (2010) 821-827.
- [7] E. Marguá, C. Fontàs, K. Van Meel, R. Van Grieten, I. Queralt, M. Hidalgo, *Anal. Chem.* 80 (2008) 2357-2364.
- [8] J.-Y. Choi, K. Seo, S.-R. Cho, I.-R. Oh, S.-H. Kahng, J. Park, *Anal. Chim. Acta* 443 (2001) 241-247.
- [9] J. Wang, B. Tian, *Anal. Chem.* 64 (1992) 1706-1709.
- [10] D. Desmond, B. Lane, J. Alderman, G. Hall, M. Alvarez-Icaza, A. Garde, J. Ryan, L. Barry, G. Svehla, D.W.M. Arrigan, L. Schniffner, *Sens. Actuators B* 34 (1996) 466-470.
- [11] R.O. Kadara, J.D. Newman, I.E. Tothill, *Anal. Chim. Acta* 493 (2003) 95-104.
- [12] I. Palchetti, A. Cagnini, M. Mascini, A.P.F. Turner, *Mikrochim. Acta* 131 (1999) 65-73.
- [13] M. Jasinski, P. Gründler, G-U.Flechsigt, J. Wang, *Electroanalysis* 13 (2001) 34-36.
- [14] J-M. Zen, H-H. Chung, A.A. Kumar, *Anal. Chim. Acta* 421 (2000) 189-197.

- [15] W. Song, L. Zhang, L. Shi, D.-W. Li, Y. Li, Y.-T. Long, *Microchim. Acta* 169 (2010) 321-326.
- [16] S. Laschi, I. Palchetti, M. Mascini, *Sens. Actuators B* 114 (2006) 460-465.
- [17] J.-M. Zen, C.-C. Yang, A.A. Kumar, *Anal. Chim. Acta* 464 (2002) 229-235.
- [18] G.-H. Hwang, W.-K Han, J.-S Park, S.-G Kang, *Sensors and Actuators B* 135 (2008) 309-316.
- [19] N.A. Malakhova, N.Yu. Stojko, K.Z. Brainina, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 221-227.
- [20] R.O. Kadara, I.E. Tothill, *Anal. Chim. Acta* 623 (2008) 76-81.
- [21] T.R. Copeland, R.A. Osteryoung, R.K. Skogerboe, *Anal. Chem.* 46 (1974) 2093-2097.
- [22] M. Cauchi, C. Bessant, S. Setford, *Electroanalysis* 20 (2008) 2571-2577.
- [23] R. Güell, G. Aragay, C. Fontas, E. Antico, A. Merkoçi, *Anal. Chim. Acta* 627 (2008) 219-224.
- [24] G. Aragay, A. Puig, M. Cadevall, A. Merkoçi, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 9049-9055.
- [25] S. Marín, A. Merkoçi, *Nanotechnology* 20 (2009) 055101.
- [26] I. Palchetti, S. Laschi, M. Mascini, *Anal. Chim. Acta* 530 (2005) 61-67.
- [27] VA Application Note No. V-83. Zinc, cadmium, lead and copper in waste water after UV digestion. Metrohm. Switzerland.
- [28] AOAC Peer-Verified Methods Program, Manual on policies and procedures, Arlington, Va., USA (1998).
- [29] K.C. Honeychurch, D.M. Hawkins, J.P. Hart, D.C. Cowell, *Talanta* 57 (2002) 565-547.
- [30] J. Vial, A. Jardy, *Anal. Chem.* 71 (1999) 2672-2677.
- [31] D. Desmond, B. Lane, J. Alderman, M. Hill, D.W.M. Arrigan, J.D. Glennon, *Sens. Actuators B* 48 (1998) 409-414.

CHAPTER 5

Discussion of the results

5.1. SISTEMES DE MEMBRANA PER AL TRANSPORT D'ARSÈNIC PRESENT EN MÀTRIS AQUOSES

En la introducció d'aquesta memòria s'ha comentat la problemàtica de l'arsènic i s'ha fet una revisió dels diferents processos utilitzats per tractar-ne les aigües contaminades. En aquesta tesi s'han estudiat diferents sistemes de membrana per transportar les espècies inorgàniques d'arsènic que poden estar presents en aigües naturals. Concretament, s'ha treballat amb membranes líquides suportades (SLM) que contenen el portador comercial Aliquat 336 (barreja de sals d'amoni quaternàries), així com membranes d'inclusió polimèriques (PIM) amb aquest mateix portador. D'altra banda, també s'ha investigat l'ús de diferents membranes comercials de bescanvi aniònic: unes selectives a anions monocarregats i unes altres no selectives a la càrrega dels anions transportats.

En tots els sistemes estudiats s'ha evidenciat la gran importància que té el pH de la solució d'arsènic ja que l'especiació d'aquest metal·loide varia en funció del pH. Així, com es pot veure a la figura 5.1.1 podem distingir entre espècies neutres (pH<3 per al As(V) i pH<9 per al As(III)) o bé espècies aniòniques amb diferent càrrega. Com que en tots els sistemes el transport es basa en un mecanisme d'extracció de bescanvi aniònic els millors resultats s'han obtingut treballant a pH neutres o bàsics en tots els casos.

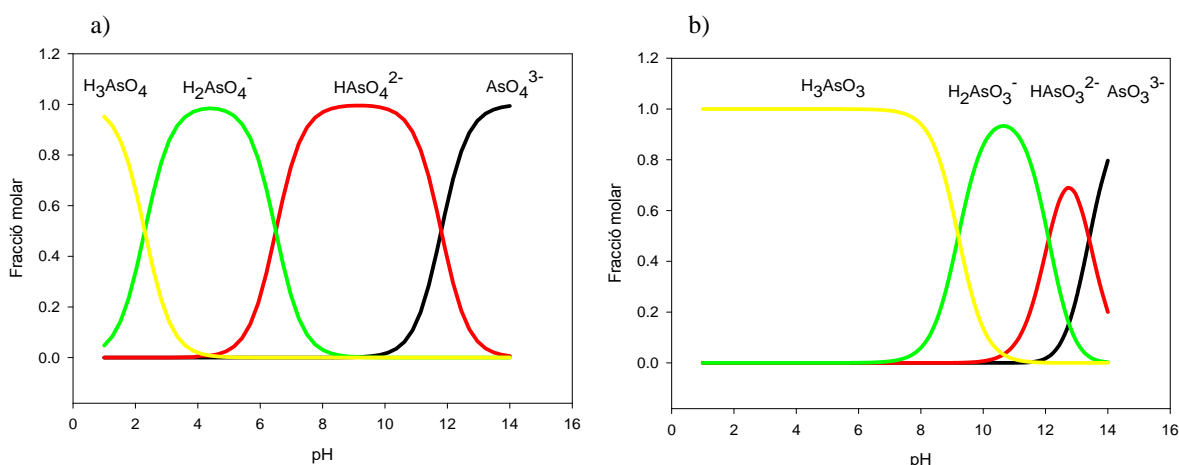


Figura 5.1.1. Diagrama d'especiació per a les espècies d'As(V) (a) i d'As(III) (b) en funció del pH. Concentració d'As inicial: 10 mg L^{-1}

Per tal de determinar la composició i les constants d'extracció de les espècies extretes, es van realitzar uns experiments d'extracció líquid-líquid per a As(V) i As(III)

a pH 13 i els resultats es van tractar gràficament i numèricament. Seguidament, es van fixar les millors condicions de l'extracció amb dissolvents en el disseny d'un sistema de SLM amb Aliquat 336 a pH 13 i on es va investigar la possible separació de les espècies d'As(V) i As(III).

Posteriorment, considerant que les mostres d'aigües naturals tenen aproximadament un pH de 7, es va fixar aquest pH i s'investigaren els diferents paràmetres que afecten tant al sistema de membrana líquida suportada, com el d'inclusió polimèrica o bé en les membranes de bescanvi aniònic (AEM). Finalment es va estudiar la possibilitat d'aplicar els sistemes en diferents mostres reals per tal de transportar l'arsènic present en medi aquós a nivells traça.

Modelatge de l'extracció líquid-líquid i separació de les espècies d'arsènic presents en matrius ambientals utilitzant una membrana líquida suportada

Sovint l'elecció de l'extractant en un sistema de SLM es sol basar en els resultats obtinguts en l'extracció líquid-líquid. Així, en primer lloc es van dur a terme una sèrie d'experiments d'extracció amb dissolvents per tal d'avaluar l'eficiència del portador Aliquat 336 per extreure l'As(V) present en solucions aquoses. Atès que l'extractant utilitzat és una sal d'amoni quaternària, el mecanisme d'extracció normalment es basa en el bescanvi del Cl^- que acompanya el grup amoni quaternari per una altra espècie carregada negativament. Per aquest motiu, és molt important considerar l'especiació de l'anàlit perquè, com ja s'ha vist, el metal·loide es pot trobar en diferents formes, tant neutres com aniòniques (H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-}) depenent del pH. Per tal de tenir l'As(V) en forma aniònica es van fixar dos pH diferents (7 i 13), i es va estudiar l'efecte del dissolvent de la fase orgànica utilitzant una concentració d'Aliquat 336 de 0,5 M. A pH neutre, en tots els casos, va aparèixer una tercera fase que va impossibilitar la separació completa de les fases, mentre que a pH bàsics s'aconseguí una extracció d'arsènic quantitativa utilitzant el dihexilèter o bé la barreja de dodecà amb 4 % de dodecanol com a solvents orgànics. D'altra banda, amb l'ús de dissolvents aromàtics, com el cumè, s'obtingueren percentatges d'extracció més baixos. Així, els següents experiments es van dur a terme amb una solució d'Aliquat 336 en dodecà modificat amb 4 % dodecanol (per tal d'augmentar la solubilitat de l'Aliquat 336) com a fase orgànica, i una solució d'As(V) a pH 13 com a fase aquosa.

També es va estudiar l'extracció d'As(III) en les mateixes condicions que per l'arsenat. Com es pot veure a la figura 5.1.1b, a pH 13 l'As(III) també es troba en forma aniónica, i com era d'esperar la seva extracció després de 24 h també va resultar ser quantitativa.

Paral·lelament, es va investigar la possible recuperació de l'As(V) i l'As(III) extrets, i es va veure que era possible recuperar les dues formes utilitzant una solució de HCl 0,1 M.

El sistema d'extracció basat en l'Aliquat 336 depèn del contingut de la sal d'amoni quaternària bescanviable. Per aquest motiu, és important estudiar l'efecte del contingut de clorur en l'extracció d'espècies d'arsènic. Així es van realitzar una sèrie d'experiments variant la concentració de Cl⁻ de la solució aquosa de 0 a 0,1 M i s'observà que el percentatge d'extracció disminuïa bruscament en augmentar el contingut de Cl⁻. Aquesta variació es pot explicar segons el mecanisme d'extracció proposat, on aquest anió és bescanviat per l'espècie aniónica d'arsènic corresponent. Considerant aquests resultats, els següents experiments es van realitzar fixant un contingut de Cl⁻ de 0,02 M, ja que aquestes condicions ens permetien fer un tractament numèric de les dades d'extracció. D'altra banda, el fet de treballar a una concentració de Cl⁻ fixa ens proporcionava una força iònica constant, la qual cosa és necessari per al modelatge del sistema i la determinació de les constants d'extracció.

Es va estudiar el temps d'equilibri de la reacció d'extracció tant per As(V) com per As(III), i per això es va dur a terme un estudi cinètic en què es veié que l'equilibri per a l'As(V) s'aconseguia després de 5 minuts de contacte, mentre que l'As(III) necessitava entre 2 i 7 hores per assolir un percentatge d'extracció constant.

Per tal d'establir la composició i les constants de formació de les espècies extretes es van determinar els coeficients de distribució, D , a diferents concentracions d'Aliquat 336 i a diferents continguts d'arsènic fixant una concentració de NaCl 0,02 M, tant per a As(V) com As(III). A continuació es va dur a terme l'anàlisi gràfica dels coeficients de distribució on es va considerar una [Aliquat 336] a l'equilibri igual al valor inicial ja que la concentració d'arsènic era, en comparació, molt baixa. Els resultats es mostren a la figura 5.1.2 on es representa $\log D$ versus $\log[\text{Aliquat 336}]_{\text{total}}$ a diferents concentracions d'arsènic. Com es pot observar, en tots els casos es va obtenir una relació lineal amb un pendent entre 2,46 i 2,81 per As(V) (figura 5.1.2a). Així, a partir

d'aquests valors es pot considerar que es formen dues espècies en la fase orgànica amb estequiometries 1:2 i 1:3 (As:Aliquat 336).

En el cas de l'As(III), les dades experimentals es presenten a la figura 5.1.2b, on els valors de pendent obtinguts oscil·laven entre 2,41 i 2,53, els quals condueixen a la suposició que les espècies responsables de l'extracció d'As(III) també tenen estequiometries 1:2 i 1:3.

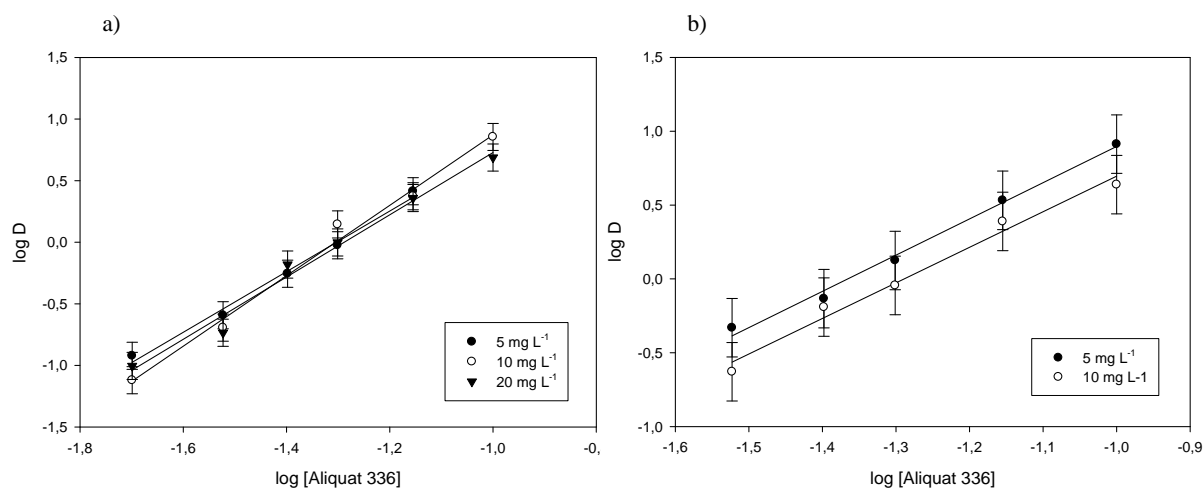
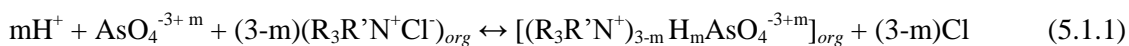


Figura 5.1.2. a) Dades experimental de distribucions, $\log D$ versus $\log [\text{Aliquat } 336]_{\text{total}}$ a diferents concentracions d'As(V) (a) i As(III) (b). Força iònica 0.02 M, pH 13

El tractament numèric de les dades d'extracció es va realitzar utilitzant el programa Letagrop-DISTR, on també es va tenir en compte la protonació de l'oxoanió (AsO_4^{3-} o AsO_3^{3-}) present en les fases aquoses. Aquest tractament numèric es basa en la minimització de la diferència entre els valors de $D_{\text{experimentals}}$ i els valors de $D_{\text{calculats}}$ a partir d'un model proposat. Així es va evidenciar que el model que explicava millor el comportament del sistema per a l'As(V) era la barreja 1:2 i 1:3 (As:Aliquat 336). La reacció química considerada responsable de l'extracció pot escriure's com:



on $\text{R}_3\text{R}'\text{N}^+\text{Cl}^-$ representa l'Aliquat 336 i les constants prenen els valors de $\log K_{1,2}=15,15\pm 0,22$ i $\log K_{0,3}=3,77\pm 0,13$ per $m = 1$ i per $m = 0$, respectivament.

