

UAB

Facultat de Ciències

Departament de Química

Unitat de Química Analítica

Desenvolupament de noves membranes per a la millora de la seva estabilitat

Caracterització i estudi comparatiu de les diferents
membranes envers al transport de metalls en
solucions aquoses

Memòria presentada per na
Montserrat Resina Gallego per a
optar al grau de Doctora en Ciències
Químiques. *Maig 2008*

Na **María Muñoz Tapia**, Professora Titular de Química Analítica del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona i en **Jorge Macanás de Benito**, Investigador Beatriu de Pinós al *Laboratoire de Génie Chimique* de la *Université Paul Sabatier* de Toulouse,

CERTIFIQUEN: Que els estudis descrits a la present memòria sota el títol “Desenvolupament de noves membranes per a la millora de la seva estabilitat. Caracterització i estudi comparatiu de les diferents membranes envers al transport de metalls en solucions aquoses” que presenta na **Montserrat Resina Gallego**, Llicenciada en Ciències Químiques, han estat realitzats sota la seva direcció per a optar al Grau de Doctora en Ciències Químiques.

I per a deixar constància, signen el present certificat
a Bellaterra el dia 1 d’Abril de 2008.

Maria Muñoz Tapia

Jorge Macanás de Benito

AGRAÏMENTS

AGRAÏMENTS
SI (*Rudyard Kipling*)

En qualsevol tesi convencional l'autor/a de la mateixa dedica unes paraules als seus directors, a la seva família, als seus companys, als seus amics...

Així doncs, hauria de seguir l'ordre establert i donar les gràcies a la Maria perquè com sempre es diu, em vas donar l'oportunitat de començar en el grup, d'iniciar la tesi, endinsar-me en el món de la investigació, etc. Allò que havia de ser una col·laboració de 3 mesos, s'ha convertit en una tesi de diguem...molt mesos. Sempre es treuen lliçons de la gent que t'envolta i la que jo he tret de tu és que la vida s'ha d'assaborir, amb calma, sense presses.

Pel Jordy només tinc paraules d'agraïment, sempre has estat pendent de mi, sempre m'has ajudat i per mi és un orgull que la meva tesi sigui la primera que dirigeixes. Estic segura de que vindran moltes més i que el teu futur a tots els nivells serà espectacular.

A en Manolo i la Cris també els hi vull agrair l'oportunitat que m'han donat de formar part del grup, en el qual espero donar guerra durant molts anys.

Si hi ha algú a qui especialment li vull donar les gràcies per la paciència d'aquests darrers mesos és a la meva mare: Gracias por entender las largas ausencias, gracias por cuidar de mi cada día (desde hace tantos años ya), gracias por los esfuerzos que has hecho para que llegue hasta aquí y sobretodo gracias por enseñarme una de las lecciones más importantes de la vida; ante las circunstancias adversas, hay que luchar. Dicen que si luchas puedes perder, pero si no luchas, estás perdida. A mi padre quiero decirle que por fin, después de tantos años, esto del doctorado ya se acaba, se lo he explicado mil veces, pero aún me pregunta si voy a ser profe. Ahora tendré que explicarle que es ser técnica de calidad...miedo me da. A mi hermana y a Jordi gracias por el apoyo recibido en los momentos realmente importantes. A mis sobrinos Claudia y Aitor, sólo quiero decirles que han dado a la familia una alegría indescriptible.

Als meus companys de GTS (els de la vella escola), Francesc (que sempre ens feia riure), Tània (la primera madame del punt G), Anna T (amb qui sempre es podia comptar), José Antonio (irremediabilmente lo recuerdo cantando o Maná o Chenoa a voz en grito); gràcies a tots.

I menció especial a les nenes de la UGQ (Susana, Àgueda, Carme, Núria, Sonia i Sara) que tan bé em tracten i les que tant m'aprecio.

No puc oblidar tampoc a Núria i a les secretes del departament (Cecilia, Puri, Àngels, Melina, Montse) i als que han passat per la incòmoda cadira d'Analítica (Rosa, Faly, Nacho i Víctor). També vull recordar a aquells a qui he conegut gràcies als congressos, el comitè organitzador del NYM, a la gente de Santander, a los de Valencia (gracias Sergio por echarme un cable) y sobretodo a mis queridísimas Verónica y Junkal (las chicas de Euskadi que están en Finlandia y a las que un día de estos visitaré) con las que tan buenos momentos he pasado, a vosotras también Eskerrik asko.

Y si hablamos de los amigos...esto puede ser una mezcla entre la lista de la compra o el discurso de Almodóvar en los Oscars...Pero no quiero dejarme a ninguna de esas personas que tanto me han aportado en esta vida. El orden de los factores no afecta el producto. Quisiera darte las gracias Marta por enseñarme lo más preciado de este mundo y por haber compartido conmigo algunos de los momentos más mágicos de mi vida y que siempre recordaré. Diego quiero darte las gracias por tu paciencia y por tus palabras de ánimo, me hace realmente feliz saber que cuento con un amigo como tú para siempre. Marc, vull que sàpigues que en molts dels millors moments del dia a dia estàs tu. Els teus consells i les converses que tenim em fan créixer com a persona, gràcies per tot. A Iván quiero decirle que lo hemos pasado genial y que espero que podamos seguir compartiendo esos buenos momentos que se recuerdan a lo largo de toda la vida. Susana, eres la amiga con la que he podido contar siempre y saber que estarás ahí cuando te necesite me llena de paz. Ester, mi mejor amiga de la infancia, la que aparece y desaparece pero siempre está cuando se la necesita, ya sabes que t'estimo molt. A Mari Paz, la de los besos más dulces y los abrazos más cariñosos, quiero que sepas que te admiro mucho como persona y que me has enseñado grandes lecciones en esta vida. A Jaume le quiero dedicar mi gratitud por el apoyo incondicional y las grandes conversaciones que hemos compartido, me han ayudado mucho. A Mari, con la que tan buenos momentos hemos pasado, cuánto nos hemos llegado a reír con tus aventurillas, eso no tiene precio. A Sonia, invariablemente con una sonrisa amable y sabias palabras que siempre merece la pena escuchar. Por supuesto quiero recordar a Marga, la que nos mantiene a todos organizados, la que lo piensa todo por nosotros, haciendo un trabajo encomiable siempre, la que en todo momento tiene una sonrisa en los labios, gracias a ti también. Cómo olvidarme de mi querida Marta López, aún en la distancia, siempre te siento cerca y sé que puedo contar contigo. Para Núria Molí, la que me metió el "gusanillo" de la química, gràcies per ser com ets, gràcies per ajudar-me en els moments crucials de la vida, ets un gran exemple per mi i la teva actitud és una lliçó per tothom. A Salu, que a pesar de estar lejos no dejas de dar guerra, eres como un cascabel que nos alegra siempre. A los pobres maridos/novios, les ha tocado ir en pack, Isma, Jordi, Alfredo, Ernest, Sergio, Walter, gracias por estar ahí, sin vosotros la fiesta no sería completa.

En qualsevol tesi convencional l'autor/a de la mateixa s'acomiada de tothom quan ja ha acabat d'escriure tot el que havia de dir...Aquí és quan uns quants estan dient eeeeeh, i no dirà res de nosaltres? No pot ser!

Bueno, eso es para cualquiera que sea convencional...Yo lo bueno lo dejo siempre para el final, como los postres...

Sí

Sí puedes conservar la cabeza cuando a tu alrededor
todos la pierden y te echan la culpa;
sí puedes confiar en tí mismo cuando los demás dudan de tí,
pero al mismo tiempo tienes en cuenta su duda;
sí puedes esperar y no cansarte de la espera,
o siendo engañado por los que te rodean, no pagar con mentiras,
o siendo odiado no dar cabida al odio,
y no obstante no parecer demasiado bueno, ni hablar con demasiada sabiduría...

Sí puedes soñar y no dejar que los sueños te dominen;
sí puedes pensar y no hacer de los pensamientos tu objetivo;
sí puedes encontrarte con el triunfo y el fracaso (desastre)
y tratar a estos dos impostores de la misma manera;
sí puedes soportar el escuchar la verdad que has dicho:
tergiversada por bribones para hacer una trampa para los necios,
o contemplar destrozadas las cosas a las que habías dedicado tu vida
y agacharte y reconstruirlas con las herramientas desgastadas...

Sí puedes hacer un hato con todos tus triunfos
y arriesgarlo todo de una vez a una sola carta,
y perder, y comenzar de nuevo por el principio
y no dejar de escapar nunca una palabra sobre tu pérdida;
y sí puedes obligar a tu corazón, a tus nervios y a tus músculos
a servirte en tu camino mucho después de que hayan perdido su fuerza,
excepto La Voluntad que les dice "¡Continuad!".

Si puedes hablar con la multitud y perseverar en la virtud
o caminar entre Reyes y no cambiar tu manera de ser;
sí ni los enemigos ni los buenos amigos pueden dañarte,
sí todos los hombres cuentan contigo pero ninguno demasiado;
sí puedes emplear el inexorable minuto
recorriendo una distancia que valga los sesenta segundos
tuya es la Tierra y todo lo que hay en ella,
y lo que es más, serás un hombre, hijo mío.

Rudyard Kipling

We don't see things as they are, we see things as we are.

Anais Nin

INDEX

Índex General
Índex de Figures
Índex de Taules
Índex d'Equacions
Abreviatures

ÍNDIX

Índex General	i
Índex de Figures	v
Índex de Taules	ix
Índex d'Equacions	xi
Abreviatures	xii
RESUM	xiv
SUMMARY	xvi
1. INTRODUCCIÓ	1
1.1. Introducció general	1
1.2 Membranes. Classificació i característiques	6
1.2.1. Membranes inorgàniques	7
1.2.2. Membranes polimèriques	8
1.2.3. Membranes líquides	9
1.3. Preparació de membranes	10
1.3.1. Materials i propietats	10
1.3.1.1. Polímers	10
1.3.1.2. Plastificants	13
1.3.1.3. Transportadors	14
1.3.1.4. Materials híbrids orgànics-inorgànics	17
1.3.2. Mètodes de síntesi de membranes	23
1.3.2.1. Inversió de fase	24
1.3.2.2. Recobriment	28
1.3.2.3. Altres mètodes de preparació	29
1.4. Caracterització de membranes	31
1.4.1. Mètodes Espectroscòpics	31
1.4.2. Mètodes Microscòpics	33
1.4.3. Mètodes Calorimètrics	34
1.4.4. Altres mètodes de caracterització	35

1.5. Membranes líquides	37
1.5.1. Mecanismes de transport	37
1.5.2. Membranes líquides de volum (Bulk Liquid Membranes, BLM)	39
1.5.3. Membranes líquides d'emulsió (Emulsion Liquid Membranes, ELM)	40
1.5.4. Membranes líquides suportades (Supported Liquid Membranes, SLM)	40
1.5.5. Membranes d'inclusió polimèrica (Polymer Inclusion Membranes, PIM)	43
1.5.6. Membranes híbrides (Hybrid Membranes, HM)	43
1.5.7. Membranes compostes activades (Activated Composite Membranes, ACM)	44
1.5.8. Evolució de les membranes líquides.	45
1.6. Metalls d'estudi i les seves aplicacions	48
1.6.1. Mètodes convencionals de recuperació de metalls	49
1.6.2. Metalls d'estudi	50
1.6.2.1. Tractaments de superfície	51
1.6.2.2. Catalitzadors d'automòbils	53
1.7. Bibliografia	56
2. OBJECTIUS	67
3. EXPERIMENTAL	69
3.1. Reactius	71
3.1.1. Polímers	71
3.1.1.1. Polisulfona (PSf)	71
3.1.1.2. Triacetat de cel·lulosa (CTA)	72
3.1.2. Transportadors	72
3.1.2.1. Àcid Di(2-etilhexil)hidrogenfosfòric (D2EHPA)	72
3.1.2.2. Àcid Di(2-etilhexil)hidrogenditiofosfòric (D2EHDTPA)	73
3.1.2.3. Clorur de metiltrioctilamoni (Aliquat 336)	74
3.1.3. Plastificants	75
3.1.3.1. 2-Nitrofeniloctilèter (NPOE)	75
3.1.3.2. Tris(2-butoxiètil)fosfat (TBEP)	76
3.1.4. Compostos de silici	76
3.1.4.1. Diclorodimetilsilà (DCDMS)	76
3.1.4.2. Tetraetilortosilicat (TEOS)	77
3.1.5. Preparació de la barreja de silans	77
3.2. Síntesi de membranes PIM i HM per a la seva aplicació en la recuperació de l'ió zinc	79
3.2.1. Preparació de les Membranes d'Inclusió Polimèrica (PIM)	79
3.2.2. Preparació de les Membranes Híbrides (HM)	79

3.3. Síntesi de membranes HM i ACM per a la seva aplicació en la recuperació de l'ió platí	80
3.3.1. Preparació de les Membranes Híbrides (HM)	80
3.3.2. Preparació de les Membranes Compostes Activades (ACM)	80
3.4. Tècniques de caracterització de membranes	81
3.4.1. Caracterització de les Membranes Híbrides (HM)	81
3.4.1.1. Tècniques Espectroscòpiques	81
3.4.1.2. Tècniques Microscòpiques	83
3.4.1.3. Tècniques Calorimètriques	86
3.4.2. Caracterització d'ACM	87
3.5. Estudis de Transport	89
3.6. Bibliografia	94
4. RESULTATS I DISCUSSIÓ	97
4.1. Síntesi i caracterització de Membranes Híbrides	97
4.1.1. Variació de la quantitat de transportador	97
4.1.2. Efecte del plastificant	99
4.1.3. Efecte de la variació de la quantitat de la barreja de silans	100
4.1.4. Efecte de l'evaporació	101
4.1.5. Membranes tipus	101
4.1.6. Resistència química de les membranes	102
4.1.7. ²⁹ Si NMR i Difracció de Raigs X	103
4.1.8. Espectroscòpia d'Infraroig (ATR-FTIR)	106
4.1.9. Microscòpia Confocal	111
4.1.10. Microscòpia Electrònica de Rastreig (SEM) i acoblament de l'Espectrometria d'Energia Dispersiva (EDS)	113
4.1.11. Anàlisi Termogravimètrica i Calorimetria Diferencial de Rastreig	115
4.1.12. Epíleg	119
4.2. Síntesi i caracterització de les Membranes Compostes Activades	121
4.2.1. Concentració del transportador	121
4.2.2. Tipus de poliamida	121
4.2.3. Contingut en polisulfona	123
4.2.4. Determinació del contingut d'Aliquat 336	125
4.2.5. Epíleg	126

4.3. Sistema de transport del grup del Zn	127
4.3.1. Optimització de les composicions de les membranes híbrides	129
4.3.2. Membranes Híbrides vs. Membranes d'Inclusió Polimèrica	131
4.3.3. Estudis de transport, selectivitat i cicles	132
4.3.3.1. Estudis de transport de Zinc	133
4.3.3.2. Estudis de Selectivitat	136
4.3.3.3. Estudis de cicles de transport	143
4.3.4. Aplicació a solucions de zincat sintètiques	145
4.3.4.1. Solució de zincat amb Zn	146
4.3.4.2. Solució de zincat amb Zn i Fe	147
4.3.4.3 Solució de zincat amb Zn, Fe, Cd i Cu	148
4.4. Sistema de transport del grup del Pt	150
4.4.1. Composició de les membranes	150
4.4.2. Estudis de transport amb ACM	151
4.4.2.1. Transport de Pt(IV) i Pd(II)	151
4.4.2.2. Estudis de selectivitat de Pt(IV) i Pd(II) amb ACM	152
4.4.3. Estudis de transport amb HM	153
4.4.3.1. Efecte del contingut de transportador	153
4.4.3.2. Estudis de selectivitat de Pt(IV) i Pd(II) amb HM	154
4.4.4. Eficiència de la separació	156
4.4.5. Transport de Pt(IV): ACM vs. HM	157
4.4.6. Comparació de diferents sistemes de membrana pel transport de Pt(IV)	158
4.5. Bibliografia	160
5. CONCLUSIONS	165
ANNEXOS	169
ANNEX I: Característiques dels metalls.	171
ANNEX II: Journal of Membrane Science 268 (2006) 57.	179
ANNEX III: Desalination 200 (2006) 100.	187
ANNEX IV: Journal of Membrane Science 289 (2007) 150.	191
ANNEX V: Journal of Membrane Science 311 (2008) 235.	201
ANNEX VI: Desalination. Acceptat.	209

ÍNDIX DE FIGURES

1. Introducció

Figura 1.1. Nombre de publicacions relacionades amb la tecnologia de membranes dels darrers trenta anys segons el *Chemical Abstracts Service*.

Figura 1.2. Classificació segons la naturalesa de les membranes.

Figura 1.3. Classificació de les membranes segons la seva estructura.

Figura 1.4. Diferents tipus de membranes: Líquides a) de volum tipus H (LM-H), b) de volum tipus U (LM-U), c) d'emulsió W/O/W (ELM). Amb conformació plana d) Membrana líquida suportada (SLM), e) Membrana d'inclusió polimèrica (PIM) i f) Membrana híbrida (HM).

Figura 1.5. Visió general del procés Sol-Gel amb les diferents etapes que el conformen.

Figura 1.6. Monòmers orgànics fixats en matrius sol-gel i seguits de polimerització.

Figura 1.7. Polímer amb partícules orgàniques que creixen *in situ*.

Figura 1.8. Síntesi de materials híbrids a partir d'àtoms de Si orgànicament modificats.

Figura 1.9. Síntesi de materials híbrids amb alcoxisilans polifuncionals.

Figura 1.10. Síntesi de materials híbrids amb alcoxisilans polifuncionalitzats per polímers.

Figura 1.11. Híbrids basats en la construcció de blocs amb plantilla.

Figura 1.12. Classificació segons els diferents mètodes de preparació.

Figura 1.13. Exemple de l'obtenció de membranes per evaporació controlada.

Figura 1.14. Diagrama de fases de tres components emprat en la formació de membranes per a la separació de fases per precipitació aquosa.

Figura 1.15. Fases de la tècnica de precipitació per immersió. a) Pel·liculador automàtic, b) Suport no-teixit pel·liculat, c) Immersió en el no-solvent i d) Obtenció de la capa de polisulfona.

Figura 1.16. Representació esquemàtica del procés de polimerització interfacial.

Figura 1.17. Imatges de microscòpia SEM de membranes preparades per a) Sinterització,

b) Estirament i c) Gravat de porus

Figura 1.18. Esquema d'una membrana i les seves interfases amb les fases de càrrega i receptora.

Figura 1.19. (a) Co-transport de cations, (b) Contra-transport de cations. Facilitat (superior) i no-facilitat (inferior).

Figura 1.20. (c) Contra-transport d'anions, (d) Co-transport d'anions. Facilitat (superior) i no-facilitat (inferior).

Figura 1.21 Esquema de l'evolució en l'estabilització de les membranes.

Figura 1.22. Incorporació i eliminació dels metalls contaminants en humans.

Figura 1.23. Esquema del recobriment de les peces metàl·liques.

Figura 1.24. Convertidor catalític d'acer inoxidable.

3. Experimental

Figura 3.1. Cicle de *Deming* aplicat al disseny experimental.

Figura 3.2. Esquema de la preparació de la barreja de silans.

Figura 3.3. Producte ramificat resultant de la reacció entre els silans.

Figura 3.4. Esquema de la preparació de les membranes híbrides.

Figura 3.5. Obtenció de les ACM mitjançant inversió de fase i polimerització interfacial.

Figura 3.6. Equip de NMR Bruker ASX300.

Figura 3.7. Difractor de Raigs X Siemens D 5000.

Figura 3.8. Esquema del sistema d'òptica d'un microscopi òptic confocal.

Figura 3.9. Esquema comparatiu de la microscòpia clàssica i la confocal.

Figura 3.10. Equip de Microscòpia Confocal Leica TCS SP2 AOBS.

Figura 3.11. Equips de microscòpia SEM a) Jeol JSM-6300 i b) Jeol JSM-840. Equips de recobriment metàl·lic i de carboni c) Emitech K550 *sputter coater* i d) Emitech K250 *carbon coating attachment*.

Figura 3.12. Equips a) Perkin Elmer TGA 7 i b) Mettler-Toledo Star DSC 821 i TGA/SDTA 851e.

Figura 3.13. Procediment experimental per a determinar el transportador present a la membrana.

Figura 3.14. a) Motors, b) Agitadors individuals i c) d) acoblats, e) Font d'alimentació i f) g) Cella de transport emprats als experiments.

Figura 3.15. Equip d'ICP-AES Iris Intrepid II XSP

Figura 3.16. Esquema del procés d'emissió atòmica.

Figura 3.17. Experiments d'avaluació de transport portats a terme en aquest treball.

4. Resultats i discussió

Figura 4.1. Influència dels components i factors de preparació en la morfologia d'una membrana.

a) Membrana amb excés de transportador i plastificant, b) Carència de CTA i excés de silans, c) Membrana amb excés de CTA i d) Membrana de composició i morfologia adequades pel transport.

Figura 4.2. Perfil de transport del Zn amb membranes híbrides que contenen NPOE o NPOE+TBEP. Fase càrrega: 50ppm Zn²⁺, NaCl 0,5M. Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Figura 4.3. Percentatges en pes calculats per a tots els components de les membranes estudiades després de l'evaporació.

Figura 4.4. Espectres ²⁹Si HPDEC MAS NMR de les quatre membranes tipus estudiades.

Figura 4.5. Estructura postulada pel material híbrid amb unitats Q i D.

Figura 4.6. Difractograma de les membranes estudiades

Figura 4.7. Espectres FTIR-ATR individuals dels diferents compostos de les membranes híbrides:

a) Triacetat de cel·lulosa (CTA), b) Àcid Di(2-etilhexil)fosfòric (D2EHPA), c) 2-Nitrofenilòctilèter (NPOE) i d) Tris(2-butoxiètil)fosfat (TBEP).

Figura 4.8. Espectres FTIR-ATR dels diferents compostos inorgànics de les membranes híbrides:

a) Diclordimetisilà (DCDMS), b) Diclordimetisilà + aigua, c) Tetraetoxisilà (TEOS) i d) barreja de silans.

Figura 4.9. Espectre FTIR-ATR d'una membrana tipus D amb les principals bandes d'IR.

Figura 4.10. Membrana (HM tipus B) tintada amb taronja d'acridina

Figura 4.11. Fotografies d'una membrana PIM amb D2EHPA, CTA, NPOE (1a: fluorescència, 1b: reflexió, 1c: combinades) i d'una membrana tipus B amb D2EHPA, CTA, NPOE i silans (2a: fluorescència, 2b: reflexió i 2c: combinades).

Figura 4.12. A la part superior de la imatge es pot observar una membrana HM amb D2EHPA, CTA, NPOE, TBEP i Silans; a la part inferior de la imatge es veu una membrana PIM amb D2EHPA, CTA, NPOE i TBEP. La part de l'esquerra correspon a l'emissió per reflexió i la dreta a la fluorescència.

Figura 4.13. Microfotografia SEM d'una PIM cremada per l'excés d'energia incident (20kV).

Figura 4.14. Imatges de SEM a 2,9kV d'una membrana HM amb D2EHPA, CTA, NPOE, TBEP i Silans;
a) Secció transversal i b) Superfície de la membrana

Figura 4.15. Determinació de P i Si mitjançant microanàlisi per EDS d'una membrana tipus B.

Figura 4.16 . Gràfics de % Pèrdua de pes vs. Temperatura i la seva derivada corresponent. a) CTA,
b) CTA i D2EHPA (relació en pes CTA:D2EHPA 2:1) i c) CTA més els plastificants NPOE i TBEP (relació
en pes CTA: Plastificants 10:1). Rampa de temperatura de $0,5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ en atmosfera de N_2 .

Figura 4.17. a) Gràfic de % Pèrdua de pes vs. Temperatura per a les membranes A i D. Rampa de
temperatura de $0,5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ en atmosfera de N_2 . b) Gràfic de % Pèrdua de pes vs. Temperatura per a
totes les membranes d'estudi (A, B, C i D). Rampa de temperatura de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ en atmosfera d' O_2 .

Figura 4.18. Estructures de les molècules d'1,3-fenilendiamina i piperazina.

Figura 4.19. a) Membrana ACM amb piperazina, sense oxidar i b) Membrana ACM amb 1,3-
fenilendiamina, oxidada.

Figura 4.20. Fotografies SEM de membranes ACM preparades amb a) 10% de PSf i b) 15% de PSf.

Figura 4.21. Recta de calibrat de l'elèctrode de Cl. $y = (59,8 \pm 1,22)\log[\text{Cl}^-] + 492 \pm 3$. $r^2 = 0,995$

Figura 4.22. Mecanisme de transport del Zn^{2+} a través d'una membrana amb D2EHPA.

Figura 4.23. Diagrama de les espècies que es formen entre pH 0 i 5, considerant les concentracions
de treball per a les espècies Zn^{2+} , Na^+ i Cl^- presents en solució de càrrega.

Figura 4.24. Perfils de transport de les membranes tipus A, B, C i D descrites a la Taula 4.9.

Fase de càrrega: 50ppm Zn, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Figura 4.25. Superfície tridimensional que mostra la influència dels factors estudiats en el
percentatge de recuperació final del metall.

Figura 4.26. Transport amb membranes que contenen 300mM D2EHPA o 230mM D2EHDTPA.

Fase de càrrega: 50ppm Zn, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Figura 4.27. Perfils de recuperació de les membranes amb D2EHPA/D2EHDTPA:280/25,
D2EHPA/D2EHDTPA:245/40, D2EHPA/D2EHDTPA:200/80 i D2EHPA/D2EHDTPA:100/150.

Fase de càrrega: 50ppm Zn, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Figura 4.28. Perfils d'extracció de les membranes amb D2EHPA/D2EHDTPA:280/25,
D2EHPA/D2EHDTPA:245/40, D2EHPA/D2EHDTPA:200/80 i D2EHPA/D2EHDTPA:100/150.

Fase de càrrega: 50ppm Zn, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Figura 4.29. Perfil de l'extracció (%E) i la recuperació (%R) de la barreja $\text{Zn}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ amb HM/D2EHPA.

Fase de càrrega: 50ppm Zn, 49ppm Cu, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Figura 4.30. Perfil de l'extracció (%E) i la recuperació (%R) de la barreja $\text{Zn}^{2+}\text{-Cd}^{2+}$ amb HM/D2EHPA.

Fase de càrrega: 50ppm Zn, 86ppm Cd, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Figura 4.31. Perfil d'extracció (%E) i la recuperació (%R) de la barreja $\text{Zn}^{2+}\text{-Cd}^{2+}$ amb HM/D2EHDTPA.

Fase de càrrega: 50ppm Zn, 86ppm Cd, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Figura 4.32. Relació entre Zn i Cd a la fase de càrrega i recuperació.

Figura 4.33. Perfil de l'extracció (%E) i la recuperació (%R) de la barreja $\text{Zn}^{2+}\text{-Cd}^{2+}$ amb
HM/D2EHPA+D2EHDTPA.

Fase de càrrega: 50ppm Zn, 86ppm Cd, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Figura 4.34. Perfil de l'extracció (%E) i la recuperació (%R) de la barreja $Zn^{+2}-Cd^{+2}-Cu^{+2}$ amb les membranes HM/D2EHPA.

Fase de càrrega: 50ppm Zn, 86ppm Cd, 49ppm Cu, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Figura 4.35. Perfil de l'extracció (%E) i la recuperació (%R) de la barreja $Zn^{+2}-Cd^{+2}-Cu^{+2}$ amb les membranes HM/D2EHDTPA.

Fase de càrrega: 50ppm Zn, 86ppm Cd, 49ppm Cu, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Figura 4.36. Perfil de l'extracció (%E) i la recuperació (%R) de la barreja $Zn^{+2}-Cd^{+2}-Cu^{+2}$ amb HM/D2EHPA+D2EHDTPA.

Fase de càrrega: 50ppm Zn, 86ppm Cd, 49ppm Cu, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Figura 4.37. Relació entre Zn i Cd a la fase de càrrega i recuperació pel sistema ternari Zn/Cd/Cu.

Figura 4.38. Cicles de transport per a membranes PIM, HM/D2EHPA i HM/D2EHDTPA

Fase de càrrega: 50ppm Zn, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Figura 4.39. Perfil de l'extracció (%E) i la recuperació (%R) pel zinc amb HM/D2EHPA.

Fase de càrrega Taula 4.17. i Fase de recuperació: 0,5M HCl.

Figura 4.40. Perfil de l'extracció (%E) i la recuperació (%R) pel zinc i el ferro amb HM/D2EHPA.

Fase de càrrega Taula 4.18. i Fase de recuperació: 0,5M HCl.

Figura 4.41. Perfil de l'extracció (%E) i la recuperació (%R) per zinc, cadmi, coure i ferro amb HM/D2EHPA. Fase de càrrega Taula 4.19. i Fase de recuperació: 0,5M HCl.

Figura 4.42. Mecanisme de transport del $PtCl_6^{2-}$ a través d'una membrana amb Aliquat 336

Figura 4.43. Experiment de selectivitat de Pt i Pd amb ACM. (●) % Extracció de Pt, (○) % Recuperació de Pt. (●) % Extracció de Pd i (○) % Recuperació de Pd.

Figura 4.44. Experiment de selectivitat de Pt i Pd amb HM. (●) % Extracció de Pt, (○) % Recuperació de Pt. (●) % Extracció de Pd i (○) % Recuperació de Pd.

Figura 4.45. Evolució de la relació Pd:Pt a la fase de càrrega per ACM i HM.

Figura 4.46. Esquema de la cel·la triple a l'experiment de competència directa pel metall.

Figura 4.47. Transport competitiu dels ions de Pt a través de les HM i les ACM. (■) % Extracció de Pt comuna per ambdues fases, (△) % Recuperació de Pt amb HM i (○) % Recuperació de Pt amb ACM.