També es va dur a terme l'anàlisi dels coeficients de distribució per a As(III) i els resultats obtinguts van permetre concloure que el model que s'ajustava millor a les dades experimentals podia explicar-se segons l'equació:



amb unes constants de $\log K_{1,1,2}=15,43\pm 0,18$ i $\log K_{0,1,3}=3,57\pm 0,25$ per $p = 1$ i $p = 0$, respectivament.

Tal i com s'observa, els valors de les constants obtingudes per les espècies d'As(V) i As(III) són similars, indicant una estabilitat comparable de les espècies As:Aliquat 336 formades a la fase orgànica. A més, es pot concloure que les espècies amb estequiometria 1:2 són preferiblement extretes a la fase orgànica per als dos estats d'oxidació.

Els resultats de l'extracció líquid-líquid van conduir-nos a dissenyar un sistema de separació basat en una SLM per al transport d'As(V) per tal d'aplicar-lo a diferents mostres aquoses. En primer lloc, es va estudiar l'efecte de la concentració d'Aliquat 336 treballant amb una solució de càrrega de 10 mg L^{-1} d'As(V) a pH 13 i una fase de retroextracció de HCl 0,1 M, mentre que la membrana líquida era Aliquat 336 en dodecà modificat amb 4 % de dodecanol. Els resultats mostraven un increment dels valors de permeabilitat en augmentar la concentració de portador. Quan la concentració d'Aliquat 336 era 0,5 M el transport d'As a la fase receptora era quantitatiu després de 24 h, per la qual cosa es va fixar aquest valor de concentració pels posteriors experiments.

En estudiar el transport d'As(III) es va observar que només es transportava un 11 % en 24 h. Aquesta diferència de comportament en el transport d'ambdues espècies es pot relacionar amb la diferència entre les velocitats d'extracció prèviament observada en els experiments d'extracció amb dissolvents.

A més d'aconseguir eliminar l'arsènic total, és important considerar la separació de les espècies d'As(V) i As(III) ja que les espècies inorgàniques d'arsènic presenten diferent toxicitat segons l'estat d'oxidació en què es troben. Així, es va comprovar la capacitat del sistema de SLM per transportar selectivament les espècies d'arsènic. Per dur a terme aquest estudi es va utilitzar una solució que contenia la mateixa

concentració d'As(III) que d'As(V) com a fase de càrrega i, tal com s'esperava, la separació va ser possible; l'As(V) es va transportar quantitativament després de 6 h, mentre que no hi va haver transport d'As(III). Aquests resultats demostren la viabilitat del sistema per dur a terme l'especiació i la separació d'espècies inorgàniques d'arsènic en mostres aquoses.

A més, es va estudiar l'aplicació del sistema de SLM per tal d'eliminar l'As(V) present en diferents matrius aquoses. Es van fortificar mostres naturals, així com aigua de riu i aigua de l'aixeta, amb 10 mg L^{-1} d'As(V) que van ser utilitzades com a solucions de càrrega i es van calcular els valors de permeabilitat per tal de comparar-los amb els obtinguts quan l'arsenat es trobava en aigua Milli-Q. Malgrat la presència d'altres concentracions de diversos anions en les aigües naturals, no hi va haver diferències significatives entre els valors de permeabilitat assolits per la qual cosa aquests resultats indiquen que el sistema de membrana és una bona tècnica de separació per mostres ambientals contaminades amb arsènic.

Considerant el fet que els nivells naturals d'arsènic trobats en aigües subterrànies contaminades són de centenars de ppb o inferiors, es van realitzar experiments de transport tant per una solució sintètica com per una mostra fortificada d'aigua de l'aixeta de Girona amb mostres que només continguessin $280 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ d'As(V). Després de 6 h, pel cas de la mostra sintètica el transport d'arsènic va ser del 100 % mentre que només se'n va transportar un 44 % quan la matriu era aigua de l'aixeta. Tot i que no es va aconseguir un transport total de l'arsènic, va ser possible la seva separació malgrat la complexitat de la matriu i la baixa concentració del metal·loide, i és d'esperar que temps més llargs permetessin transportar tot l'As(V).

Membranes líquides suportades i membranes de bescanvi aniònic per transportar i separar arsenat i arsenit

Com a continuació del treball anterior i amb l'objectiu de caracteritzar el sistema a un pH més semblant al de les aigües naturals, en primer terme es va avaluar el sistema de membrana líquida suportada fixant un pH de 7 a la solució de càrrega i en segon terme, tal i com es veurà més endavant, es va estudiar també el transport d'arsènic utilitzant membranes de bescanvi aniònic comercials per tal de comparar els dos sistemes.

En base als resultats obtinguts en l'estudi anterior, es va utilitzar una SLM formada per Aliquat 336 0,5 M en dodecà amb 4 % de dodecanol i es va fixar una fase de càrrega que consistia en 10 mg L^{-1} d'As(V) a pH 7. Com a fase receptora es va estudiar la possibilitat d'utilitzar HCl 0,1 M o bé dissolucions de diferents sals. Quan la fase receptora era una dissolució de HCl 0,1 M, es va observar que el transport d'arsènic es parava després de 120 min d'experiment i que només un 40 % de l'arsènic es transportava a la fase receptora. A més, també es va observar una disminució del pH de la solució de càrrega fins a un valor de 2 indicant que també tenia lloc el transport de HCl des de la fase receptora cap a la fase de càrrega. Aquest fet es pot atribuir, d'una banda a la capacitat de l'Aliquat 336 a transportar HCl [1], i d'altra banda, a la diferència de força iònica entre els dos costats de la membrana. L'acumulació de HCl al compartiment de la fase de càrrega va conduir a la formació de H_3AsO_4 (vegeu Figura 5.1.1a) que, en ser neutre, impossibilitava la seva extracció. En canvi, utilitzant una solució de NaCl 0,1 M va ser possible el transport quantitatiu d'As(V) en 6 h. Per tant, es va fixar aquesta solució en la resta d'experiments.

Per tal d'aprofundir en la influència del pH i veure el marge de valors que permeten un transport més eficient d'As(V), es va avaluar el transport d'As(V) a diferents valors de pH compresos entre 3 i 13. Es va observar que els millors resultats es van aconseguir quan el pH de la solució de càrrega era 7 o 10, on la recuperació de l'arsenat va ser quantitativa després de 6 h. Així, es proposa que les espècies H_2AsO_4^- i HAsO_4^{2-} són les responsables del transport d'As(V) quan les solucions aquoses estan en contacte amb una SLM que conté Aliquat 336. A la Figura 5.1.3 es mostren els valors de permeabilitat obtinguts en cada cas juntament amb el diagrama d'especiació d'As(V) en funció del pH. Com es pot veure, els valors de permeabilitat més alts es van obtenir a pH 10 on predomina l'espècie HAsO_4^{2-} . Aquests resultats concorden amb les dades obtingudes en el treball anterior on a partir dels coeficients de distribució es va postular que l'espècie amb estequiometria 1:2 (As:Aliquat 336) era la principal responsable de l'extracció del metal·loide.

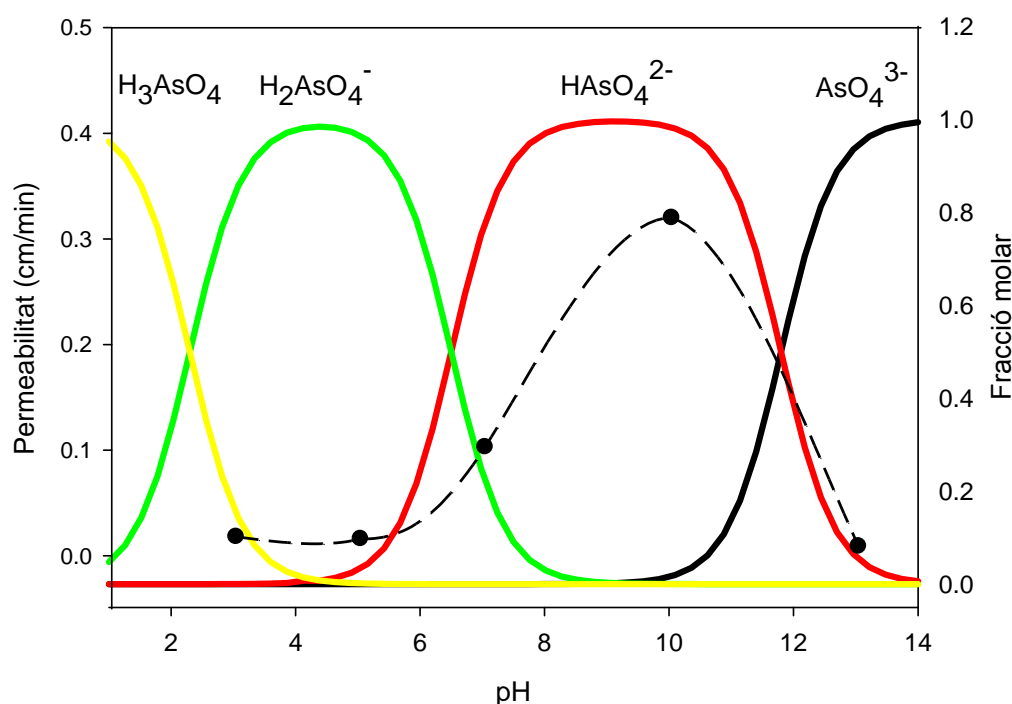


Figura 5.1.3. Variació de la permeabilitat de la SLM per a As(V) (cercles tancats) versus el pH juntament amb el diagrama d'especiació per a As(V) en aigua.

Per tal d'estudiar altres possibilitats basades en membranes per al tractament d'aigües contaminades amb arsènic, es van avaluar dues membranes de bescanvi aniónic amb diferents permselectivitats: unes selectives a anions monocarregats i unes altres no selectives a la càrrega dels anions transportats (no-monoselectives). Es va investigar la influència de les espècies anióniques dominants en el transport d'As(V) realitzant una sèrie d'experiments treballant amb 10 mg L^{-1} d'As(V) a pH 5 o 7 amb els dos tipus de membranes i utilitzant NaCl 0,1 M com a fase receptora. Els resultats van mostrar que l'ús de la membrana no-monoselectiva a pH 7 permetia un transport d'arsènic gairebé quantitatiu després de 6 h d'experiment, mentre que la membrana selectiva a anions monocarregats necessitava un període de temps més llarg. Pel que fa als experiments a pH 5, el transport va ser més lent per als dos tipus de membrana i els percentatges de transport més grans també es van assolir treballant amb les membranes no-monoselectives. Així, es va estudiar l'efecte del pH de la solució de càrrega per a les membranes no-monoselectives provant també pH 10 i pH 13. Dels diferents pH estudiats els millors resultats es van obtenir treballant a pH 7 i 5, tot i que a pH 10 el transport d'arsènic també va ser gairebé quantitatiu. El fet que per les membranes bescanviadores el pH òptim de treball sigui inferior al valor trobat en les SLM pot

atribuir-se a l'exclusió dels ions H^+ per part dels grups catiónics de la membrana (segons la teoria d'exclusió de Donnan). Zhao i col·laboradors [2] van desenvolupar un model per calcular els valors de pH a l'interior de la membrana i en cada cas el van relacionar amb l'espècie d'As(V) predominant. Així, treballant amb una solució de càrrega neutre, els autors van calcular que el pH en la membrana era al voltant de 9, per la qual cosa predominava l'espècie $HAsO_4^{2-}$ i va ser en aquestes condicions quan van obtenir el valor de permeabilitat més alt. Per tant, es pot concloure que per a les AEM, igual que en les SLM, la principal espècie responsable del transport d'As(V) és $HAsO_4^{2-}$ i en ambdós casos la membrana permet un transport de l'arsenat gairebé quantitatiu després de 5 h (vegeu taula 5.1.1).

Taula 5.1.1. Recull de dades referents a l'eficiència dels sistemes de SLM i AEM en relació a les espècies predominants d'As(V)

	SLM	AEM
pH solució aquosa	10	7
Espècie predominant solució aquosa	$HAsO_4^{2-}$	$H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$
pH membrana	*	~ 9
Espècie predominant membrana	$HAsO_4^{2-}$	$HAsO_4^{2-}$
As(V) transportat (5h)	84 %	92 %

* *No pertinent*

Es va estudiar també el transport d'As(III) en ambdós sistemes de membrana. Per tant, es van realitzar uns experiment de membrana en què la fase de càrrega va ser una dissolució de 10 mg L^{-1} d'As(III) a pH 7 i es van comparar els resultats amb els obtinguts treballant amb As(V). Es va veure que el transport d'As(III) amb la SLM no va ser possible i aquest comportament pot atribuir-se al fet que a aquest pH l'As(III) en troba en la forma neutre H_3AsO_3 i, per tant, aquesta espècie no pot ser extreta seguint un mecanisme de bescanvi iònic. Considerant que en aquestes condicions es va aconseguir un transport quantitatiu per a l'arsenat, es demostra la viabilitat d'utilitzar aquest sistema de membrana per separar les espècies inorgàniques d'arsènic presents en mostres d'aigua natural.

Pel que fa a les AEM no-monoselectives, el percentatge de transport d'As(III) a pH 7 va ser inferior que en el cas de l'As(V), ja que únicament es va transportar un 20 % d'aquesta espècie en 24 h. Aquest transport es pot explicar segons dos mecanismes: d'una banda, l'arsenit pot ser transportat, almenys parcialment, com a H_2AsO_3^- ($\text{pK}_1=9,2$) com a conseqüència de l'increment del valor del pH en la membrana tal i com s'acaba de veure; d'altra banda, també cal considerar el percentatge que no es dissocia i que es troba com a H_3AsO_3 i, per tant, el transport d'aquesta espècie entre dues solucions de diferent concentració es produirà a causa del fenomen de difusió de Fick. Per tal de validar aquestes afirmacions es va allargar el temps de funcionament del sistema i després de 160 h es va observar que la concentració d'As(III) en les dues fases aquoses era pràcticament la mateixa, per la qual cosa es confirmava el mecanisme de difusió basat en la llei de Fick. Tot i que en les condicions experimentals assajades les AEM no farien possible una eliminació completa de l'arsènic en els dos estats d'oxidació, aquest objectiu es podria assolir optimitzant les condicions experimentals, per exemple, si es pre-oxidés l'As(III) present en la solució aquosa a As(V).

Per tal de comparar la selectivitat dels dos tipus de membranes per l'As(V), es va estudiar l'efecte de possibles interferents presents en el medi aquós. Considerant que el transport d'arsenat es basa en un mecanisme de bescanvi aniònic, la presència d'altres anions en les aigües naturals podrien afectar l'eficiència del transport d'arsènic, per la qual cosa es va fortificar aigua Milli-Q amb 10 mg L^{-1} d'As(V) i amb els següents anions $[\text{NO}_3^-] = 12,4 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 9,6 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{HCO}_3^-] = 12,2 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 19,4 \text{ mg L}^{-1}$, concentracions corresponents al mateix nombre d'equivalents que per l'As(V). Malgrat que es va comprovar que els anions es van cotransportar junt amb l'As(V) tant en el sistema de SLM com en el de AEM, aquests no van afectar a l'eficiència del sistema. Això es va poder comprovar en un experiment en què es va fortificar una aigua de l'aixeta amb només $100 \mu\text{g L}^{-1}$ d'As(V) i utilitzant les AEM es va observar que després de 24 h el transport d'arsenat era pràcticament quantitatiu, indicant que aquest sistema de membrana és una bona tècnica de separació per tractar mostres ambientals contaminades amb arsènic.

Desenvolupament i caracterització de membranes d'inclusió polimèrica per transportar espècies inorgàniques d'arsènic

Per tal de completar l'estudi de transport d'arsènic amb diferents tipus de membranes, el principal objectiu d'aquest tercer treball va ser preparar i caracteritzar membranes d'inclusió polimèrica amb el portador Aliquat 336 per transportar i separar les espècies inorgàniques de As(V)/As(III) presents en mostres ambientals a pH neutre. Com s'ha dit a la introducció, aquestes membranes es caracteritzen pel fet que el portador forma part d'una matriu polimèrica, fet que les fa més estables. Les membranes d'inclusió polimèrica consten d'un polímer, que en el nostre estudi és el triacetat de cel·lulosa (CTA), el portador, i habitualment també s'addiciona un plastificant per donar flexibilitat a la membrana.

D'entrada, per tal d'avaluar si era possible el transport d'As(V) a través de PIM basades en Aliquat 336 es va utilitzar una composició de membrana que en anteriors treballs del grup de recerca s'havia mostrat efectiva per al transport d'espècies aniòniques [3]. Aquesta consistia en CTA (28,8%), Aliquat 336 (26,2%) i el plastificant 2-NPOE (45%). Així, utilitzant una solució de càrrega de 10 mg L^{-1} d'As(V) es va estudiar l'efecte de la fase receptora (HCl i NaCl). De nou, a l'igual que en SLM, es va observar el transportat d'HCl, per la qual cosa es va fixar una solució de NaCl 0,1 M com a la fase receptora. En aquestes condicions sí que es va observar transport d'As(V), mostrant una vegada més que l'Aliquat 336 és un bon portador fins i tot quan es troba en una matriu polimèrica.

Atès que la composició de la membrana polimèrica té un paper crucial en l'efectivitat del sistema de separació, es va voler estudiar l'efecte dels diferents components que conformen la membrana en les propietats d'aquestes. Així, es van preparar diferents membranes de CTA que contenien Aliquat 336 i també diferents plastificants com el 2-nitrofeniloctilèter (2-NPOE), que conté un anell aromàtic (M1), i el dibutil sebacat (DBS), que és un compost alifàtic (M6). A més, considerant les propietats plastificants de l'Aliquat 336 també es va preparar una membrana només composta per CTA i el portador (M4).

La taula 5.1.2 recull la composició de les diferents membranes provades així com els paràmetres elèctrics i la seva eficiència en el transport d'As(V) a 5 hores.

Taula 5.1.2. Composició de les diferents PIM i els seus corresponents valors de conductivitat (σ_m) i constant dielèctrica (ϵ_m) i el seu efecte en el transport d'As(V). Dissolució de càrrega: 10 mg L^{-1} As(V), pH 7. Dissolució receptora: $0,1 \text{ M NaCl}$.

Membrana	CTA (g)	Aliquat 336 (g)	Plastificant (g)	$\sigma_m (\Omega.m)^{-1}$	ϵ_m	As(V) transportat (%) (5h)
M1	0,2	0,1818	0,3 (NPOE)	$(9,9 \pm 0,9) \times 10^{-4}$	$22,5 \pm 1,3$	43,0
M3	0,2	0,0707	0	$(4,5 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	$21,0 \pm 1,2$	78,0
M4	0,2	0,1818	0	$(3,3 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	$48,0 \pm 1,8$	96,7
M6	0,2	0,1818	0,3 (DBS)	n.d.	n.d.	57,8

n.d.: No es va determinar

Com es pot observar, els millors resultats es van obtenir quan la membrana no contenia plastificant (M4), ja que permetia el transport quantitatiu d'As(V) en només 5 hores. En canvi, quan les PIM contenien plastificant (tant 2-NPOE com DBS) el transport era menor, tot i que el contingut de portador era el mateix en les tres membranes.

Per tal de poder interpretar la dependència entre la composició de la membrana i la seva eficiència en el transport d'As(V) es van dur a terme diferents experiments. Per un costat es va voler comprovar si el 2-NPOE era un bon medi orgànic per difondre les espècies extretes d'As(V). Per això es va realitzar un experiment utilitzant el 2-NPOE com a solvent orgànic en un sistema de SLM que contenia Aliquat 336 $0,5 \text{ M}$. Després de 5 h només hi va haver un 47 % d'As(V) transportat de la fase aquosa a la receptora, mentre que quan treballàvem amb una barreja de dodecà amb 4 % dodecanol com a dissolvent amb aquest temps s'aconseguia un 84 % de transport (vegeu figura 5.1.4).

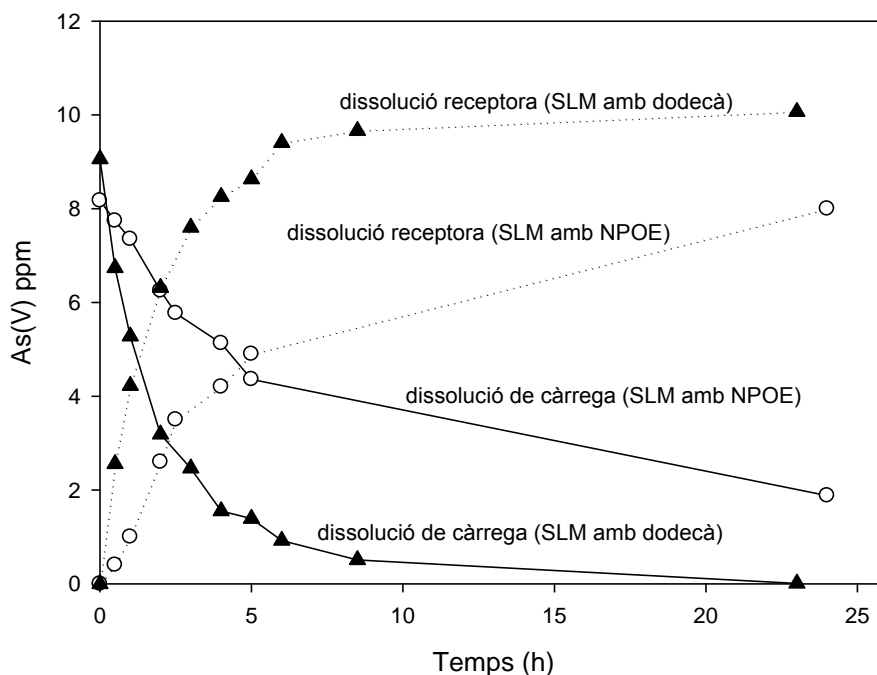


Figura 5.1.4. Perfils de transport per a As(V) utilitzant una MLS basada en un solució de 0,5 M Aliquat 336 en 2-NPOE o bé en dodecà amb 4% dodecanol. Fase de càrrega: 10 mg L^{-1} As(V) pH 7.

Considerant que un altre paràmetre important que afecta al transport de les espècies iòniques és la conductivitat, es van realitzar una sèrie d'experiments per tal de determinar la conductivitat de les membranes M1 i M4 mitjançant la tècnica d'espectroscòpia d'impedància. Aquesta tècnica electroquímica s'utilitza per determinar les propietats elèctriques de diferents materials i es basa en aplicar un senyal de corrent altern a una cel·la electroquímica i seguidament mesurar el corrent elèctric resultant que permet determinar la resposta corresponent i, per tant, quantificar alguns paràmetres elèctrics com la conductivitat o la constant dielèctrica.

Els resultats de les anàlisis de les membranes per espectroscòpia d'impedància van revelar que la membrana que no tenia plastificant (M4) la seva constant dielèctrica era significativament més alta (vegeu taula 5.1.2). Atès que aquesta membrana era la que presentava una millor transport d'As(V) es va concloure que l'eficiència en el transport es veia afavorit a polaritats de la membrana més altes malgrat el possible augment de la viscositat de la membrana en absència de plastificant. Aquestes observacions suggereixen que el transport a través de la membrana és degut a l'espècie HAsO_4^{2-} la qual forma un voluminós parell iònic amb l'Aliquat 336 ($(\text{R}_3\text{R}'\text{N}^+)_2\text{HAsO}_4^{2-}$). A causa del seu gran volum, és probable que el coeficient de difusió d'aquest parell iònic sigui

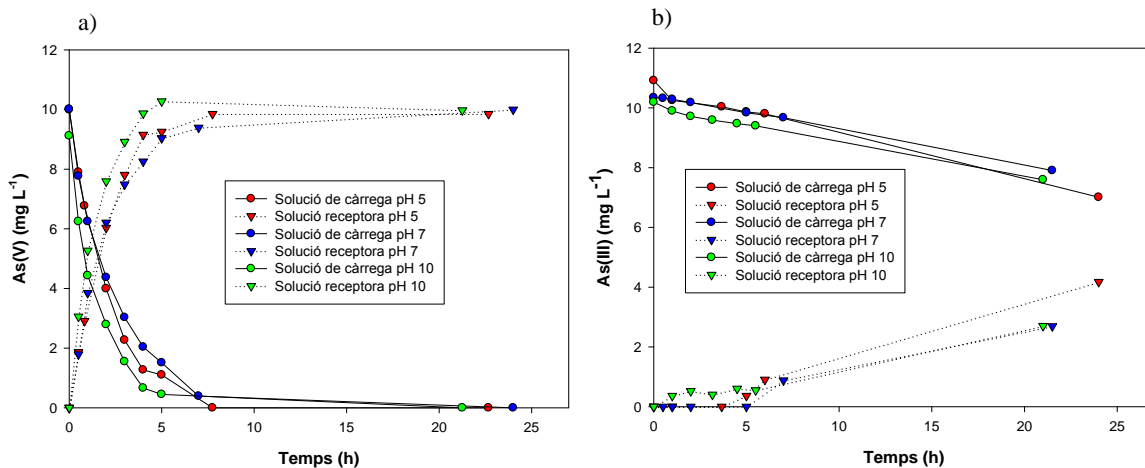
molt baix, però l'alta polaritat de la membrana pot explicar el fet que el parell iònic es dissocïi i permeti el moviment de l'ió a través de la membrana mitjançant el mecanisme anomenat "hopping", el qual és molt més ràpid que no la simple difusió. En aquest cas la PIM pot entendre's com una membrana de bescanvi iònic amb posicions positives pseudo-fixes ($R_3R^+N^+$) i amb anions mòbils ($HAsO_4^{2-}$ i Cl^-) "saltant" per tal d'ocupar aquestes posicions. Així, s'espera que el coeficient de difusió resultant per a $HAsO_4^{2-}$ sigui considerablement més alt.

Es va preparar també una membrana (M3) amb la mateixa concentració d'Aliquat 336 (per tant amb la mateixa polaritat) però afegint-hi 2-NPOE. En aquest cas es va observar una disminució en l'eficiència del transport d'As(V) que pot explicar-se considerant que el plastificant augmenta la distància entre les posicions positives pseudo-fixes ($R_3R^+N^+$) de la membrana, la qual cosa fa disminuir l'eficiència del transport.

Atès que l'ús de la membrana M4 va permetre un transport d'arsènic pràcticament quantitatiu amb només 5 h, els següents experiments es van dur a terme fixant aquesta membrana composta per un 52,4% de CTA i un 47,6% d'Aliquat 336.

Considerant que les formes inorgàniques més usuals en medi aquós són l'As(III) i l'As(V), també es van dur a terme experiments fixant diferents valors de pH en la solució de càrrega i treballant amb els dos estats d'oxidació més habituals. Els resultats es representen a la figura 5.1.5 (a) per As(V) i (b) per As(III), en què s'observa que el sistema dissenyat permet un transport quantitatiu d'As(V) per als 3 valors de pH estudiats. En cada cas es van calcular els coeficients de permeabilitat i es van obtenir diferències lleugeres ($0.174 \text{ cm min}^{-1}$, $0.265 \text{ cm min}^{-1}$, $0.226 \text{ cm min}^{-1}$ a pH 5, 7 and 10 respectivament), on el valor més baix va ser a pH 5 ja que predomina l'espècie $H_2AsO_4^-$ que com s'ha vist als anteriors treballs és menys làbil. D'altra banda, en el perfil de transport d'As(III) es pot veure que pràcticament no hi ha transport d'arsènic en les primeres 5 h, ja que en els pH de treball (5, 7 i 10) el metal·loide es troba com espècie neutre H_3AsO_3 , la qual no pot ser extreta per un mecanisme de bescanvi aniònic. No obstant això, quan es va prolongar el temps de l'experiment, es va observar un moderat transport d'As(III) que es pot atribuir a un mecanisme de difusió de l'espècie neutre. Aquest conjunt de resultats van permetre concloure que el sistema de PIM permet una separació As(V)/As(III) treballant a temps relativament curts (5 h), mentre que temps més llargs permeten un transport d'ambdues espècies.

La concentració d'arsènic en les aigües generalment és molt més baixa que la de les altres espècies aniòniques majoritàries com els clorurs, sulfats i bicarbonat, per la qual cosa la composició de les aigües normalment juga un paper important en l'eliminació del metal·loide. Així, per tal d'investigar la influència dels anions presents en la solució de càrrega en l'eficiència del transport d'arsènic, es van fortificar diferents aigües que van ser utilitzades com a solucions de càrrega i es van calcular els valors de permeabilitat per tal de comparar-los amb els obtinguts quan l'arsènic es trobava en aigua Milli-Q. En primer lloc es va preparar una aigua sintètica a partir d'aigua Milli-Q que contenia 10 mg L^{-1} d'As(V) i diferents anions en concentracions corresponents al mateix nombre d'equivalents que per l'As(V) ($[\text{NO}_3^-] = 12,4 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 9,6 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{HCO}_3^-] = 12,2 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 19,4 \text{ mg L}^{-1}$) i es va veure que, igual que quan es treballava amb les SLM i les AEM, tot i que es van transportar els anions, no van afectar a l'eficiència del sistema respecte l'arsènic. També es va comprovar el funcionament de la membrana treballant amb mostres naturals fortificades a concentracions d'arsènic més baixes. Així, es van fortificar una aigua de l'aixeta i una aigua de riu prèviament caracteritzades amb només 3 mg L^{-1} i en els dos casos es va veure que la membrana permetia l'eliminació d'As(V), per la qual cosa aquest sistema de membrana també és una bona tècnica de separació per tractar mostres ambientals



contaminades amb arsènic.

Figura 5.1.5. Efecte del pH en el transport d'As(V) (a) i As(III) (b). PIM: 52,4 % CTA + 47,6 % Aliquat 336. Fase de càrrega: 10 mg L^{-1} As. Fase receptora: NaCl 0,1 M.

Comparació dels diferents sistemes de membrana per transportar arsènic

En aquests estudis s'ha treballat en el desenvolupament de tres sistemes de membranes (SLM, PIM i AEM) per transportar l'arsènic present en aigües naturals i s'ha demostrat que en tots els casos el sistema proposat és una tècnica de separació apropiada per al pretractament de mostres ambientals contaminades amb arsènic. El transport d'As(V) a pH 7 utilitzant els diferents sistemes ha estat quantitatiu utilitzant NaCl 0,1 M com a solució receptora. En tots els casos s'ha vist que la principal espècie responsable del transport d'As(V) és HAsO_4^{2-} .

A la taula 5.1.3 es presenten els diferents sistemes de membrana proposats per transportar arsènic en què es comparen diferents característiques de la membrana, així com la seva eficiència per transportar As(V) expressada en flux i el percentatge d'As(III) transportat.

Per tal de poder comparar l'eficiència de les diferents sistemes s'ha tingut present que els gruixos de les diferents membranes no eren iguals, i per això els valors de flux per a l'As(V) es van normalitzar considerant el gruix de les PIM com a valor de referència. Així, el flux experimental obtingut per cada membrana ($J_{EXP,M}$) ha estat normalitzat (J_N) i calculat a partir de l'equació (5.1.3):

$$J_N = J_{EXP,M} \times \frac{\delta_M}{\delta_{PIM}} \quad (5.1.3)$$

on δ és el gruix de la membrana, essent δ_{PIM} el corresponent al sistema de referència de PIM, mentre que δ_M correspon al flux del sistema (M) que es vol normalitzar. Si es comparen les tres membranes en funció del flux normalitzat, s'observa que les AEM són les més eficients. No obstant això, aquest tipus de membranes són comercials i, per tant, a diferència de les SLM i les PIM, la seva composició ja ve fixada per la casa comercial i no és flexible. Entre les SLM i les PIM, les primeres presenten un flux lleugerament més alt, tot i que si es volen realitzar estudis a temps llargs, aquestes membranes no són la millor opció ja que presenten una inestabilitat a causa de la pèrdua de la membrana líquida cap a la solució aquosa. Així, les PIM són una opció vàlida per evitar aquests problemes d'inestabilitat i malgrat que les espècies difonguin a través d'una matriu densa en comptes d'un líquid, en el cas de l'arsenat s'han obtingut valors de flux comparables al sistema de SLM.