ÍNDIX DE TAULES

1. Introducció

Taula 1.1. Classificació dels processos convencionals de separació.

Taula 1.2. Processos de separació segons la porositat de la membrana i la pressió aplicada.

Taula 1.3. Processos de separació amb membranes.

Taula 1.4. Polímers més usats per a la preparació de membranes, segons la seva morfologia.

Taula 1.5. Classificació dels diferents tipus de transportadors.

Taula 1.6. Clau dels símbols i reaccions de polimerització.

Taula 1.7. Tipus de membranes obtingudes i els parells solvents/no solvents emprats.

Taula 1.8. Tipus de tècniques espectroscòpiques basades en la radiació electromagnètica.

Taula 1.9. Tècniques espectroscòpiques emprades en la caracterització de membranes.

Taula 1.10. Tècniques microscòpiques emprades en la caracterització de membranes.

Taula 1.11. Tècniques calorimètriques emprades en la caracterització de membranes.

Taula 1.12. Altres tècniques emprades en la caracterització de membranes.

Taula 1.13. Densitats relatives de les membranes de volum

Taula 1.14. Taula resum de l'evolució i millora de les membranes a partir de les membranes líquides.

Taula 1.15. Membranes SLM, PIM i ACM amb els transportadors emprats en aquesta memòria.

3. Experimental

Taula 3.1. Relació de productes emprats a la síntesi de membranes i a l'avaluació del transport.

Taula 3.2. Equips i reactius emprats a la determinació d'Aliquat 336.

4. Resultats i discussió

Taula 4.1. Variació de la quantitat de D2EHPA a la barreja precursora de la membrana, MT(X).

On MT és la membrana i X la quantitat de transportador en mL.

Taula 4.2. Variació de la quantitat de mescla de silans a la solució precursora, MS(X).

On MS és la membrana i X la quantitat de silans.

Taula 4.3. Estructura de les possibles coordinacions del Si.

Taula 4.4. ^{29}Si NMR: Valors teòrics i experimentals de δ (ppm) i percentatges relatius de les unitats D i Q per a les diferents membranes estudiades.

Taula 4.5. Resum de les bandes IR dels components de les membranes i els radicals associats a CTA, NPOE, TBEP, D2EHPA i la barreja de silans (DCDMS i TEOS).

Taula 4.6. Percentatges en pes de les pèrdues dels diferents fragments (Di) d'una mateixa membrana.

Taula 4.7. Comparació de les poliamides respecte a l'eficiència del transport de la membrana.

Fase de càrrega: 10ppm Pt(IV) a NaCl 0,5M. Fase de recuperació: NaClO₄ 0,5M.

Taula 4.8. Efecte de la polisulfona al transport de Pt durant 24h a través d'una ACM amb piperazina.

Fase de càrrega: 10ppm Pt(IV) a NaCl 0,5M. Fase de recuperació: NaClO₄ 0,5M.

Taula 4.9. Percentatge en pes dels components de les diferents membranes estudiades.

Taula 4.10. Valors de flux per a les HM i per les PIM amb D2EHPA (300mM).

Fase de càrrega: 50ppm Zn, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Taula 4.11. Experiments de transport amb membranes híbrides.

Fase de càrrega: NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Taula 4.12. Concentració i percentatge dels transportadors a les solucions de partida.

Taula 4.13. Transportadors i percentatges d'extracció i recuperació de zinc. Temps experimental: 7h.

Fase de càrrega: 50ppm Zn, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Taula 4.14. Valors mitjos d'extracció i recuperació de Zn^{2+} .

Fase de càrrega: 50ppm Zn, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Taula 4.15. Composició típica d'una solució aquosa multielemental un cop emprada al procés de galvanització.

Taula 4.16. Matriu de la solució sintètica d'aigua de rentat.

Taula 4.17. Concentració dels components de la fase de càrrega de la solució de zincat amb Zn.

Taula 4.18. Concentració dels components de la fase de càrrega de la solució de zincat amb Zn i Fe.

Taula 4.19. Concentració dels components de la fase de càrrega de la solució de zincat.

Taula 4.20. Experiments de transport amb ACM i HM amb Aliquat 336 com a transportador.

Fase de càrrega: NaCl 0,5M + 10ppm de Pt(IV) i/o Pd(II).

Taula 4.21. Eficiència del transport de Pt(IV) i Pd(II) amb ACM. Temps experimental: 28h.

Fase càrrega: 10mg L^{-1} de Pt(IV) o Pd(II) a NaCl 0,5 M, pH=2. Fase recuperació: 0,5 M, pH=2.

Taula 4.22. Fluxos pel transport selectiu de Pd i Pt a través d'ACM calculats per a la fase de càrrega a l'interval entre 1 i 4h. Fase de recuperació: NaClO_4 0,5 M, pH=2.

Taula 4.23. Avaluació de l'efecte de la quantitat d'Aliquat 336 emprada en el flux.

Taula 4.24. Fluxos pel transport selectiu de Pd i Pt a través de les HM calculats per a la fase de càrrega a l'interval entre 1 i 3h. Fase de recuperació: NaClO_4 0,5 M, pH=2.

Taula 4.25. Comparació de les diferents membranes amb Aliquat 336 pel transport de Pt(IV).

Fase de càrrega: 10mg L^{-1} Pt(IV) a NaCl 0,5M, pH=2. Fase de recuperació: NaClO_4 0,5 M, pH=2.

ÍNDIX D'EQUACIONS

1. Introducció

Equació 1.1. Velocitat amb la qual els soluts arriben a la superfície de la membrana.

Equació 1.2. Càlcul del pes molecular promig en nombre (M_n).

Equació 1.3. Càlcul del pes molecular promig en pes (M_w).

Equació 1.4. Síntesi sol-gel: hidroxilació del grup metall-alcoxi.

Equació 1.5. Reacció d'oxolació.

Equació 1.6. Reacció d'olació.

Equació 1.7. Contra-transport acoblat de protons.

Equació 1.8. Co-transport acoblat de protons.

3. Experimental

Equació 3.1. Reacció d'equilibri entre el transportador i l'ió metàl·lic.

Equació 3.2. Reacció de síntesis de D2EHDTPA a partir de pentasulfur de fòsfor i 2-etilhexanol.

Equació 3.3. Reacció d'obtenció del TEOS.

Equació 3.4. Reacció del DCDMS amb aigua. El producte conté grups hidròxid i HCl (subproducte).

Equació 3.5. Velocitat d'agitació dels motors.

Equació 3.6. Percentatges d'extracció (%E).

Equació 3.7. Percentatges de recuperació (%R).

Equació 3.8. Equació general del flux.

Equació 3.9. Coeficient de selectivitat (α).

Equació 3.10. Paràmetre (J') relatiu a la normalització del flux experimental.

4. Resultats i discussió

Equació 4.1. Reacció de bescanvi entre els OH^- de la solució i els Cl^- de la sal comercial.

Equació 4.2. Reacció general de la reacció d'extracció de l'ió metàl·lic.

Equació 4.3. Mecanisme de bescanvi catiònic a la interfase entre la fase de càrrega i la membrana amb D2EHPA.

Equació 4.4. Mecanisme de bescanvi catiònic a la interfase entre la fase de càrrega i la membrana amb D2EHDTPA.

Equació 4.5. Reacció entre el complex PtCl_6^{2-} i el transportador Aliquat 336 ($\text{R-R}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$). Primer pas.

Equació 4.6. Reacció entre el complex PtCl_6^{2-} i el transportador Aliquat 336 ($\text{R-R}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$). Segon pas.

ABREVIATURES

ACM: Membranes Compostes Activades

AES: Espectroscòpia d'Electrons Auger

AFM: Microscòpia de Força Atòmica

BLM: Membranes Líquides de Volum

CA: Acetat de cel·lulosa

CLM: Microscòpia Òptica Làser Confocal

CTA: Triacetat de Cel·lulosa

D2EHPA: Àcid Di(2-etilhexil)fosfòric

D2EHDTPA: Àcid Di(2-etilhexil)ditiofosfòric

DBBP: Dibutilbutilfosfonat

DC18C6: Diciclohexà-18-corona-6

DCDMS: Diclorodimetilsilà

DEE: Dietilèter

DETA: Anàlisi Tèrmica Dielèctrica

DMA: Anàlisi Mecànica Dinàmica

DMAc: Dimetilacetamida

DMF: Dimetilformamida

DMSO: Dimetilsulfòxid

DSC: Calorimetria Diferencial d'Escombrat

DTA: Anàlisi Tèrmica Diferencial

dtBuDC18C6: Di-ter-butilciclohexil-18-corona-6

EC: Etilcel·lulosa

EDS: Espectroscòpia d'Energia Dispersiva

ELM: Membranes Líquides d'Emulsió

ESCA: Espectroscòpia Electrònica per a Anàlisi Química

HM: Membranes Híbrides

HPDEC MAS ²⁹Si NMR: Ressonància Magnètica Nuclear d'Alta Resolució de ²⁹Si amb Desacoblament d'Angle Màgic d'Espí

ICP-AES Espectroscòpia d'Emissió Atòmica per Plasma Acoblat Inductivament

IR-ATR: Espectroscòpia d'Infraroig per Reflexió Total Atenuada

IS: Espectroscòpia d'Impedància

ISE: Elèctrodes Selectius d'Ions

LMT-UAB: Laboratori de Mesures Magnètiques i Tèrmiques de la UAB

NPOE: 2-Nitrofeniloctilèter

PA: Poliamida

PAN: Poliacrilonitril

PC: Policarbonat

PCR: Policloroprè

PDMS: Polidimetilsiloxà

PE: Polietilè
PEEK: Polièterètercetona
PEI: Polièterimida
PES: Poliètersulfona
PET: Polietilèterftalat
PGM: Metalls del Grup del Platí
PI: Poliimida
PIM: Membranes d'Inclusió Polimèrica
PMP: Polimetilpentè
PP: Polipropilè
PPO: Òxid de polifenilè
PS: Poliestirè
PSf: Polisulfona
PTFE: Politetrafluoroetilè
PTMSP: Politrimetilsililpropí
PVC: Clorur de polivinil
PVDF: Florur de polivinilidè
RMN-UAM: *Unidad de Resonancia magnética Nuclear de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa México*
SAQ-UAB: Servei d'Anàlisi Química de la UAB
SCT-UB: Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona
SEM: Microscòpia Electrònica d'Escombrat
SIMS: Espectroscòpia de Masses d'Ions Secundaris
SLM: Membranes Líquides Suportades
SM-UAB: Servei de Microscòpia de la UAB
STM: Microscòpia d'Efecte Túnel
TBEP: Tris(2-butoxietil)fosfat
TBP: Tributilfosfat
TEM: Microscòpia Electrònica de Transmissió
TEOS: Tetraetoxisilà
TGA: Anàlisi Termogravimètrica
TOA: Tri-n-octilamina
TOPO: Òxid de trioctilfosfina
USAI-FQ UNAM: *Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma Nacional de México*
XPS: Espectroscòpia Fotoelectrònica de Raigs X
XRD: Difracció de Raigs X

RESUM - SUMMARY

RESUM

S'han preparat noves membranes híbrides pel transport de metalls amb la finalitat de millorar l'estabilitat mecànica i química, el temps de vida i la pèrdua de transportador de les membranes líquides suportades (SLM) ja existents. La inclusió del transportador a la matriu polimèrica de les membranes és una de les millores proposades respecte a la inestabilitat de les (SLM). A més, els materials híbrids presenten certs avantatges respecte als materials orgànics i inorgànics considerats de forma independent. Les noves membranes proposades estan basades en una barreja orgànica (triacetat cel·lulosa, CTA) i materials organosilícics (diclorodimetilsilà i tetraetoxisilà, DCDMS i TEOS, respectivament) com a suport de membranes. La preparació de les membranes s'ha optimitzat variant la quantitat de transportador Àcid Di(2-etilhexilfosfòric, D2EHFA) i plastificants (2-Nitrofeniloctilèter, NPOE i/o Tris(2-butoxiètil)fosfat, TBEP). Les tècniques d'Espectroscòpia Infraroja amb Reflexió Total Atenuada, la Microscòpia Electrònica de Rastreg, l'Anàlisi Termogravimètrica, la Ressonància Magnètica Nuclear de ^{29}Si i la Difracció de Raigs-X han estat emprades per a caracteritzar les membranes híbrides i per a tenir una correlació entre les propietats estructurals amb els valors de permeabilitat dels ions metàl·lics. El transport s'ha avaluat fent servir D2EHFA i D2EHDTPA Àcid Di(2-etilhexilditofosfòric) sota les mateixes condicions experimentals. Els experiments de transport reportats tracten tant amb el transport de solucions sintètiques monocomponents com ara el transport selectiu de barreges binàries i ternàries de diferents ions metàl·lics. S'ha trobat que variant la composició de les membranes, pel que fa als diferents agents extractants emprats i a la seva proporció relativa, s'obtenen sistemes diferents que permeten separar selectivament els ions metàl·lics presents en una barreja. Així, per exemple, si s'empra una membrana amb D2EHFA es produeix el transport selectiu de zinc a la fase de recuperació, mentre que coure i cadmi resten a la fase de càrrega. D'altra banda, si es fa servir D2EHDTPA com a agent transportador, la velocitat de transport (o flux) augmenta i els perfils de selectivitat s'inverteixen respecte als dels D2EHFA. Amb una barreja d'ambdós transportadors s'observa un comportament intermedi del transport que pot ésser, en certa manera, modulats a voluntat.

Aquesta tesi també descriu un estudi comparatiu entre membranes compostes activades (ACM) i les noves membranes híbrides (HM), totes dues incorporant Aliquat 336 pel transport de Pt(IV) en un medi de clorurs. Les ACM són membranes amb una estructura de dues capes: una porosa preparada per inversió de fase i una densa formada per polimerització interfacial. L'eficiència de les dues membranes front al transport de Pt(IV) ha estat investigada, i diferents paràmetres com la composició de la fase de recuperació i la selectivitat front a Pd(II) han estat avaluats. A més, estudis comparatius entre els dos sistemes s'han portat a terme amb una cel·la triple amb una mateixa fase de càrrega. Finalment, els

resultats d'aquestes membranes també s'han comparat amb els reportats anteriorment per les membranes d'inclusió polimèrica (PIM) i les SLM pel transport de Pt(IV) sota condicions experimentals similars.

SUMMARY

New hybrid membranes for metal ion transport were synthesized with the aim of improving mechanical and chemical stabilities, mean lifetime and loss of carrier. Hybrid organic–inorganic materials present several advantages with respect to organic and inorganic materials considered independently. The new membranes proposed here are based on a mixture of organic (cellulose triacetate, CTA) and organosilicone materials (dichlorodimethylsilane and tetraethoxysilane, DCDMS and TEOS, respectively) as membrane support. Membrane preparation was optimized varying the amount of metal carrier (bis(2-ethyl hexyl phosphoric acid), D2EHPA) and plasticizer (2-Nitrophenyloctylether, NPOE and/or Tris(2-butoxyethyl)phosphate), TBEP). Total Reflection Infrared Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, Thermogravimetric Analysis, ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance and X-Ray Diffraction were used to characterize the hybrid membranes and to correlate structural properties with permeability values for metal ions.

Transport behaviour was evaluated for both carriers under similar experimental conditions. The transport experiments reported here concerned transport at different cycles and selectivity towards different metal ions. Using D2EHPA the membrane provided a selective transport of zinc to the stripping compartment of the membrane cell, while copper and cadmium remained in the feed compartment. Whereas, using D2EHDTPA as carrier the transport rate increased and the selectivity profiles were inverted in relation with those of D2EHPA. With a mixture of both extracting agents it was observed an intermediate behaviour in selective transport, being possible to modulate it.

This thesis also describes a comparative study of activated composite (ACM) and hybrid membranes (HM), both incorporating Aliquat 336 as a carrier, for the transport of Pt(IV) ions in chloride media. The inclusion of the carrier molecules in the polymeric network of both types of membranes is one of the approaches to overcome supported liquid membrane (SLM) instability. ACM are membranes with a bilayer structure: a porous lower polymeric support prepared by phase inversion and a dense upper layer made by interfacial polymerisation. The efficiency of both types of membrane for the transport of Pt(IV) ions has been investigated, and several parameters affecting metal transport have been evaluated, such as the composition of the stripping phase and the selectivity of the membranes in the presence of Pd(II) ions. Moreover, comparative studies for both ACM and HM systems have been made by contacting the same feed solution in a triple-compartment cell. Finally, the results of these membrane systems are compared with those previously reported using polymer inclusion membranes (PIM) and SLM for the transport of Pt(IV) under similar experimental conditions.

APARTAT 1

INTRODUCCIÓ GENERAL

We should be taught not to wait for inspiration to start a thing. Action always generates inspiration.

Inspiration seldom generates action.

Frank Jibolt

1. INTRODUCCIÓ

Els processos de separació es fan servir a moltes activitats industrials. Per a moltes empreses, aquests processos impliquen una gran part dels costos de fabricació d'algunes substàncies¹. D'altra banda, pel que fa a l'àmbit ambiental, el principal objectiu dels processos de separació és la recuperació, eliminació i/o tractament de determinats compostos. Per les raons esmentades, es considera que els processos de separació tenen un gran impacte econòmic i social.

Una separació es pot definir en general com la formació de grups homogenis de substàncies inicialment barrejades. La tria d'un mètode de separació determinat acostuma a estar condicionada per la quantitat de mostra existent, la resolució requerida, l'aplicabilitat, la selectivitat i la sensibilitat del mètode de separació².

1.1. Introducció general

De manera general, per a dur a terme una separació es tenen en compte les diferències en les propietats físico-químiques de les substàncies que es volen separar³: volatilitat, solubilitat, coeficient de partició, equilibri de bescanvi, geometria molecular, electromigració, energia cinètica molecular, etc. Considerant aquests factors, podem anomenar diverses de les múltiples tècniques de separació existents tenint en compte que els processos de separació es poden dividir en processos d'equilibri, processos controlats per la velocitat i processos de separació mecànica² (Taula 1.1).

Taula 1.1. Classificació dels processos convencionals de separació.

SEPARACIÓ D'EQUILIBRI	CONTROL DE LA VELOCITAT	SEPARACIÓ MECÀNICA
Evaporació	Difusió tèrmica	Filtració
Destil·lació	Difusió gasosa	Sedimentació
Desorció	Diàlisi	Centrifugació
Adsorció	Electrodiàlisi	Precipitació
Bescanvi iònic	Permeabilitat de gasos	etc.
Lixiviació	Electroforesi	
Osmosi	Ultrafiltració	
etc.	Osmosi inversa	
	etc.	

Les tècniques basades en la separació amb membranes destaquen per la seva simplicitat de preparació i manipulació. De fet, als darrers anys, els processos basats en membranes han interessat de forma considerable a molts tipus d'indústries pel seu valor tecnològic.

Cal dir que la separació mitjançant membranes és un fenomen que creix contínuament i que actualment s'empra a un elevat nombre de processos i aplicacions. L'interès industrial ha implicat l'evolució i el desenvolupament de les membranes d'una forma espectacular, considerant-les com una bona alternativa als processos convencionals de separació ja existents.

De manera breu es pot dir que els processos de separació que fan servir membranes presenten una sèrie d'avantatges que es poden resumir en els següents⁴.

- ✓ La separació es pot dur a terme de forma contínua.
- ✓ El consum d'energia acostuma a ser baix.
- ✓ Són processos fàcilment combinables amb altres processos de separació.
- ✓ Fàcil escalat dels processos.
- ✓ Les propietats de les membranes es poden modular.

D'altra banda però, també presenten alguns inconvenients⁵.

- ✗ La polarització per concentració i el bloqueig de la membrana.
- ✗ La curta vida de les membranes.
- ✗ La baixa selectivitat en general.

Tots els processos de separació amb membranes tenen en comú que la separació s'aconsegueix mitjançant almenys una membrana però, en molts casos se'n fan servir varies per tal d'augmentar l'eficiència. Així podem dir que, tot i que els processos de separació amb membranes es poden considerar inicialment simples, poden ser més complexos segons l'aplicació per a la qual s'utilitzen⁵. El repte que es planteja justament en aquest punt és trobar la membrana ideal i sense inconvenients per a cada aplicació. Cal tenir present que aquests processos de separació estan basats principalment en la cinètica: les separacions es porten a terme per l'actuació d'una força impulsora i no per l'existència d'un equilibri entre les fases de càrrega (amb l'espècie d'interès) i recuperació (fase receptora de l'espècie). És a dir, per a que es doni el transport a través de la membrana és necessari algun tipus de força a la fase de càrrega que impulsi els seus components (aquells que es volen separar) a travessar la membrana. Les principals forces impulsores són les diferències de pressió o de concentració entre ambdues fases de la membrana. També podem trobar processos regits per diferències de temperatura o de càrrega elèctrica.

El tipus de força impulsora entre les fases i la força que cal aplicar per tal de que la separació tingui lloc són les qüestions més importants des del punt de vista econòmic, perquè el consum d'energia està directament lligat a la diferència de pressió, de camp elèctric, etc.

L'aspecte energètic no és l'únic factor que s'ha de considerar dintre de la tecnologia de membranes, ja que sovint, durant els processos de separació mitjançant membranes, s'observa una disminució del flux i de la selectivitat en funció del temps, fet que disminueix l'eficiència del procés. Els dos principals fenòmens causants de l'empitjorament del funcionament de les membranes són la polarització per concentració a les solucions adjacents a la membrana i l'embrutiment d'aquesta (*fouling*). La polarització per concentració es dona per exemple als processos sotmesos a gradient de pressió. Aquest fenomen ve provocat per la distribució heterogènia dels components de la solució de càrrega causada pel propi funcionament del procés de separació. La concentració dels components que són objecte de la separació i que no travessen la membrana és molt més elevada a la fracció de la solució que està en contacte amb la membrana que no pas a la resta de solució. Com a conseqüència, es crea una capa a la superfície de la membrana, d'amplada δ , a la qual té lloc un gradient de concentració que suposa una resistència addicional al transport. La velocitat amb la qual els soluts arriben a la superfície de la membrana dependrà directament del seu coeficient de transferència de massa K , que és el quocient entre el seu coeficient de difusió (D) i l'amplada (δ) de la capa existent:

$$K = \frac{D}{\delta} \quad \text{Equació 1.1.}$$

El valor de K depèn de les condicions hidrodinàmiques del procés i cal optimitzar-lo. Aquest paràmetre és proporcional al cabal aplicat i al diàmetre hidràulic i , per tant, dependrà del tipus de membrana emprat. Per aquesta raó, l'avanç en el disseny i configuració de mòduls de membrana és una necessitat⁵.

Si les membranes s'utilitzen per a concentrar o purificar solucions (aquoses o orgàniques) diluïdes, el solvent i alguns dels components de la fase de càrrega flueixen a través de la membrana, mentre que altres components són retinguts per ella. Depenent de les propietats químiques i de la mida de les partícules de la fase de càrrega que es volen separar, s'utilitzen membranes amb unes o altres mides i distribucions de porus. Segons la mida mitjana de porus de la membrana o els components que pretenem separar, tenim els següents processos associats (Taula 1.2):

Taula 1.2. Processos de separació segons la porositat de la membrana i la pressió aplicada.

PROCÉS	MEMBRANA	MIDA DE PORUS	PRESSIÓ	SEPARACIÓ
Microfiltració	Porosa asimètrica	0,05-10µm	< 2bar	Partícules, bacteris
Ultrafiltració	Porosa asimètrica	1-100nm	1-10bar	Virus, proteïnes
Nanofiltració	Composta	< 2nm	10-25bar	Ions bivalents, microsoluts
Osmosi Inversa	Composta o asimètrica	< 2nm	15-80bar	Ions monovalents, microsoluts

Pel que fa als processos sotmesos a gradient de concentració, el solut que es transporta selectivament es veu afectat per l'esmentada concentració. El solut que es transporta amb més facilitat té una concentració més baixa a la solució en contacte amb la membrana que no pas en el si de la solució de càrrega. En conseqüència, en aquest cas també es crea una capa a la membrana que presenta resistència al transport i al flux dels analits. Els processos impulsats per diferència de concentració són molt diferents entre ells. Dintre d'aquests processos trobem: la separació de gasos, la pervaporació, la diàlisi i el transport mitjançant agents transportadors (o transport facilitat).

Per la seva banda, l'embrutiment de la membrana conegut com a *fouling* és conseqüència directa de la deposició irreversible de partícules a la superfície de la membrana per fenòmens d'adsorció, obstrucció de porus, precipitació i formació de gels o crostes, que novament generen una resistència extra al flux de les espècies. Per tal de minimitzar l'embrutiment de les membranes es pot fer un pretractament a la solució de càrrega, modificar les característiques de la membrana, millorar el disseny del mòdul i/o del procés⁶ i, per últim, dur a terme neteges de diferents tipus: hidràulic (inversions del sentit del flux del procés), mecànic, químic (ús d'àcids, bases, detergents, etc...) i elèctric (aplicant camps elèctrics a ambdós costats de la membrana)⁷.

La tecnologia de membranes encara ha d'afrontar diversos reptes, tot i que s'estan portant a terme avanços molt importants en el desenvolupament de la mateixa⁸. En aquest sentit, cal destacar que el nombre d'articles relacionats amb membranes polimèriques, inorgàniques i líquides ha augmentat de forma gairebé exponencial en els darrers trenta anys, tal i com es mostra a la Figura 1.1. on es representen el nombre de publicacions (sense tenir en compte les patents) registrades a la base de dades del *Chemical Abstracts Service* des de 1977.

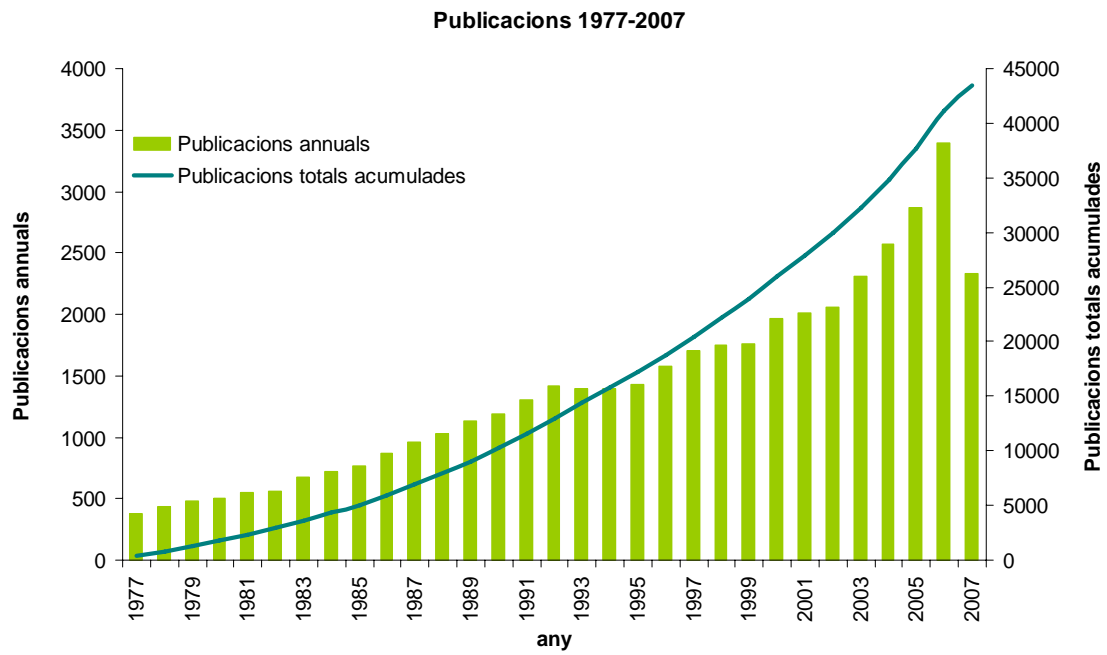


Figura 1.1. Nombre de publicacions relacionades amb la tecnologia de membranes dels darrers trenta anys segons el *Chemical Abstracts Service*.

1.2 Membranes. Classificació i característiques

Segons la definició més emprada, una membrana és una barrera selectiva que deixa passar a través seu determinades substàncies⁴. A la Taula 1.3. es recullen de manera no exhaustiva alguns processos de separació amb membranes i algunes de les seves aplicacions més comunes⁹.

Taula 1.3. Processos de separació amb membranes.

PROCÉS DE SEPARACIÓ	FORÇA IMPULSORA	SEPARACIÓ
Ultrafiltració	Pressió hidrostàtica	Solucions macromoleculares
Osmosi inversa	Pressió hidrostàtica	Microsoluts i sals en solució
Permeabilitat de gasos	Pressió hidrostàtica i gradient de concentració	Barreges de gasos
Diàlisi	Gradient de concentració	Compostos orgànics petits i sals de macromolècules en solució
Electrodiàlisi	Potencial elèctric	Ions d'aigua i soluts no iònics
Destil·lació amb membranes	Temperatura	Aigua i soluts no volàtils
Extracció amb membranes líquides	Gradient de concentració i/o reacció química	Ions i soluts de solucions aquoses

Per a portar a terme els esmentats processos de separació, en l'actualitat disposem d'un gran nombre de membranes diferents. Existeixen diversos criteris de classificació de les membranes; a la Figura 1.2. que es presenta a continuació, es mostra el criteri de classificació segons la naturalesa de les membranes¹⁰.