Pel que fa al transport d'As(III), s'observa que ni les SLM, ni les PIM són permeables a l'arsenit a pH 7 durant les primeres 5 h (i també en 24 h per a les SLM), mentre que per a les AEM s'ha trobat un 4 % d'As(III) a la fase receptora, per la qual cosa els sistemes de SLM i PIM serien els més apropiats per dur a terme una separació As(III)/As(V). D'altra banda, quan l'interès rau en transportar l'arsenic total el sistema de PIM seria el més adient ja que permet un percentatge d'As(III) transportat superior a temps més llargs.

Taula 5.1.3. Comparació dels diferents sistemes de membrana per transportar arsènic. Fase de càrrega: 10 mg L⁻¹ As, pH 7. Fase receptora: NaCl 0,1 M.

Tipus de membrana	Grup funcional	Composició	Capacitat bescanvi iònic (meq g ⁻¹)	Gruix (µm)	As(V) J _{exp} x10 ⁻⁶ (mol m ⁻² s ⁻¹)	As(V) J _N x10 ⁻⁶ (mol m ⁻² s ⁻¹)	Transport As(III) (%) 5h/24h
SLM	CH ₃ (C ₈ H ₁₇)N ⁺ ⁽¹⁾	0.5 M Aliquat 336 en dodecà (4 % dodecanol)	0,740	125	1,1	2,1	0 / 0
PIM	CH ₃ (C ₈ H ₁₇)N ⁺ ⁽¹⁾	CTA (52,4 %) / Aliquat 336 (47,6 %)	1,2	61,9	1,5	1,5	0 / 32,4
AEM	(CH ₃) ₃ N ⁺	⁽²⁾	1,0 ± 0,2	111	1,7	3,1	4,2 / 18,7

⁽¹⁾ Part catiònica de l'Aliquat 336

⁽²⁾ No especificat per la casa comercial PCA (normalment és poliestirè)

5.2. SISTEMES DE MEMBRANA BASATS EN EL PORTADOR ALIQUAT 336 PER SEPARAR, PRECONCENTRAR I DETERMINAR Cr(VI)

Com s'ha comentat a la introducció, la toxicitat del crom està associada a l'estat d'oxidació +6, per aquest motiu és interessant desenvolupar tècniques que permetin la separació així com la determinació d'ions de Cr(VI). El Cr(VI) es troba en forma aniónica a pH àcids ($pK_1=0,8$, $pK_2=6,5$), per la qual cosa l'ús de portadors bàsics per dur a terme el transport del metall és habitual. En treballs previs [4,5] s'ha vist que l'Aliquat 336 és un bon portador per Cr(VI) i que actua mitjançant un mecanisme d'extracció de bescanvi aniónic entre $HCrO_4^-$ (pH àcid) i el clorur que que acompanya a l'Aliquat. En la present tesi s'ha aprofitat la interacció Cr(VI) – Aliquat 336 per, d'una banda, desenvolupar un sistema de membrana líquida suportada en configuració de fibra buida per preconcentrar el metall i, d'altra banda, dissenyar un sensor òptic selectiu al Cr(VI). En el primer estudi, s'han seleccionat els paràmetres químics i físics més apropiats del sistema i s'ha investigat la seva aplicabilitat per dur a terme la separació del metall present a nivells traça en aigües contaminades, així com la seva preconcentració per tal de facilitar la determinació analítica del metall, treballant amb un volum de càrrega major al volum de la fase receptora. Pel que fa al disseny del sensor òptic, s'han preparat membranes polimèriques basades en l'Aliquat 336 i s'ha treballat en l'optimització de la composició de la membrana i de les condicions de les solucions aquoses. A més s'han determinat els paràmetres analítics més representatius i finalment s'ha avaluat l'eficiència del sensor per dur a terme la monitorització d'aigües contaminades amb Cr(VI).

Sistema de membrana líquida suportada en configuració de fibra buida per eliminar i preconcentrar nivells traça de Cr(VI)

Com s'ha dit, la composició de la fase orgànica és un paràmetre important ja que afecta tant l'estabilitat de la membrana líquida com la solubilitat del complex format. Així, en aquest treball es va estudiar tant la influència del dissolvent orgànic com la concentració del portador mòbil. Per dur a terme aquests estudis es va fixar una solució

de càrrega de 100 mL de 1 mg L⁻¹ de Cr(VI) a pH 2 que es van fer recircular per la part interior de la fibra (*lumen*), i 10 mL de la solució receptora (NaNO₃ 0,5 M) van ser recirculats per la part exterior de la fibra (*shell*).

En primer lloc, es va avaluar l'efecte de la concentració de portador utilitzant solucions d'Aliquat 336 en decalina a concentracions compreses entre 0,05 i 0,5 M. Es va escollir aquest dissolvent ja que s'havia mostrat eficient en altres sistemes de SLM en configuració de fibra buida basats en Aliquat 366 [6,7]. Es va observar que els millors resultats s'obtenien a concentracions d'Aliquat 336 baixes, mentre que l'augment de la concentració de portador conduïa a una disminució de l'eficiència del sistema, principalment en la recuperació del metall en la solució receptora. L'augment de la viscositat de la solució orgànica a concentracions de portador més altes produeix un augment de la resistència de la membrana que pot explicar aquest fet.

També es va estudiar l'efecte del dissolvent orgànic fixant la concentració d'Aliquat 336 a 0,05 M; es van comparar els resultats obtinguts amb decalina amb la barreja de dissolvents formada per dodecà modificat amb 4 % dodecanol, que havia estat prèviament usada en el transport de Rh(III) amb Aliquat 336 en un sistema de SLM en configuració de fibra buida [8]. El dodecanol és un modificador i s'hi afegeix per tal d'augmentar la solubilitat del complex extret i en aquest cas, es van obtenir uns resultats més favorables que no utilitzant decalina ja que va ser possible recuperar tot el metall extret en la membrana líquida, i per tant, no va quedar crom retingut a la fase orgànica. Per aquest motiu, els següents experiments es van realitzar utilitzant aquesta barreja.

Tot i l'eficiència de la dissolució de NaNO₃ 0,5 M com a fase receptora, es va voler investigar la possibilitat d'utilitzar una matriu més neta per recuperar el crom que fos més adequada per determinar el metall mitjançant tècniques espectroscòpiques atòmiques. Així, es van provar solucions diluïdes de NaNO₃ i HNO₃, i agents reductors com el sulfat d'hidrazina. Els resultats van mostrar que s'obtenien percentatges de recuperació del metall similars quan s'utilitzava NaNO₃ o HNO₃ 0,5 M, mentre que solucions més diluïdes de NaNO₃ feien disminuir l'eficiència del sistema. A més, es va veure que l'ús del sulfat d'hidrazina permetia el transport de gairebé el 70 % de Cr(VI) inicial a la fase receptora, on el Cr(VI) era immediatament transformat a l'espècie menys tòxica Cr(III) [9]. Aquesta dada és un resultat molt interessant ja que aquesta tècnica de separació permet eliminar i reduir al mateix temps el Cr(VI) present en solució aquosa a Cr(III). Tot i així, tenint en compte que l'objectiu d'aquest treball era

desenvolupar un sistema de SLM en configuració de fibra buida per eliminar quantitativament el metall, els següents experiments es van dur a terme seguint les condicions que permetien una eliminació major. Així, es va fixar una solució de HNO_3 0,5 M com a fase receptora.

L'estabilitat de la membrana és un paràmetre important a considerar quan el sistema s'utilitza en treballs rutinaris analítics o en aplicacions industrials, per la qual cosa es va realitzar un experiment durant un període de temps d'uns 20 dies amb una membrana de fibra buida impregnada amb Aliquat 336 en dodecà amb 4 % dodecanol. Es va mesurar el factor de preconcentració del sistema de SLM després de 24 h d'experiment, i tot seguit es van substituir la solució de càrrega i receptora per unes de noves. Les noves solucions es feren recircular durant les següents 24 h, i així successivament. Es va observar que el valor del factor de preconcentració es mantenia constant durant vuit cicles de funcionament continu, i tot i la seva disminució al vuitè dia, aquest va recuperar el seu valor inicial després de regenerar la SLM reimpregnant la fibra amb la solució del portador. A la bibliografia es troben resultats similars en els treballs de Fontàs *et. al* [8] i Youn *et. al* [10], on es comenta que la disminució de l'eficiència del sistema és deguda a la pèrdua de la solució orgànica de la membrana líquida que estava retinguda als porus del suport.

Per tal d'estudiar l'efecte del mode d'operació del sistema en el transport de Cr(VI) , es va dur a terme un assaig on la solució receptora recirculava per dins la fibra i la solució de càrrega pel *shell*. Aquest mode d'operació va conduir a una disminució de l'eficiència del sistema comparat amb la configuració usual (la solució de càrrega per dins la fibra), on el percentatge de metall extret va disminuir un 15 %, i només es van obtenir recuperacions del 55 %. Aquests resultats indiquen que la recirculació de la solució de càrrega pel *lumen* millora l'eficiència del procés, ja que les condicions hidrodinàmiques de la fibra enrotllada afavoreixen l'etapa d'extracció com ja s'havia observat anteriorment.

Per tal de comprovar la viabilitat del sistema de SLM desenvolupat en l'eliminació i preconcentració de Cr(VI) , es van realitzar alguns experiments a diferents nivells de contingut de metall, i també variant els volums de les solucions aquoses. Els resultats es presenten a la taula 5.2.1.

Taula 5.2.1. Percentatges d'eliminació i factors de preconcentració obtinguts treballant amb un sistema de SLM en configuració de fibra buida per a diferents mostres sintètiques.

Mostra	[Cr(VI)] _{càrrega,0} (mg L ⁻¹)	V _{càrrega} (mL)	Relació de volum ¹	[Cr(VI)] _{receptora, 24h} (mg L ⁻¹)	Eliminació (%)	F(t)
1	0.98	100	10:1	8.80	92.2	9
2	0.19	100	10:1	1.61	85.5	9
3	0.16	100	33:1	4.73	87.1	29
4	0.10	500	100:1	6.27 9.27 (48h)	61.3 72.6 (48h)	61 91
5	0.00326 ²	240	80:1	0.246	94.3	75

Càrrega: Solució de càrrega. Receptora: Solució receptora

F(t): Factor de preconcentració

¹ *Relació de volums, solució de càrrega: solució receptora*

² *Anàlisi amb ICP-MS*

En primer lloc, es va investigar l'efecte de la concentració de metall utilitzant dues mostres sintètiques amb concentracions de Cr(VI) de 1 mg L⁻¹ i 0,1 mg L⁻¹ (mostres 1 i 2, respectivament), i ens els dos casos es van aconseguir alts percentatges d'eliminació de crom. A més, per tal d'aconseguir factors de preconcentració més alts, es va fer una prova amb només 3 mL de solució receptora i 100 mL de 0,1 mg L⁻¹ Cr(VI) com a solució de càrrega (mostra 3) i es va veure que va ser possible augmentar el factor de preconcentració fins a 29. En un altre experiment (mostra 4) es va aconseguir un factor de preconcentració de 90, utilitzant una solució de càrrega de 500 mL de Cr(VI) 0,1 mg L⁻¹ i només 5 mL de HNO₃ com a solució receptora, essent necessari augmentar el temps de recirculació fins a 48 h. Finalment, es va investigar la possibilitat d'utilitzar el sistema per tractar 240 mL d'una solució que contenia Cr(VI) a nivells ultratraça (mostra 5). Com es pot observar a la taula, després de 24 h d'experiment va ser possible concentrar el metall 75 vegades passant d'una concentració inicial d'uns 3 µg L⁻¹ a una concentració final de 0,25 mg L⁻¹. Així, el sistema permet determinar el metall utilitzant tècniques espectroscòpies més convencionals com l'ICP-AES o l'absorció atòmica, per la qual cosa es demostra la possibilitat d'utilitzar aquest sistema per a aplicacions analítiques.

Finalment, es va assajar l'aplicació del sistema de SLM desenvolupat per dur a terme l'eliminació de Cr(VI) present en matrius reals procedents de diferents fonts i amb diferents concentracions de Cr(VI). 100 mL d'aquestes mostres es van utilitzar com a fases de càrrega, mentre que només 3 mL de solució receptora es van fer circular a través del *shell*. La durada dels experiments també va ser de 24 h i en els resultats es va veure que malgrat la baixa concentració de crom i la complexitat de les matrius, en tots els casos es va aconseguir eliminar el metall amb uns percentatges entre el 80 i el 90%. A més, la mostra d'aigua de l'aixeta va ser fortificada amb $0,0132 \text{ mg L}^{-1}$ de Cr(VI) (nivell per sobre el límit permès per l'OMS) i després de l'experiment només en quedà una quantitat pràcticament negligible inferior a $3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

Els alts factors de preconcentració juntament amb els excel·lents resultats obtinguts en l'eliminació de Cr(VI) a nivells traça i ultratraça demostren l'eficiència del sistema de SLM en configuració de fibra buida, on especialment cal remarcar les concentracions de treball tan baixes, ja que tot i que a la bibliografia existeixen diversos treballs centrats en el transport, l'eliminació i la concentració de Cr(VI) utilitzant un sistema de SLM, fins ara no s'havia treballat a concentracions de Cr(VI) inferiors a 1 mg L^{-1} [11,12]. A més, cal considerar que aquesta tècnica redueix el volum de mostra a tractar ja que s'usa un volum de solució receptora inferior. D'altra banda, els resultats obtinguts quan s'ha treballat amb mostres reals demostren la viabilitat i aplicabilitat del sistema per eliminar els ions de Cr(VI) presents en diferents mostres aquoses.

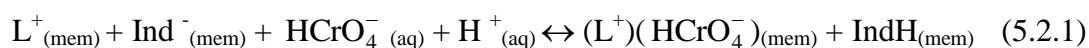
Desenvolupament d'un sensor òptic per a la determinació de Cr(VI)

Com s'ha dit a la introducció, la principal característica dels sensors òptics basats en membranes polimèriques, *Simon Optodes*, és el fet que tots els components es trobin immobilitzats en una membrana polimèrica selectiva a l'anàlit i la composició d'aquestes membranes consisteix en un portador selectiu a l'anàlit, un segon portador selectiu als H^+ que canvia de color depenent de si es troba protonat o no i un additiu (no sempre és necessari).

La complexació selectiva de l'anàlit amb el portador és la clau de la selectivitat de l'òptode que es descriu a continuació. Com que s'ha escollit l'Aliquat 336 com a portador el Cr(VI) ha d'estar en forma aniònica. Així, considerant el comportament

àcid-base dels oxoanions de Cr(VI) i tenint en compte que l'Aliquat 336 es troba en forma catiònica, es van ajustar les condicions experimentals i el pH a un valor de 3.6 per tal d'assegurar que tot el metall es trobés en la forma HCrO_4^- .

Dels diferents mecanismes proposats per anàlisis aniónics (vegeu introducció), s'ha escollit aquell en què l'extracció de l'anió va acompanyada de la complexació reversible d'un protó amb l'indicador sensible de pH. En aquest cas, cal un indicador de pH aniónic per mantenir l'electroneutralitat a la membrana, sense ser necessària la presència d'un additiu. L'indicador 4',5'-dibromofluoresceïna octadecil ester (ETH 7075) respon a aquestes necessitats i el seu ús ja ha estat referenciat en alguns treballs publicats [13]. Per aquesta raó s'ha utilitzat l'indicador ETH 7075, que permet la detecció del metall a través del seguiment del canvi en l'absorbància en la longitud d'ona que correspon al màxim de la banda desprotonada de l'indicador. El mecanisme proposat és un sistema de coextracció que es pot descriure amb la següent equació (5.2.1):



on HCrO_4^- és l'anàlit, Ind^- és l'indicador de pH (ETH7075) i L^+ és el portador (Aliquat 336). Els subíndexs (*mem*) i (*aq*) indiquen si les espècies es troben a les fase membrana o aquosa, respectivament.

Així, segons els fonaments teòrics descrits a la introducció, la constant d'equilibri K d'aquest sistema es pot expressar com a:

$$K = \frac{1}{a_{\text{H}^+} a_{\text{HCrO}_4^-}} \frac{1-\alpha}{\alpha} \left[\frac{L_T}{\text{Ind}_T \alpha} - 1 \right] \quad (5.2.2)$$

Per tal d'avaluar la funció resposta de l'òptode dissenyat, es van mesurar les absorbàncies de la membrana en contacte amb una sèrie de dissolucions patró amb un interval de concentracions de 5×10^{-6} a 1×10^{-3} M de Cr(VI) i a la figura 5.2.1 es mostra l'espectre obtingut. Es pot observar l'existència de dues bandes que es comporten de manera diferent en presència o no de HCrO_4^- , amb un punt isosbètic a 494 nm. La banda de l'esquerra correspon a la banda de l'indicador quan es troba en la

seva forma protonada ($\lambda_{\max}= 486 \text{ nm}$) i en incrementar la concentració de l'ió HCrO_4^- , els seus valors d'absorbància també augmenten. La banda de la dreta correspon a la forma desprotonada ($\lambda_{\max}= 530 \text{ nm}$) i els valors d'absorbància varien inversament a la concentració del HCrO_4^- . Aquests resultats confirmen que l'extracció de HCrO_4^- va acompanyada de l'extracció d'un H^+ . A la figura 5.2.1 també es pot veure que la banda desprotonada de l'indicador està més ben definida i que la variació en l'absorbància per diferents concentracions de metall és més important, per la qual cosa es va escollir aquesta banda per dur a terme la determinació del Cr(VI) i es van mesurar els valors d'absorbància corresponents a la longitud d'ona de 530 nm per calcular l'absorbància relativa, α , definida en la introducció d'aquesta memòria.

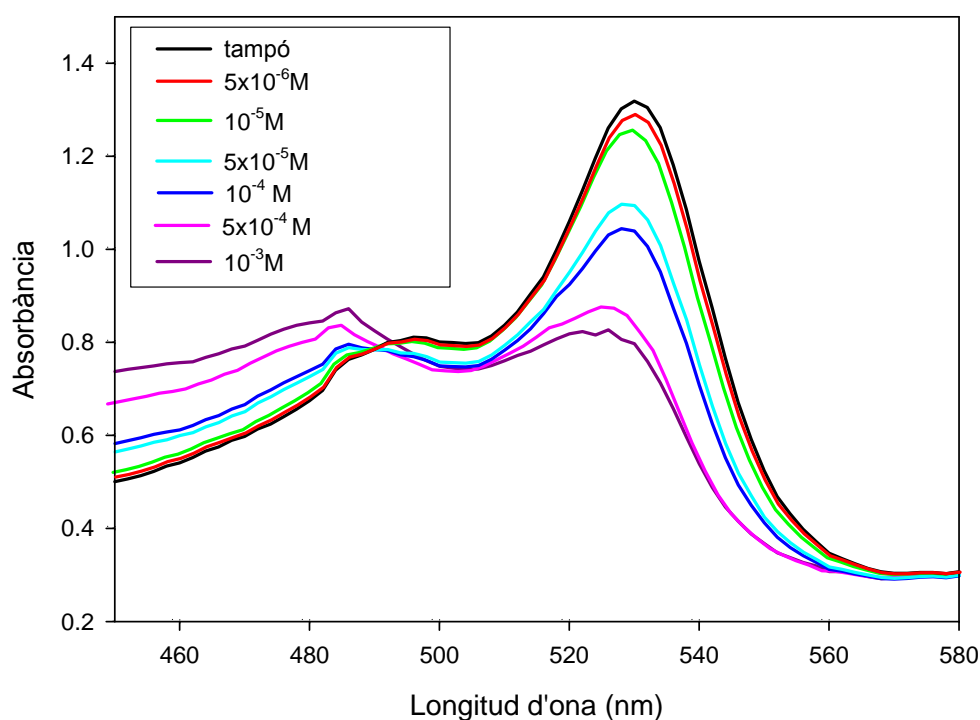


Figura 5.2.1. Espectre d'absorció de la membrana preparada a partir de PVC, 2-NPOE i Aliquat 336 i ETH 7075, mesurat en el tampó 0,01M, pH 3,6, a un cabal de 1 mL min^{-1} i a diferents concentracions de Cr(VI).

En molts treballs publicats s'observa que tant la composició de la membrana com la naturalesa del plastificant influeixen en la funció resposta i en l'interval de treball dels sensors òptics [14]. Per tal de millorar la resposta del sensor, es van optimitzar

alguns paràmetres de la composició de la membrana, com el plastificant o el tipus de polímer utilitzat.

Es va investigar l'ús dels plastificants 2-NPOE, bis(2-etilhexil)sebacat (DOS) i tris(2-etilhexil)fosfat (T2EHP) per dur a terme la preparació de diferents membranes i es va veure que quan s'utilitzava el plastificant T2EHP la funció resposta presentava un pendent més gran. Això podria fer pensar que aquest seria el millor plastificant en termes de sensibilitat, però el fet que la seva resposta no s'ajustés bé a la corba teòrica (equació (5.2.2)) va ser motiu per descartar-lo. D'altra banda, els plastificants 2-NPOE i DOS mostraven una resposta similar, i pel dos casos la funció presentava una bona correlació amb la corba teòrica calculada amb l'equació (5.2.2). Com que el 2-NPOE és un plastificant comú que ha estat utilitzat en diversos treballs [15-18], es va escollir aquest component per als posteriors experiments.

El PVC és el polímer que s'utilitza, generalment, pels films òptics, tot i que el CTA també pot ser usat per aquest tipus de propòsits [19]. Per tal de verificar si la naturalesa del polímer afectava a la resposta, es van preparar unes membranes de CTA amb una composició semblant als films de PVC. Tot seguit, es van comparar les funcions resposta i es va veure que presentaven constants de coextracció similars, indicant que en aquest cas, la naturalesa del polímer no influenciava en la resposta de l'òptode. En no observar cap millora remarcable, es va decidir dur a terme la resta d'experiments utilitzant el PVC com a polímer.

Els paràmetres analítics del sensor òptic poden variar en modificar el pH de la dissolució aquosa. Així, es va estudiar la resposta òptica del sensor a dos valors de pH diferents, 3,6 i 4,3, a un cabal de 1 mL min^{-1} . Com ja s'ha comentat, en aquest interval de pH l'espècie de Cr(VI) que domina és el HCrO_4^- . Es va observar una diferència entre les dues corbes que representen la resposta del sensor de 0,6 unitats ($\alpha=0,5$). Aquesta diferència correspon a la diferència d'unitats de pH entre les dues dissolucions estudiades (3,6 i 4,3). La concordança entre aquests valors confirma que el comportament del sistema respon segons les equacions teòriques descrites a la introducció.

El desplaçament de la corba de resposta cap a l'esquerra quan el pH s'augmenta de 3,6 a 4,3 indica que treballar amb dissolucions de Cr(VI) tamponades a pH 4,3 permetria la detecció de concentracions del metall més baixes. De totes maneres, en

aquest treball s'ha mantingut el pH de les solucions aquoses a 3,6, ja que el límit de detecció era suficient per determinar el Cr(VI) de les mostres a analitzar.

Per tal d'avaluar en termes de qualitat el sensor dissenyat es van determinar una sèrie de paràmetres analítics que es comenten a continuació. L'estudi d'aquests paràmetres s'ha fet seguint les descripcions teòriques explicades a la introducció.

L'interval de treball del mètode analític desenvolupat ve fixat pels dos límits de detecció. El límit de detecció inferior trobat en aquest sistema va ser de $1,1 \times 10^{-5}$ M de Cr(VI). En canvi, el límit de detecció superior venia fixat, en aquest disseny experimental, per la força iònica de les solucions aquoses (força iònica = 0,01M). Així, es va considerar que la màxima concentració de Cr(VI) mesurable sense modificar sensiblement aquest valor de força iònica era de $1,0 \times 10^{-3}$ M. No obstant això, aquest límit de detecció superior es podria millorar treballant amb una solució tampó més concentrada. Aquestes dades indiquen que l'òptode mostra una resposta per al Cr(VI) en un interval de concentracions entre $1,1 \times 10^{-5}$ i $1,0 \times 10^{-3}$ M, similar a l'obtingut en altres estudis. D'altra banda, a la bibliografia es proposen altres sensors òptics dissenyats per determinar Cr(VI) que treballen a concentracions similars o en alguns casos inferiors, per exemple el sensor de Wang *et al.* es basa en mesures de fluorescència i presenta un interval lineal entre $7,0 \times 10^{-6}$ i $1,0 \times 10^{-4}$ M [20], mentre que el sensor de fibra òptica descrit per Kumar i col·laboradors [21] mostra una resposta lineal en un interval entre 10 i 2000 ppb ($2,0 \times 10^{-7}$ – $4,0 \times 10^{-5}$ M). En el treball [22], Castillo i col·laboradors mesuren solucions que contenen Cr(VI) entre $1,0 \times 10^{-4}$ i $6,0 \times 10^{-4}$ M.

El temps de resposta de l'òptode ve controlat pel temps que necessita l'anàlit a difondre's de la solució aquosa cap a la interfase de la membrana i està relacionat amb el cabal de la solució aquosa. En aquest treball, es van provar dos cabals diferents, 1 i 2 mL min⁻¹, i el temps de resposta es va mesurar observant el canvi d'absorbància en passar la solució tampó i un patró de concentració 10^{-4} M de Cr(VI) tamponat, alternativament. Així, es va determinar un temps de resposta entre 7 i 14 min i a la vegada es va verificar la reversibilitat del sensor.

Per tal de determinar la selectivitat de l'òptode per al Cr(VI), es van investigar les respostes d'una sèrie d'anions. D'una banda, es va centrar l'estudi en els anions que es presenten en aigües naturals a concentracions altes: Cl⁻, SO₄²⁻ i NO₃⁻. I d'altra banda, es va fer un estudi més extens d'anions per tal d'ampliar les possibles aplicacions.

Pel primer cas, es va veure que els anions clorur i sulfat no presentaven resposta òptica. Així doncs, aquestes espècies no interfereixen en el sistema de detecció dissenyat per al Cr(VI). D'altra banda, en la mesura del nitrat, es va observar una disminució del valor d'absorbància, que indica que aquest anió podria interferir en la determinació del metall. De totes maneres, el sistema presenta una constant de coextracció ($K^{NO_3^-} = 2,7 \times 10^5$) inferior al valor trobat per al Cr(VI), amb un coeficient de selectivitat: $K_{HCrO_4^-,NO_3^-}^{opt} = 0,0386$, segons l'equació 1.1.18 de la introducció. Així, si ens fixem en el terme $\left(a_{HCrO_4^-} + \sum K_{HCrO_4^-,NO_3^-}^{opt} a_{NO_3^-} \right)$ de l'equació 1.1.17 on en aquest cas X^- correspon a $HCrO_4^-$, es pot deduir que la presència del nitrat als nivells habituals en aigües naturals serà poc important quan es vulguin monitoritzar solucions amb elevades concentracions de Cr(VI). En canvi, a nivells de concentració de Cr(VI) baixos, el NO_3^- serà la principal interferència.

Pel que fa a l'estudi de la resta d'anions, sota les condicions experimentals de treball es va observar que la resposta del sensor per a $HCrO_4^-$ era més gran que l'obtinguda per tots els altres anions estudiats. Així, la seqüència de selectivitat per als anions és la següent: $HCrO_4^- \gg SCN^- \approx ClO_4^- \gg NO_3^- \approx I^- \approx NO_2^- \gg H_2PO_4^- \approx Cl^- \approx SO_4^{2-}$. Aquesta seqüència indica que l'ús de portadors mòbils no selectius, com és una sal d'amoni quaternària, permet dissenyar un sensor prou selectiu per determinar Cr(VI) en unes condicions específiques.

Tal i com s'ha explicat a la introducció, els sensors basats en membranes polimèriques només responen a una espècie. Aquest fet és particularment important en l'estudi del crom, perquè el Cr(VI) és més tòxic que el Cr(III). Per aquest motiu també es va comprovar la selectivitat de l'òptode per determinar Cr(VI) en presència de Cr(III). Com era d'esperar, segons el mecanisme proposat, la presència de Cr(III) no va influir en la detecció del Cr(VI), mostrant la viabilitat del sensor per dur a terme estudis d'especiació del metall.

Un cop desenvolupat el sensor òptic, aquest es va utilitzar per mesurar el contingut de Cr(VI) en tres mostres aquoses amb diferents orígens: dues mostres residuals procedents de dues indústries que fan tractaments electrolítics i una aigua de riu que prèviament es va fortificar. En tots els casos es va ajustar el pH i la força iònica.

A partir de la constant d'equilibri i del valor α calculat a partir de l'absorbància es van trobar les concentracions del metall, les quals es van comparar amb els valors obtinguts analitzant les mostres amb ICP-AES, i es va veure que el grau de concordança dels resultats obtinguts era satisfactori, per la qual cosa es demostra que és possible l'ús del sensor per determinar selectivament el Cr(VI) present en mostres reals.

En aquest estudi es demostra que és possible l'ús d'un sensor òptic basat en membranes polimèriques per dur a terme la determinació selectiva de Cr(VI) en diferents mostres aquoses. També es mostra la viabilitat del sensor per realitzar estudis d'especiació de crom i per tant per determinar diferents espècies en mostres aquoses amb un baix cost d'anàlisi i sense necessitat d'una etapa de separació prèvia.

5.3. SISTEMA DE MONITORITZACIÓ DE METALLS TRAÇA BASAT EN MICROELÈCTRODES SERIGRAFIATS

La determinació de contaminants a temps real ha esdevingut una necessitat de primera magnitud a causa de la repercussió d'aquests sobre el medi ambient, per la qual cosa el disseny de dispositius que permetin la miniaturització de les diferents etapes del procés analític així com l'anàlisi *in situ* està incrementant en els darrers anys. L'ús dels microelèctrodes per realitzar mesures directes en mostres reals constitueix una de les aplicacions més interessants gràcies a la possibilitat d'analitzar mostres de difícil accessibilitat o bé volums de mostra molt petits. Entre els diferents contaminants presents en les mostres aquoses, els metalls pesants són uns dels més importants a considerar ja que no es biodegraden i alguns d'ells com el plom i el cadmi són tòxics. En aquesta tesi s'ha investigat la monitorització de diversos metalls pesants (plom, cadmi, coure i zinc) mitjançant la tècnica de voltamperometria de redissolució anòdica (ASV) amb microelèctrodes serigrafiats (SPE) modificats amb mercuri. Com s'ha comentat a la introducció, la base d'aquests elèctrodes és tinta de grafit, mentre que l'elèctrode de referència també conté tinta de plata i, per tant, és necessària la presència de clorurs en el medi per tal de permetre un potencial estable a l'elèctrode de Ag que constitueix l'elèctrode de referència. Aquest medi clorur es pot aconseguir amb l'addició d'un tampó que contingui NaCl, o bé treballant directament amb aigua de mar. Així, en aquest treball s'ha estudiat l'efecte de la matriu on es troben els metalls i a més s'han provat diversos modes de treball que van des d'un sistema en agitació fins a la implementació del sistema en flux per tal de dur a terme la monitorització dels metalls *in situ*. En tots els casos, s'han determinat els paràmetres analítics més representatius i s'han validat els mètodes analitzant el contingut de metall en diferents mostres aquoses i comparant aquests resultats amb altres tècniques ben establertes com l'ICP-MS o la polarografia de redissolució anòdica. Finalment s'han aplicat els sistemes proposats per dur a terme la determinació d'aquests metalls pesants en diferents matrius aquoses, tant aigües naturals com residuals procedents de diferents indústries.

Monitorització de Pb i Cd presents en aigua de mar utilitzant microelèctrodes serigrafats amb la tècnica de voltamperometria per redissolució anòdica

Per tal d'estudiar la resposta dels microelèctrodes en la determinació dels diferents metalls, es van fixar les condicions d'anàlisi especificades al capítol 4 i es va treballar amb un sistema en agitació. En primer lloc, es va investigar la possibilitat d'utilitzar el mètode basat en els SPE i la ASV per detectar els contaminants metàl·lics presents en aigua de mar. Així, el primer pas va ser comprovar el comportament redox i les condicions experimentals per dur a terme la determinació electroquímica dels metalls pesants. La figura 5.3.1 mostra el voltamperograma multielemental obtingut en la determinació de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ dels ions Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} dipositats en un SPE utilitzant aigua de mar com a medi.