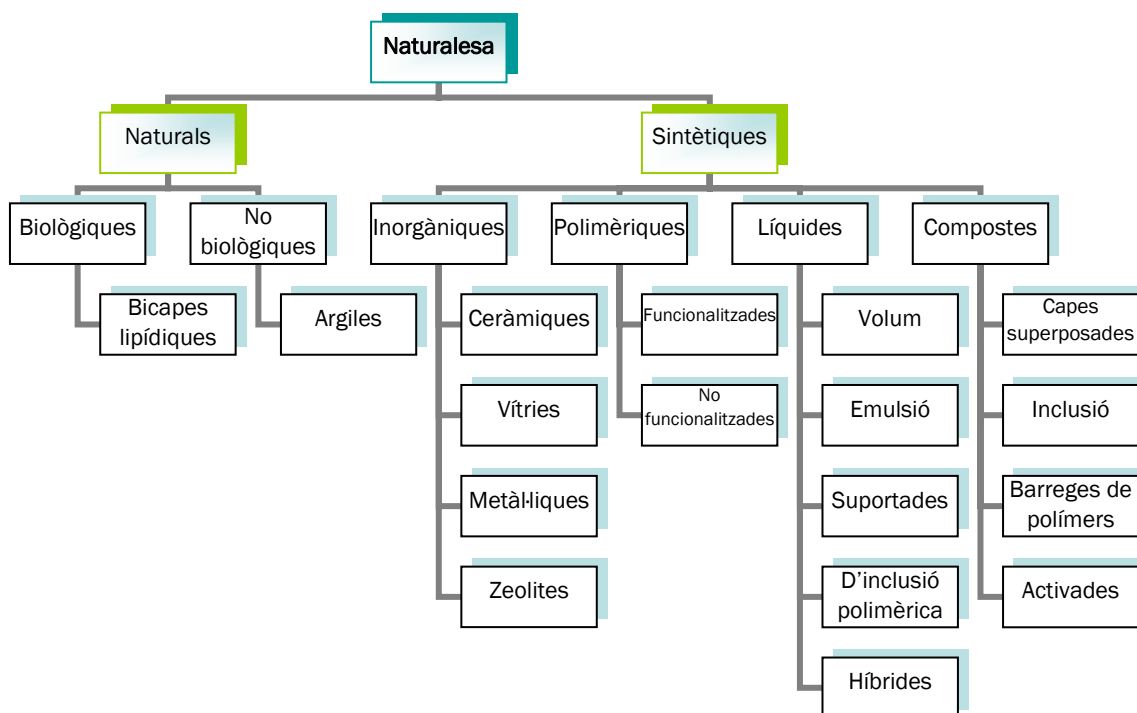


Figura 1.2. Classificació segons la naturalesa de les membranes.

1.2.1. Membranes inorgàniques

En aquest apartat es tractaran aquelles membranes inorgàniques de naturalesa sintètica. Gràcies a la seva composició, aquest tipus de membranes presenten com a principal característica una elevada estabilitat química i tèrmica. A més, són resistents a les diferències de pressió i són inerts respecte a la degradació microbiològica¹¹. De manera general, podem distingir quatre tipus diferents: les ceràmiques, les vítries, les metàl·liques i les basades en zeolites⁹.

Les membranes ceràmiques estan formades per la combinació d'un metall (com ara alumini, titani, zirconi o silici) amb un no-metall en forma d'òxid, nitrur o carbur. Aquest tipus de membranes és el més important dintre del grup de les membranes inorgàniques, tenint en compte el nombre i l'abast de les seves aplicacions. Es caracteritzen per tenir una elevada resistència als dissolvents, fet que les fa aplicables en processos de separació de fluids no aquosos. No obstant, alguns dels inconvenients més importants que cal tenir en compte a l'hora d'emprar aquest tipus de membranes són la seva fragilitat, la baixa relació superfície/volum i el seu elevat cost¹². Pel que fa a la seva síntesi, aquesta es fa habitualment per sinterització del material inorgànic a alta temperatura o seguint una ruta sol-gel d'òxids metàl·lics. El procés sol-gel, que s'inicia amb la síntesi d'una suspensió col·loïdal de partícules sòlides (sol) i la hidròlisi i condensació d'aquest sol per a formar un material sòlid ple de solvent (gel), permet la fabricació de materials en forma de monòlit o de pel·lícula prima a temperatures menors que els mètodes tradicionals¹³. Per la seva banda, les membranes vítries es preparen majoritàriament mitjançant tècniques de lixiviació. Aquesta tècnica consisteix en obtenir una barreja homogènia de diferents òxids a elevada temperatura (1000-1500°C) i posteriorment refredar-la i obtenir dues fases, una insoluble de SiO₂ i una altra soluble, que és la que es lixivia amb àcid o base donant lloc a la pèrdua dels components i a la formació dels porus, amb la consegüent obtenció de la membrana porosa¹⁴. Aquestes membranes acostumen a contenir òxids com ara SiO₂, B₂O₃ i Na₂O amb una estructura no cristal·lina. Un altre tipus de membranes inorgàniques són les membranes metàl·liques. Aquestes s'obtenen per sinterització de metalls en pols (acer inoxidable, tungstè, o molibdè) i el seu cost depèn tant dels materials d'origen com de l'energia necessària per a manufacturar-les. En aquest sentit, un inconvenient de les membranes metàl·liques formades per metalls nobles (per exemple pal·ladi) és el seu cost, motiu pel qual s'estudien membranes alternatives basades en altres metalls com el tàntal o el vanadi en combinació amb el pal·ladi¹⁵.

Finalment, les zeolites són materials inorgànics amb els que es poden fer membranes amb una mida de porus molt petita gràcies a la seva composició i estructura. Les zeolites estan formades per silicats d'alúmina cristal·lins i microporosos que permeten immobilitzar fàcilment catalitzadors al seu interior^{16,17}, donant lloc a reactors de membrana.

1.2.2. Membranes polimèriques

La gran variabilitat dels polímers, tant en composició com en propietats i costos, ha convertit a les membranes polimèriques en les més estudiades i aplicades actualment¹⁴. La gran quantitat de polímers existents permet escollir aquells que són més interessants pel disseny d'una membrana determinada ja que, segons l'aplicació concreta que tingui la membrana resultant, serà necessari potenciar unes propietats o altres. En aquest sentit, un punt clau és que els polímers tenen la capacitat d'adoptar diferents formes. La variació d'aquestes característiques afecta a la permeabilitat i la selectivitat de les membranes i, per tant, són propietats modulables en cert grau. Sovint, la tria del polímer es fa en funció de les seves característiques estructurals (pes molecular, flexibilitat i interaccions de cadena) i de les seves propietats (estabilitat química i tèrmica, cristallinitat i propietats mecàniques)¹⁸.

Les membranes polimèriques es poden classificar amb diversos criteris. A mode d'exemple, a la Figura 1.3. es mostra la classificació segons la seva estructura¹⁹:

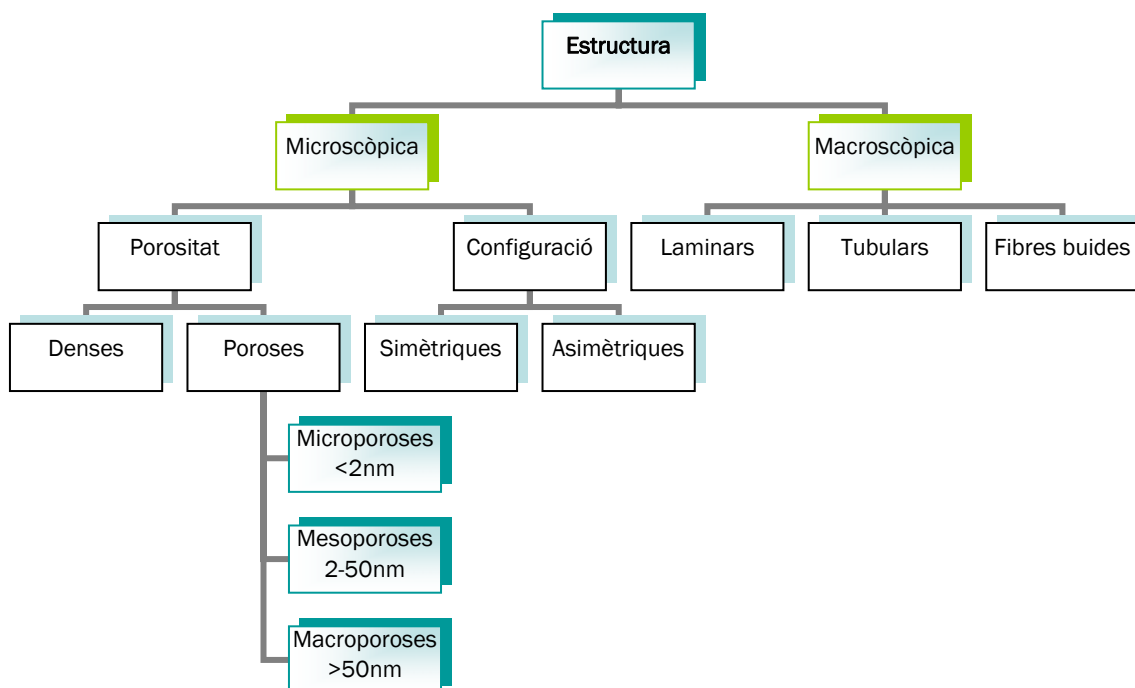


Figura 1.3. Classificació de les membranes segons la seva estructura.

Existeix un nombre molt elevat de materials que es poden fer servir per a la preparació de membranes. Les diferents tècniques emprades dependran principalment d'aquests materials emprats per tal d'obtenir les membranes amb les característiques desitjades.

1.2.3. Membranes líquides

Les membranes líquides són aquelles en les que un líquid immiscible actua com a barrera semipermeable entre dues fases²⁰. A través seu poden tenir lloc transferències de massa selectives a gasos, ions o molècules mitjançant processos de transport comparables als sistemes tradicionals d'extracció líquid-líquid. D'aquesta manera, amb les membranes líquides es poden portar a terme processos simultanis d'extracció i de recuperació d'espècies d'interès que són en certa manera, similars als processos d'extracció amb solvent i com en aquests processos, el transport des de la fase de càrrega fins a la receptora té lloc per una diferència en el potencial químic de las fases (força impulsora).

En les membranes líquides, un solvent orgànic actua com a separador entre fases aquoses i permet la dissolució de les espècies que cal separar. A més a més, és molt corrent l'addició a la fase orgànica d'agents transportadors que només són solubles a la membrana líquida i que faciliten la dissolució de l'espècie que es vol transportar, formant complexos o solvatant les esmentades espècies d'interès^{20,21}. Així, s'augmenta la selectivitat de les membranes líquides ja que es produeixen interaccions específiques i reversibles entre aquests transportadors i els substrats a transportar.

Al llarg del temps, els estudis amb membranes sintètiques líquides s'han realitzat en diferents configuracions^{20,22} entre les que destaquen les membranes de volum (*bulk liquid membranes*, BLM), les membranes d'emulsió (*emulsion liquid membranes*, EML), les membranes líquides suportades (*supported liquid membranes*, SLM), les membranes d'inclusió polimèrica (*polymeric inclusion membranes*, PIM) i les membranes híbrides (*hybrid membranes*, HM). Aquestes configuracions es mostren a la Figura 1.4.

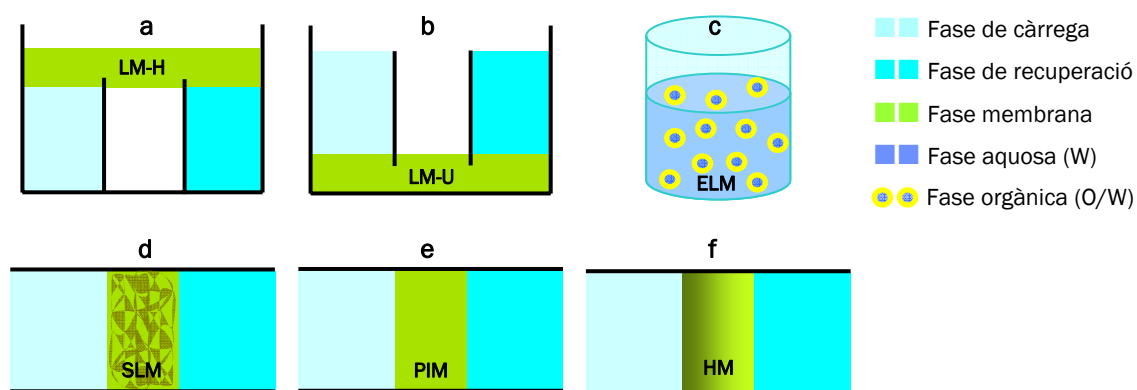


Figura 1.4. Diferents tipus de membranes: Líquides a) de volum tipus H (LM-H), b) de volum tipus U (LM-U), c) d'emulsió W/O/W (ELM). Amb conformació plana d) Membrana líquida suportada (SLM), e) Membrana d'inclusió polimèrica (PIM) i f) Membrana híbrida (HM).

A l'apartat 1.5. es parlarà de l'evolució i millora de les membranes líquides, evolució directament lligada amb els materials i les propietats que es descriuen a continuació.

1.3. Preparació de membranes

Les propietats de les membranes depenen fonamentalment dels materials que les componen i de la seva estructura. En funció del tipus de material de partida i de l'estructura final que es vol arribar a obtenir, es faran servir mètodes de preparació diferents.

1.3.1. Materials i propietats

En el cas de les membranes polimèriques es consideren els polímers que les formen. Pel que fa concretament a les membranes amb transport facilitat, s'han de considerar altres elements com els agents transportadors, els plastificants i els materials híbrids orgànics-inorgànics. A continuació es descriuen algunes de les propietats més característiques d'aquests materials⁴.

1.3.1.1. Polímers

Els polímers són compostos formats per repeticions d'unitats bàsiques anomenades monòmers. Químicament, els polímers són molècules de cadena llarga i de pes molecular alt, per aquesta raó, el terme macromolècules es fa servir freqüentment per a fer referència als materials polimèrics. Els primers polímers emprats per l'home van ser els productes naturals i d'altra banda, els primers polímers sintètics van mostrar moltes aplicacions en nous materials.

Pel que fa a les propietats dels polímers, aquestes són molt variades i cal escollir molt bé el polímer que es vol fer servir en funció de la seva aplicació, per tal de trobar el material que compleixi més encertadament les necessitats d'estabilitat química, d'estabilitat mecànica, d'estabilitat tèrmica, flexibilitat, cost, etc. Si no es disposa del polímer ideal per a una determinada aplicació, es pot optar per modificar-lo. Per exemple, hi ha alguns polímers lineals que quan s'escalfen, es fonen i esdevenen termoplàstics; per tal d'evitar aquesta fusió, es pot optar per realitzar reaccions d'entrecruament entre les cadenes lineals de polímers. Així, l'entrecruament enllaça les cadenes per a formar una xarxa, una manera de fer-ho es mitjançant l'ús de sofre, seguint el procés anomenat vulcanització²³. Una altra manera de modificar les propietats dels polímers és afegir determinades substàncies que es podrien anomenar de manera general additius modificadors. Aquests modificadors poden servir per a reforçar les propietats mecàniques dels polímers, com per exemple els silicats o el negre de carbó, que es fan servir a l'automoció per a augmentar la resistència a l'abradió. Els modificadors que no són de reforç poden proporcionar color, opacitat o simplement fer baixar el preu del producte quan es tracta de polímers que resulten excessivament cars en estat pur.

De fet, només alguns polímers es venen com a purs com per exemple, el polietilè i el poliestirè, i la gran majoria d'ells es venen habitualment amb additius.

Uns additius molt particulars són els plastificants, que són molècules petites que s'afegeixen a un polímer per tal de disminuir la seva temperatura de transició vítria o per a reduir la seva cristallinitat o la seva temperatura de fusió. D'aquests compostos se'n parlarà més endavant perquè són essencials per a augmentar les propietats de transport en determinats tipus de membranes.

Hi ha molts tipus de polímers però només una part d'aquests es poden emprar en la preparació de membranes (Taula 1.4.). Així doncs, des del punt de vista de la preparació de membranes, la selecció dels materials polimèrics és molt important. Com ja s'ha comentat anteriorment, tenint en compte les característiques del material i els processos que es vulguin portar a terme, s'escollirà un o altre polímer i segons el tipus d'aplicació, aquests hauran de ser més o menys flexibles, hidrofílics, hidrofòbics, funcionalitzats, etc.

Taula 1.4. Polímers més usats per a la preparació de membranes, segons la seva morfologia⁹

MEMBRANES POLIMÈRIQUES POROSES		MEMBRANES POLIMÈRIQUES DENSES	
Policarbonat	(PC)	Politrimetilsililpropí	(PTMSP)
Politetrafluoroetilè	(PTFE, Tefló)	Òxid de polifenilè	(PPO)
Florur de polivinilidè	(PVDF)	Polidimetilsolixà	(PDMS)
Polipropilè	(PP)	Poliestirè	(PS)
Poliàmida	(PA)	Poliàmida	(PA)
Èsters de cel·lulosa	(sense acrònim)	Clorur de polivinil	(PVC)
Polisulfona/Polietersulfona	(PSf/PES)	Policarbonat	(PC)
Poliacrilnitril	(PAN)	Polisulfona/Polietersulfona	(PSF/PES)
Poliimida/Polieterimida	(PI/PEI)	Polietilèterftalat	(PET)
Polieteretercetona	(PEEK)	Acetat de cel·lulosa/Etilcel·lulosa	(CA/EC)
		Polimetilpentè	(PMP)
		Polipropilè	(PP)
		Policloroprè	(PCR)
		Polietilè	(PE)
		Poliimida/Polieterimida	(PI/PEI)

Alguns factors estructurals dels materials polimèrics i la seva influència a les propietats finals de les membranes que es poden fabricar amb ells es detallen a continuació:

i) *Flexibilitat de la cadena polimèrica.* Aquest factor ve determinat pel caràcter de la cadena principal i per la natura de les cadenes laterals. Segons la saturació de la cadena principal, els enllaços podran rotar o no, donant lloc a una cadena flexible o rígida. En general, la presència de grups aromàtics o heterocicles a la cadena principal redueix la flexibilitat però augmenta l'estabilitat tèrmica i química. Pel 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 ells i a més, no permetran el moviment dels enllaços, limitant 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 promig i la seva distribució. El mateix polímer provinent de diverses fonts pot tenir un pes molecular diferent. Un paràmetre important i difícil de controlar als polímers sintètics i a la majoria de polímers naturals (excepte les proteïnes) és precisament la distribució dels pesos moleculars. En l'obtenció d'un mateix polímer, es poden tenir cadenes de llargària variable. Es pot calcular el pes molecular promig de dues maneres: l'anomenat *pes molecular promig en nombre* (M_n), i el *pes molecular promig en pes* (M_w). Aquests dos pesos moleculars es poden calcular a partir de les equacions 1.2. i 1.3. on N_i és el nombre de molècules amb un pes molecular M_i . Per a distribucions individuals amb un únic pic, M_n està a prop del pic i M_w és sempre més gran. Per distribucions simples, M_w pot ser entre 1,5 i 2,0 vegades el valor de M_n .

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad \text{Equació 1.2.} \quad M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad \text{Equació 1.3.}$$

La relació M_w/M_n s'anomena *índex de polidispersitat* i proporciona una definició senzilla de la distribució dels pesos moleculars.

iii) *Interacció entre cadenes.* Depenent del tipus de polímer, les interaccions seran diferents. Als 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 a les propietats físiques dels polímers i conseqüentment a la seva permeabilitat.

iv) Estat del polímer. La flexibilitat de la cadena, les seves interaccions o el seu pes molecular influeixen en gran mesura en les propietats del polímer. Però hi ha un altre paràmetre que cal tenir en compte: 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 que la rotació de les cadenes polimèriques és més lliure i permet obtenir membranes més flexibles⁶. Existeix una gran variabilitat de polímers amb valors de T_g diferents que permet escollir els polímers més adequats a cada aplicació. Per altra banda, el grau de cristallinitat 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 a les propietats mecàniques i de transport de la membrana. En general, els elastòmers presenten major permeabilitat que els polímers cristal·lins però tot i així existeixen 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 als 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 donat que si la temperatura és molt alta es pot arribar a la degradació irreversible (descomposició, oxidació, etc.).

1.3.1.2. Plastificants

Tal i com s'ha citat abans, els plastificants emprats per a modificar els polímers són normalment molècules petites relativament poc volàtils i fàcilment solubles en el polímer. És ben conegut que els additius com els plastificants poden flexibilitzar la matriu d'una membrana. El plastificant s'introdueix entre les molècules del polímer i incrementa la distància entre aquestes molècules, reduint la intensitat de les forces intermoleculares²⁴.

La temperatura de transició vítria (T_g) d'un sistema de membrana plastificat disminueix a mesura que s'augmenta la quantitat de plastificant. Això implica 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'aquestes forces són les de Van der Waals, que són molt abundants però febles i poc específiques. A més, les interaccions polars, que són molt més fortes, només tenen lloc quan hi ha presents centres polars a la molècula²⁴. Aquestes

darreres provoquen que s'obtinguin membranes rígides amb una estructura tridimensional que desfavoreix la difusió de la matèria²⁵. Per aquest motiu els plastificants s'empren quan es vol incrementar el flux de les espècies d'interès a través de les membranes, així com per a millorar les propietats de flexibilitat i feblesa esmentades anteriorment.

Pel que fa a la seva estructura química, els plastificants acostumen a ser compostos orgànics que contenen un esquelet alquílic hidrofòbic amb un o més grups polars. Un equilibri entre les parts polars i no polars dels plastificants és un factor important que afecta a la membrana²⁶. D'una banda, un increment en la llargada de les cadenes alquílques implica un plastificant més viscos i hidrofòbic que dificulta el transport. D'altra banda, si s'augmenta massa el nombre de grups polars, també s'augmenta la hidrofilitat del plastificant fent-lo menys eficient si se superen els límits de solubilitat dins de la matriu polimèrica, ja que aquest pot passar a la fase aquosa. Existeixen diversos estudis en els que es demostra que hi ha una correlació lineal entre la viscositat del plastificant i els fluxos de transport d'ions metàl·lics²⁷ per tant, un paràmetre que afecta a les velocitats de transport a través de les membranes és la viscositat del plastificant.

La concentració del plastificant és un altre 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 donar-se un efecte conegut com antiplastificant²⁴. La concentració mínima de plastificant varia àmpliament segons el polímer amb el que es treballa i segons la natura del propi plastificant. Pel contrari, un excés de plastificant també és problemàtic ja que pot passar cap a la interfase membrana/fase aquosa creant 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 de la concentració compatible, la pèrdua esdevé més important. Així doncs, un excés de plastificant, pot implicar la reducció de la resistència mecànica de la membrana així com l'impossibilitat de la seva utilització.

És interessant comentar que existeixen agents extractants com les sals d'amoni quaternàries o els èsters d'àcids fosfòrics que poden actuar com a plastificants al mateix temps que realitzen una funció com agents transportadors. Tal i com es veurà més endavant, aquest fet es dóna a les membranes preparades en aquest estudi.

1.3.1.3. Transportadors

En el cas concret de les membranes líquides, el transport a través de la membrana es porta a terme amb agents transportadors. Es pot definir un agent transportador com una substància que transporta un material determinat de forma activa i selectiva. El transportador reconeix el substrat de forma específica (complexació, parell iònic, bescanvi d'ions, etc.), es solubilitza en la membrana i facilita el transport dels ions a través seu.

Aquest tipus de membranes estan basades en el procés d'extracció líquid-líquid, que es pot descriure en dues etapes, la primera en la que l'espècie d'interès es transfereix a una fase orgànica formant un complex i la segona en la qual l'espècie és transferida a una fase aquosa. Els agents transportadors emprats pel transport d'aquestes espècies es situen en aquesta fase orgànica. L'estructura molecular dels transportadors així com la química involucrada en els processos de complexació i transport són dels factors més importants que governen la selectivitat de les membranes líquides.

En general hi ha una sèrie de característiques desitjables pels transportadors emprats que es poden resumir en els següents punts²⁸:

- Alta capacitat de càrrega de l'espècie d'interès
- Selectivitat per l'espècie d'interès escollida
- Bona solubilitat a la fase orgànica o membrana
- Velocitats considerables d'extracció
- Extracció de l'espècie d'interès al pH escollit
- Alta estabilitat química
- Baix cost

El nombre de transportadors emprats per a la fabricació de membranes líquides és molt elevat. Podem classificar-los en bàsics, àcids, quelatants, neutres, solvatants, macrocíclics i macromoleculars. A la taula següent es mostren alguns exemples d'aquests transportadors. Els transportadors àcids, bàsics i solvatants mostrats a la Taula 1.5. són reactius comuns en l'extracció amb solvents i s'han estudiat àmpliament fent-se servir en nombroses aplicacions industrials²⁹⁻³¹.

Pel cas concret en que l'espècie d'interès sigui un metall, els transportadors bàsics i neutres generalment presenten una baixa selectivitat pels mateixos. L'ió metàl·lic reacciona via un mecanisme de parell iònic amb els bàsics i per solvatació amb els neutres³². Els dos mecanismes estan governats per forces electrostàtiques de natura inespecífica.

Pel que fa als transportadors àcids, la seva selectivitat està controlada pel pH^{33,34}. Alguns agents quelatants poden oferir una selectivitat molt elevada ja que presenten una interacció conformacional amb els ions^{34,35}. En general els transportadors que millors resultats de selectivitat presenten són les macromolècules i els macrocicles, tot i que aquesta pot variar significativament segons la seva estructura química^{36,37}.

En aquest treball s'han portat a terme estudis amb dos transportadors àcids (D2EHPA i D2EHDTPA) i un bàsic (Aliquat 336).

Taula 1.5. Classificació dels diferents tipus de transportadors.

TIPUS DE TRANSPORTADOR	FAMÍLIES DE TRANSPORTADORS	EXEMPLES	ESPÈCIES D'INTERÈS
Bàsics	Amines quaternàries	Clorur de metiltrioctilamoni (Aliquat 336)	Au(III), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pd(II), Pt(IV), aminoàcids, etc
	Amines terciàries	Tri-n-octilamina (TOA)	Cr(VI), Zn(II), Cd(II), Pb(II)
Àcids	Àcids alquilfosfòrics	Àcid Di(2-etilhexil)fosfòric (D2EHPA)	Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II)
		Àcid Di(2-etilhexil)ditiòfosfòric (D2EHDTPA)	Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II)
	Àcids carboxílics	Lasalòcid A	Pb(II), Cu(II), Cd(II)
	Hidroxioximes	LIX® 84-I	Cu(II)
	Hidroxiquinolina	Kelex 100	Pb(II), Cd(II)
Neutres o solvatants	Èsters d'àcids fosfòrics	Tributilfosfat (TBP)	U(VI)
	Èsters d'àcids fosfònics	Dibutilbutilfosfonat (DBBP)	As(V)
	Altres	Òxid de trioctilfosfina (TOPO)	Pb(II), Ce(III), Cs ⁺ , Sr(II)
Macrocíclics i macromoleculars	Èters corona	Diciclohexà-18-corona-6 (DC18C6)	Na(I), K(I), Li(I), Cs(I), Ba(II), Sr(II), Pb(II), Sr(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I), Au(III), Cd(II)
	Calixarens	Di-ter-butilciclohexil-18-corona-6 (dtBuDC18C6)	Na(I), K(I), Li(I), Cs(I), Ba(II), Sr(II), Pb(II), Sr(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I), Au(III), Cd(II)
	Altres	Batofenantrolina	Lantànids

1.3.1.4. Materials híbrids orgànics-inorgànics

L'estudi de materials híbrids orgànics-inorgànics és un tema de gran interès com ho demostra l'augment de publicacions en aquest camp³⁸. De les primeres investigacions referents als materials híbrids estructurals basats en xarxes de silici i carboni s'ha passat a centrar esforços pel disseny de materials híbrids funcionals que aprofitin l'activitat química dels seus components. El desafiament principal està en aconseguir sintetitzar combinacions híbrides que mantinguin o millorin les propietats de cadascun dels seus components, però eliminant o reduint les seves limitacions particulars. En aquest sentit, el disseny dels materials híbrids intenta aconseguir formar materials nous amb propietats millorades. Aquesta aproximació s'ha utilitzat reeixidament aquests darrers anys en el disseny de polímers híbrids³⁹ preparats per procediments sol-gel⁴⁰⁻⁴⁴ mitjançant els quals també es poden atrapar altres substàncies actives⁴⁵. En aquest camp els científics apunten cap a produir materials estructurals amb propietats situades entre les dels vidres i les dels polímers orgànics⁴⁰. En alguns casos, les expectatives van més enllà de la força mecànica i l'estabilitat tèrmica i química i es busquen materials nous amb propietats òptiques i elèctriques millorades⁴⁶⁻⁵⁰, luminiscència^{44,51-55}, conductivitat iònica⁵⁶⁻⁵⁸, selectivitat,⁵⁹⁻⁶² etc.

Quan considerem la varietat d'espècies inorgàniques, molècules orgàniques i polímers dels quals disposem, queda clar que la varietat de combinacions és enorme.

- L'elecció del polímer es fa a partir del seu comportament mecànic i tèrmic. Altres propietats com el balanç hidrofílic/hidrofòbic, l'estabilitat química, les propietats electròniques o la funcionalitat, s'han de tenir en compte també per a escollir el component orgànic.
- Habitualment, els materials híbrids obtinguts finalment no tenen exactament la suma de les propietats dels materials primaris, sinó que s'espera un efecte sinèrgic de les seves propietats com a resultat de la coexistència de les dues fases.

Una primera classificació que es pot realitzar dels materials híbrids es basa en la natura de la interfase orgànica-inorgànica, és a dir, en la interacció química entre els seus components⁴². Els materials de Classe I serien aquells composts per fases embegudes l'una en l'altra, donant lloc a híbrids on les interaccions entre les fases orgànica i inorgànica es limiten a enllaços febles (ponts d'hidrogen, enllaços iònics, interaccions de van der Waals, etc.). Els materials de Classe II serien aquells on les fases orgànica i inorgànica estan enllaçades entre elles mitjançant enllaços químics forts (covalents o iono-covalents).

Per altra banda, també es pot fer una segona classificació en funció de la distribució o dispersió dels materials, tenint en compte el criteri amfitrió-hoste. Així, ens referirem a materials o compostos orgànics-inorgànics (OI) quan la fase orgànica acull una fase inorgànica al seu interior i materials o compostos inorgànics-orgànics (IO) al cas contrari.