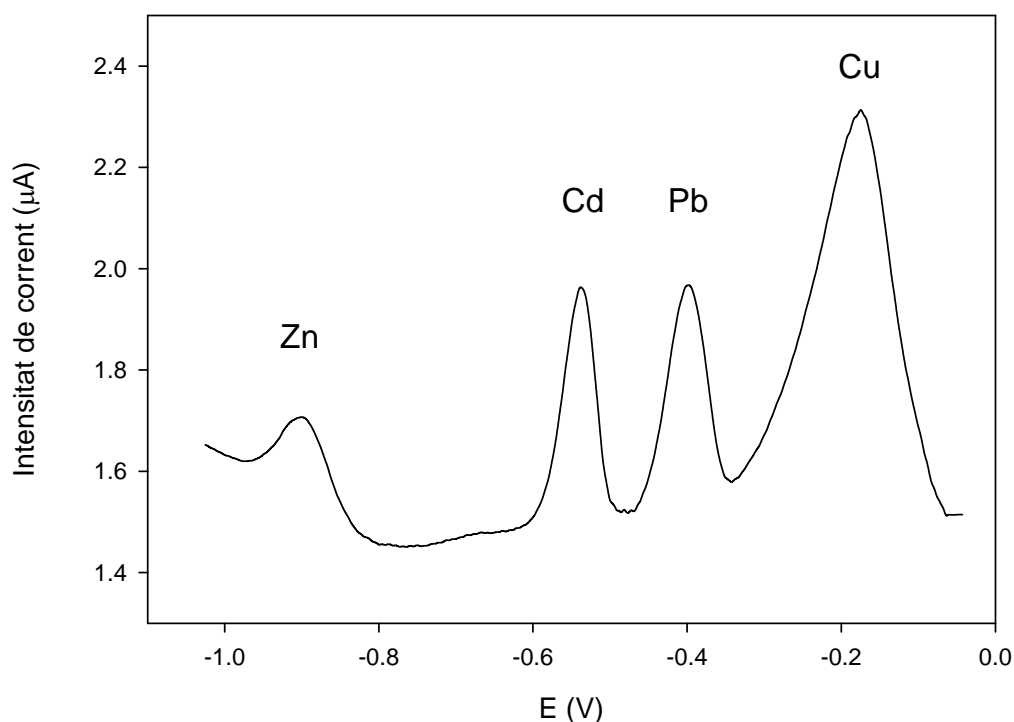


Figura 5.3.1. Voltamperograma multielemental obtingut en la determinació de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de diversos ions metàl·lics presents en aigua de mar.

Com es pot observar, es van obtenir uns pics ben definits a uns potencial de -0,9, -0,55, -0,4 i -0,2 V per Zn, Cd, Pb i Cu, respectivament, els quals no es solapaven entre ells i, per tant, feien factible la possibilitat d'utilitzar els SPE per dur a terme la determinació simultània d'aquests metalls.

El treball que es presenta en primer lloc es va dur terme amb l'objectiu d'avaluar l'ús dels microelèctrodes per determinar plom i cadmi en aigua de mar. Val a dir que aquest objectiu formava part d'un estudi a més gran escala (Projecte WARMER) que integrava diferents disciplines amb la finalitat de crear un sistema de control de la qualitat de les aigües marines a temps real.

L'addició d'àcid clorhídric com a electròlit suport és una pràctica habitual en l'anàlisi electroquímica de metalls pesants per tal de fixar un potencial en l'elèctrode de referència de Ag. Per aquest motiu, els primers experiments es van dur a terme afegint una quantitat de HCl adient que permetés fixar una concentració final de 0,1 M a les solucions preparades en aigua Milli-Q. En aquestes condicions es va observar un deteriorament de la forma del pic en augmentar el temps de contacte de l'elèctrode amb la solució. Aquest fet disminuïa la repetibilitat del sistema i es va atribuir al deteriorament de la capa de mercuri per la qual cosa aquestes condicions de treball van ser descartades.

Considerant l'alta salinitat de les mostres d'aigua de mar, a causa principalment de la presència de NaCl, es va assajar l'ús d'una solució de NaCl 0,6 M a pH 8 (condicions semblants a l'aigua de mar) com a electròlit suport i es van comparar les corbes de calibratge obtingudes per cada metall utilitzant aquest medi sintètic amb les obtingudes treballant aigua del mar Cantàbric. Es va observar un clar efecte matriu, on el mètode presentava una major sensibilitat per a l'aigua de mar sintètica respecte l'aigua de mar real (0,0153 i 0,0103 $\mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$ per Pb i 0,0095 i 0,0062 $\mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$ per Cd, respectivament). D'altra banda, per aigües marines de diferent procedència (Mediterrani, Cantàbric i Mar de Nord) no es van observar diferències significatives en la funció resposta. Per tal d'evitar l'efecte matriu, es va escollir el mètode d'addició estàndard per dur a terme l'anàlisi de les diferents mostres.

Per tal d'avaluar l'interval de treball dels SPE, es van analitzar diversos patrons que contenien concentracions de plom o bé cadmi entre 10 i 3.000 $\mu\text{g L}^{-1}$ preparats en aigua del mar Cantàbric i es van representar les rectes de calibratge corresponents. En tots els casos es van obtenir coeficients de regressió més alts que 0,99 i intervals de treball molt amplis (de 9,7 a 2.331 $\mu\text{g L}^{-1}$ per Pb i de 9,8 a 1.923 $\mu\text{g L}^{-1}$ per Cd). Aquests resultats demostren la viabilitat d'aquesta tècnica per analitzar aigües contaminades amb plom i cadmi i, a més, presenta un avantatge respecte a la GFAAS i a

l'ICP-MS, ja que aquestes tècniques no són apropiades quan es treballa amb aigües que contenen alts nivells de salinitat. La precisió es va avaluar mesurant la resposta de diverses mostres (n=8) que contenien diferents concentracions de plom i cadmi. En tots els casos la desviació estàndard relativa va ser inferior al 8 %. Aquests resultats són similars als obtinguts per diversos autors en la determinació de metalls pesants utilitzant SPE [23,24]. Els límits de detecció, calculats a partir d'una relació senyal-soroll igual a 3:1, van ser 1,8 i 2,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ per Pb i Cd, respectivament. Així, considerant que els valors de concentració límit recomanats per l'OMS i l'EPA en l'aigua de mar són de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ per Pb i 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ per Cd, l'ús dels SPE juntament amb la ASV és un mètode a considerar per dur a terme la monitorització de metalls presents en aquest medi.

Per tal de validar el mètode proposat, d'una banda es van fortificar diferents mostres d'aigua del mar Cantàbric amb plom o cadmi individualment i també amb barreges dels dos metalls. Seguidament es van quantificar els metalls presents en aquestes mostres i els resultats es van comparar amb els obtinguts utilitzant un mètode ben establert: la polarografia de redissolució anòdica basat en un elèctrode de gotes de mercuri. En els dos casos la quantificació es va portar a terme amb el mètode d'addició estàndard i en els resultats obtinguts s'observà que les concentracions dels metalls mesurades amb els dos mètodes concordaven molt bé i no es van trobar diferències significatives per a un nivell de confiança del 95 %. A més, es va analitzar un material de referència (estuarine water LGC6016) utilitzant els SPE per determinar-ne plom i cadmi, i els resultats també van ser satisfactoris.

L'alta estabilitat de la resposta dels SPE és d'especial interès per al monitoratge de diferents contaminants, per la qual cosa es van mesurar les respostes d'un SPE durant un període de temps d'11 dies, en què el sensor estava submergit en una solució d'aigua de mar que contenia 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb la qual se li aplicava un potencial de -0,15 V. Cada dia es van realitzar 10 mesures i la R.S.D. de l'alçada de pic durant aquest període d'11 dies va ser d'11,1 % utilitzant el mateix elèctrode per totes les mesures. Aquests resultats indiquen la possibilitat d'utilitzar un únic microelèctrode durant un mínim de 10 dies sense problemes d'estabilitat.

Finalment, el mètode basat en els SPE proposat es va utilitzar per determinar el contingut de plom i cadmi d'algunes mostres d'aigua de mar procedents del Mar Menor (regió propera a una mina abandonada de Cd/Zn) contaminades de forma natural i en

tots els casos es van detectar els dos metalls a nivells ultratraça, mostrant la viabilitat de la metodologia proposada en aplicacions ambientals

Sistema de flux basat en microelèctrodes serigrafiats per monitoritzar metalls traça

En base als bons resultats obtinguts en el treball anterior, el principal objectiu d'aquest segon estudi va ser treballar amb altres mostres aquoses menys salines per tal de poder ampliar l'aplicació d'aquests sensors en diferents matrius, així com també determinar simultàniament altres metalls pesants com el coure i el zinc. A més, per tal de dur a terme la monitorització dels metalls *in situ*, es va avaluar la implementació del sistema en flux.

Com ja s'ha comentat, quan es treballa amb microelèctrodes serigrafiats és necessària la presència de clorurs al medi per tal d'assolir un potencial estable en l'elèctrode de referència Ag/AgCl. A més, és recomanable un medi lleugerament àcid ($\text{pH} < 5,5$) per tal d'evitar la formació d'hidrocomplexos metàl·lics, especialment en el cas del coure en què aquest tipus de complexos tenen valors de constants de formació més altes. No obstant això, treballar amb un medi excessivament àcid (per exemple: HCl 0,1 M) podria malmetre la capa de mercuri de l'elèctrode de treball. Un medi alternatiu com el tampó acètic/acetat juntament amb clorur sòdic podria complir amb els requisits desitjats evitant danyar el film de mercuri. Així, es van provar dues concentracions de tampó acètic/acetat per tal d'investigar la seva influència en la resposta obtinguda en el sistema basat en els SPE, en què es va fixar una concentració de NaCl 0,025 M i la resta de condicions experimentals es mantingueren igual que en l'estudi previ, treballant també amb un sistema en agitació. Els millors resultats quant a l'interval lineal i el coeficient de correlació es van obtenir utilitzant una concentració de tampó de 0,05 M, condicions similars a les utilitzades en la voltamperometria de redissolució anòdica amb un elèctrode de gota penjant de mercuri [25], per la qual cosa els següents experiments van realitzar-se amb solucions que contenien NaCl 0,025 M i tampó acetat 0,05 M.

Per tal de comprovar l'efectivitat de les condicions experimentals, es van fortificar diferents mostres d'aigua Milli-Q tamponada amb plom, cadmi i coure i en els resultats

obtinguts en la determinació d'aquests metalls es pot apreciar que es van aconseguir unes recuperacions acceptables, fins i tot en el cas del plom, considerant les baixes concentracions en què els metalls es trobaven presents.

Considerant la importància de treballar amb un sistema en flux, es van avaluar dos modes d'operació utilitzant una cel·la de flux amb un volum de 20 μL : en el primer, la solució passava per la cel·la sense ser retornada al sistema, i en el segon, la solució recirculava i era retornada al sistema, per tant aquest mode d'operació permetia la quantificació dels anàlits mitjançant el mètode de l'addició estàndard, afegint al canal de la mostra petits volums de solució patró. A la taula 5.3.1 es presenten els paràmetres analítics obtinguts treballant amb el circuit obert i es pot observar que es van aconseguir uns intervals de linealitat amplis amb valors dels coeficients de correlació R^2 més alts que 0,994. També, es comparen els valors de sensibilitat entre els dos modes d'operació, els quals no van donar diferències significatives ($p > 0,05$).

Taula 5.3.1. Paràmetres analítics de qualitat del sistema obtinguts treballant en flux per solucions que contenen barreges de Pb, Cd i Cu.

Ió metàl·lic	Circuit obert			Circuit tancat
	R^2	Interval lineal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sensibilitat ($\mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$)	
Cd	0,998	20-1500	0,0103(0,0003)	0,0102(0,0004)
Pb	0,999	20-1000	0,0157(0,0002)	0,0141(0,0006)
Cu	0,994	20-600	0,0275(0,0008)	0,0232(0,0008)

Per tal de validar el sistema de flux, de nou es van fortificar mostres d'aigua Milli-Q tamponada amb els metalls pesants i es van calcular els valors de recuperació per les diferents mostres sintètiques que contenien dos cations metàl·lics (plom i cadmi) o bé tres cations metàl·lics (plom, cadmi i coure). Les mostres que contenien plom i cadmi a nivells de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ van donar resultats excel·lents, tal i com s'havia trobat en el treball realitzat anteriorment amb mostres d'aigua de mar fortificada. Amb els experiments amb tres cations es van obtenir uns resultats bons, similars als obtinguts amb el mode d'operació en agitació, on el valor de recuperació més baix també era per al plom. Aquest fet podria indicar la formació d'un complex intermetàl·lic coure-plom, tal i com

van trobar Kadara i col·laboradors [26]. Malgrat la possible interferència del coure en la resposta del plom, els resultats obtinguts indiquen que el sistema de flux és apropiat per monitoritzar diferents continguts de coure, cadmi i plom en aigües.

Per tal d'ampliar l'aplicabilitat dels microelèctrodes estudiats en la determinació dels quatre metalls d'interès, es va avaluar la presència de zinc a la mostra i també la seva deposició. En altres estudis en què es mesuraven simultàniament coure i zinc amb SPE modificats amb mercuri s'observaren diferents problemes analítics com ara: a) la formació de complexos intermetàl·lics entre el coure i zinc i l'oxidació del complex format al mateix valor de potencial que el coure, causant una disminució del pic de zinc [27]; b) com que la deposició del zinc té lloc a potencials més negatius, es pot produir l'evolució d'hidrogen augmentant el soroll de fons del sensor i disminuint l'interval lineal [28]; i c) una baixa solubilitat del coure en la capa de mercuri que dona lloc a la formació d'una nova fase [29].

Considerant aquestes diferents possibilitats es van dissenyar diferents experiments: d'una banda, es va avaluar la presència de zinc en la mostra i la seva influència en la mesura dels altres tres metalls; d'altra banda, es va reduir i depositar el zinc en l'elèctrode de treball juntament amb els altres cations treballant amb un potencial de deposició de -1,4 V. En els resultats obtinguts treballant amb el sistema de flux es va observar que quan la mostra contenia $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de zinc s'aconseguien sensibilitats similars a les obtingudes treballant amb mostres sense la seva presència. Aquest fet indica que la presència de zinc a aquests nivells de concentració no influeix en la determinació d'altres anàlits. En contra, els resultats obtinguts aplicant un potencial de deposició de -1,4 V no van ser satisfactoris. Malgrat la bona definició dels pics, es va observar una repetibilitat dolenta i un interval de linealitat molt curt.

Tenint en compte els diferents comportaments observats en aquests estudis, el problema d'interferències sembla estar més relacionat amb el potencial de deposició que no en la presència de zinc. Així, la hipòtesi més probable sembla ser l'evolució d'hidrogen tot i que no es va observar cap evidència experimental. A més, es va estudiar la possibilitat d'una deposició no homogènia dels metalls en la capa de mercuri utilitzant la microscòpia electrònica de rastreig (*scanning electron microscopy*, SEM), però desafortunadament aquesta tècnica no és suficientment sensible quan es treballa a nivells de $\mu\text{g L}^{-1}$.

Pel que fa als límits de detecció, aquests es van obtenir a partir del pendent de la recta de calibratge utilitzant tres vegades (o deu en el cas del límit de quantificació) la desviació estàndard de la mesura del blanc per a cada anàlit. Utilitzant un total de deu sensors diferents els límits de detecció trobats van ser $2,8 \mu\text{g L}^{-1}$, $4,1 \mu\text{g L}^{-1}$ i $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$ per cadmi, plom i coure, respectivament; mentre que els límits de quantificació van ser de $9 \mu\text{g L}^{-1}$, $13 \mu\text{g L}^{-1}$ i $24 \mu\text{g L}^{-1}$. Els límits de detecció es van verificar mesurant una solució que contenia els anàlits a un nivell de concentració de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada metall i es van obtenir senyals més gran que tres vegades la relació senyal-soroll, mostrant que els valors calculats eren acceptables. Comparant els valors dels límits de detecció obtinguts amb els d'altres sistemes basats en microelèctrodes serigrafiats publicats a la bibliografia, es pot concloure que el present sistema té uns límits de detecció similars a la resta o fins i tot millors en alguns casos [29-32].