Pel que fa als procediments sintètics per tal de preparar els materials híbrids, les rutes sintètiques més habituals es fonamenten en la síntesi sol-gel. A la Figura 1.5. es mostra de forma genèrica el procés sol-gel emprat per la preparació de materials híbrids.

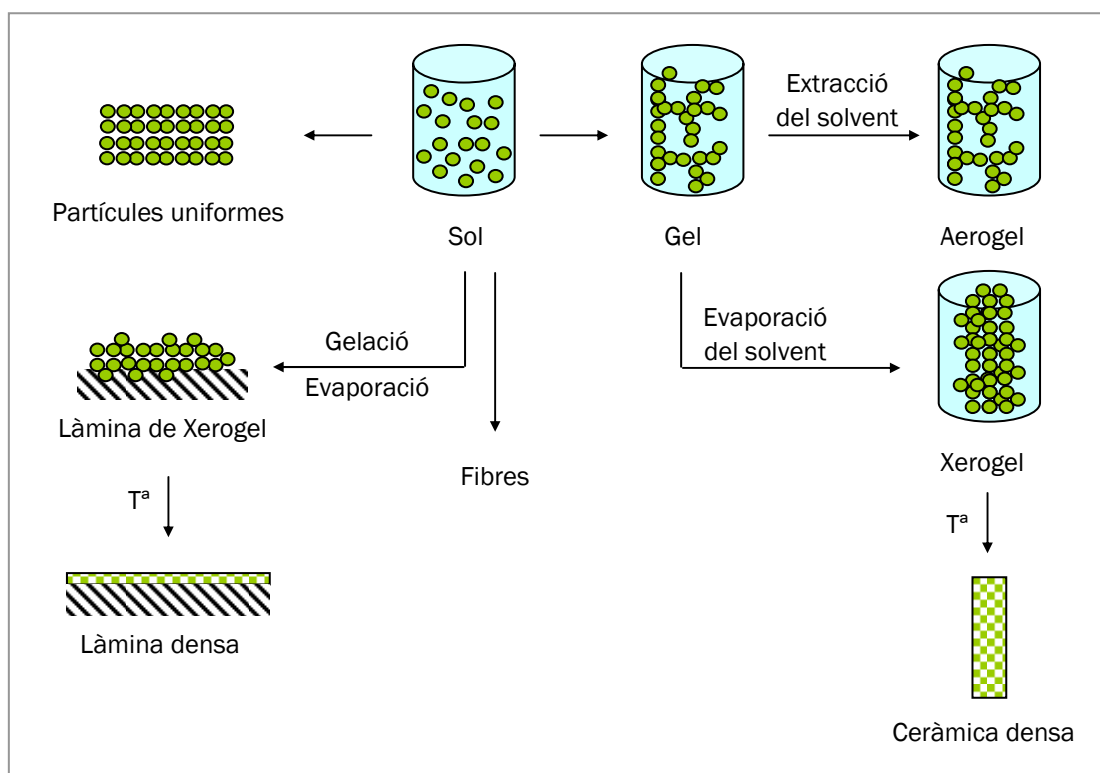
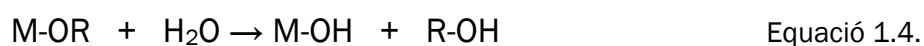


Figura 1.5. Visió general del procés Sol-Gel amb les diferents etapes que el conformen.

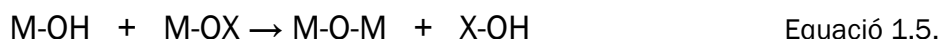
La preparació de materials ceràmics es porta a terme a partir de la preparació d'un sol, la posterior gelació d'aquest sol i finalment, la separació del solvent¹³. Els sols es poden produir per precursors orgànics o inorgànics i poden consistir en partícules denses d'òxids o clústers polimèrics. D'altra banda, segons Judeinstein i Sanchez⁴² el procés sol-gel també es pot definir com la formació de materials inorgànics barrejats en un solvent a través del creixement de polímers entrecreuats, aquest creixement pot ser variat per l'addició de modificadors.

En general, el procés de fabricació de materials híbrids via sol-gel es porta a terme fent servir alcòxids metàl·lics en una síntesi de dos passos. El primer pas en la síntesi sol-gel és la hidroxilació del grup metall-alcoxi que té lloc seguint la següent reacció d'hidròlisi:



D'aquesta manera es generen primer els grups hidroxil reactius i després té lloc la reacció de policondensació, que pot donar-se per dues vies en competició.

- Oxolació: Es forma un enllaç d'oxigen.



- Olació: Té lloc la formació d'un enllaç hidroxo.



Per a controlar la mida i la morfologia del producte obtingut, s'ha de controlar la natura de les espècies intermèdies. Altres paràmetres a tenir en compte són la reactivitat del metall i del grup alcoxi, la relació $\text{H}_2\text{O}:\text{M}$ a la hidròlisi, el dissolvent, la temperatura de reacció, etc. Per exemple, els alcòxids dels metalls de transició són molt reactius i la seva hidròlisi dóna immediatament els oxo-polímers.

Resumint, controlant la natura de les fases orgànica i inorgànica, buscant dissolvents adequats i reactius compatibles per les dues fases, es controlen les propietats del material final tals com la mida, la morfologia i la natura de la interfase d'interacció.

Existeixen moltes possibles combinacions de matrius orgàniques i inorgàniques que donen lloc a materials híbrids. Per tal d'entendre aquesta variabilitat, a continuació es presenten diferents tipus de materials agrupats segons la seva família (Classe I, Classe II). A la Taula 1.6. es mostra la clau de símbols que es faran servir a les figures que mostren les reaccions d'obtenció de materials híbrids.

Taula 1.6. Clau dels símbols i reaccions de polimerització.

GRUP	SÍMBOL	GRUP	SÍMBOL
Precursor inorgànic de Si (alcòxid)		Alcòxid de Si amb grups làbils	
Alcòxid de Si funcionalitzat		Polímer acabat amb dos grups de Si	
Alcòxid de Si modificat orgànicament		Clúster inorgànic de Si	
Monòmer orgànic		Cadenes polimèriques	

i) Materials Híbrids de Classe I. Tipus i preparació

A continuació es detallen alguns dels materials de classe I i la seva preparació.

- *Compostos orgànics embeguts en una matriu sol-gel.* La representació més simple d'un material híbrid és la de petites molècules orgàniques que queden atrapades a una xarxa inorgànica. Aquesta definició es correspondria amb el dopat d'una matriu sol-gel amb compostos orgànics, ions orgànics o molècules orgàniques, resultant productes amb determinades propietats òptiques (propietats fluorescents, fotocromiques o òptiques no lineals).
- *Polímers orgànics preparats a partir de monòmers embeguts a una matriu sol-gel.* Com que les matrius inorgàniques sol-gel són normalment estructures molt poroses, els porus es poden omplir a través de la immersió en una solució que contingui un monòmer orgànic polimeritzable i un catalitzador⁶³. En un segon pas es pot portar a terme la polimerització orgànica iniciant-la per radiació UV o escalfant (Figura 1.6.).

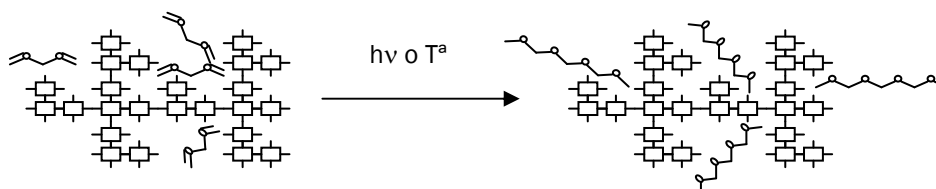


Figura 1.6. Monòmers orgànics fixats en matrius sol-gel i seguits de polimerització.

- *Partícules inorgàniques dispersades dins d'un polímer orgànic.* El procés habitual es basa en barrejar el polímer i les partícules inorgàniques. L'elevada viscositat de vegades produeix l'aglomeració de les partícules, però si es fa servir un dissolvent apropiat, es pot evitar la falta d'homogeneïtat.
- *Polímers amb partícules inorgàniques generades in situ.* Una possibilitat per a evitar la no homogeneïtat dels materials obtinguts introduint les partícules inorgàniques als polímers, consisteix en inserir clústers inorgànics a l'estructura polimèrica⁶⁴. Un mètode típic per a fer-ho consisteix en barrejar el polímer i l'alcòxid del metall en un dissolvent adequat. En un segon pas, l'aigua i el catalitzador s'afegeixen a la barreja i la policondensació inorgànica es dona *in situ* (Figura 1.7.).

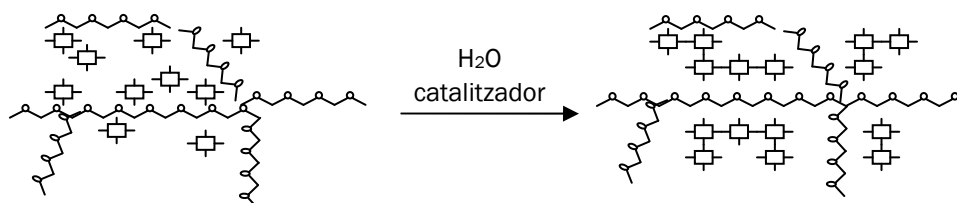


Figura 1.7. Polímer amb partícules orgàniques que creixen *in situ*.

- *Formació simultània de xarxes orgàniques - inorgàniques interpenetrades.* Per a obtenir materials homogenis, la mida i la forma dels nanodominis han de ser controlades. Un problema important és que els materials es poden encongir durant l'evaporació del dissolvent⁴⁰. Generalment els processos sol-gel es porten a terme en dissolvents diluïts que es poden extraure després de la formació de la xarxa.

ii) Materials Híbrids de Classe II. Tipus i preparació

Els materials de classe II són estructures híbrides a les quals els components orgànics i inorgànics s'uneixen a través d'enllaços covalents. Les molècules usades per a la construcció dels híbrids de classe II, tenen com a mínim dues funcionalitats. D'una banda els grups alcoxi (R-OM) que poden donar reaccions d'hidròlisi-condensació en presència d'aigua i obtenir així un esquelet d'oxo-polímers i d'altra banda, enllaços metall-carboni que són estables en reaccions d'hidròlisi. L'estabilitat de l'enllaç M-C depèn de la natura del catió metàl·lic, són estables en front la hidròlisi els enllaços amb els metalls Si, Sn, Pb, Hg o P. En canvi no són estables els cations dels metalls de transició.

- *Híbrids obtinguts amb alcòxids de silici modificats orgànicament.* S'han descrit molt bé les síntesis i les propietats de molècules del tipus $\text{Si}(\text{OR})_{4-x}\text{R}'_x$ i, fins i tot, moltes molècules d'aquest tipus són comercials. Si els grups R' són del tipus amina, vinil, etc, hi poden tenir lloc diverses reaccions. S'han desenvolupat diferents mètodes per a l'obtenció d'aquest tipus de materials híbrids:

- *Síntesi seqüencial:* en aquest mètode les dues xarxes (orgànica i inorgànica) s'obtenen seqüencialment en una reacció de dues passes (Figura 1.8.). Primer es crea la xarxa inorgànica per policondensació de l'alcòxid de Si, la qual cosa implica la formació d'oxo-polímers envoltats de grups orgànics, i en segon lloc es produeix una reacció orgànica entre els radicals orgànics. Els modificadors de xarxa s'han estudiat àmpliament per a variacions de superfície, al camp de la corrosió, tractaments de superfícies, membranes i cromatografia.

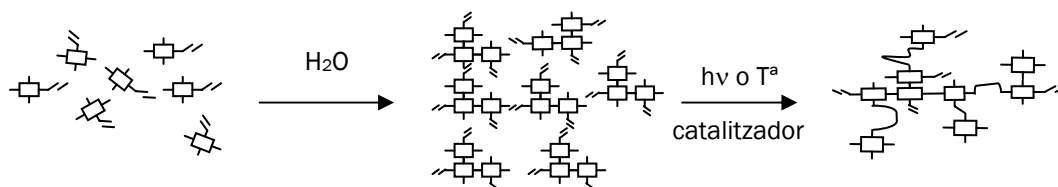


Figura 1.8. Síntesi de materials híbrids a partir d'àtoms de Si orgànicament modificats.

- Ús d'alcoxilsilans polifuncionals⁶⁵: és a dir, d'unitats orgàniques (R') unides a dos o més grups $\text{Si}(\text{OR})_3$ a través d'enllaços Si-C. Els grups condensen en presència d'aigua i catalitzador per a obtenir el material híbrid (Figura 1.9.).

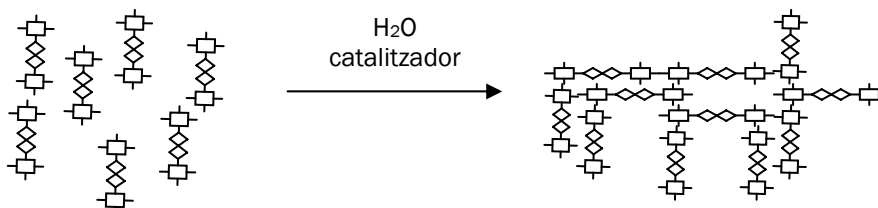


Figura 1.9. Síntesi de materials híbrids amb alcoxilsilans polifuncionals.

- Ús d'alcoxilsilans funcionalitzats per polímers: els primers materials s'obtenen per reacció de precursors organometàl·lics i polímers naturals. Aquests polímers funcionals tenen grups hidroxil que poden reaccionar amb els polímers que contenen els grups M-O que es formen *in situ*. Els entrecreuant s'usen per a controlar la viscositat de la solució. S'han fet estudis on la síntesi és directa amb mètodes organometàl·lics o acoblant reactius amb trialcoxilsilans (Figura 1.10.).

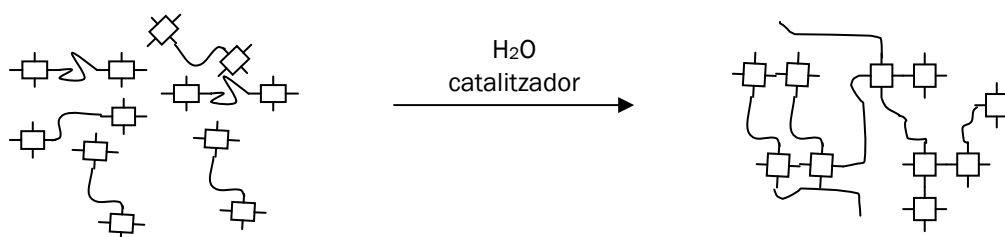


Figura 1.10. Síntesi de materials híbrids amb alcoxilsilans polifuncionalitzats per polímers.

Les propietats finals del polímer híbrid depenen de les del polímer orgànic, de la fase de dispersió i de l'homogeneïtat a escala de nanòmetres. També depenen dels precursors, de les reaccions d'hidròlisi i condensació, de la densitat dels reactius i de la natura del catalitzador.

- *Híbrids basats en xarxes d'òxids de metalls de transició*. Per tal d'obtenir materials híbrids d'aquest tipus, l'aproximació més fàcil és usar capes de sílice. Les superfícies d'oxo-polímers dels metalls de transició o col·loides tenen una gran densitat en grups hidroxil que poden reaccionar amb alcòxids de Si o amb alcòxids que estan modificats orgànicament per a donar enllaços del tipus M-O-Si. Aquesta capa orgànica pot reaccionar amb monòmers orgànics i formar una nova capa orgànica al voltant del polímer del metall-oxo.

La síntesi d'aquestes estructures híbrides requereix l'ús d'agents complexants amb una funció orgànica reactiva que pot ser polimeritzada. Les polimeritzacions orgàniques i inorgàniques es poden portar a terme seqüencialment i fins i tot simultàniament. Per aquest darrer cas, cal afegir aigua i un iniciador radicalari a la solució precursora.

- *Híbrids basats en la construcció de blocs amb plantilla.* S'usen aquests blocs com unitats per a obtenir les estructures híbrides. Les reaccions de hidrosililació són les que es fan per acoblar aquests blocs (Figura 1.11.). Aquests materials es fan servir com espaiadors per a produir materials de porositat controlada. Al cas de clústers d'oxometalls de transició, els enllaços es trenquen en presència d'aigua.

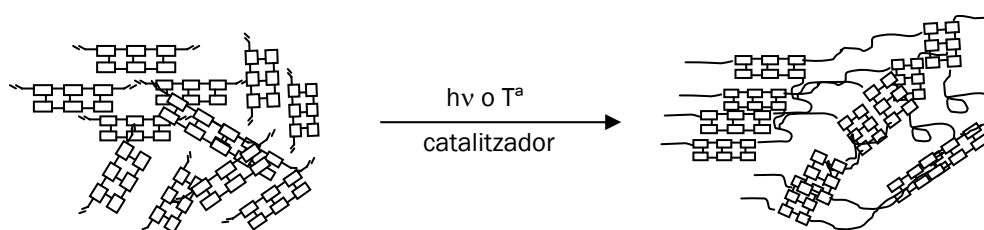


Figura 1.11. Híbrids basats en la construcció de blocs amb plantilla.

Per a dur a terme aquest treball s'ha escollit el sistema de partícules inorgàniques dispersades dins d'un polímer orgànic. Es tracta d'un sistema senzill i innovador que obre la porta al desenvolupament de noves membranes amb característiques especials si es modifiquen els precursors o els mètodes de síntesi d'aquestes.

1.3.2. Mètodes de síntesi de membranes

Existeix una gran varietat de materials sintètics que poden ser emprats en la preparació de membranes. Aquests tipus de materials poden ser inorgànics (vidre, metall, etc.) o orgànics, incloent tot tipus de polímers, com ja s'ha esmentat als apartats anteriors. El tipus de material que s'escull determina el mètode de preparació emprat, la morfologia de la membrana i fins i tot el mecanisme de transport.

En general podem parlar de l'obtenció de dos tipus de membranes, les isotròpiques o denses i les anisotròpiques o poroses. Les membranes denses o isotròpiques per exemple, són rarament emprades en processos de separació a escala industrial, ja que el flux a través d'aquestes membranes relativament primes és massa baix per a aquests tipus d'aplicacions. No obstant, són molt emprades a nivell de laboratori perquè permeten caracteritzar àmpliament les propietats de les membranes. D'altra banda, les membranes anisotròpiques són estructures en capes en les quals la porositat, la mida de porus o fins i tot la composició de la membrana pot canviar al llarg de la superfície d'aquesta.

Habitualment, aquest tipus de membranes tenen una capa selectiva prima suportada en un substrat microporós altament permeable. Donat que la capa selectiva és molt prima, el flux a través de la membrana serà molt elevat conservant les propietats selectives.

A la Figura 1.12. es mostra una classificació segons els diferents mètodes de preparació emprats. En la preparació de membranes polimèriques destaquen la inversió de fase, el recobriment, la sinterització, l'estirament i el gravat de porus.

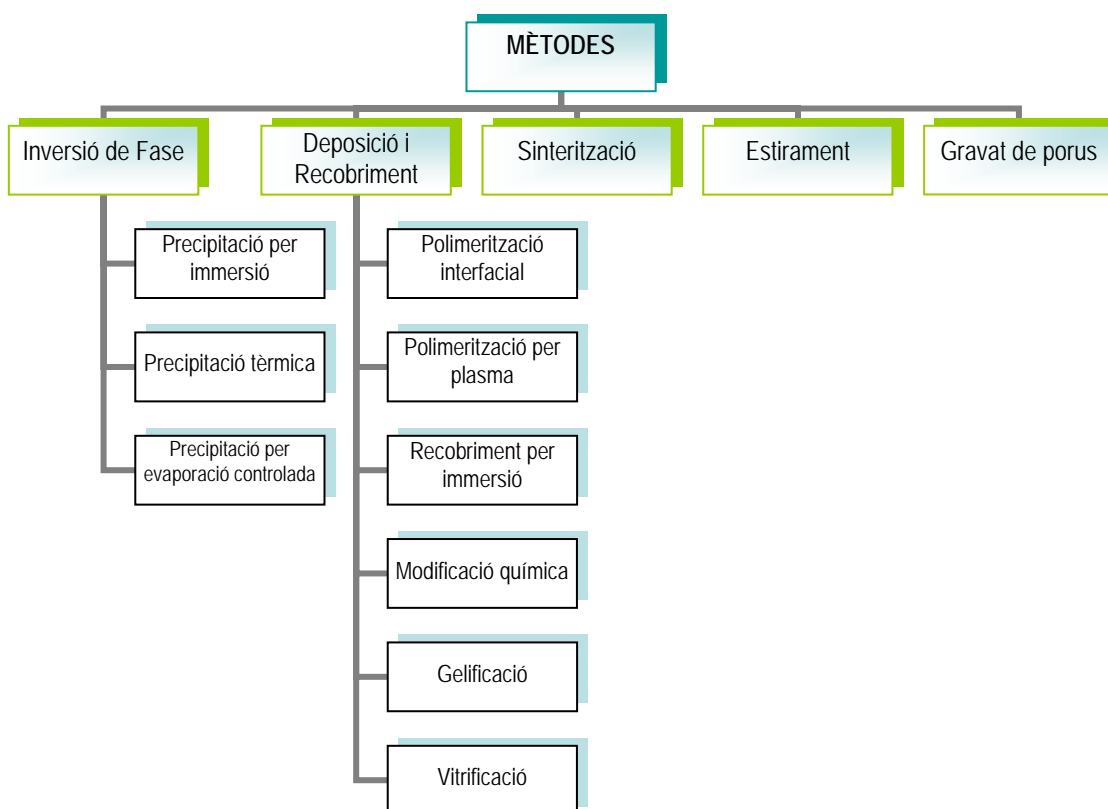


Figura 1.12. Classificació segons els diferents mètodes de preparació.

Les tècniques emprades en aquest treball són d'una banda, la inversió de fase en les seves variants de precipitació per evaporació controlada i de precipitació per immersió, i d'altra banda, la polimerització interfacial que es fa servir pel recobriment i la deposició. També s'han fet servir mètodes de síntesi de materials híbrids orgànics-inorgànics.

1.3.2.1. Inversió de fase

El terme "inversió de fase" descriu el procés a través del qual una solució polimèrica líquida canvia d'una a dues fases. En un primer estadi, es passa d'un únic líquid a dos (*demixing*), un ric en polímer i que en solidificar conformarà la matriu polimèrica de la membrana i un pobre en polímer que donarà lloc a la formació dels porus. L'obtenció de membranes per inversió de fase pot tenir lloc per diferents vies: precipitació per immersió en un bany d'un no-solvent (Loeb-Sourirajan), precipitació per absorció d'aigua d'una

atmosfera humida, evaporació d'un dels solvents de la solució de partida per a provocar la precipitació, etc. Dos d'aquests processos es detallen més endavant.

La importància d'aquest tipus de membranes no va ser reconeguda fins que Loeb i Sourirajan⁶⁶ van preparar les primeres membranes d'osmosi inversa de flux elevat. Aquestes presentaven un ordre de magnitud del flux més gran que les membranes isotròpiques preparades anteriorment amb els mateixos materials.

i) Precipitació per Evaporació Controlada

Aquest mètode és el primer i més simple per a preparar membranes microporoses per inversió de fase. El mètode consisteix en dissoldre el polímer en una barreja de dos dissolvents adequats, un d'ells volàtil i on es solubilitza el polímer i l'altre menys volàtil com per exemple aigua. La solució de polímer es situa sobre un suport que pot ser porós o no porós, on el solvent volàtil s'evapora mentre que la solució de partida s'enriqueix del solvent no volàtil, donant pas a la precipitació del polímer i a la formació de l'estructura de la membrana. Aquest procés continua fins que la membrana es forma completament, o es pot aturar fixant l'estructura de la membrana per immersió en un bany de precipitació del no-solvent. El procés de precipitació per a formar aquestes membranes és molt més lent que el procés d'immersió (Loeb-Sourirajan) i per tant, les membranes que s'obtenen són denses i homogènies⁴. En aquest estudi s'han preparat membranes dissolent el polímer en cloroform, dipositant la solució en una placa de Petri i deixant evaporar a unes condicions determinades (Figura 1.13.).

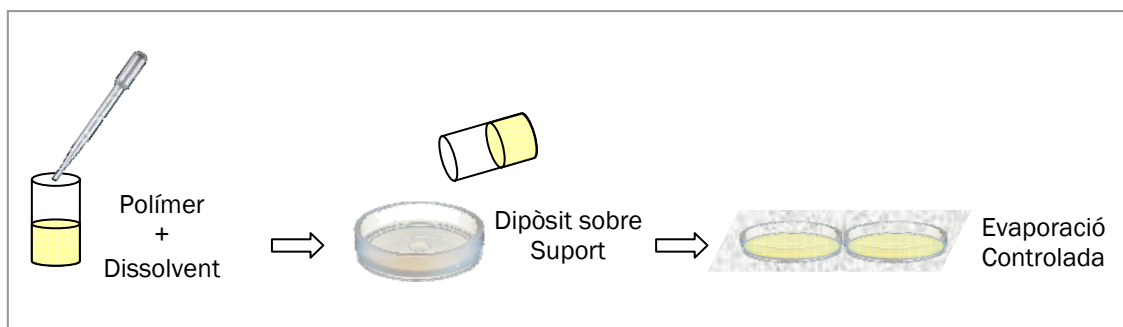


Figura 1.13. Exemple de l'obtenció de membranes per evaporació controlada.

ii) Precipitació per Immersió

Les membranes preparades mitjançant la tècnica emprada per Loeb-Sourirajan consisteixen en un únic material de membrana però amb una porositat variable al llarg de les diferents capes de la mateixa. Al llarg dels anys s'han intentat fer diverses aproximacions per a predir la formació de membranes segons aquest mètode. Moltes d'aquestes aproximacions contempnen diagrames de fase del tipus polímer-solvent-medi de

precipitació⁶⁷⁻⁷¹. Un diagrama típic de tres components per a la preparació d'aquestes membranes es mostra a continuació (Figura 1.14.).

Cada angle del triangle representa un dels tres components purs, polímer, solvent i no-solvent (generalment aigua); els punts interiors del triangle representen la barreja d'aquests tres components.

- i) *Regió d'una fase.* Regió en la que tots els components són miscibles entre ells.
- ii) *Regió gel.* Regió on el polímer pot formar una xarxa tridimensional.
- iii) *Regió vítria.* Regió en la que el polímer solidifica durant el procés d'inversió de fases. Les cadenes polimèriques es troben en estat vítri quan la T_g ha estat superada i la mobilitat d'aquestes cadenes es redueix dràsticament.
- iv) *Regió de dues fases.* Regió en la que té lloc la separació de fases.

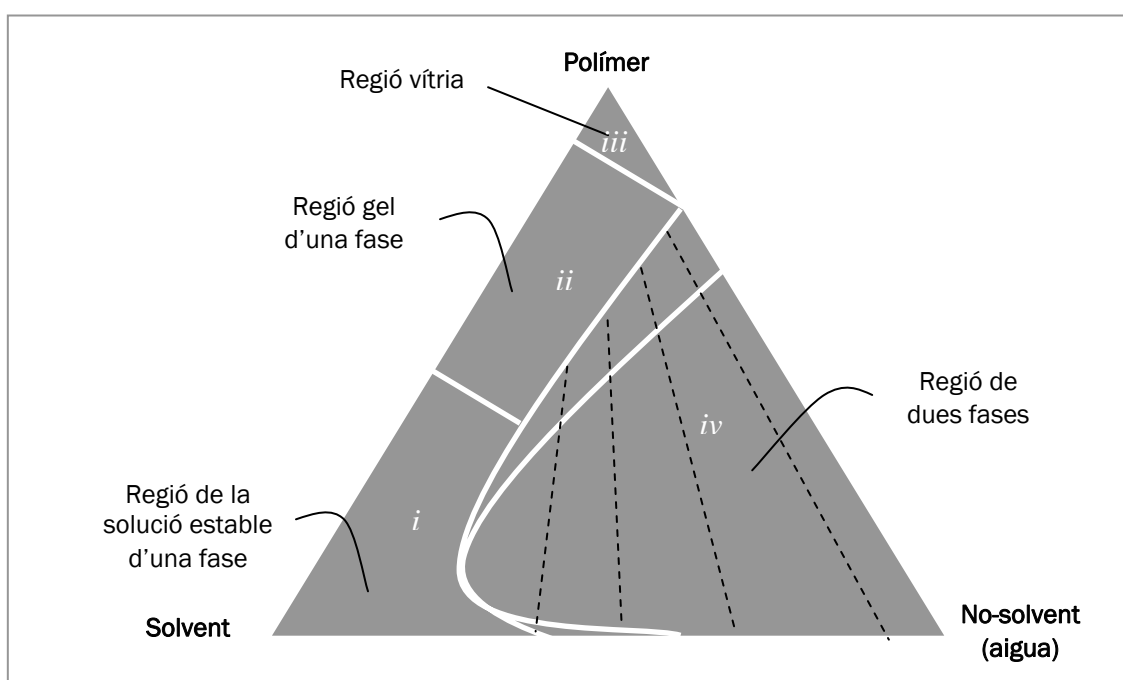


Figura 1.14. Diagrama de fases de tres components emprat en la formació de membranes per a la separació de fases per precipitació aquosa.

La tècnica de precipitació per immersió (Figura 1.15.) es fa servir en la primera fase de preparació de les membranes compostes activades, que s'explicaran al llarg d'aquesta memòria i es basa en la precipitació controlada d'un polímer inicialment en estat líquid. La inversió de fase per immersió és la més emprada i consisteix en submergir una solució de polímer, prèviament pel·liculada sobre un suport no teixit, en un bany de coagulació que conté un no-solvent.

L'intercanvi del solvent i el no-solvent provoca la precipitació de la capa polimèrica. Les propietats d'aquesta vindran condicionades per la transferència de massa i la separació de fases del procés d'inversió⁴.

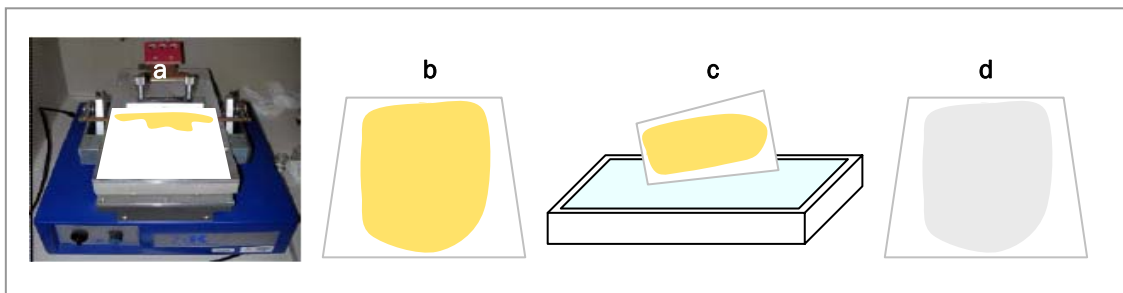


Figura 1.15. Fases de la tècnica de precipitació per immersió. a) Pel·liculador automàtic, b) Suport no-teixit pel·liculat, c) Immersió en el no-solvent i d) Obtenció de la capa de polisulfona.

Tot i que existeix un ampli nombre de factors que afecten la morfologia final de les membranes, a continuació es descriurà la influència dels principals.

- *Parell solvent/no-solvent.* Una de les principals variables en els processos de precipitació per immersió és l'elecció del parell solvent/no-solvent, en aquest cas, el polímer ha de ser molt soluble al solvent i poc soluble al no-solvent. Encara que hi puguin haver diversos dissolvents adequats per a un mateix polímer, el solvent i el no-solvent han de ser completament miscibles. Normalment es fa servir l'aigua com a no-solvent. Els solvents i els no solvents més emprats apareixen a la Taula 1.7. juntament amb el tipus de membrana que s'obté. En el present treball, s'han preparat majoritàriament membranes polimèriques poroses i s'ha utilitzat el parell DMF/aigua per a aconseguir-les.

Taula 1.7. Tipus de membranes obtingudes i els parells solvents/no solvents emprats⁹.

SOLVENT	NO SOLVENT	MORFOLOGIA
Dimetilsulfòxid (DMSO)		
Dimetilformamida (DMF)	Aigua	Porosa
Dimetilacetamida (DMAc)		
	n-Propanol	
DMAc	i- Propanol	Densa
	n-Butanol	
Tricloretilè		
Cloroform	Metanol/Etanol/Propanol	Densa
Diclorometà		

- *Concentració i composició del polímer.* Un altre paràmetre que influeix a les propietats de les membranes és la concentració del polímer. Si s'augmenta la seva concentració inicial, s'obté també una concentració elevada a la interfase que implica que la fracció de volum del polímer augmenti i, en conseqüència, que la seva porositat disminueixi. Un exemple aplicable a les nostres membranes és el de la polisulfona, quan s'augmenta la concentració de polímer, baixa el flux d'aigua a través de la membrana, arribant a zero quan la concentració assoleix el 35%. Normalment, la solució inicial consisteix en el polímer i el solvent, però també es pot afegir el no-solvent i, en aquest cas, l'efecte sobre l'estructura de la membrana és considerable. Si no hi ha no-solvent, l'obtenció de la membrana es fa a través d'un mecanisme que retarda la separació de fases, obtenint membranes no poroses.
- *Composició del bany de coagulació.* L'estructura de la membrana vindrà determinada també pel solvent present al bany de coagulació. Afegir solvent al bany pot endarrerir el començament del procés de separació de la barreja de líquids. Fins i tot, es pot passar d'una membrana porosa a una no porosa afegint el solvent adequat.

1.3.2.2. Recobriment

Les tècniques de recobriment permeten obtenir una capa densa i prima a la superfície d'una membrana porosa, aconseguint una membrana en la que cadascuna de les capes que la forma es pot optimitzar individualment¹⁴. El procés més utilitzat a l'hora de preparar membranes polimèriques per recobriment és la polimerització interfacial (Figura 1.16.). En aquest mètode, una solució aquosa d'un monòmer (per exemple poliamida) es disposa sobre un suport microporós (per exemple polisulfona). El suport carregat amb l'amina es fa reaccionar amb una solució que conté un clorur d'àcid en hexà. L'amina i l'àcid reaccionen a la interfase de dues solucions immiscibles⁷² per a formar una capa densa entrecreuada i extremadament prima (~ 50nm). Quan es forma aquesta capa densa, la reacció pateix una autoinhibició ja que els reactius presents no poden seguir reaccionant perquè no poden penetrar la capa superficial formada. A les membranes obtingudes per polimerització interfacial es poden distingir tres regions, una densa altament entrecreuada formada a la superfície de la membrana a l'esmentada interfase de dues solucions; una menys entrecreuada i per tant més permeable que a més ocupa els porus del suport de membrana i finalment la zona reactiva densa i altament entrecreuada formada a la superfície i amb un gruix de 0,1µm o menys (el qual permet una elevada permeabilitat)¹¹.

La mida i distribució de porus de les membranes compostes activades va ser estudiada per Oleinikova et al⁷³, en aquest treball es va reportar que els porus estaven en un rang d'entre 3 i 100nm al llarg de les diferents regions de la membrana composta.

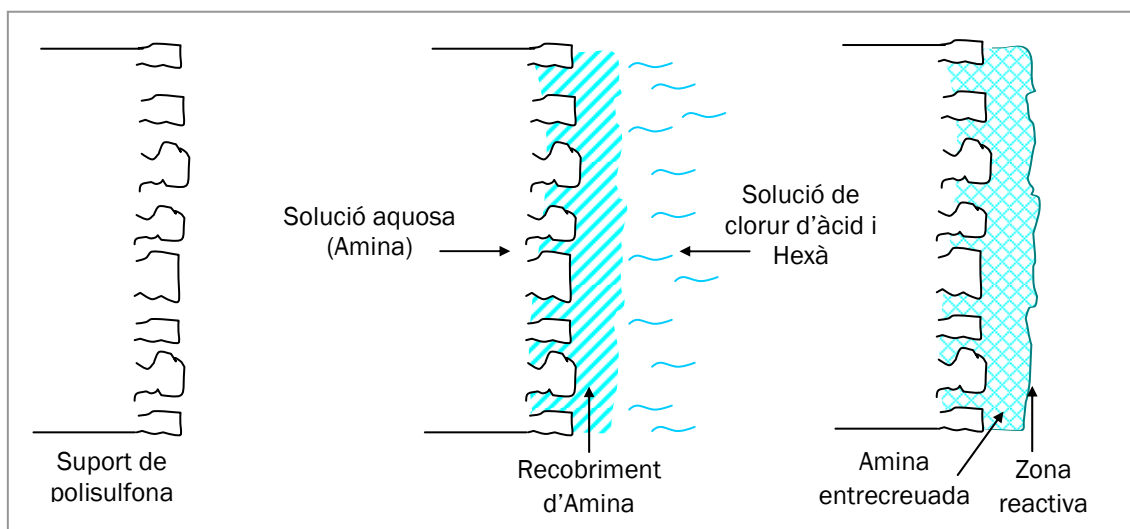


Figura 1.16. Representació esquemàtica del procés de polimerització interfacial.

1.3.2.3. Altres mètodes de preparació

A continuació es descriuen breument altres mètodes de síntesi importants en el camp de les membranes tot i no haver estat emprats en aquest estudi:

i) Sinterització: Aquest procés consisteix en l'obtenció de membranes poroses a partir d'una suspensió de pols ceràmica d'una determinada mida que és situada en un motlle i sotmesa a pressió i temperatura elevades. Les partícules queden unides les unes amb les altres, formant una fina capa microporosa amb pors de diàmetre d'uns 10 a 20nm. Normalment, les diverses capes es formen en sèrie, cada capa està formada per una suspensió de partícules cada cop més fines donant com a resultat una estructura anisotròpica¹¹.

ii) Estirament: En aquest cas només es poden emprar polímers total o parcialment cristallitzats i orientats. El primer pas del procés consisteix en l'estirament d'una làmina polimèrica de forma perpendicular a la direcció de l'extrusió. En un segon pas, s'aplica una força mecànica que produeix la deformació de les regions amorfes i petits trencaments que acaben donant una estructura porosa al material donant lloc a porus amb un diàmetre de 20 fins a 250nm. La mida de porus està controlada per la intensitat i la durada del segon pas¹¹.

iii) Gravat de porus: Aquest procés està dividit en dos passos. En el primer pas, una làmina polimèrica és irradiada per partícules d'elevada energia provinents d'un reactor nuclear o altra font energètica. Aquestes partícules trenquen les cadenes polimèriques creant uns canals al polímer. En el segon cas, el polímer és immers en un bany àcid que provoca la formació o gravat de porus cilíndrics i uniformes de diàmetre de 0,02 a 10 μ m aproximadament. El temps d'exposició a la radiació determina el nombre de porus i el temps de gravat determina el diàmetre d'aquests¹¹.

A la Figura 1.17. es mostren imatges de SEM de les membranes obtingudes amb aquests mètodes.

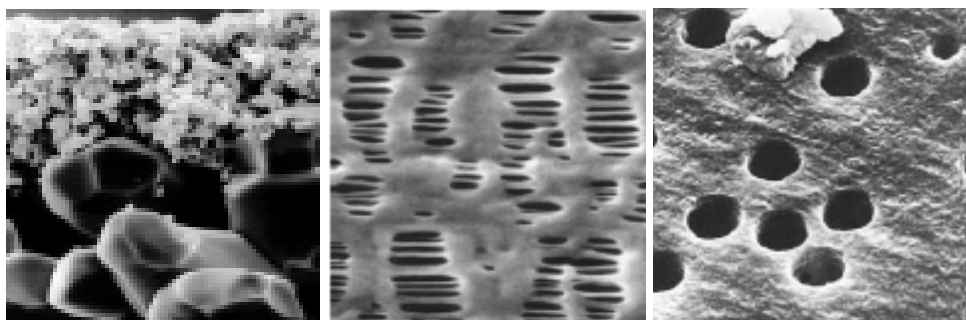


Figura 1.17. Imatges de microscòpia SEM de membranes preparades per a) Sinterització, b) Estirament i c) Gravat de porus

1.4. Caracterització de membranes

Amb l'objectiu de millorar les característiques físico-químiques de les membranes per tal d'optimitzar la seva eficiència a les aplicacions conegudes i desenvolupar-ne de noves, és imprescindible conèixer la relació entre la seva morfologia i el seu comportament^{17,74,75}. La caracterització de les membranes implica estudiar paràmetres de la seva morfologia general i relacionar-los amb les prestacions dels materials en un procés determinat.

Actualment existeixen moltes tècniques de caracterització de materials que ofereixen informació de diferent naturalesa. No obstant, tot i l'ampli ventall de tècniques disponibles, no n'hi ha cap que individualment aporti tota la informació definitiva sobre els paràmetres estudiats i, en general, es considera que cada mètode o tècnica aporta un valor característic. En contrapartida, la combinació de diverses tècniques permet obtenir dades globals tant de la morfologia de les membranes com del seu comportament, tot i que sovint cal admetre simplificacions⁷⁶.

De manera genèrica, els paràmetres més estudiats en el cas de les membranes poroses són la distribució estadística de mides de porus, la seva morfologia i mida mitja de porus, la fracció de la membrana ocupada per porus i la tortuositat. Per la seva banda, per a les membranes denses, el paràmetre considerat més important és la rugositat, a banda d'altres propietats físiques relacionades amb l'estructura química de les membranes. Malgrat això, existeixen molts altres paràmetres interessants que poden donar informació útil sobre les característiques de la membrana, com ara, la presència de determinats grups funcionals, la seva cristallinitat, resistència elèctrica, canvis de fase, etc.

A continuació es presenten alguns dels mètodes de caracterització més importants agrupats per famílies, tot destacant aquells que s'han emprat en aquest treball.

1.4.1. Mètodes Espectroscòpics

Històricament, els Mètodes Espectroscòpics⁷⁷ d'anàlisi es referien a una branca de la ciència en la que la llum o radiació visible es descomponia en les seves longituds d'ona components, originant espectres que es feien servir per estudis teòrics de l'estructura de la matèria o per anàlisis qualitatives i quantitatives. Amb el pas del temps s'ha ampliat aquesta definició per a incloure l'ús no només de la llum sinó també d'altre tipus de radiació electromagnètica⁷⁸. Així doncs, es pot dir que les tècniques espectroscòpiques es basen en l'excitació de la superfície del material mitjançant radiació o bombardeig de partícules i la posterior detecció i identificació de les emissions associades.

A la Taula 1.8., es mostra un quadre en el que es relacionen les diferents longituds d'ona amb les tècniques espectroscòpiques emprades tenint en compte el tipus de transició que té lloc.

Taula 1.8. Tipus de tècniques espectroscòpiques basades en la radiació electromagnètica.

Longitud ona (m)	10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹²	10 ⁻⁸		10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻²	10 ⁰	10 ²
Regió espectral	Raigs γ	Raigs X	UV	Vis	Infraroig	Microones	Radio		
Tipus de transició	Nuclear	Electrons interns	Electrons d'enllaç		Vibracions moleculares	Rotació molecular i d'espín electrònic	Rotació d'espín nuclear		
Tipus de tècnica	Emissió de raigs γ	Absorció, emissió, fluorescència i difracció de raigs x	Absorció UV de buit. Absorció, emissió i fluorescència UV		Absorció IR i dispersió Raman	Absorció de Microones. Ressonància d'espín electrònic	Ressonància magnètica nuclear		

Aquestes tècniques són molt útils per a caracteritzar materials de molt diversa natura i especialment aquells que s'utilitzen per preparar membranes^{7,15,79}, donat que estudiant aquestes emissions es pot analitzar la presència, segons el cas, d'àtoms, enllaços i/o grups funcionals. A la Taula 1.9. es mostren les principals tècniques espectroscòpiques emprades en la caracterització de membranes.

Taula 1.9. Tècniques espectroscòpiques emprades en la caracterització de membranes.

Tècnica	Permet determinar	Utilitzada
Ressonància Magnètica Nuclear (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> , NMR) ⁸⁰	Caracterització de materials sòlids. Quan es tracta de membranes, es caracteritza l'entorn de coordinació de diferents nuclis, en aquest cas ²⁹ Si.	SI
Espectroscòpia d'Energia Dispersiva (<i>X-ray Energy Dispersion Spectroscopy</i> , EDS)	Per a identificar els elements presents a les membranes mitjançant el microanàlisi.	SI
Espectroscòpia d'Infraroig per Reflexió Total Atenuada (<i>Infrared-Attenuated Total Refraction</i> , IR-ATR)	Espectres Infraroig de les membranes sense tractament previ.	SI
Difracció de Raigs X (<i>X-Rays Diffraction</i> , XRD)	La presència d'estructures cristal·lines a les membranes.	SI
Espectroscòpia d'Impedància (<i>Impedance Spectroscopic</i> , IS) ^{81,82} .	La resistència elèctrica de les membranes.	NO

(cont.) Tècnica	Permet determinar	Utilitzada
Espectroscòpia Electrònica per a Anàlisi Química (<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA</i>),	La presència de grups específics, àtoms o enllaços.	NO
Espectroscòpia Fotoelectrònica de Raigs X (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS</i>) ⁸³	La presència de grups específics, àtoms o enllaços.	NO
Espectroscòpia de Masses d'Ions Secundaris (<i>Secondary Ions Mass Spectroscopy, SIMS</i>)	El reconeixement de polímers per ionització i posterior detecció amb espectrometria de masses.	NO
Espectroscòpia d'Electrons Auger (<i>Auger Electron Spectroscopy, AES</i>)	La presència de grups específics, àtoms o enllaços.	NO

1.4.2. Mètodes Microscòpics

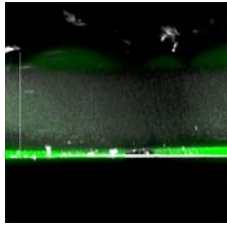
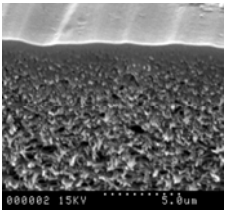
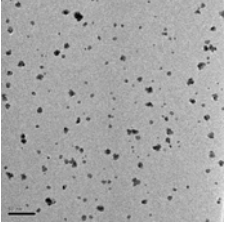

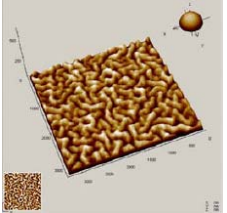
L'observació de les membranes per tècniques microscòpiques permet obtenir imatges de la forma dels seus porus o d'altres elements estructurals bàsics. En general però, aquestes tècniques no aporten cap informació sobre la composició dels materials i, en conseqüència, la seva utilització queda limitada a l'obtenció d'informació qualitativa. Aquest fet fa que moltes vegades les tècniques microscòpiques s'acoblin a mètodes espectroscòpics per tal d'obtenir una informació més detallada dels materials estudiats, com és el cas de l'EDS, que permet la identificació d'elements presents al material.

A diferència de la microscòpia òptica clàssica, que permet obtenir imatges gràcies a la reflexió de la llum, el microscopi electrònic fa servir electrons en comptes de llum visible per a formar les imatges. La microscòpia electrònica permet obtenir augments molt millors que els dels microscopis convencionals (fins 500.000 augments comparat amb els 1000 dels millors microscopis òptics) gràcies al fet que la longitud d'ona dels electrons és molt menor que la dels fotons. Per aquesta raó, les tècniques microscòpiques són molt útils per a caracteritzar materials de diversa naturalesa arribant en alguns casos fins a l'escala nanomètrica.

Es poden fer estudis superficials i transversals de les membranes aconseguint obtenir imatges d'alta resolució i sensibilitat. A més, existeixen programes de tractament d'imatge que permeten quantificar la informació obtinguda a partir de les imatges del microscopi⁸⁴.

A la Taula 1.10. es mostren les principals tècniques microscòpiques emprades a la caracterització de membranes. També es mostren a mode d'exemple diferents fotografies de les tècniques microscòpiques esmentades.

Taula 1.10. Tècniques microscòpiques emprades en la caracterització de membranes.

Tècnica	Permet determinar	Utilitzada	Imatge ⁸⁵⁻⁸⁷
Microscòpia Òptica Làser Confocal (<i>Optical Laser Confocal Microscopy, CM</i>)	Imatges d'alta resolució. Es poden fer reconstruccions tridimensionals.	SI	
Microscòpia Electrònica d'Escombrat (<i>Scanning Electron Microscopy, SEM</i>)	L'estructura superficial i interna de les membranes i estimar la porositat i la distribució de la mida dels porus.	SI	
Microscòpia Electrònica de Transmissió (<i>Transmission Electron Microscopy, TEM</i>)	La tècnica no permet veure fàcilment el polímer, però sí els materials inorgànics presents a la matriu.	NO	
Microscòpia d'Efecte Túnel (<i>Scanning Tunneling Microscope, STM</i>)	La topografia i l'estructura electrònica de la membrana.	NO	
Microscòpia de Força Atòmica (<i>Atomic Force Microscopy, AFM</i>)	La topologia, la superfície i la rugositat de la membrana amb elevada resolució.	NO	

1.4.3. Mètodes Calorimètrics

En general, mitjançant les tècniques calorimètriques es monitoritza una propietat de la mostra que depèn de la temperatura⁸⁸. Aquests mètodes d'anàlisi es fan servir en un nombre molt gran d'investigacions que comprenen polímers, fàrmacs, electrònica o nous materials.

Cal dir que gràcies a l'ús de microprocessadors, en els darrers anys s'han fet moltes millores en instrumentació, sensors, enregistrament de dades, etc. i, per tant, la precisió, reproduïbilitat i sensibilitat dels instruments actuals és molt gran. Això permet que s'hagi estès el rang operacional de la temperatura així com la qualitat del seu control.

Amb aquest conjunt de mètodes es poden obtenir dades que relacionin els efectes de la temperatura amb la natura i composició dels polímers. Quan s'escalfen en una atmosfera inert, aquests materials reaccionen podent donar lloc per exemple, a la depolimerització o a la carbonització⁸⁸. A la Taula 1.11. es mostren les principals tècniques calorimètriques emprades a la caracterització de membranes.

Taula 1.11. Tècniques calorimètriques emprades en la caracterització de membranes.

Tècnica	Permet determinar	Utilitzada
Anàlisi Termogravimètrica (Thermogravimetric Analysis, TGA)	Temperatura concreta a les que es produeix la pèrdua d'una fracció per deshidratació, descomposició o oxidació.	SI
Calorimetria Diferencial d'Escombrat (Differential Scanning Calorimetry, DSC)	La temperatura de transició vítria (T_g), canvis de fase, reaccions, etc.	SI
Anàlisi Tèrmica Diferencial (<i>Differential Thermal Analysis</i> , DTA)	Els canvis de fase i reaccions.	NO
Anàlisi Tèrmica Dielèctrica (<i>Dielectrical Thermal Analysis</i> , DETA)	Identificació de polímers mitjançant les temperatures de fase i canvis en els polímers.	NO
Anàlisi Mecànica Dinàmica (<i>Dynamic Mechanical Analysis</i> , DMA)	Identificació de polímers mitjançant les temperatures de canvis de fase i curat.	NO

1.4.4. Altres mètodes de caracterització

Finalment existeixen altres tècniques de caracterització basades en diferents fenòmens físico-químics que són importants al camp de les membranes, però que no s'han aplicat en aquest treball. Aquestes es mostren a la Taula 1.12.

Taula 1.12. Altres tècniques emprades en la caracterització de membranes.

Tècniques	Principi	Permet determinar
Angle de Contacte ⁸⁹ .	Es mesura la curvatura d'una gota dipositada sobre la membrana. Els paràmetres de tensió superficials estan relacionats amb l'hidrofilicitat del material.	Caràcter hidrofílic o hidrofòbic de la superfície
Mètodes del punt de bombolla	Es mesura la pressió necessària per a bombollejar aire a través d'una membrana porosa impregnada de líquid ⁹⁰ . La pressió d'aire aplicada està relacionada amb el radi dels porus i la tensió superficial del líquid impregnat en els porus de la membrana.	Mida del porus més gran d'una membrana.
Permporosimetria i	La permporosimetria està basada en la condensació capil·lar d'un gas atrapat als porus de la membrana. Es determina el flux del gas condensable i d'un altre gas en funció de les seves pressions relatives.	Porus oberts i tancats ⁹¹ . Mesoporositat ⁷⁶ .
Termporosimetria	La termporosimetria es basa en la dependència del punt de fusió o solidificació d'un fluid que es troba als porus d'una membrana.	Porus oberts i tancats ⁹¹ . Mesoporositat ⁷⁶ .
Mètodes d'adsorció-desorció	Es determina la isoterma d'adsorció i de desorció d'un gas inert (generalment N ₂), i es relaciona la curvatura dels porus amb la pressió de vapor reduïda del gas. El problema d'aquesta tècnica és que els porus tancats que no intervenen en els processos de transport o separació, també són mesurats ⁷⁶ .	Mides de porus i la seva distribució en materials porosos.
Cromatografia d'exclusió	S'empra la tècnica de rebuig de soluts per a determinar el pes molecular de tall de les membranes (<i>molecular weight cut-off, MWCO</i>) que és el pes molecular del solut rebutjat en un 90% per la membrana ^{4,92,93} . Es duen a terme experiments de separació/transport de soluts de diferents mides, en les condicions d'operació de la membrana que es pretén analitzar.	Mida i distribució de porus de la membrana ⁹⁴ i densitat de porus i porositat superficial.

1.5. Membranes líquides

A través de les membranes líquides tenen lloc processos de transferència de massa que poden ser de gasos, d'ions o de molècules. Aquests processos són comparables als sistemes d'extracció líquid-líquid, però amb l'avantatge de que l'extracció i la recuperació tenen lloc de forma simultània i no cal assolir l'equilibri²⁰.

1.5.1. Mecanismes de transport

En el cas concret del transport facilitat a través de membranes líquides es fan servir agents transportadors. Per a portar a terme el desenvolupament d'aquests agents, va ser molt important el coneixement previ de les membranes cel·lulars, ja que aquestes mostraven com un transportador biològic podia ser modulats. La primera aportació destacable en l'obtenció de transportadors no biològics la va fer Cussler⁹⁵ al 1971 quan va preparar artificialment un sistema de membrana líquida pel transport de metalls alcalins dissolts en una fase aquosa.

A diferència de la resta de processos d'extracció, en aquest cas s'incorpora a la membrana (considerada com una fase orgànica que separa dues fases aquoses) un agent transportador selectiu que incrementa el transport d'un o més dels components de la fase de càrrega de manera específica. El transportador pot estar lliure, dissolt en un líquid que constitueix pròpiament una membrana (membrana líquida) o contingut als porus o en la matriu d'un polímer; o bé pot estar lligat física o químicament (amb enllaç covalent) a un polímer. En el primer dels casos, els processos de transport té lloc en dues etapes: la formació del complex de l'analit amb el transportador i la difusió del mateix a través de la membrana. Pel que fa a la segona possibilitat, l'espècie d'interès salta d'una posició selectiva a l'altra.

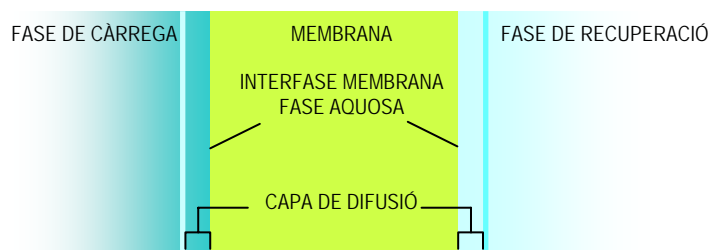


Figura 1.18. Esquema d'una membrana i les seves interfases amb les fases de càrrega i receptora.

En general, quan es posa una membrana líquida entre dues fases aquoses (Figura 1.18.), les espècies químiques es poden moure a través d'ella des de la regió de major concentració fins a la de menor concentració per un procés difusional. En la majoria dels casos, és la difusió del complex la que determina la velocitat del transport.

De fet, existeix un paràmetre, el número de *Damköhler*, que es calcula fent el quocient entre la velocitat de formació i la velocitat de difusió del complex, i que determina la possibilitat o no d'eliminar la contribució d'una o altra etapa en l'expressió del transport global de l'espècie química estudiada.

També s'ha observat que les espècies es poden transportar a través de la membrana en contra del gradient de concentració com a conseqüència d'un gradient de concentració d'altres espècies secundàries existents, és el que s'anomena transport acoblat⁹⁵.

Altres investigadors van observar que es podia emprar un agent per a facilitar el procés de transport, reaccionant amb les dues espècies que s'han de transportar a través de la membrana, es tracta del transport facilitat acoblat. Segons el tipus de fase receptora, el transport pot ser de dues formes diferents: contra-transport i co-transport⁹⁶.

Per tal de clarificar-ho, considerem el transport d'un catió monovalent (M^+). Quan l'extractant té propietats àcides, té lloc el contra-transport acoblat de protons i l'extracció es fa segons l'Equació 1.7.:



En canvi, quan l'extractant és bàsic o neutre el co-transport acoblat té lloc seguint el mecanisme indicat a l'Equació 1.8.:



On la concentració del contraió actua com a força directora.

Aquest transport consisteix principalment en dos processos, primer la transferència de l'espècie d'interès a través de les dues interfases i la posterior difusió a través de la membrana. Danesi⁹⁶ et al. descriuen la permeabilitat de l'ió metàl·lic a través de la membrana com una primera etapa individual d'extracció combinada amb la recuperació del mateix. Quan les condicions hidrodinàmiques es mantenen a la interfase membrana/solució aquosa per agitació constant o per flux tangencial, el procés de difusió a través de la capa de difusió és suficientment ràpid com per a considerar-lo negligible. Les figures 1.19. i 1.20. mostren el transport per co-transport i contra-transport tant per cations com per anions. Després de la difusió a la interfase membrana/dissolució, l'ió metàl·lic reacciona amb el transportador formant un complex. En un segon pas, el complex difon a través de la membrana cap a la fase de recuperació.

Finalment, a la interfase membrana/fase de recuperació, el complex es dissocia i el metall és alliberat a la fase de recuperació, bàsicament es tracta del procés invers al que té lloc a la interfase fase d'alimentació/membrana.

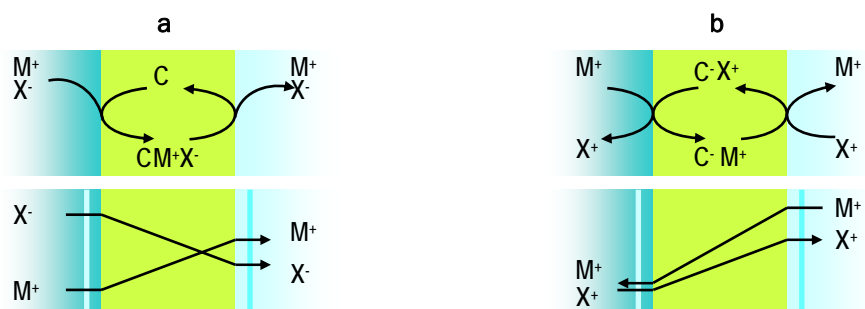


Figura 1.19. (a) Co-transport de cations, (b) Contra-transport de cations.

Facilitat (superior) i no-facilitat (inferior).