La resposta obtinguda amb diferents sensors també va ser investigada i no es van trobar diferències significatives treballant amb un nivell de confiança del 95% ($n=5$, Cd: $F_{\text{calc}}= 1,80$, $F_{\text{tab}}= 3,48$, Pb: $F_{\text{calc}}= 2,09$, $F_{\text{tab}}= 3,48$, Cu: $F_{\text{calc}}= 1,47$, $F_{\text{tab}}= 3,48$). La repetibilitat va ser avaluada per dos nivells de concentracions i es van obtenir uns valors de desviació estàndard relativa entre 4 i 10,5 %.

Finalment, per tal de demostrar l'aplicabilitat del sistema de flux basat en microelèctrodes serigrafiats, es van mesurar els metalls objecte d'estudi en diferents mostres aquoses de procedència diversa, com per exemple: aigua de l'aixeta de la ciutat Girona, aigua de l'aixeta procedent d'unes canonades velles de plom, aigua de l'aixeta fortificada i aigües residuals industrials. En tots els casos es van dipositar els metalls a un potencial de $-1,1 \text{ V}$ i es van comparar els nivells dels diferents metalls trobats amb els valors obtinguts mesurant la mostra per ICP-MS.

En els resultats s'observà que tant l'aigua de l'aixeta de la ciutat de Girona com l'aigua procedent de les canonades de plom contenien coure i plom i que els resultats obtinguts amb les dues tècniques concordaven, tot i que el plom només va ser possible determinar-lo en la segona mostra amb la tècnica d'ICP-MS. Pel que fa a les mostres d'aigües residuals, tot i la complexitat de la matriu de la mostra es van obtenir uns resultats satisfactoris. Finalment, les concentracions en l'aigua fortificada també concordaren perfectament si es considera que la mostra d'aigua ja conté coure abans de ser fortificada.

Comparació dels dos sistemes de monitorització de metalls traça

Els resultats obtinguts en aquests estudis han demostrat la viabilitat d'utilitzar els microelèctrodes serigrafats modificats amb mercuri mitjançant la tècnica de voltamperometria de redissolució anòdica per dur a terme la determinació simultània dels diferents metalls pesants, ja que els pics d'oxidació de Zn, Cd, Pb i Cu apareixen a potencials entre -1,3 i 0 V i en cap cas es solapen.

Aquesta tècnica ha estat efectiva utilitzant un tampó acètic/acetat en presència de NaCl 0,025 M, o bé una matriu d'aigua de mar com a medis de treball. No obstant això, s'ha observat un efecte matriu en què les sensibilitats de les rectes de calibratge variaven depenent de les condicions del medi, per la qual cosa en els dos casos es va decidir treballar amb el mètode d'addició estàndard.

Taula 5.3.2. Comparació dels modes i medis de treball per al sistema de monitorització basat en SPE.

Metall	Interval ($\mu\text{g L}^{-1}$)		R^2		Sensibilitat ($\mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$)		LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	Agitació	Flux	Agitació	Flux	Agitació	Flux	Agitació	Flux
Pb	9,7- 2.331	20- 1.000	0,997	0,999	0,009	0,010	1,8	4,1
Cd	9,8- 1.923	20- 1.500	0,996	0,998	0,005	0,014	2,9	2,8
Cu	n.d.	20- 600	n.d.	0,994	n.d.	0,023	n.d.	7,5

Agitació: Sistema en agitació treballant amb aigua de mar

Flux: Sistema amb la cel·la de flux treballant amb tampó acètic/acetat

Considerant la importància de treballar amb un sistema en flux per dur a terme anàlisis *in situ* s'han avaluat dos modes d'operació. En primer lloc, s'ha treballat en discontinu i en base als bons resultats obtinguts, aquesta tècnica s'ha implementat a un sistema en flux. Si es comparen els resultats dels experiments de recuperació dels cations de plom i cadmi obtinguts amb els dos sistemes s'observa que tant el sistema en agitació on s'utilitzava aigua de mar com el sistema de flux en medi tamponat van donar

valors satisfactoris i similars entre ells. A la taula 5.3.2 es comparen els principals paràmetres analítics obtinguts utilitzant els dos modes de treball i també variant la solució del medi. Així, d'una banda es presenten els resultats del sistema en discontinu (agitació) utilitzant aigua de mar com a medi de treball i, d'altra banda, es donen els valors del sistema en flux on els metalls es troben en un tampó acètic/acetat. Com es pot veure a la taula, els valors dels diferents paràmetres analítics obtinguts són molt similars per als dos sistemes, en què els coeficients de regressió han estat igual o superior a 0,994 en tots els casos, mentre que el valor de desviació estàndard relativa més alta ha estat 10,5 %. Cal dir també que els LOD sempre han estat inferiors a $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

Gràcies als bons resultats obtinguts i a les dimensions tant reduïdes dels SPE s'ha demostrat l'aplicabilitat d'aquests elèctrodes per dur a terme la monitorització *in situ* de diferents metalls en mostres reals. A més, aquesta tècnica permet mesurar mostres altament salines sense problemes a diferència de l'ICP-MS i és més sensible que l'elèctrode de gota penjant de mercuri.

5.4. REFERÈNCIES

- [1] K. Sarangi, E. Padhan, P.V.R.B. Sarma, K.H. Park, R.P. Das, *Removal/recovery of hydrochloric acid using Alamine 336, Aliquat 336, TBP and Cyanex 923*, Hydrometallurgy 84 (2006) 125-129.
- [2] B. Zhao, H. Zhao, J. Ni, *Modeling of the Donnan dialysis process for arsenate removal*, Chem. Eng. J. 160 (2010) 170-175.
- [3] N. Pont, V. Salvadó, C. Fontàs, *Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes*, J. Membr. Sci. 318 (2008) 340-345.
- [4] E. Saurí, E. Anticó, M. Hidalgo, V. Salvadó, C. Fontàs, in: S. Álvarez, E. Soriano, M. Martínez (Eds.), *5º Congreso Iberoamericano de Ciencia y Tecnología de Membranas*, CITEM 2005 Proceedings, Valencia, 2005.
- [5] O. Kebiche-Senhadji, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, *Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier*, Desalination 258 (2010) 59-65.
- [6] C. Fontàs, V. Salvadó, M. Hidalgo, *Selective enrichment of palladium from spent automotive catalysts by using a liquid membrane system*, J. Membr. Sci. 223 (2003) 39-48.
- [7] C. Fontàs, M. Hidalgo, V. Salvadó, E. Anticó, *Selective recovery and preconcentration of mercury with a benzoylthiourea-solid supported liquid membrane system*, Anal. Chim. Acta 547 (2005) 255-261.
- [8] C. Fontàs, C. Palet, V. Salvadó, M. Hidalgo, *A hollow fiber supported liquid membrane based on Aliquat 336 as a carrier rhodium(III) transport and preconcentration*, J. Membr. Sci. 178 (2000) 131-139.
- [9] F.J. Alguacil, M. Alonso, *Chromium(VI) removal through facilitated transport using Cyanex 923 as carrier and reducing stripping with hydrazine sulfate*, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 1043-1047.
- [10] I.J. Youn, P.J. Harrington, G.W. Stevens, *Long-term performance of hollow fibre membrane solvent extraction modules used for Cr(VI) recovery from electroplating rinse water*, Solv. Extr. and Ion Exchange, 18(5) (2000) 933.
- [11] B. Galán, D. Castañeda, I. Ortiz, *Removal and recovery of Cr(VI) from polluted ground waters: A comparative study of ion-exchange technologies*, Water. Res. 39 (2005) 4317-4324.
- [12] C.H. Yun, R. Prasad, A.K. Guha, K.K. Sirkar, *Hollow fiber solvent extraction removal of toxic heavy metals from aqueous waste streams*, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 1186-1195.
- [13] S.S. Tan, P.C. Hauser, K. Wang, K. Fluri, K. Seiler, B. Rusterholz, G. Suter, M. Krüttli, U.E. Spichiger, W. Simon, *Reversible optical sensing membrane for the determination of chloride in serum*, Anal. Chim. Acta 225 (1991) 35-44.

- [14] E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics*, Chem. Rev. 97 (1997) 3083-3132.
- [15] I.H.A. Badr, A. Plata, P. Molina, M. Alajarín, A. Vidal, L.G. Bachas, *Hydrogen sulfite optical sensor based on a lipophilic guanidinium ionophore*, Anal. Chim. Acta 388 (1999) 63-69.
- [16] M. Shamsipur, T. Poursaberi, A.R. Karami, M. Hosseini, A. Momeni, N. Alizadeh, M. Yousefi, M.R. Ganjali, *Development of a new fluorimetric bulk optode membrane based on 2,5-thiophenylbis(5-tert-butyl-1,3-benzoxazole) for nickel(II) ions*, Anal. Chim. Acta 501 (2004) 55-60.
- [17] F.L. Alves, I.M. Raimundo Jr., I.F. Gimenez, O.L. Alves, *An organopalladium-PVC membrane for sulphur dioxide optical sensing*, Sens. Actuators, B 107 (2005) 47-52.
- [18] C. Sanchez-Pedreño, J.A. Ortuño, M.I. Albero, M.S. Garcia, J.C. Garcia de las Bayonas, *A new procedure for the construction of flow-through optodes. Application to determination of copper(II)*, Fresenius J. Anal. Chem. 366 (2000) 811-815.
- [19] A.A. Ensafi, M. Fouladgar, *Development a simple PVC membrane bulk optode for determination of lead ions in water samples*, Sens. Letters, 7 (2009) 177-184.
- [20] L. Wang, L. Wang, T. Xia, L. Dong, G. Bian, H. Chen, *Fluorescence quantification of chromium(VI) in wastewater with organic nanoparticles sensor*, Anal. Sci. 20 (2004) 1013-1017.
- [21] P.S. Kumar, S.T. Lee, C.P.G. Vallabhan, V.P.N. Nampoore, P. Radhakrishnan, *Design and development of an LED based fiber optic evanescent wave sensor for simultaneous detection of chromium and nitrite traces in water*, Opt. Commun. 214 (2003) 25-30.
- [22] E. Castillo, M. Granados, J.L. Cortina, *Liquid-supported membranes in chromium(VI) optical sensing: transport modelling*, Anal. Chim. Acta 464 (2002) 197-208.
- [23] J. Cooper, J.A. Bolbot, S. Saini, S.J. Setford, *Electrochemical method for the rapid on site screening of cadmium and lead in soil and water samples*, Water Air Soil Pollut. 179 (2007) 183-195.
- [24] J. Wang, J. Lu, S.B. Hocevar, B. Ogorevc, *Carbon-fiber microsensor for in vivo monitoring of trace zinc(II) based on electrochemical stripping analysis*, Electroanal. 13 (2001) 13-16.
- [25] VA Application Note No. V-83. *Zinc, cadmium, lead and copper in waste water after UV digestion*. Metrohm. Switzerland.
- [26] R.O. Kadara, I.E. Tothill, *Development of disposable bulk-modified screen-printed electrode based on bismuth oxide for stripping chronopotentiometric analysis of lead (II) and cadmium (II) in soil and water samples*, Anal. Chim. Acta 623 (2008) 76-81.

- [27] K.C. Honeychurch, D.M. Hawkins, J.P. Hart, D.C. Cowell, *Voltammetric behaviour and trace determination of copper at a mercury-free screen-printed carbon electrode*, *Talanta* 57 (2002) 565-547.
- [28] J-Y. Choi, K. Seo, S-R. Cho, J-R. Oh, S-H. Kahng, J. Park, *Screen-printed anodic stripping voltammetric sensor containing HgO for heavy metal analysis*, *Anal. Chim. Acta* 443 (2001) 241-247.
- [29] I. Palchetti, S. Laschi, M. Mascini, *Miniaturised stripping-based carbon modified sensor for in field analysis of heavy metals*, *Anal. Chim. Acta* 530 (2005) 61-67.
- [30] D. Desmond, B. Lane, J. Alderman, G. Hall, M. Alvarez-Icaza, A. Garde, J. Ryan, L. Barry, G. Svehla, D.W.M. Arrigan, L. Schniffner, *An ASIC-based system for stripping voltammetric determination of trace metals*, *Sens. Actuators, B* 34 (1996) 466-470.
- [31] G. Aragay, A. Puig, M. Cadevall, A. Merkoçi, *Surface Characterizations of Mercury-Based Electrodes with the Resulting Micro and Nano Amalgam Wires and Spheres Formations May Reveal Both Gained Sensitivity and Faced Nonstability in Heavy Metal Detection*, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 9049-9055.
- [32] D. Desmond, B. Lane, J. Alderman, M. Hill, D.W.M. Arrigan, J.D. Glennon, *Environmental monitoring system for trace metals using stripping voltammetry*, *Sens. Actuators, B* 48 (1998) 409-414.

CONCLUDING REMARKS

OUTLOOKS AND PERSPECTIVES

CONCLUSIONS

Els resultats obtinguts en els estudis que es recullen en aquesta memòria permeten extreure les següents conclusions:

- Els experiments d'extracció líquid-líquid realitzats a pH 13 han demostrat la viabilitat d'utilitzar la sal d'amoni quaternària Aliquat 336 com extractant per a arsènic. A més, s'ha comprovat que tant l'extracció d'As(V) com d'As(III) és deguda a la formació dels compostos amb estequiometria 1:2 i 1:3 (As:Aliquat 336). Per les diferents espècies les constants de formació obtingudes han estat similars, però s'ha observat una gran diferència en la cinètica d'extracció en funció de l'estat d'oxidació de l'arsènic. Aquest diferent comportament ha permès la separació selectiva d'As(V) i As(III) a pH 13 utilitzant un sistema de membrana líquida composta per Aliquat 336 0,5 M en dodecà i 4 % dodecanol i HCl 0,1 M com a fase receptora.
- S'han desenvolupat i comparat tres sistemes de membranes per transportar l'arsènic present en aigües naturals. D'una banda, s'ha treballat amb membranes líquides suportades basades en el portador Aliquat 336, així com membranes d'inclusió polimèriques amb el mateix portador; i d'altra banda, s'han avaluat també membranes comercials de bescanvi aniònic. En tots els casos s'ha observat que treballant amb una solució de càrrega d'As(V) a pH 7 i utilitzant NaCl 0,1 M com a solució receptora els tres sistemes permeten un transport quantitatiu d'As(V) i que la presència d'altres anions a la matriu aquosa no afecta a l'eficiència del sistema en cap cas. A més, a temps relativament curts (5 hores) no s'ha observat transport d'As(III) en cap sistema, essent possible així la separació de les dues formes.
- En l'estudi de l'efecte de la composició de les diferents membranes d'inclusió polimèriques per transportar As(V) s'ha utilitzat triacetat de cel·lulosa com a polímer i s'ha observat una millor eficiència del sistema quan les membranes no contenen plastificant. La membrana composta per un 52,4% de triacetat de cel·lulosa i un 47,6% d'Aliquat 336 ha estat la que ha donat millors resultats. La

caracterització d'aquestes membranes per espectroscòpia d'impedància ha revelat una gran dependència entre la composició i la constant dielèctrica de les mateixes. S'ha evidenciat que les membranes sense plastificant i un valor de constant dielèctrica alt permeten una difusió més eficient de HAsO_4^- , espècie responsable del transport d'As(V) a pH 7.