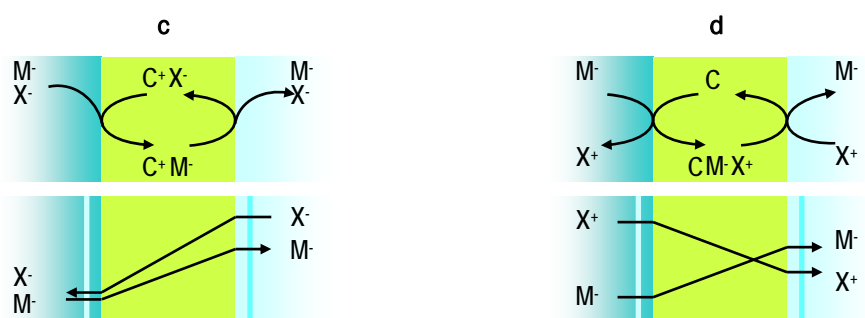


Figura 1.20. (c) Contra-transport d'anions, (d) Co-transport d'anions.

Facilitat (superior) i no-facilitat (inferior).

1.5.2. Membranes líquides de volum (*Bulk Liquid Membranes*, BLM)

Dintre dels diferents tipus de configuracions de membranes líquides, la configuració de volum és la més semblant a un procés d'extracció en dissolvent. Les membranes líquides de volum són dues fases separades per una fase membrana de volum considerable a la qual se solubilitza el transportador. A la Taula 1.13. es pot observar l'esquema de les membranes líquides de volum segons les densitats relatives entre les dues fases.

Taula 1.13. Densitats relatives de les membranes de volum

CONFIGURACIÓ DE MEMBRANA	DENSITAT RELATIVA	ESQUEMA
Configuració U	Orgànica > Aquosa	
Configuració H	Aquosa > Orgànica	

■ Fase de càrrega ■ Fase de recuperació ■ Fase membrana

Les configuracions de membrana de volum són molt útils per a realitzar estudis de caracterització i modelització dels processos de separació en sistemes amb transportadors selectius com a una primera etapa de selecció abans d'emprar altres processos d'extracció més complexos. Un dels avantatges d'aquest tipus de membranes és, per exemple, que es pot treballar amb processos on es formin complexos poc solubles. Pel que fa a les configuracions, si es fa servir la configuració de tipus U (on la fase orgànica es troba a la part inferior) es poden utilitzar dissolvents volàtils ja que la seva evaporació es disminueix notablement.

1.5.3. Membranes líquides d'emulsió (*Emulsion Liquid Membranes, ELM*)

Es coneix com emulsió a la barreja estable i homogènia de dos líquids immiscibles entre ells formant diferents fases. Les membranes líquides d'emulsió tenen com a característica principal una gran relació de superfície de contacte per volum de fase, el que implica una elevada velocitat de transport. Aquestes membranes es preparen en dues etapes, primer es barreja una fase aquosa i una fase orgànica amb un tensioactiu (*water-in-oil*) i posteriorment s'afegeix una altra fase aquosa obtenint un sistema de tres fases (*water-in-oil-in-water*). En general, la fase aquosa externa és la d'alimentació i la interna la de recuperació de l'espècie d'interès, la transferència de les quals es produeix a través de la fase orgànica o membrana^{97,98}.

Aquesta configuració presenta gruixos de membrana molt petits i una superfície de bescanvi molt gran, fets que proporcionen un transport molt ràpid. Després de la separació, cal trencar l'emulsió per a obtenir el producte de la fase de recuperació i recarregar la membrana amb el transportador.

Les membranes líquides d'emulsió presenten alguns inconvenients, com ara que per a mantenir l'estabilitat de la membrana, ni el dissolvent ni el transportador han de ser excessivament hidròfobs, o bé que cal controlar tots els factors que afecten a l'estabilitat de l'emulsió, com el pH de la fase aquosa i la força iònica. A més, es pot ocasionar la ruptura accidental de l'emulsió durant la separació, produint-se la barreja de les dues fases aquoses (càrrega i recuperació). Finalment, es pot dir que aquest tipus de membranes són poc reproduïbles perquè són moltes les variables que juguen un paper important a l'hora de formar una emulsió.

1.5.4. Membranes líquides suportades (*Supported Liquid Membranes, SLM*)

A les membranes líquides suportades, la fase orgànica, formada per un dissolvent orgànic i un transportador, es troba retinguda per capil·laritat a un suport polimèric microporós i inert. És a dir, la fase separadora líquida està "suportada" en un polímer que facilita la seva manipulació.

El dissolvent constitueix la part fonamental de les SLM ja que és on es dissoldrà el transportador que separarà l'espècie d'interès entre les fases aquoses de càrrega i recuperació. La seva característica principal és que ha de ser immiscible en totes dues fase aquoses.

La configuració de SLM plana és la disposició més habitual de les membranes líquides suportades i s'empra bàsicament en estudis de laboratori^{18,95,99}. El transport és generalment lent encara que la membrana sigui molt prima i, per tant, la seva aplicació pràctica està limitada per la seva baixa relació *àrea:volum*. També es poden aconseguir sistemes amb propietats de transport molt estables fent servir les fibres buides (configuració tubular amb un diàmetre intern inferior a 0,5mm), configuració que, a més, permet l'ús de dissolvents orgànics i transportadors menys hidròfobs i l'addició fàcil del transportador durant el procés.

Entre els avantatges de les SLM podem esmentar que aquestes membranes necessiten un baix consum de dissolvents i transportadors. A més, per a les fibres buides, es poden obtenir processos de transport ràpids a causa de la seva gran relació "*Àrea de membrana:Volum tractat*", una relació molt superior respecte a les membranes planes.

Com a desavantatges, aquest tipus de membranes necessiten dissolvents i transportadors molt hidròfobs per tal de mantenir l'estabilitat de la membrana, tant respecte als problemes de solubilitat d'una fase en l'altra com per a minimitzar la formació d'emulsions a la interfase. Els porus del suport poden quedar bloquejats per partícules en suspensió presents al medi, per precipitació dels productes a transportar, etc. Altra desavantatge és que els mòduls de fibres buides suposen una inversió econòmica molt elevada.

Donades les limitacions de les SLM, s'han fet diversos esforços per tal d'estabilitzar-les, millorant el seu temps de vida i, com a conseqüència, la seva eficiència als processos de separació estudiats. Bàsicament, al llarg del temps s'han fet servir tres estratègies d'estabilització principals:

- *Selecció acurada del suport i del dissolvent*. Consisteix en escollir el suport i el dissolvent adequats per tal de minimitzar la tendència de la fase orgànica a traspasar dels porus mentre la membrana funciona. Aquesta opció té una aplicació molt limitada donat que els suports, dissolvents i transportadors han de complir molts requisits (compatibilitat, estabilitat, cost, eficiència de transport, baixa perillositat, etc.) i no sempre es disposa dels elements ideals per a cada aplicació.
- *Enllaç irreversible de grups*. Aquesta estratègia d'estabilització s'utilitza quan existeixen grups capaços d'interaccionar amb les espècies d'interès en la membrana mitjançant una reacció química. Aquesta tècnica evita efectivament la

pèrdua de grups funcionals al llarg del temps però el transport de les espècies disminueix per la immobilitat dels grups. El transport d'espècies no desitjades es difícil de controlar, reduint-se la selectivitat.

- *Gelificació de les membranes.* La gelificació de membranes per incorporació de gels a la fase orgànica o sobre la membrana preparada és una de les estratègies emprades per a l'estabilització de les SLM¹⁰⁰. La incorporació de gels a la fase orgànica o sobre la membrana ja preparada ha demostrat ser una tècnica útil en alguns casos per a augmentar l'estabilitat de les SLM ja que es pot barrejar el solvent amb la matriu polimèrica mentre que les molècules de transportador continuen dissoltes en el líquid. El problema que es pot donar en aquest cas és una reducció de la velocitat de transport a través de la membrana, això però, dependrà de la concentració de polímer en el gel i de la densitat del seu entrecreuament. Històricament, la gelificació va ser emprada inicialment per Bloch¹⁰¹ et al. a les anomenades "membranes-solvent" per al transport selectiu d'ions metàl·lics. Aquestes membranes estaven formades per PVC i un plastificant del tipus èster de fosfat que també podia actuar com a transportador. L'inconvenient d'aquestes membranes era que el seu temps de vida era molt baix. Els primers en desenvolupar un mètode consistent en l'aplicació d'un gel homogeni als porus del suport van ser Neplenbroek¹⁰² et al. Amb aquest nou sistema, aplicant una xarxa homogènia del gel als porus del suport, l'estabilitat mecànica i la permeabilitat de les membranes al llarg del temps augmentaven de forma considerable. En aquest cas el flux només disminuïa lleugerament ja que la xarxa que conformava el gel era d'estructura oberta. L'estabilitat de les membranes augmenta considerablement amb aquest tractament. A partir dels primers resultats positius de gelificació, es van portar a terme altres recerques basades en l'estabilització que Neplenbroek et al. van proposar. Així, Bromberg i Levin^{103,106} van fer diferents estudis bé emprant el mateix polímer però canviant l'agent transportador o bé modificant el polímer formador del gel. Les membranes estaven bàsicament compostes per PVC (sense modificar o modificat), Nitrofeniloxilèter (NPOE) i Àcid di(2-etilhexil)ditiofosfòric (D2EHDTPA) com agent transportador. Es pot considerar que aquestes membranes són les precursors de les membranes d'inclusió polimèrica.

1.5.5. Membranes d'inclusió polimèrica (*Polymer Inclusion Membranes, PIM*)

L'ús de pel·lícules polimèriques d'acetat de cel·lulosa modificades amb plastificants pel transport d'ions metàl·lics i altres substàncies va ser introduït per Sugjura^{107,108} et al. Al mateix temps, Schow¹⁰⁹ et al. feien estudis amb membranes similars a les anteriors però emprant triacetat de cel·lulosa i transportadors macrocíclics que van denominar membranes d'inclusió polimèrica (PIM) o membranes polimèriques plastificades (PPM). Les PIM es poden considerar com a membranes líquides si es té en compte que el transport facilitat a través d'elles té lloc seguint els mateixos paràmetres que per les BLM o les SLM¹¹⁰. Les PIM es diferencien de les SLM en que tant el polímer de suport com l'agent transportador formen part de l'estructura de la membrana, proporcionant més cohesió que la que pot oferir una pel·lícula adsorbida en un suport (cas de les SLM).

La solució de partida de les PIM està formada bàsicament pel transportador, el plastificant i un polímer del tipus triacetat de cel·lulosa (CTA) o clorur de polivinil (PVC). Es forma una pel·lícula prima, flexible i estable que es pot emprar com a membrana per a separar metalls de forma selectiva de manera similar a les SLM.

Algunes de les característiques diferencials de les membranes PIM són que aquestes presenten una elevada estabilitat i versatilitat respecte les SLM i en molts casos, els fluxos de transport per les PIM són més elevats que per les SLM^{111,112}. A diferència d'aquestes, les PIM gairebé no tenen pèrdues de transportadors durant el procés d'extracció¹¹³. En conseqüència, la quantitat de transportador emprat es pot reduir de forma considerable, obrint la porta a transportadors més cars. A més, les PIM són fàcils de manipular, presenten una elevada flexibilitat, una molt bona selectivitat i eficiència de separació.

Cal comentar que aquest tipus de membranes s'han fet servir per a elaborar una gran quantitat d'elèctrodes selectius d'ions¹¹⁴ (*ion-selective electrodes, ISEs*) des de fa més de trenta anys, a partir de la recerca de Vofsi et al.^{115,116}. Als anys 70, es va demostrar que el líquid orgànic d'una membrana ISE, es podia immobilitzar en PVC formant una pel·lícula polimèrica amb les mateixes característiques sensores i de selectivitat que el propi líquid orgànic¹¹⁷, des d'aquell moment s'han desenvolupat moltes membranes basades en PVC per a ser emprades com a sensors potenciomètrics de diferents cations i anions.

1.5.6. Membranes híbrides (*Hybrid Membranes, HM*)

Amb el nom de membranes híbrides es coneixen molts tipus de membranes que poden ser líquides¹¹⁸, materials polimèrics amb sílice, zeolites, etc. Les aplicacions d'aquestes membranes també són molt variades i es pot trobar des de separacions i purificacions de diverses substàncies fins a membranes per a piles de combustible¹¹⁹.

Existeixen també altres camps on aquests materials s'apliquen, com per exemple, membranes de bescanvi iònic^{80,120-122} amb un gran potencial ja que mostren un efecte sinèrgic molt positiu entre els dos tipus de materials.

En aquest estudi es denominaran membranes híbrides a aquelles que estan compostes per materials orgànics i inorgànics. Aquestes membranes presenten els avantatges de les membranes orgàniques, com una àmplia gama de composicions i estructures i també els de les membranes inorgàniques com ara la resistència a la temperatura i a la corrosió. Les membranes híbrides preparades estan formades per una matriu polimèrica de CTA i incorporen el transportador juntament amb el material orgànic-inorgànic. Els dominis inorgànics s'han creat afegint una barreja de silans que interaccionen amb la matriu orgànica per tal de proporcionar estabilitat a la membrana⁸⁰. Les HM a més presenten una gran estabilitat i versatilitat i en molts casos, els fluxos de transport per les HM són més elevats que per les PIM. Igual que a les PIM, les HM gairebé no tenen pèrdues de transportadors durant el procés d'extracció. La quantitat de transportador emprat també es pot reduir en aquest cas, amb el conseqüent avantatge econòmic.

1.5.7. Membranes compostes activades (*Activated Composite Membranes, ACM*)

Una estratègia diferent per a la confecció de membranes suportades "estabilitzades" és la construcció de membranes compostes, és a dir, aquelles membranes que tenen capes química o estructuralment diferents¹²³ i que milloren les propietats de les membranes simples. En aquest sentit, es van dissenyar membranes que incorporaven capes hidrofíliques sobre el suport polimèric de les SLM seguint la tècnica de polimerització interfacial¹²⁴. Partint d'aquesta idea es va arribar al concepte de les membranes compostes activades, que es van desenvolupar pel Grup de Tècniques de Separació de la Universitat Autònoma de Barcelona¹²⁵. L'objectiu inicial era obtenir noves membranes compostes amb característiques mixtes entre les membranes líquides suportades i les membranes polimèriques com una alternativa per a millorar les característiques de les SLM^{126,127}. Per a aconseguir-ho, es van preparar unes membranes fonamentades en la introducció d'un agent extractant a l'interior d'una membrana composta. Es pot entendre aquest tipus de membranes com a membranes líquides, tenint en compte que el comportament del transport facilitat a través d'ella segueix els mateixos paràmetres¹⁰ que a les membranes líquides de volum (BLM) o les líquides suportades (SLM).

D'altra banda, l'estructura de les ACM fa que aquestes membranes siguin estables i amb una permeabilitat que permet una selectivitat del mateix ordre que la de les SLM.

En aquest cas, la quantitat de transportador utilitzat és molt més reduïda que amb les membranes SLM i PIM i a més, s'evita la pèrdua de solvents, un fet que pot ser molt interessant des dels punts de vista econòmic i ambiental.

1.5.8. Evolució de les membranes líquides.

A continuació es presenta un esquema de l'evolució en l'estabilització de les membranes, partint inicialment de les membranes líquides de volum, per tot seguit entrar a la configuració de les membranes líquides amb diverses conformacions i arribant finalment a les membranes compostes (Figura 1.21.).

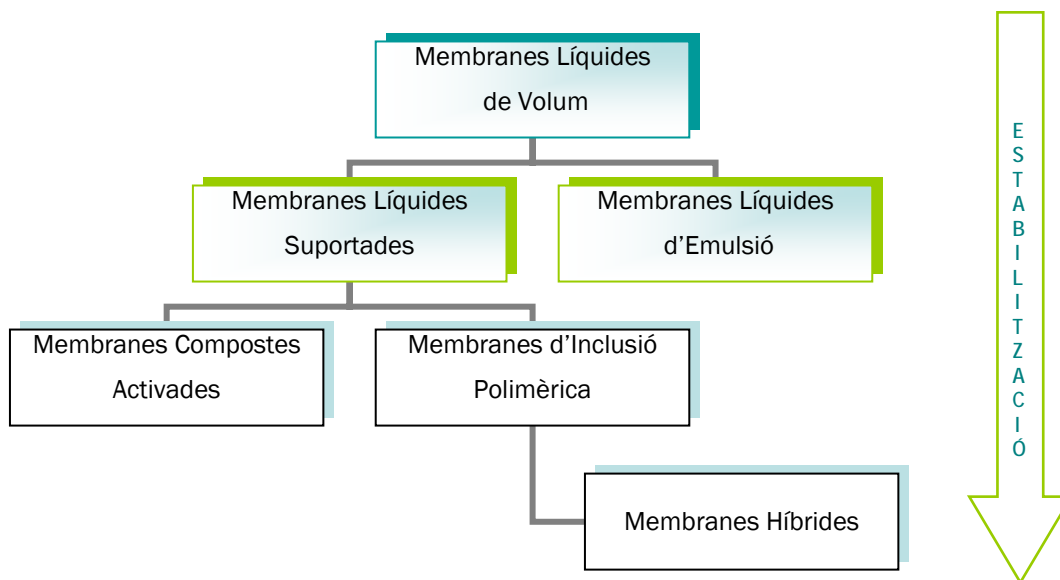


Figura 1.21 Esquema de l'evolució en l'estabilització de les membranes.

A la Taula 1.14. que es presenta a la pàgina següent es poden veure resumits aquells avantatges i desavantatges que presenten les membranes esmentades a la Figura 1.21. També es recullen les millores que s'han aconseguit al llarg del temps i la superació d'alguns problemes concrets que presentaven determinades configuracions de membrana. D'aquest quadre es pot deduir que es va produir un salt qualitatiu amb les SLM ja que van suposar un gran avanç en el camp de les membranes. Tot i així, els problemes d'estabilitat d'aquestes membranes han limitat la seva aplicació industrial. També podem inferir que l'ús de les PIM ha suposat l'optimització de moltes de les limitacions associades a les SLM.

Taula 1.14. Taula resum de l'evolució i millora de les membranes a partir de les membranes líquides.

MEMBRANES LÍQUIDES VOLUM	MEMBRANES LÍQUIDES EMULSIÓ	MEMBRANES LÍQUIDES SUPORTADES	MEMBRANES INCLUSIÓ POLIMÈRICA	MEMBRANES COMPOSTES ACTIVADES	MEMBRANES HÍBRIDES
Treball amb complexos poc solubles. Treball amb dissolvents volàtils. Útils en estudis de caracterització i modelització.	Gruixos de membrana molt petits. Àrea de bescanvi molt gran. Increment de les propietats de transport.	Baix consum de dissolvents i transportadors. Les fibres buides (HF-SLM) permeten l'ús en sistemes a escala industrial. La seva gran relació Àrea de membrana:Volum i el petit gruix permet tenir processos ràpids de transport.	Elevada estabilitat i versatilitat respecte a les SLM. Les PIM no tenen pèrdues de transportadors durant l'extracció. La quantitat de transportador emprat es pot reduir de forma considerable. Són fàcils de manipular, flexibles, selectives i eficients per a la separació.	Milloren la selectivitat de les membranes de intercanvi iònic. La selectivitat és de l'ordre de les SLM.	Major estabilitat i mateixa versatilitat que les PIM. Fluxos de transport més elevats que per les PIM. Igual que les PIM, les HM no perden transportador. Són fàcils de manipular, flexibles, molt selectives i eficients.
No es poden emprar en separacions a gran escala.	Ni el dissolvent ni el transportador han de ser excessivament hidròfobs. Cal controlar el pH de la fase aquosa i la força iònica. La ruptura de l'emulsió suposa la barreja de les dues fases aquoses (càrrega i descàrrega). Membranes poc reproduïbles.	La petita relació Àrea:Volum a SLM planes fa el transport lent. Format no eficient a escala industrial. Dissolvents i transportadors molt hidròfobs per a mantenir l'estabilitat de la membrana, respecte a la solubilitat i per a minimitzar la formació d'emulsions. Els porus del suport poden quedar bloquejats Els mòduls HF són cars.	Baixa resistència mecànica front a forces com per exemple la de cisalla. Baixa resistència química en front a bases fortes.	La quantitat de transportador que es pot incorporar a les ACM és inferior a la que incorporen les PIM i les HM. Això suposa un inconvenient quan l'eficiència del transport no és prou elevada.	Aquestes membranes estan encara en estudi però, igual que les membranes PIM, s'observa una baixa resistència mecànica en front a determinades forces. Baixa resistència química en front a bases fortes.

A la taula següent es presenten a mode de resum alguns dels metalls transportats amb èxit a través de les membranes SLM, PIM i ACM amb els tres transportadors emprats en aquest estudi.

Taula 1.15. Membranes SLM, PIM i ACM amb els transportadors emprats en aquesta memòria.

MEMBRANA	TRANSPORTADOR	METALLS	REFERÈNCIES
SLM	D2EHPA D2EHDTPA Aliquat 336	Ag(I),Co(II), Cr(VI), Cu(II),Ni(II), Mn(II), Sr(II), Tl(IV), V(IV), Hg(II), V(V)	128-142
PIM	D2EHPA D2EHDTPA Aliquat 336	Ag(I), Au(II), Cd(II), Co(II), Cr(VI), Cu(II), Fe(III), Hg(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Zn(II)	103,143-156
ACM	D2EHPA D2EHDTPA Aliquat 336	Al (III), Bi (III), Ca (II), Cd (II), Cu(II), Ho(III), In(III),Mg(II), Mn(II), Pd(II), Pr(III), Pt(II), Sn(II), Zn(II)	157-164

1.6. Metalls d'estudi i les seves aplicacions

La creixent producció i demanda de metalls als diferents sectors industrials de les societats desenvolupades dóna una idea de la seva elevada dispersió posterior al medi ambient, i el que és més greu, els seus possibles efectes sobre els éssers vius. Aquests metalls es poden abocar al mateix lloc d'origen, al llarg d'un procés productiu o, fins i tot, quan ja formen part d'un producte final. Els contaminants estan en contacte directe amb els éssers humans perquè poden romandre a l'aigua i als seus sediments, als sòls, a les plantes i als animals. Hi ha altres rutes que, tot i ser menys òbvies, també ens poden posar en contacte amb les diverses espècies dels metalls pesants, com per exemple la pols, la pintura o additius en plàstics.

A la Figura 1.22. es mostren les principals vies d'incorporació dels metalls contaminants al cos humà i l'eliminació dels mateixos.

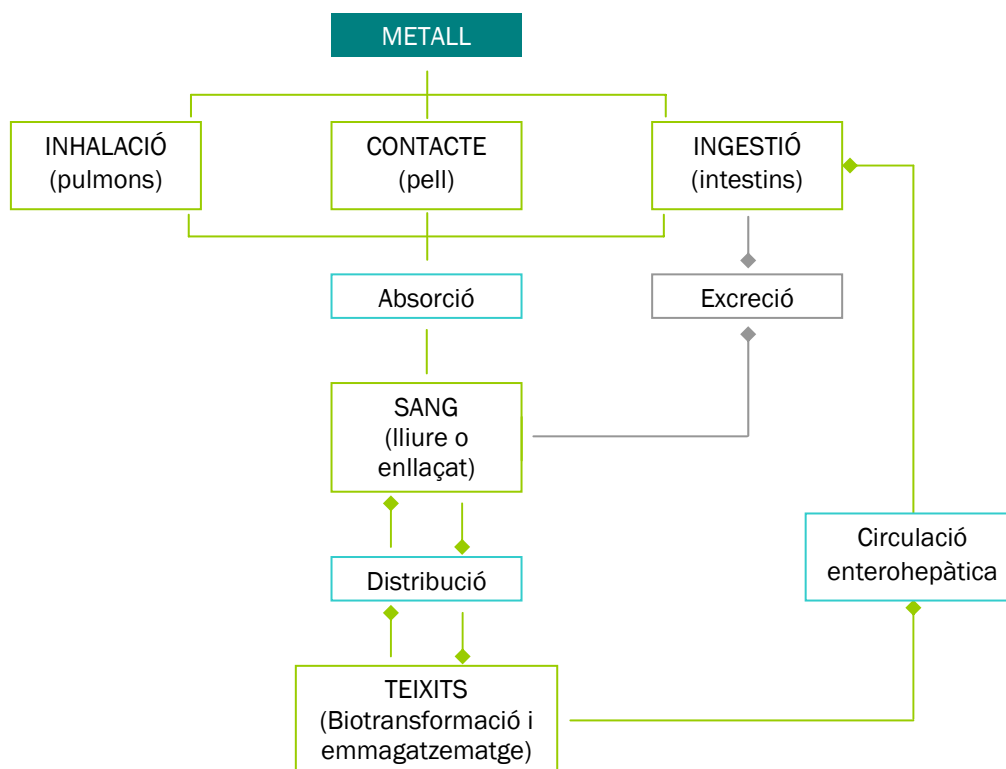


Figura 1.22. Incorporació i eliminació dels metalls contaminants en humans.

Tenint en compte les consideracions anteriors relacionades amb els impactes ambientals que aquests metalls poden causar al medi i els efectes en la salut dels éssers vius, ha sorgit la necessitat de minimitzar o eliminar aquests contaminants. En aquest sentit, les institucions fomenten processos productius més nets i promouen lleis al respecte.

A continuació es dona una breu definició d'alguns conceptes que ens permetran conèixer algunes característiques dels nostres metalls d'estudi:

- *Biodisponibilitat*: Fracció de metall que pot interactuar amb un organisme biològic i ser incorporat a la seva estructura. L'assimilació d'aquest metall pot tenir efectes positius o negatius segons el cas^{165,166}.
- *Mobilitat*: Es defineix la mobilitat com la velocitat amb la que un contaminant es distribueix en un medi. Es determina per la transferència d'una substància d'un medi ambiental a un altre¹⁶⁷. La mobilitat regula la distribució del contaminant i per tant el seu transport a altres sistemes.
- *Bioacumulació*: Acumulació d'un metall en un organisme viu.
- *Toxicitat*: Concentració de metall a partir de la qual s'inhibeixen les funcions metabòliques. Segons la severitat de la inhibició, la toxicitat pot resultar letal per a l'organisme.
- *Element essencial*: Un element és essencial quan una reducció total de la seva ingesta diària indueix a signes de deficiència en l'organisme, mentre que l'augment del seu consum fa reversibles aquests canvis metabòlics. Si els metalls essencials s'incorporen en dosis elevades, també poden resultar tòxics¹⁶⁶.

Aquests conceptes es veuen reflectits en l'Annex I d'aquesta memòria, on es descriuen les característiques principals dels metalls d'estudi així com els seus efectes a la salut i al medi ambient.

1.6.1. Mètodes convencionals de recuperació de metalls

En l'actualitat, els mètodes emprats per a la recuperació d'aquests metalls són molt variats. Tot seguit s'expliquen de forma breu alguns d'aquests mètodes:

- *Extracció amb solvent*. Aquesta és una tècnica de tractament que consisteix a usar un dissolvent per a separar o retirar contaminants de fangs residuals, sediments, terra, etc. Aquest sistema no destrueix els contaminants, sinó que els concentra perquè sigui més fàcil reciclar-los o destruir-los amb una altra tècnica.

- *Precipitació química.* En aquest cas, en primer lloc, es fa precipitar el metall augmentant el pH de la solució, augmentant la temperatura després de la lixiviació, etc. S'han de controlar molt bé les condicions de treball ja que es pot donar la solubilització dels metalls precipitats. Com a mètode de separació posterior es poden emprar processos de membranes com ara la nanofiltració¹⁶⁸.
- *Electrodeposició.* Aquest procés electroquímic té lloc quan a una solució que conté ions metàl·lics se li aplica un corrent elèctric. Aquests metalls es dipositen sobre el càtode com a conseqüència de les reaccions redox que tenen lloc als elèctrodes.
- *Lixiviació.* És un procés en el qual s'extreu un o diversos soluts d'un sòlid, mitjançant la utilització d'un dissolvent líquid. Ambdues fases entren en contacte i el solut o els soluts poden difondre des del sòlid a la fase líquida, produint-se una separació dels components originals del sòlid. En el cas del tractament de minerals concentrats i altres materials que contenen metalls, la lixiviació s'efectua per mitjà d'un procés humit amb àcid que dissol els minerals solubles i els recupera en una solució carregada.
- *Processos biohidrometal·lúrgics.* Els metalls poden ser transformats per oxidació, reducció, alquilació, dealquilació, solubilització i precipitació, gràcies als microorganismes. És un camp molt important d'investigació, si es tenen en compte els aspectes de desenvolupament sostenible¹⁶⁹.

Tot i la seva eficiència, aquests mètodes presenten certs inconvenients ja que, per exemple, la precipitació química requereix temps elevats i el resultat que s'obté són llots humits i difícils de manipular i els processos electrolítics requereixen un equipament car amb uns costos d'operació elevats. Per aquest motiu, apart dels procediments tradicionals, es busquen altres alternatives per a recuperar els metalls. En aquest sentit, les tècniques de separació amb membranes són cada cop més emprades per a tractar efluent industrial com els originats en la indústria metal·lúrgica^{170,174}. Les membranes de bescanvi iònic que incorporen un transportador, com les estudiades en aquest treball, estan generant un gran interès i també el desenvolupament de diverses aplicacions¹⁷⁵.

1.6.2. Metalls d'estudi

Aquest estudi té com a objectiu principal el desenvolupament i optimització de membranes polimèriques per a estudiar la seva viabilitat en aplicacions que es relacionen amb el transport selectiu d'ions metàl·lics.

Com a casos de referència, s'han triat els metalls provinents del tractament d'aigües residuals de la indústria del recobriment de superfícies (zinc) o de la recuperació de metalls provinents dels catalitzadors d'automòbils (metalls nobles del grup del platí). Als apartats següents s'exposen aquestes dues problemàtiques i les possibles solucions que es contempen actualment.

1.6.2.1. Tractaments de superfície

Els processos productius associats a tractaments de superfície, com és el cas de la galvanoplàstia, constitueixen una font de contaminació molt important. La galvanoplàstia és el procés de recobriment de metalls ferrosos basat bé en la immersió en un bany de metall fos, com per exemple el zinc, o bé en l'electròlisi en un medi líquid compost fonamentalment per sals metàl·liques i lleugerament acidificat.

La naturalesa tòxica de molts dels productes emprats (com ara els mateixos metalls que es fan servir per recobrir) donen una idea del potencial contaminant de les descàrregues líquides, dels sòlids generats i de les emissions atmosfèriques produïdes en aquests tipus de tractament¹⁷⁶. A més, com que el procés d'electrodeposició en si no és totalment efectiu, ja que només una petita quantitat de les matèries utilitzades són precipitades sobre la peça, una part de les matèries primeres pot ser descarregada a l'ambient, a través dels residus líquids.

La recuperació de metalls tòxics o valuosos provinents de residus industrials és una part important de les tecnologies ambientals actuals i en aquest sentit, els àcids efluents del procés de galvanització que contenen zinc i ferro han de ser tractats. Moltes vegades es porta a terme la neutralització dels àcids i la precipitació dels cations metàl·lics en forma d'hidròxids i sulfats, però l'alliberament d'aquestes substàncies al medi sense cap altre tractament és totalment desaconsellable¹⁷⁴.

Un altre mètode emprat en el tractament dels efluents de galvanització és el procés Ruthner¹⁷⁶, que consisteix en l'evaporació del HCl i la formació de grànuls d'òxid de ferro a temperatures molt elevades. Si la concentració de zinc és més gran que la indicada caldrà recuperar el metall abans d'aplicar el procés. En aquest sentit, diversos agents extractants, incloent el D2EHPA que es fa servir en aquest treball, es poden emprar per a recuperar zinc de solucions amb HCl mitjançant processos de separació líquid-líquid¹⁷⁷.

La indústria de la galvanoplàstia aplica processos que duen involucrat un consum d'aigua molt elevat, ja que s'empra tant en els banys d'electrodeposició, com en les etapes de rentat i esbandida. La principal causa de contaminació per residus líquids està representada pels volums d'aigua utilitzats en aquests dos darrers processos.

Per a aquest procediment és necessari que la superfície de les peces a cobrir estigui curosament preparada abans de la immersió en el bany de zinc. Les peces a galvanitzar passen primer per diferents etapes de pretractament¹⁷⁸, de les quals es destaquen tres pels seus efectes:

- *Desgreixatge.* Aquesta etapa té com objectiu eliminar tots els elements que podrien impedir la dissolució dels òxids de ferro presents a la superfície de la peça a tractar. Per això, se submergeix l'acer en una solució de carbonat de sodi, detergents i tensioactius escalfats a una temperatura d'entre 60 i 80 °C. Una vegada desgreixades, les peces s'esbandeixen amb aigua.
- *Decapat.* S'efectua amb l'ajuda d'àcid clorhídric i permet eliminar alguns dels òxids presents a la superfície. Al finalitzar aquesta etapa, s'esbandeixen de nou les peces amb aigua.
- *Prevenició de la reoxidació.* L'última etapa abans de començar la galvanització és la de prevenició de la reoxidació de l'acer. Es porta a terme per a dissoldre i absorbir qualsevol resta d'impureses que quedin sobre la superfície metàl·lica i per assegurar-se que la superfície neta del ferro o de l'acer es posa en contacte amb el zinc fos.

Després d'aquestes etapes preparatòries té lloc el procés de recobriment i un tractament tèrmic. Amb la finalitat d'uniformitzar l'espessor del dipòsit, la peça ha de ser retirada del bany a una velocitat lenta.

Com es pot deduir del procés descrit, aquestes aigües residuals es caracteritzen per la seva càrrega contaminant tòxica degut, per exemple, a la presència de cianurs, complexos orgànics i metalls pesants, els quals, entre altres característiques, són inhibidors dels tractaments biològics de les aigües.

Tenint en compte els múltiples impactes ambientals que es poden produir a la galvanoplàstia, una part d'aquest treball està dirigida a l'estudi de la recuperació de zinc a partir dels efluents del procés de galvanització. Com a alternativa als tractaments convencionals de separació, en aquest estudi es faran servir processos de membrana per a aconseguir la separació del metall.

A continuació a la Figura 1.23. es presenta un mapa de processos del recobriment de les peces metàl·liques. En aquest mapa es resumeixen de forma genèrica les entrades, activitats i sortides de les diferents etapes.

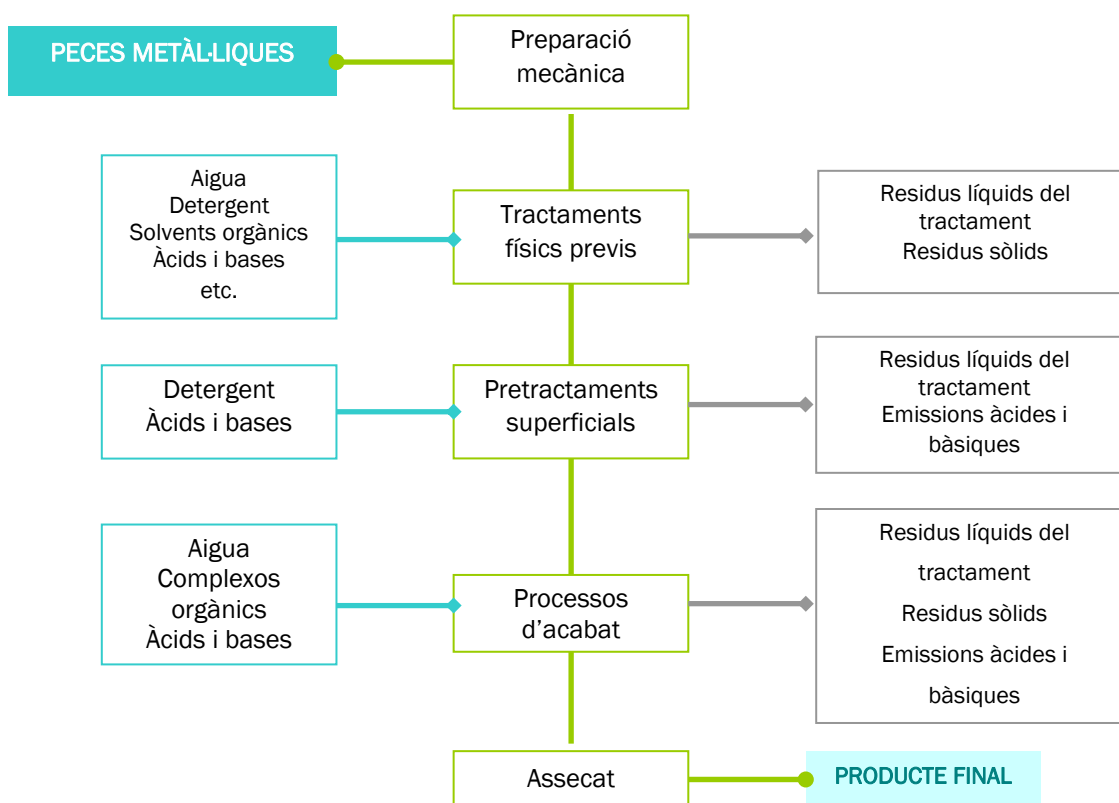


Figura 1.23. Esquema del recobriments de les peces metàl·liques.

1.6.2.2. Catalitzadors d'automòbils

Molts dels productes requerits per la societat actual, no podrien ser possibles sense la presència de catalitzadors. Els catalitzadors són substàncies que acceleren o faciliten una reacció química implicant un menor consum d'energia. Són essencials també per a la reducció de contaminants de l'aire i de l'aigua, minimitzant les emissions de productes nocius pel medi ambient i pels éssers humans. En aquest sentit, és ben conegut que diàriament s'aboquen a l'aire de les grans ciutats tones de contaminants i que una de les principals fonts emissores són els vehicles amb motor d'explosió. Fa anys, es va promoure l'ús d'un accessori incorporat al sistema de propulsió de l'automòbil per tal de reduir la concentració d'alguns contaminants com a conseqüència de la combustió de la benzina. Aquest accessori és el convertidor catalític o catalitzador que consisteix en un recipient amb les parets cobertes d'òxid d'alumini (alúmina) impregnat amb nanopartícules de Pt, Rh, Ce, Zr i La, i ocasionalment Ba, que és capaç de reduir simultàniament emissions d'hidrocarburs, CO i NOx.

Per una banda, el platí i el rodi, per mitjà de reaccions de reducció i amb la calor que porten els gasos de combustió, eliminen els àtoms d'oxigen de les molècules de NOx per a formar nitrogen i oxigen, i per l'altra, el platí i el palladi contribueixen a que els hidrocarburs i CO dels gasos d'escapament es transformin en CO₂ i H₂O¹⁷⁹, gràcies a reaccions d'oxidació que tenen lloc al convertidor catalític. El Ce, particularment si es

combina amb Zr, actua com un component que pot emmagatzemar oxigen, permetent l'oxidació d'hidrocarburs i de CO. El lantani permet establir l'alúmina front a una pèrdua d'àrea superficial i el bari actua com una trampa pel triòxid de sofre que és un inhibidor de la catàlisi.

Amb convertidors catalítics situats a prop del motor i amb dispositius que s'escalfen ràpid, és possible reduir les emissions de NO_x i CO, en més d'un 50%, i els d'hidrocarburs en un 85%. El temps de vida aproximat d'un convertidor catalític és d'uns 150.000 km, però varia amb el manteniment i la benzina utilitzada.

A la Figura 1.24. es mostra un convertidor catalític i les principals reaccions que tenen lloc.

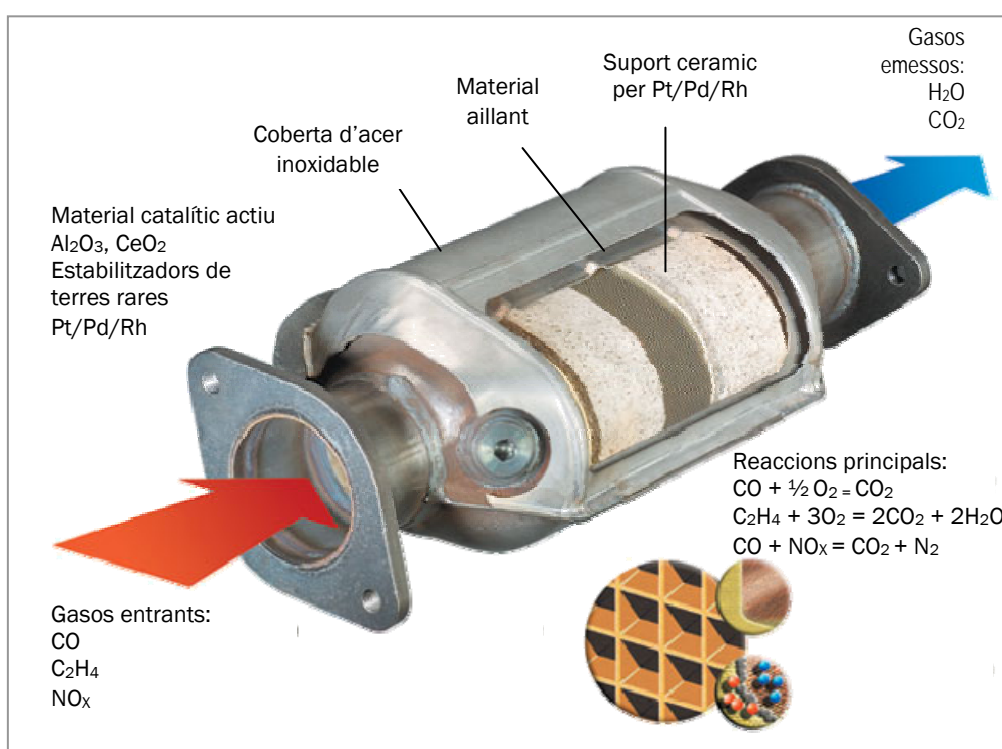


Figura 1.24. Convertidor catalític d'acer inoxidable.

Com a conseqüència de l'ús als convertidors catalítics, els metalls nobles, (Pt, Pd, Rh) estan sent dispersats en l'ambient i als sòls amb una certa intensitat a causa de l'abradió de la superfície del catalitzador, durant el funcionament dels cotxes¹⁸⁰⁻¹⁸². L'aparició d'aquests nous contaminants ha originat una àmplia investigació per a determinar quin és el risc que aquests abocaments representen per a l'home i el medi ambient.

Se sap que les formes metàl·liques d'aquests elements són inerts, mentre que, pel contrari, algun dels seus compostos més freqüents i solubles com els halogenurs complexos poden provocar hipersensibilitat en els humans. La forma química final d'aquests elements, la seva transformació en el medi ambient i la repercussió d'aquestes transformacions en els organismes vius són de gran importància.

S'han provat múltiples processos de separació per a la recuperació selectiva de platí i pal·ladi, donada la seva importància i els diversos usos antropogènics que tenen aquests metalls. Els mètodes de separació convencionals es fan en diversos estadis de precipitació i dissolució, però no són totalment quantitius i només són parcialment selectius¹⁸³. Per aquest motiu, hi ha un gran interès en el desenvolupament de nous mètodes de recuperació, així com dels diferents passos de preconcentració per a l'anàlisi d'aquests metalls^{184,185}. En els darrers anys s'han portat a terme molts estudis relacionats amb el transport facilitat de platí i pal·ladi emprant membranes líquides, plastificades i compostes activades^{164,186-188}, per tal de trobar el sistema més eficient i eficaç a l'hora de recuperar els metalls tot obtenint una membrana estable i selectiva.

1.7. Bibliografía

- ¹ C.J King, Procesos de separación, Editorial Reverté S.A., 1980.
- ² E.W.Berg, Physical & Chemical Methods of Separation, McGraw Hill Inc., 1963.
- ³ J.A Dean, Chemical Separation Methods, Van Nostrand Reinhold Co., 1969.
- ⁴ M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
- ⁵ K. Scott, Handbook of Industrial Membranes, Elsevier, 1995.
- ⁶ F. Garbassi, M.Morra, E.Occhiello, Polymer surfaces. From physics to technology, Wiley, New York, USA, 1994.
- ⁷ S.P. Nunes, K.V. Peineman, Membrane Technology in the Chemical Industry, Wiley-VCH, 2001.
- ⁸ A.M. Sastre, A. Kumar, J.P. Shukla, R.K. Singh, Improved techniques in liquid membrane separations: an overview, Sep. Purif. Meth. 27 (2) (1998) 213.
- ⁹ T. Gumí, Membranes en la separació enantiomèrica del fàrmac propranolol. Desenvolupament i caracterització, Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 2004.
- ¹⁰ J. Macanás, Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas, Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 2006.
- ¹¹ R.W. Baker, Membrane Technology and Applications, Wiley, 2004.
- ¹² R.R. Bhave (ed.), Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications, Chapman may, New York (1991).
- ¹³ C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of the Sol-Gel Process, Academic Press, San Diego, 1990.
- ¹⁴ R.E. Kesting, Synthetic Polymeric Membranes, McGraw Hill, New York, 1985.
- ¹⁵ D.J. Edlund, D. Friesen, B. Johnson AND W. Pledger. Hydrogen-permeable Metal Membranes for High-temperature Gas Separations, Gas. Sep. Purif. 8 (1994) 131.
- ¹⁶ E.E. Mcleary, J.C. Jansen, F. Kapteijn. Zeolite based films, membranes and membrane reactors: Progress and prospects, Micropor. Mesopor. Mat. 90 (2006) 198.
- ¹⁷ S. Aguado, Eliminación de compuestos orgánicos volátiles del ambiente interior de edificios mediante membranas zeolíticas, Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, (2004).
- ¹⁸ W.W.S. Ho, K.K. Sirkar, Membrane Handbook, Van Nostrand Reinhold, (1992).
- ¹⁹ A. Hernández, F. Tejerina, J.I. Arribas, L. Martínez, F. Martínez, Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa, Universidad de Murcia, (1990).
- ²⁰ T. Araki, H. Tsukube, "Liquid Membranes: Chemical Applications", CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1990.
- ²¹ J.H. Moore, R.S. Schechter, Transfer of ions against their chemical potential gradient through oil membranes, Nature 222(5192) (1969) 476.
- ²² R.M. Izatt, J.S. Bradshaw, S.A. Nielsen, J.D. Lamb, J.J. Christensen, D. Sen. Comparison of bulk, emulsion, thin sheet supported, and hollow fiber supported liquid membranes in macrocycle-mediated cation separation, Sep. Sci. Technol. 23 (1988) 1645.
- ²³ W. Hofmann, Vulcanization and Vulkcanizing Agents, 1st ed., Maclaren and Sons Ltd., London, 1967.

- ²⁴ J.K. Sears, J.R. Darby, *Technology of Plasticizers*, John Wiley & Sons, New York, 1982, p. 1174.
- ²⁵ P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- ²⁶ M. Sugiura, Effect of polyoxyethylene *n*-alkyl ethers on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.* 27 (2) (1992) 269.
- ²⁷ C.A. Kozłowski, 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 (13) (2004) 3127.
- ²⁸ M.L. Ballinas, *Recuperación de As(V) mediante compuestos organofosforados de matrices ácidas*, Tesis Doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, 2003.
- ²⁹ M. Cox, *Solvent extraction in hydrometallurgy*, in: J. Rydberg, et al.(Eds.), *Solvent Extraction Principles and Practice*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2004.
- ³⁰ G.W. Stevens, J.M. Perera, F. Grieser, Interfacial aspects of metal ion extraction in liquid-liquid systems, *Rev. Chem. Eng.* 17 (2) (2001) 87.
- ³¹ G.W. Stevens, J.M. Perera, F. Grieser, Metal ion extraction, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* 2(6) (1997) 629.
- ³² J. Rydberg, G.R. Choppin, C. Musikas, T. Sekine, *Solvent extraction equilibria*, in: J. Rydberg, et al. (Eds.), *Solvent Extraction Principles and Practice*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2004.
- ³³ J.C. Aguilar, M. Sanchez-Castellanos, E. Rodríguez de San Miguel, J. de Gyves, Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier, *J. Membrane Sci.* 190 (1) (2001) 107.
- ³⁴ M. Ulewicz, W. Walkowiak, J. Gega, B. Pospiech, Zinc(II) selective removal from other transition metal ions by solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes with D2EHPA, *ARS Sep. Acta* 2 (2003) 47.
- ³⁵ J. de Gyves, A.M. Hernandez-Andaluz, E.R.D.S. Miguel, LIX(R)-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport. 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity, and stability) for LIX(R) 84-I, *J. Membrane Sci.* 268 (2) (2006) 142.
- ³⁶ W. Walkowiak, M. Ulewicz, C.A. Kozłowski, Application of macrocycle compounds for metal ions removal and separation—a review, *ARS Sep. Acta* 1 (2002) 87.
- ³⁷ L.H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*, Wiley, New York, USA, 2006.
- ³⁸ P. Gomez-Romero, Hybrid Organic-Inorganic Materials – In Search of Synergic Activity, *Adv. Mater.* 2001, 13 (3), 163-174.
- ³⁹ H. R. Allcock, *Inorganic - Organic Polymers*, *Adv. Mater.* 6 (1994) 106.
- ⁴⁰ B. M. Novak, Hybrid nanocomposite materials-Between inorganic glasses and organic polymers, *Adv. Mater.* 5 (1993) 422.
- ⁴¹ D. A. Loy, K. J. Shea, Bridged Polysilsesquioxanes. Highly Porous Hybrid Organic-Inorganic Materials, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 1431.
- ⁴² P. Judeinstein, C. Sanchez, Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 511.
- ⁴³ K. G. Sharp, *Inorganic/organic hybrid materials*, *Adv. Mater.* 10 (1998) 1243.

- ⁴⁴ C. Sanchez, F. Ribot, B. Lebeau, Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 35.
- ⁴⁵ P. Judeinstein, H. Schmidt, Polymetalates based organic-inorganic nanocomposites, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 3 (1994) 189.
- ⁴⁶ J. H. Harreld, B. Dunn, J. I. Zink, Effects of organic and inorganic network development on the optical properties of ORMOSILs, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1511.
- ⁴⁷ C. Roscher, R. Buestrich, P. Dannberg, O. Rosch, M. Popall, New inorganic-organic hybrid polymers for integrated optics, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 519 (1998) 239.
- ⁴⁸ H. K. Kim, S.-J. Kang, S.-K. Choi, Y.-H. Min, C.-S. Yoon, Highly Efficient Organic/Inorganic Hybrid Nonlinear Optic Materials via Sol-Gel Process: Synthesis, Optical Properties and Photobleaching for Channel Waveguides, *Chem. Mater.* 11 (1999) 779.
- ⁴⁹ J. Livage, C. Sanchez, Optical properties of sol-gel films, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. S&T Sect. B: Nonlinear Opt.* 21 (1999) 125.
- ⁵⁰ S. P. Armes, S. Maeda, M. Gill, Inorganic/organic hybrid materials: Conducting polymer-silica nanocomposite particles, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 70 (1993) 352.
- ⁵¹ S. Dire, F. Babonneau, C. Sanchez, J. Livage, Sol-gel synthesis of siloxane-oxide hybrid coatings [Si(CH₃)₂O-MO_x: M = Si, Ti, Zr, Al] with luminescent properties, *J. Mater. Chem.* 2 (1992) 239.
- ⁵² N. I. Koslova, B. Viana, C. Sanchez, Rare-earth-doped hybrid siloxane-oxide coatings with luminescent properties, *J. Mater. Chem.* 3 (1993) 111.
- ⁵³ S. M. Jones, L. Kotorman, S. E. Friberg, A cathodoluminescent sol-gel material, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 1475.
- ⁵⁴ E. Cordoncillo, B. Viana, P. Escribano, C. Sanchez, Room temperature synthesis of hybrid organic-inorganic nanocomposites containing Eu²⁺, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 507.
- ⁵⁵ T. Dantas de Morais, F. Chaput, K. Lahlil, J.-P. Boilot, Hybrid organic-inorganic light-emitting diodes, *Adv. Mater.* 11 (1999) 107.
- ⁵⁶ T. Fujinami, K. Sugie, K. Mori, M. A. Mehta, New inorganic-organic hybrid Li⁺ ion conducting polymer electrolytes *Chem. Lett.* 7 (1998) 619.
- ⁵⁷ L. Depre, J. Kappel, M. Popall, Inorganic-organic proton conductors based on alkylsulfone functionalities and their patterning by photoinduced methods, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 1301.
- ⁵⁸ I. Honma, Y. Takeda, J. M. Bae, Protonic conducting properties of sol-gel derived organic/inorganic nanocomposite membranes doped with acidic functional molecules, *Solid State Ionics* 120 (1999) 255.
- ⁵⁹ P. Hernan, C. Del Pino, E. Ruiz-Hitzky, Rhodium complexes with nitrogen-donor ligands anchored on silicic supports. 1. Synthesis and characterization, *Chem. Mater.* 4 (1992) 49.
- ⁶⁰ P. Aranda, A. Jimenez-Morales, J. C. Galvan, B. Casal, E. Ruiz-Hitzky, Composite membranes based on macrocycle/polysiloxanes: preparation, characterization and electrochemical behaviour, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 817.
- ⁶¹ M. Barboiu, C. Luca, C. Guizard, N. Hovnanian, L. Cot, G. Popescu, Hybrid organic-inorganic fixed site dibenzo-18-crown-6 complexant membranas, *J. Membrane Sci.* 129 (1997) 197.

- ⁶² A. Jimenez-Morales, J.C. Galvan, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, Composite membranes based on macrocycle/polysiloxanes: preparation, characterization and electrochemical behaviour, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 817.
- ⁶³ R. Reisfeld, D. Brusilovsky, M. Eyal, E. Miron, Z. Burstein, J. Ivri, A new solid-state tunable laser in the visible, *Chemical Physics Letters* 160(1) (1989) 43.
- ⁶⁴ A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, Y. Imai, Preparation of new polyimide-silica hybrid materials via the sol-gel process, *J. Mater. Chem.* 2(7) (1992) 679.
- ⁶⁵ D. E. Rodrigues, A. B. Brennan, C. Betrabet, B. Wang, G. L. Wilkes, Structural features of sol-gel-derived hybrid inorganic-organic network ceramer materials by small-angle x-ray scattering, *Chem. Mater.* 4(6) (1992) 1437.
- ⁶⁶ S. Loeb, S. Sourirajan, Sea water demineralization by means of an osmotic membrane, *Advances in Chemistry Series* 38 (1963) 117.
- ⁶⁷ A. M. W. Bulte, E. M. Naafs, F. van Eeten, M. H. V. Mulder, C. A. Smolders, H. Strathmann, Equilibrium thermodynamics of the ternary membrane-forming system nylon, formic acid and water, *Polymer* 37(9) (1996) 1647.
- ⁶⁸ S.G. Li, Th. van den Boomgaard, C.A. Smolders, H. Strathmann, Physical Gelation of Amorphous Polymers in a Mixture of Solvent and Nonsolvent, *Macromolecules* 29(6) (1996) 2053.
- ⁶⁹ H. Bokhorst, F.W. Altena, C.A. Smolders, Formation of asymmetric cellulose acetate membranes, *Desalination* 38(1-2-3) (1981) 349.
- ⁷⁰ J.G. Wijmans, J. Kant, M.H.V. Mulder, C.A. Smolders, Phase separation phenomena in solutions of polysulfone in mixtures of a solvent and a nonsolvent: relationship with membrane formation, *Polymer* 26(10) (1985) 1539.
- ⁷¹ R.M. Boom, Th. van den Boomgaard, C.A. Smolders, Equilibrium Thermodynamics of a Quaternary Membrane-Forming System with Two Polymers. 1. Calculations, *Macromolecules* 27(8) (1994) 2034.
- ⁷² S. Sourirajan, *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes*, NRCC Publ. N. 15627, Ottawa, Canada, 1977.
- ⁷³ M. Oleinikova, M. Muñoz, J. Benavente,; M. Valiente, Evaluation of Structural Properties of Novel Activated Composite Membranes Containing Organophosphorus Extractants as Carriers, *Langmuir* 16(2) (2000) 716.
- ⁷⁴ R.E.Kesting, The Four Tiers of Structure in Integrally Skinned Phase Inversion Membranes and Their Relevance to the Various Separation Regimes, *J. Appl. Polym. Sci.* 41 (1990) 2739.
- ⁷⁵ G. Alefeld, J. Völkl, *Hydrogen in Metals—Basic properties*, Springer-Verlag, 1978.
- ⁷⁶ P. Prádanos, M.L. Rodríguez, J.I. Calvo, A. Hernández, F. Tejerina, J.A. de Saja, Structural characterization of an UF membrane by gas adsorption-desorption and AFM measurements, *J. Membrane Sci.* 117 (1996) 291.
- ⁷⁷ H. Ohya, R. Paterson, T. Nomura, S. McFadzean, T. Suzuki, M. Kogure, Properties of new inorganic membranes prepared by metalalkoxide methods. Part I. A new permselective cation exchange membrane based on oxides, *J. Membrane Sci.*, 105 (1995) 103.
- ⁷⁸ D.A. Skoog y J.J. Leary, *Análisis Instrumental*, Editorial McGraw-Hill, 1994.

- ⁷⁹ O. Savadogo, Emerging membranes for electrochemical systems: (I) solid polymer electrolyte membranes for fuel cells systems, *J. New Mat. Electrochem. Systems* 1 (1998) 47.
- ⁸⁰ M. Resina, J. Macanás, J. de Gyves, M. Muñoz. Development and characterization of hybrid membranes based on an organic matrix modified with silanes for metal separation, *J. Membrane Sci.* 289 (2007) 150.
- ⁸¹ A.B. Yaroslavtsev, V.V. Nikonenko, V.I. Zabolotsky, Ion transfer in ion-exchange and membrane materials, *Russ. Chem. Rev.* 72 (2003) 393.
- ⁸² C.H. Brian, A.H. Steele, Materials for fuel-cell technologies, *Nature* 414 (2001) 345.
- ⁸³ S. Schuck, *Ionomers—Characterization, Theory and Applications*, CRC Press, 1996.
- ⁸⁴ C. Torras, *Obtenció de membranes polimèriques selectives*, Tesi Doctoral, Universitat Rovira Virgili, 2005.
- ⁸⁵ P. Ruiz, *Síntesis intermatricial de nanopartícules metàliques estabilitzades con polímero: preparació, caracterizació y aplicaciones electrocatalíticas*, Treball de Recerca, Universitat Autònoma de Barcelona, 2007.
- ⁸⁶ J. I.Paredes, A. Martinez-Alonso, J.M. Tascon, Application of scanning tunneling and atomic force microscopies to the characterization of microporous and mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials* 65(2-3) (2003) 93.
- ⁸⁷ J. Macanas, L. Palacio, P. Pradanos, A. Hernandez, M. Muñoz, Atomic force microscopy as a suitable technique for surface characterization of activated composite membranes for metal ion facilitated transport, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 84(3) (2006) 277.
- ⁸⁸ P.J. Haines, *Thermal Methods of Analysis*, Chapman & Hall, Oxford, 1995.
- ⁸⁹ I. Noda, Contact angle studies of surface-hydrophilic elastomer films, *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Ed. K.L.Mittal, The Netherlands, 1993.
- ⁹⁰ K. Srivastava, A.K. Jain, S. Agrawal, R.P. Singh, Studies with inorganic ion exchange membranes, *Talanta* 25 (1978) 157.
- ⁹¹ A. Conesa, *Preparació de membranes polimèriques per a separacions quirals. Caracterització mitjançant tècniques microscòpiques i espectroscopia d'infraroig proper (NIR)*, Treball de Recerca, Universitat Autònoma de Barcelona, 2005.
- ⁹² T. Sata, T. Sata, W. Yang, Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis, *J. Membrane Sci.* 206 (2002) 31.
- ⁹³ C. Causserand, S. Rouaix, A. Akbari and P. Aimar, Improvement of a method for the characterization of ultrafiltration membranes by measurements of tracers retention, *J. Membrane Sci.* 238(1-2) (2004) 177.
- ⁹⁴ A.S. Michaels, Analysis and prediction of sieving curves for ultrafiltration membranes: A universal correlation?, *Sep. Sci. Technol.* 15 (1980) 1305.
- ⁹⁵ E.L. Cussler, Membrane which pump, *J. AIChE* 17 (1971) 1300.
- ⁹⁶ P.R. Danesi, Separation of metal species by supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.* 19 (1984–1985) 857.
- ⁹⁷ J.M.T. Vasconcelos, J.M.R. Carvalho, Extraction of Zinc by Alkyl Thiophosphoric Acids with Emulsion Liquid Membranes, *Chem. Eng. Technol.* 16 (1993) 213.