- S'ha comparat l'eficiència de dues membranes de bescanvi aniònic comercials, que es diferencien en la seva diferent selectivitat segons la càrrega de l'anió i s'ha observat que les membranes no mono-selectives permeten una difusió més ràpida d'arsenat que no les membranes selectives a anions monocarregats sense presentar interferències d'altres anions. Aquest sistema de membrana ha permès l'eliminació quantitativa de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ d'As(V) continguts en una mostra d'aigua de l'aixeta fortificada després de 24 hores.
- S'ha desenvolupat un sistema de membrana líquida suportada en configuració de fibra buida utilitzant l'Aliquat 336 com a portador per transportar i preconcentrar el Cr(VI) present en concentracions ultratraça en diferents matrius aquoses a pH àcid. Els millors resultats s'han obtingut quan la fase membrana estava formada per una dissolució d'Aliquat 336 0,05 M en dodecà modificat amb un 4% de dodecanol i la fase receptora era una solució d'àcid nítric 0.5 M. La membrana líquida ha demostrat ser estable durant un període de 8 dies. Després de 24 hores d'operació del mòdul recirculant les solucions s'ha obtingut un factor de preconcentració de 90, emprant 100 mL de fase de càrrega i 1 mL de fase receptora. Malgrat la presència de grans quantitats d'altres anions o metalls pesants s'ha aconseguit un alt percentatge d'eliminació de Cr(VI).
- S'ha dissenyat un sensor òptic basat en membranes polimèriques per a la determinació selectiva de Cr(VI) en mostres aquoses utilitzant l'Aliquat 336 com a portador i el ETH7075 com a indicador de pH a través d'un mecanisme de bescanvi aniònic. L'òptode presenta un resposta òptica en un interval de concentracions de $1,1 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ M en solucions tamponades a pH 3,6 i mostra una selectivitat per a l'hidrogenocromat superior respecte a altres anions, essent el nitrat el principal interferent. S'ha demostrat l'aplicabilitat del sensor per a la determinació de Cr(VI) en mostres aquoses de diferents matrius.

- S'ha avaluat l'ús de microelèctrodes serigrafiats modificats amb mercuri juntament amb la tècnica voltamperomètrica de redissolució anòdica per dur a terme la monitorització de plom, cadmi, coure i zinc tant en matrius salines com en aigües residuals. S'ha implementat el sistema en una cel·la de flux per tal de realitzar mesures en continu. Els límits de detecció assolits treballant en aquest mode d'operació han estat de $2,8 \mu\text{g L}^{-1}$ per Cd, $4,1 \mu\text{g L}^{-1}$ per Pb i $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$ per Cu. A causa del gran efecte que tenia la matriu en les mesures, el calibratge es va dur a terme mitjançant la tècnica d'addició estàndard.

PERSPECTIVES FUTURES

Els sistemes de membrana desenvolupats han demostrat ser eficients en el tractament de mostres que contenen espècies inorgàniques d'As així com ions cromat. La configuració de membrana en fibra buida és de gran utilitat quan és necessari preconcentrar l'anàlit sigui per tal de facilitar la seva determinació i permetre així el monitoratge de diferents mostres, o bé per quan és necessari reduir el volum de mostra contaminada. Aquests dos objectius s'han assolit amb èxit optimitzant la composició del sistema de membrana líquida pel cas de l'ió cromat. Si bé des d'un punt de vista analític aquesta metodologia desenvolupada és útil, des d'un punt de vista de tractament de grans volums de mostra (provinents de la indústria de galvanitzats o d'altres) seria necessari utilitzar un mòdul que contingués un gran nombre de fibres per tal de fer més efectiu el sistema.

La problemàtica de les aigües contaminades de manera natural amb As és una de les grans preocupacions en diferents àrees del món. Si bé els sistemes de tractament més habituals d'aquestes aigües per tal d'eliminar l'arsènic es basen en la precipitació o adsorció, en aquesta tesi s'ha demostrat que els sistemes de membrana poden ser una alternativa a considerar amb aquesta finalitat. Els tres tipus de membranes estudiades (membranes líquides suportades, membranes d'inclusió polimèriques i membranes comercials de bescanvi iònic) han permès l'eliminació quantitativa de les espècies inorgàniques d'As(V) d'una manera eficient i en temps relativament curts. D'altra banda els tres tipus de membrana han permès la separació selectiva d'espècies d'As(V) i As(III), fet que posa de manifest la seva utilitat en el desenvolupament de sistemes d'especiació/detecció d'aquests anàlits. Si bé el sistema químic desenvolupat pel transport d'As(V) no era favorable a les espècies inorgàniques d'As(III), la incorporació d'etapes prèvies de preoxidació podria facilitar l'eliminació total d'As inorgànic en aigües. Atès que la tecnologia de membrana ja ha estat incorporada si més no a nivell de planta pilot en els sistemes de tractament d'aigües residuals, creiem que l'opció d'utilitzar membranes funcionalitzades pot tenir una projecció de futur interessant.

Els sistemes de membrana selectius associats a canvis en alguna propietat òptica de la fase sensora permeten el desenvolupament de sistemes de monitoratge eficients i de baix cost que poden ser útils en el control d'espècies a temps real. Això s'ha demostrat en el cas de la detecció de Cr(VI) mitjançant una membrana de composició similar a la

membrana líquida implementada en configuració de fibra buida, i que ha permès relacionar les mesures d'absorbància amb la concentració d'hidrogencromat present a les aigües a nivells traça. Si bé el futur dels sensors òptics va lligat al desenvolupament de les fibres òptiques, el sistema aquí desenvolupat pot representar una primera etapa cap al disseny de nous sensors.

En l'àmbit dels sensors amb detecció voltamperomètrica el gran avantatge que presenten els microelèctrodes serigrafiats és la seva mida reduïda que els caracteritza i que per tant facilita la miniaturització dels processos que habitualment tenen lloc al laboratori d'anàlisi permetent així la seva aplicació en l'anàlisi *in situ*. Un dels aspectes a millorar d'aquests dispositius seria la substitució del mercuri per un altre element que no sigui tòxic i, per això, part de la recerca actual en aquest camp està dirigida a l'avaluació de l'ús d'altres metalls, com el bismut, com a elèctrode de treball.

CONCLUDING REMARKS

The results obtained from these studies can be summarized in the following conclusions:

- The liquid-liquid experiments carried out at pH 13 have shown the possibility of using Aliquat 336 (an organic quaternary ammonium salt) for arsenic extraction. The modelling of the extraction system resulted in species with 1:2 and 1:3 (arsenic:Aliquat 336) stoichiometries being responsible for As(V) and As(III) extraction. The calculated stability constants were similar for both arsenic forms but kinetic studies demonstrated that the extraction of As(V) was much faster than for As(III). Taking advantage of this fact, a solid supported membrane system (with 0.5 M Aliquat 336 in dodecane modified with 4% dodecanol and HCl 0.1 M as stripping phase) was designed to accomplish the As(V)/As(III) separation at pH 13.

- Different membrane systems devoted to arsenic transport from aqueous matrices have been developed and compared. On one hand, both supported liquid membranes and polymer inclusion membranes containing Aliquat 336 as a carrier have been prepared; on the other hand, the use of commercial anion exchange membranes has also been investigated. In all cases arsenic transport was possible at pH 7 and using a 0.1 M NaCl as stripping phase. No interference from the most common anions present in natural waters was observed and, finally, in all the three systems, the separation As(V)/As(III) could be achieved within the first five hours of running time.

- Polymer inclusion membranes with different compositions have been prepared using cellulose triacetate (CTA) as a polymer and the effect of the presence and the nature of the plasticizer has been studied. It was observed that when the membranes contained plasticizer the performance of the membrane in terms of arsenic transport worsened. The best results were obtained with a composition of 52.4% CTA and 47.6% Aliquat 336. To better understand the role played by the plasticizer, electrical impedance spectroscopy was used to determine the

electrical properties of the polymeric membranes and higher values of the dielectric constant were measured for the above-stated membrane composition. It is believed that under these conditions, the species moving through the membrane are stabilized as individual ion HAsO_4^- , which diffuses at a higher rate.

- The efficiency of two commercial anion exchange membranes (AEM) towards As(V) transport has been evaluated. The selected AEMs differed in their selectivity towards the charge of the anion to be transported. It has been observed that non-mono-anion permselective membranes allowed a faster transport of As(V) from aqueous samples without interference from other anions. Using this type of membrane, the quantitative removal of arsenic from tap water spiked at $100 \mu\text{g L}^{-1}$ was possible after 24 h.

- A hollow fiber supported liquid membrane containing Aliquat 336 as a carrier has been designed for the transport and preconcentration of Cr(VI) from acidic aqueous solutions. Physical and chemical parameters affecting the membrane system have been optimized and the best results were obtained when the liquid membrane consisted of 0.05 M Aliquat 336 in dodecane with 4% dodecanol and using 0.5 M HNO_3 as stripping solution. The liquid membrane was stable for a period of 8 days and a preconcentration factor of 90 was achieved after 24h when 100 mL of feed phase was recirculated and contacted with 1 mL of stripping solution. A high removal rate for Cr(VI) was obtained in spite of the presence of larger amounts of interfering anions.

- An optical sensor devoted to Cr(VI) sensing was developed. The Simon-type optode was based on a polymeric membrane containing Aliquat 336 as an ionophore and ETH 7075 as pH indicator. The optical response was related to the ion-exchange mechanism where the species HCrO_4^- is exchanged for a H^+ ion resulting in the deprotonation of the indicator. The optode showed an optical response in the range 1.1×10^{-5} to 1.0×10^{-3} M at pH 3.6, with nitrate as the main interfering species. The applicability of the sensor has been demonstrated for spiked river water as well as for polluted industrial water samples.

- The use of mercury-based screen-printed electrodes in an anodic stripping voltammetry technique was investigated to monitor lead, copper, cadmium and zinc from both sea water and wastewater. The electrochemical cell was implemented in a flow cell for continuous monitoring and the achieved limits of detection were $2.8 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd, $4.1 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb and $7.5 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cu. To overcome the great influence of the matrix, the calibration was performed using the standard addition method.

OUTLOOKS AND PERSPECTIVES

The developed membrane systems have shown their efficiency for the treatment of polluted waters containing both As inorganic species and chromate. Membrane systems in hollow fiber configuration are very useful when preconcentration is required to facilitate the determination of the analyte and, thus its monitoring, as well as in terms of reducing the volume of polluted water. These two objectives were successfully achieved in the case of chromate by optimizing the composition of the liquid membrane system. While from an analytical point of view this methodology is useful, from a standpoint of processing large volumes of sample (from galvanized or other industries) it would be necessary to use a module containing a large number of fibers to make the system more effective.

Arsenic pollution in natural waters is one of the main concerns in different areas of the world. While the most common treatment systems to remove arsenic from these waters are based on precipitation and adsorption, the results from this thesis have shown membrane systems as an attractive alternative to be considered for this purpose. The different types of membranes used in this study (supported liquid membranes, polymer inclusion membranes and ion exchange-membranes) have allowed the quantitative removal of As(V) inorganic species in relatively short times. Besides, the three types of membranes have allowed the selective separation of As (V) and As (III) species, which demonstrates its utility in the development of speciation/detection systems for these analytes. Although the chemical developed system for As (V) transport was not favorable for the extraction of inorganic As (III) species, the incorporation of a previous preoxidation step could facilitate the removal of all chemical forms of arsenic present in water. Since membrane technology is already incorporated in wastewater treatment systems, we believe that the use of chemically functionalized membranes can play an important role in the next future.

Selective membrane systems showing changes in any optical property of the sensor layer allow the development of efficient low-cost devices to be applied for real-time monitoring purposes. This has been demonstrated in the case of Cr (VI) detection through a liquid membrane optical sensor bearing a composition similar to the supported liquid membrane in hollow fiber configuration previously studied. In this way, absorbance measurements could be related to the concentration of the hydrogen-

chromate present in waters at trace levels. In spite of the future of optical sensors being linked to the development of optical fibers, the system developed here may represent a first step towards the design of new sensors.

In the field of electrochemical sensors with voltammetric detection, the mercury modified screen-printed electrodes (SPEs) show the advantage of miniaturization related to their small size and allowing *in situ* analysis. Their application has been demonstrated in saline as well as residual waters. One point that must be addressed in the future research in the SPE field is the replacement of toxic mercury by other materials. Therefore, bismuth is a promising candidate to be used as a working electrode.

AGRAÏMENTS

AGRAÏMENTS

... després d'uns quants mesos d'escriure em trobo davant d'un full en blanc i no sé per on començar, com si fos el primer full del projecte de tesi... tot i que el que vull aconseguir en aquestes línies és expressar el meu agraïment a totes aquelles persones que d'una manera o altra han col·laborat en la realització d'aquest treball i han fet possible arribar a la fi d'una etapa de la meva vida que mai podré oblidar. Potser el camí no sempre ha estat fàcil, però per això em sento més satisfeta dels resultats obtinguts.

En primer lloc, voldria agrair especialment l'ajut científic i personal que he rebut al llarg d'aquests anys de les meves directores de tesi, Dra. Enriqueta Anticó i Dra. Clàudia Fontàs. Us agraeixo els vostres consells i la vostra dedicació. Enriqueta gràcies per la teva comprensió en tot moment i per ser com ets. Clàudia el teu entusiasme s'encomana, per mi és un orgull que la meva tesi sigui la primera que dirigeixes!

Gràcies a totes les companyes de despatx per fer les hores més agradables. Algunes ja han marxat però em van obrir les portes als meus inicis. Amb altres he compartit moltes estones, dinars, sortides i experiències: Nuri, la meva parella de congrés; Geerke, molta sort en la nova etapa; Ester, Mònica i Carme, molts d'ànims en les vostres tesis. I amb algunes només hem coincidit aquests darrers mesos, però us desitjo el millor. Aida, felicitats per la beca! Te la mereixes!!

També voldria donar les gràcies a la resta de persones de l'àrea de Química Analítica pels vostres consells i ajuda. Eva, Mònica, Victòria, Nela, Juanma i Víctor, gràcies per la vostra experiència.

A totes les persones que heu passat per l'àrea amb qui hem compartit moments al laboratori, especialment als que heu contribuït a la part experimental d'aquesta tesi. Cristina, Albert, Raquel, David i Laura, gràcies per la vostra implicació!

Gràcies també als laborants per la vostra ajuda, i a la resta de gent del departament de química per les xerrades en els passadissos, pels sopars i festes posteriors. En especial gràcies a la gent del despatx 205 i sobretot a tu Laura, ja fa uns deu anys que la universitat ens va permetre conèixer-nos i fer-nos amigues. Com passa el temps!! Gràcies per tot!

A significant part of the experimental work presented in this thesis has been developed in the "REQUIMTE Group, Department of Chemistry, Universidade Nova de Lisboa (Portugal)". Therefore, I want to give my deepest gratitude to Prof. João G. Crespo and Dr. Svetlozar Velizarov, for their hospitality and generosity in offering me the possibility to work in their group. I also want to thank the rest of the group who helped me to feel more like home in Lisbon. Muita Obrigada!!

No puedo olvidar a la gente que conocí en Lisboa que hicieron que los meses allí fueran irrepetibles. Gracias a todos los compañeros de la residencia con los que compartí muy buenos momentos. María José, gracias por tu acogida. ¡Sandra por encima de todo una gran amiga!

Una altra part d'aquesta tesi s'ha realitzat al "Nanobioelectronics & Biosensors Group, Institut Català de Nanotecnologia (Bellaterra)". Moltes gràcies al Prof. Arben Merkoçi per haver confiat en mi i donar-me l'oportunitat de treballar al seu grup, i a tots els membres d'aquest grup, especialment a la Gemma i l'Anna. No em puc deixar els membres del departament d'inorgànica

de la UAB que també em van acollir tan i tan bé. No perdeu mai aquest sentit de l'humor, sou els millors!

Agrair també a totes les persones que han col·laborat en alguna part d'aquesta tesi. Al personal dels Serveis Tècnics de Recerca de la Universitat de Girona. Thanks to Dr. Kolev for his help in the polymeric membranes discussion. Gracias a la Dra. Benavente por su ayuda en la caracterización de las membranas poliméricas.

Sergi, gràcies per aquest disseny de la portada. Ha quedat genial. Ets un crack!!

No em vull oblidar de la gent més propera a mi, a tots els que m'heu fet costat quan més l'he necessitat. Gràcies a tots els amics i amigues, tant els que fa més que ens coneixem com els que he conegut més recentment. Imma, Sònia, Mireia, Laura, Ester i Sílvia, s'ha acabat dir-vos que no puc quedar!!

Voldria agrair, també, el recolzament incondicional i la confiança que ha mostrat la meva família. Especialment, a la meva mare perquè sense el teu suport no hauria estat possible!

Finalment, a tu David, perquè el millor d'aquesta tesi ha estat conèixer-te. Durant aquests mesos d'escriptura tan llargs has estat sempre recolzant-me, donant-me el que necessitava per tirar endavant. Els dos acabem l'etapa universitària, però estic segura que junts començarem una nova etapa encara millor!!

A tots, moltes gràcies

Raquel