- ⁹⁸ M.T.A. Reis, J.M.R Carvalho, Swelling phenomena of emulsion liquid membranes with diithio-Dehpa as carrier, *Chem. Eng. Technol.* 17 (1994) 242.
- ⁹⁹ J. de Gyves, E. Rodríguez, Metal ion separations by supported liquid membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2182.
- ¹⁰⁰ Y. Wang, Y.S. Thio, F.M. Doyle, Formation of semi-permeable polyamide skin layers on the surface of supported liquid membranes, *J. Membrane Sci.* 147 (1998) 109.
- ¹⁰¹ R. Bloch, A. Finkelstein, O. Kedem, D. Vofsi, Metal-ion separation by dialysis through solvent membranes, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 6(2) (1967) 231.
- ¹⁰² A.M. Neplenbroek, D. Bargeman, C.A. Smolders, Supported liquid membranes: stabilization by gelation, *J. Membrane Sci.* 67 (2/3) (1992) 149–165.
- ¹⁰³ L. Bromberg, G. Levin, O. Kedem, Transport of metals through gelled supported liquid membranes containing carrier, *J. Membrane Sci.* 71 (1/2) (1992) 41.
- ¹⁰⁴ L. Bromberg, G. Levin, Dialkyldithiophosphate substituted on poly(vinylchloride): Synthesis and performance, *Journal of Applied Polymer Science* 49 (9) (1993)1529.
- ¹⁰⁵ G. Levin, L. Bromberg, V. Brumfeld, Structure of gels formed by modified poly(vinyl chloride) and Di(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid, *Journal of Applied Polymer Science* 49(10) (1993) 1865.
- ¹⁰⁶ G. Levin, L. Bromberg, Gelled membrane composed of dioctyldithiocarbamate substituted on poly(vinylchloride) and di (2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid, *Journal of Applied Polymer Science* 48(2) (1993) 335.
- ¹⁰⁷ M. Sugiura and, M. Kikkawa, Effect of plasticizer on carrier-mediated transport zinc ion through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.* 22(11) (1987) 2263.
- ¹⁰⁸ M. Sugiura, M. Kikkawa, and S. Urita, Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes, *J. Membrane Sci.* 42 (1989) 47.
- ¹⁰⁹ A.J. Schow, R.T. Peterson, J.D. Lamb, Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations, *J. Membrane Sci.* 111 (2) (1996) 291–295.
- ¹¹⁰ L.D. Nghiem, P. Mornane, I.D. Potter, J.M. Perera, R.W. Cattrall and S.D. Kolev, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *J. Membrane Sci.* 281 (2006) 7.
- ¹¹¹ 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 (6) (2000) 1143–1148.
- ¹¹² J.S. Kim, S.K. Kim, M.H. Cho, S.H. Lee, J.Y. Kim, S.-G. Kwon, E.-H. Lee, Permeation of silver ion through polymeric CTA membrane containing acyclic polyether bearing amide and amine end-group, *Bull. Kor. Chem. Soc.* 22 (10) (2001) 1076–1080.
- ¹¹³ R. Tayeb, C. Fontas, M. Dhahbi, S. Tingry, P. Seta, Cd(II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A, *Sep. Purif. Technol.* 42 (2) (2005) 189–193.
- ¹¹⁴ R.W. Cattrall, Chemical sensors, in: R.G. Compton (Ed.), *Oxford Chemistry Primers*, vol. 52, Oxford University Press, New York, 1997.

- ¹¹⁵ D. Vofsi, O. Kedem, R. Bloch, and S. Marian, Selective uranyl-nitrate permeation through plasticized poly(vinylchloride) membranes: correlation of fluxes with complexation rates, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 2631 (1969)
- ¹¹⁶ J. Jagur-Grodzinski, S. Marian, D. Vofsi, Mechanism of a selective permeation of ions through solvent polymeric membranes, *Separation Science* 8(1) (1973) 33.
- ¹¹⁷ G.J. Moody, R.B. Oke, J.D.R. Thomas, Calcium-sensitive electrode based on a liquid ion exchanger in a poly(vinyl-chloride) matrix, *Analyst* 95 (1136) (1970) 910–918.
- ¹¹⁸ V.S. Kislik, A.M. Eyal, Hybrid liquid membrane (HLM) system in separation technologies, *J. Membrane Sci.* 111(2) (1996) 259.
- ¹¹⁹ V.S. Silva, B. Ruffmann, H. Silva, V.B. Silva, A. Mendes, L.M. Madeira and S. Nunes, Zirconium oxide hybrid membranes for direct methanol fuel cells—Evaluation of transport properties, *J. Membrane Sci.* 284(1-2) (2006) 137.
- ¹²⁰ C. Guizard, A. Bac, M. Barboiu, N. Hovnanian, Hybrid organic-inorganic membranes with specific transport properties: applications in separation and sensors technologies, *Sep. Purif. Technol.* 25 (2001) 167.
- ¹²¹ P. Lacan, C. Guizard, P. Le Gall, D. Wettling, L. Cot, Facilitated transport of ions through fixed-site carrier membranes derived from hybrid organico-inorganic materials, *J. Membrane Sci.* 100 (2) (1995) 99.
- ¹²² C. Guizard, P. Lacan, Hybrid organic-inorganic materials applied to membrane separation, *New J. Chem.* 18 (1994) 1097.
- ¹²³ International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) Compendium of Chemical Terminology—the Gold Book. [Recurs en línia] <http://goldbook.iupac.org/> [11/03/08].
- ¹²⁴ A.J.B. Kemperman, H.H.M. Rolevink, D. Bargeman, Th. van den Boomgaard, H. Strathmann, Stabilization of supported liquid membranes by interfacial polymerization top layers, *J. Membrane Sci.* 138 (1998) 43-55.
- ¹²⁵ M. Muñoz, M. Oleinikova, R. García-Valls and M. Valiente, Procedimiento para la obtención de membranas Compuestas para el Transporte de Especies Químicas, Patent no. P2000000536, Spain, 2000.
- ¹²⁶ M. Oleinikova, Preparation and Characterisation of Activates Composite Membranes Containing Organophosphorous Compounds for Separation of Polyvalent Metal Ions, Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (2000).
- ¹²⁷ J.A. Calzado, Separació de Compostos Aniònics i Neutres amb Membranes de Transport Facilitat. Milllores en la Selectivitat, Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (2001).
- ¹²⁸ M.A. Chaudry, M.T. Malik, A. Azmat, Transport of cobalt(II) ions through di(2-ethylhexyl) phosphoric acid-carbon tetrachloride supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.* 25(11-12) (1990) 1161.
- ¹²⁹ R. Mohapatra, S.B. Kanungo,. Kinetics of manganese(II) transport from aqueous sulfate solution through a supported liquid membrane containing di(2-ethylhexyl) phosphoric acid in kerosine, *Sep. Sci. Technol.* 27(13) (1992) 1759.

- ¹³⁰ R. Mohapatra, S.B. Kanungo, P.V.R.B. Sarma, Kinetics of the transport of cobalt(II) from aqueous sulfate solution through a supported liquid membrane containing di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in kerosine, *Sep. Sci. Technol.* 27(6) (1992) 765.
- ¹³¹ R.S. Juang, Modeling of the competitive permeation of cobalt and nickel in a di(2-ethylhexyl)phosphoric acid supported liquid membrane process, *J. Membrane Sci.* 85(2) (1993) 157.
- ¹³² J. Marchese, M.E. Campderros, A. Acosta, Mechanistic study of cobalt, nickel and copper transfer across a supported liquid membrane, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 57(1) (1993) 37.
- ¹³³ C. Moreno, A. Hrdlicka, M. Valiente, Permeation of neodymium and praseodymium through supported liquid membranes containing di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid as a carrier, *J. Membrane Sci.* 81(1/2) (1993) 121.
- ¹³⁴ R. Kopunec, T.N. Manh, Carrier-mediated transport of rare earth elements through liquid membranes. III. Transport of scandium, yttrium, cerium, europium, gadolinium, thulium, and ytterbium through supported liquid membrane containing DEHPA, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 170(1) (1993) 51.
- ¹³⁵ M.A. Chaudry, Noor-UI-Islam, Naeem-Ur-Rehman, Transport of U(VI) ions in high concentrations across coupled transport TBP-kerosene oil supported liquid membranes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 185(2) (1994) 387.
- ¹³⁶ M.A. Chaudry, Noor-UI-Islam, I. Ahmad, Extraction and stripping study of strontium ions across D2EHPA-TBP-kerosene oil-based supported liquid membranes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 185(2) (1994) 369.
- ¹³⁷ R.S. Juang, S.H. Lee, Analysis of the transport rates of europium(III) across an organophosphinic acid supported liquid membrane, *J. Membrane Sci.* 110(1) (1996) 13.
- ¹³⁸ C. Palet, M. Muñoz, M. Hidalgo, M. Valiente, Transport of vanadium(V) through a tricaprylylmethylammonium solid supported liquid membrane from aqueous acetic acid/acetate solutions, *J. Membrane Sci.* 98(3) (1995) 241.
- ¹³⁹ A.I. Alonso, A. Irabien, M.I. Ortiz, Nondispersive extraction of Cr(VI) with Aliquat 336: influence of carrier concentration, *Sep. Sci. Technol.* 31(2) (1996) 271.
- ¹⁴⁰ I. Ortiz, B. Galan, A. Irabien, Membrane mass transport coefficient for the recovery of Cr(VI) in hollow fiber extraction and back-extraction modules, *J. Membrane Sci.* 118(2) (1996) 213.
- ¹⁴¹ A.I. Alonso, A.M. Urriaga, A. Irabien, M.I. Ortiz, Extraction of Cr(VI) with Aliquat 336 in hollow fiber contactors: mass transfer analysis and modeling, *Chemical Engineering Science*, 49(6) (1994) 901.
- ¹⁴² A. Rosell, C. Palet, M. Valiente, Selective separation and concentration of vanadium(V) by a chemical pumping hollow-fiber supported liquid membrane, *Anal. Chim. Acta* 349(1-3) (1997) 171.
- ¹⁴³ L. Wang, R. Paimin, R.W. Cattrall, S. Wei, S.D. Kolev, The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membranes, *J. Membrane Sci.* 176 (1) (2000) 105.
- ¹⁴⁴ 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. Membrane Sci.* 138 (2) (1998) 279.

- ¹⁴⁵ C. Fontas, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo, P. Seta, Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM), *J. Membrane Sci.* 263 (1–2) (2005) 96.
- ¹⁴⁶ W. Walkowiak, R.A. Bartsch, C. Kozłowski, J. Gega, W.A. Charewicz, B. Amiri-Eliasi, Separation and removal of metal ionic species by polymer inclusion membranes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 246 (3) (2000) 643.
- ¹⁴⁷ S.D. Kolev, R.W. Cattrall, R. Paimin, I.D. Potter, Y. Sakai, Theoretical and experimental study of palladium(II) extraction into Aliquat 336/PVC membranes, *Anal. Chim. Acta* 413 (2000) 241.
- ¹⁴⁸ R.S. Barshtein, G.A. Kotlyarevskii, Plasticizers for poly(vinyl chloride) and its copolymers, *Plasticheskie Massy* (2) (1961) 57.
- 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 (1/2) (2005) 143.
- ¹⁵⁰ J.Y. Xu, L.J. Wang, W. Shen, R. Paimin, X.G. Wang, The influence of the interior structure of Aliquat 336/PVC membranes to their extraction behavior, *Sep. Sci. Technol.* 39 (15) (2004) 3527.
- ¹⁵¹ 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. Membrane Sci.* 194 (2) (2001) 165.
- ¹⁵² J.A. Riggs, B.D. Smith, Facilitated transport of small carbohydrates through plasticized cellulose triacetate membranes. Evidence for fixedsite jumping transport mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (11) (1997) 2765.
- ¹⁵³ T.A. Munro, B.D. Smith, Facilitated transport of amino acids by fixedsite jumping, *Chem. Commun.* 22 (1997) 2167.
- ¹⁵⁴ M. Matsumoto, T. Takagi, K. Kondo, Separation of lactic acid using polymeric membrane containing a mobile carrier, *J. Ferment. Bioeng.* 85 (5) (1998) 483.
- ¹⁵⁵ G. Salazar-Alvarez, A.N. Bautista-Flores, E.R. de San Miguel, M. Muhammed, J. de Gyves, Transport characterisation of a PIM system used for the extraction of Pb(II) using D2EHPA as carrier, *J. Membrane Sci.* 250 (1/2) (2005) 247.
- ¹⁵⁶ M. Resina, J. Macanas, J. de Gyves, M. Muñoz, Zn(II), Cd(II) and Cu(II) separation through organic–inorganic hybrid membranes containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid or di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid as a carrier, *J. Membrane Sci.* 268 (1) (2006) 57.
- ¹⁵⁷ M. Oleinikova, C. Gonzalez, M. Valiente, M. Muñoz, Selective transport of zinc through activated composite membranes containing di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid as a carrier, *Polyhedron* 18(25) (1999) 3353.
- ¹⁵⁸ R. Garcia-Valls, M. Muñoz, M. Valiente, Selective separation of lanthanides by supported liquid membranes containing Cyanex 925 as a carrier, *Anal. Chim. Acta* 387(1) (1999) 77.
- ¹⁵⁹ T. Gumi, M. Oleinikova, C. Palet, M. Valiente, M. Muñoz, Facilitated transport of lead(II) and cadmium(II) through novel activated composite membranes containing di-(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid as carrier, *Anal. Chim. Acta* 408(1-2) (2000) 65.

- ¹⁶⁰ M. Oleinikova, M. Muñoz, J. Benavente, M. Valiente, Determination of structural and electrical parameters for activated composite membranes containing di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid as carrier, *Anal. Chim. Acta* 403(1-2) (2000) 91.
- ¹⁶¹ J. Macanas, D.N. Muraviev, M. Oleinikova, M. Muñoz, Separation of zinc and bismuth by facilitated transport through activated composite membranes, *Solv. Extr. Ion Exch.* 24(4) (2006) 565.
- ¹⁶² M. Oleinikova, M. Muñoz, Transport of rare earth metal ions through activated composite membranes containing DEHPA, *Solv. Extr. Ion Exch.* 18(2) (2000) 401.
- ¹⁶³ L. Melita, M. Oleinikova, J. De Gyves, M. Muñoz Tapia, A. Meghea, Removal of Cu (II) and Zn (II) from waste waters using activated composite membranes, *Science and Technology of Environmental Protection*, 8(1) (2001) 26.
- ¹⁶⁴ M. Resina, C. Fontas, C. Palet, M. Muñoz, Selective transport of platinum(IV) and palladium(II) through hybrid and activated composite membranes containing Aliquat 336, *Desalination* 200(1-3) (2006) 100.
- ¹⁶⁵ J. Vangronsveld, S.D. Cunningham, *Metal contaminated soils: In-Situ Inactivation and Phytoremediation*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1998.
- ¹⁶⁶ D.C. Adriano, *Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risk of Metals*. Springer-Verlag, New York USA, 2001.
- ¹⁶⁷ U. Föstner, *Integrated pollution control*, Ed. A. Weissbach, H. Boeddicker, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1998.
- ¹⁶⁸ M. Rodriguez, S. Luque, J.R. Alvarez, J. Coca, A comparative study of reverse osmosis and freeze concentration for the removal of valeric acid from wastewaters, *Desalination* 127(1) (2000) 1.
- ¹⁶⁹ C. Brombacher, R. Bachofen, H. Brandl, *Biohydrometallurgical processing of solids: a patent review*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 48(5) (1997) 577.
- ¹⁷⁰ I.V. Mishonov, k. Alejski, J. Szymanowski, A contributive study on the stripping of zinc(II) from loaded TBP using an ammonia/ammonium chloride solution, *Solv. Extr. Ion Exch.* 22(2) (2004) 219.
- ¹⁷¹ E. Bringas, M.F. San Roman, A.M. Urriaga, I. Ortiz, Intensification of membrane processes. Remediation of groundwaters by emulsion pertraction as a case study, *Desalination* 200(1-3) (2006) 459.
- ¹⁷² I. Ortiz, E. Bringas, M. Fresnedo San Roman, A.M. Urriaga, Selective Separation of Zinc and Iron from Spent Pickling Solutions by Membrane-Based Solvent Extraction: Process Viability, *Sep. Sci. Technol.* 39(10) (2004) 2441.
- ¹⁷³ H. Samaniego, M.F. San Roman, I. Ortiz, Kinetics of zinc recovery from spent pickling effluents, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(3) (2007) 907.
- ¹⁷⁴ S. Zhivkova, K. Dimitrov, G. Kyuchoukov, L. Boyadzhiev, Separation of zinc and iron by pertraction in rotating film contactor with Kelex 100 as a carrier, *Sep. Purif. Technol.* 37(1) (2004) 9.
- ¹⁷⁵ G. Csicsovszki, T. Kekesi, T.I. Toeroek, Selective recovery of Zn and Fe from spent pickling solutions by the combination of anion exchange and membrane electrowinning techniques, *Hydrometallurgy*, 77(1-2) (2005) 19.

- ¹⁷⁶ M. Regel, A.M. Sastre, J. Szymanowski, Recovery of Zinc(II) from HCl Spent Pickling Solutions by Solvent Extraction, *Environmental Science and Technology*, 35(3) (2001) 630.
- ¹⁷⁷ M.K. Jha, V. Kumar, R.J. Singh, Solvent extraction of zinc from chloride solutions, *Solvent Extr. Ion Exc.* 20(3) (2002) 389.
- ¹⁷⁸ H. Samaniego, Valorización de efluentes de decapado ácido metálico. Recuperación de zinc, tesis Doctoral, Universidad de Cantabria, 2006.
- ¹⁷⁹ 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.
- ¹⁸⁰ R.Schierl, G. Fruhmann, Airborne platinum concentrations in Munich city buses, *Science of the Total Environment* 182(1-3) (1996) 21.
- ¹⁸¹ M.B. Gomez, M.M. Gomez, M.A. Palacios, Control of interferences in the determination of Pt, Pd and Rh in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 404(2) (2000) 285.
- ¹⁸² V.F. Hodge, M.O. Stallard, Platinum and palladium in roadside dust, *Environmental Science and Technology* 20(10) (1986) 1058.
- ¹⁸³ E.M. Savitskii, Handbook of precious metals, hemisphere Publishing Corporation, Londres, Regne unit, 1989.
- ¹⁸⁴ C. Fontas, C. Palet, V. Salvado, M. Hidalgo, A hollow fiber supported liquid membrane based on Aliquat 336 as a carrier for rhodium(III) transport and preconcentration, *J. Membrane Sci.* 178(1-2) (2000) 131.
- ¹⁸⁵ M. Muzikar, C. Fontas, M. Hidalgo, J. Havel, V. Salvado, A preconcentration system using polyamine Metalfix-Chelamine resin for the on-line determination of palladium(II) and platinum(IV) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Talanta* 70(5) (2006) 1081.
- ¹⁸⁶ C. Fontas, V. Salvado, M. Hidalgo, Separation and concentration of Pd, Pt, and Rh from automotive catalytic converters by combining two hollow-fiber liquid membrane systems, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(6) (2002) 1616.
- ¹⁸⁷ C. Fontas, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo, P. Seta, Transport of platinum (IV) through supported liquid membrane systems (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPMs), *J. Membrane Sci.* 263 (2005) 96.
- ¹⁸⁸ C. Fontas, V. Salvado, M. Hidalgo, Selective enrichment of palladium from spent automotive catalysts by using a liquid membrane system, *J. Membrane Sci.* 223(1-2) (2003) 39.

APARTAT 2

OBJECTIUS

A goal without a plan is just a wish.
Antoine de Saint-Exupéry

2. OBJECTIUS

Aquest treball té com a objectiu principal desenvolupar un nou tipus de membranes polimèriques amb les propietats adients per tal d'utilitzar-les al transport selectiu d'ions metàl·lics.

Els objectius concrets es poden resumir en els següents:

- a. Desenvolupament de noves membranes híbrides com a alternativa a les membranes líquides suportades, per tal d'obtenir membranes selectives i amb uns temps de vida més elevats. El polímer de base emprat per preparar les membranes serà compatible amb els diferents agents transportadors selectius estudiats i amb la resta de components de la matriu

En aquest sentit, es portarà a terme el desenvolupament de noves membranes híbrides amb base d'acetat de cel·lulosa estables mecànicament, que continguin els transportadors Àcid Di(2-etilhexil)fosfòric (D2EHPA), Àcid Di(2-etilhexil)ditiofosfòric (D2EHDTPA) o Clorur de tricaprilmetilamoni (Aliquat 336) mitjançant la tècnica d'inversió de fase anomenada Precipitació per Evaporació Controlada, pel transport selectiu i facilitat d'ions metàl·lics continguts a solucions aquoses.

- b. Preparació de membranes compostes activades estables mecànicament, que continguin Clorur de trioctilmetilamoni (Aliquat 336) com a agent transportador. Aquestes membranes es prepararan mitjançant la tècnica de recobriment anomenada Polimerització Interfacial i també es faran servir pel transport selectiu i facilitat d'ions metàl·lics continguts a solucions aquoses. L'interès principal d'aquest desenvolupament serà comparar les seves propietats en relació a les noves membranes híbrides preparades.
- c. Així mateix, es relacionaran els paràmetres de transport obtinguts amb els paràmetres derivats de diferents tècniques de caracterització analítiques: Espectroscòpia Infraroja amb Reflexió Total Atenuada (ATR/FT-IR), Anàlisi Termogravimètrica (TGA), Calorimetria Diferencial d'Escombrat (DSC), Microscòpia Confocal, Microscòpia Electrònica d'Escombrat (SEM), Espectroscòpia d'Energia Dispersiva (EDS), Ressonància Magnètica Nuclear de ^{29}Si (^{29}Si NMR) i Difracció de Raigs-X.
- d. Finalment, s'ha estudiat la possible aplicació de les membranes sintetitzades al tractament:
 - i) d'aigües residuals sintètiques de composició similar a les de la indústria del recobriment de superfícies que contenen sals metàl·liques.
 - ii) d'aigües sintètiques amb Pd i Pt com a primer pas per a un estudi del tractament d'efluents provinents del reciclatge de catalitzadors d'automòbil.

APARTAT 3

EXPERIMENTAL

To invent, you need a good imagination and a pile of junk.

Thomas A. Edison

3. EXPERIMENTAL

Els experiments d'aquest treball, s'han portat a terme als laboratoris del Centre GTS en els quals s'està implantant un sistema de gestió de la qualitat¹. Segons la norma *UNE-EN-ISO 9000:2005 Sistemas de gestión de la calidad. Fundamentos y vocabulario*, es pot definir la "qualitat" com el grau en el qual un conjunt de característiques inherents acompleixen amb els requisits². Aquesta definició inclou com a conceptes bàsics que el producte o servei que s'ofereix ha de garantir unes característiques concretes i assolir les expectatives generades³. Convé destacar que la qualitat com a factor competitiu té un sentit molt ampli i és aplicable tant a empreses de servei, com a indústries de producció o centres d'investigació. El Centre GTS seguint les Normes Internacionals *ISO 9000:2005* i *ISO 17025:2005* estableix, implanta i manté un sistema de gestió de la qualitat apropiat segons l'àmbit de les seves activitats. El laboratori documenta les seves polítiques, sistemes, programes, procediments, registres i instruccions en la mesura en que és necessari per a garantir la qualitat dels resultats. En aquest sentit, s'ha de seguir una normativa concreta respecte a la utilització de registres, etiquetatge de mostres, normativa de seguretat, etc. Aquest control el porten a terme el responsable de qualitat i el tècnic de qualitat designats per aquestes funcions.

Una de les estratègies més utilitzades per a la implantació d'aquests sistemes de gestió és la utilització dels cicles de millora contínua anomenats cicles de *Deming* o cicles PDCA. Aplicant aquesta eina, s'augmenta el valor de l'estudi, es redueixen els costos dels recursos utilitzats (aigua, reactius, electricitat, etc.) i per tant, es manté el respecte al medi ambient i a més, ajuda a aconseguir un estàndard de seguretat i salut laboral. La millora de la qualitat contribueix entre d'altres factors a la reducció de despeses, errors i residus, a la millora de la productivitat, l'optimització del temps i els recursos, etc.

Als esmentats cicles de millora contínua cada activitat o procés es divideix en quatre passos diferents. Si ho portem al disseny experimental també comptarem amb aquests quatre punts:

1. Planificar (*Plan,P*): És necessari identificar el procés a millorar, en aquest cas la preparació de les membranes. S'han de recopilar, analitzar i interpretar les dades, és a dir, fer un recull de bibliografia relacionada amb la síntesi i la caracterització de les membranes que són objecte d'estudi. Cal establir els objectius i detallar les especificacions dels resultats, com les característiques físico-químiques de les membranes i la seva finalitat. Es definiran els processos necessaris per a aconseguir aquests objectius verificant les especificacions.

2. Desenvolupar (*Do*, D): S'executaran els processos definits al pas anterior. Es determinaran les condicions de síntesi i es durà a terme la preparació de les membranes. Finalment es realitzaran els experiments de transport i caracterització de les membranes emprades amb diverses tècniques.
3. Comprovar (*Check*, C): Passat un període de temps previst anteriorment, es recopilaran dades de control i s'analitzaran, comparant-les amb els objectius i les especificacions inicials, per a avaluar la millora esperada. Caldrà optimitzar la composició de les membranes i de les solucions emprades en els experiments de transport.
4. Actuar (*Act*, A): Si és necessari, es variaran els paràmetres per a assolir els objectius inicials. Per a aplicar les noves millores s'hauran de realitzar nous experiments de transport i caracterització de les membranes amb les modificacions adients.

A l'esquema que es presenta a continuació (Figura 3.1.) es mostra de forma gràfica l'esmentat Cicle de *Deming* aplicat al nostre estudi de preparació i caracterització de membranes i avaluació del transport d'ions metàl·lics a través d'elles.

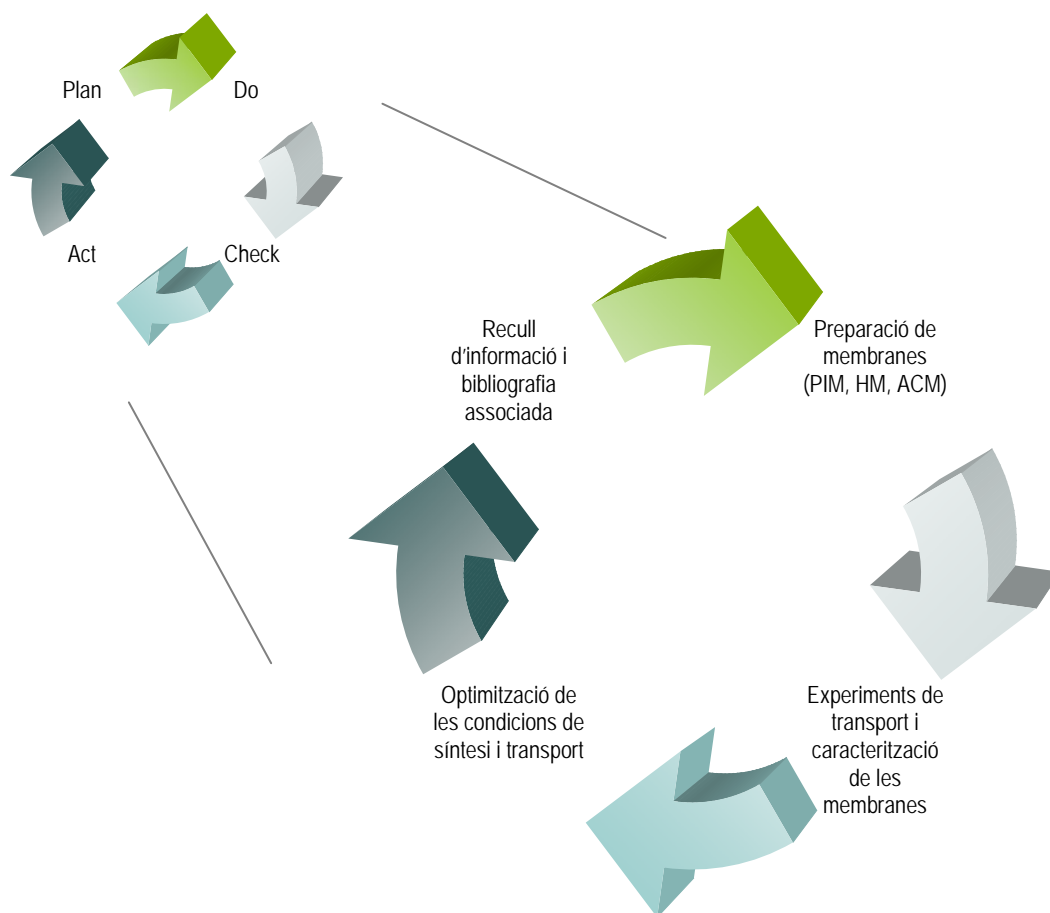


Figura 3.1. Cicle de *Deming* aplicat al disseny experimental.

3.1. Reactius

A la taula següent (Taula 3.1.) es mostren aquells reactius que s'han emprat en la preparació de membranes i aquells emprats en els experiments de transport. En tots els casos, els reactius s'han usat sense cap modificació. Les solucions aquoses emprades s'han preparat amb aigua bidestil·lada.

Taula 3.1. Relació de productes utilitzats a la síntesi de membranes i a l'avaluació del transport.

PREPARACIÓ DE MEMBRANES	SOLUCIONS DE TRANSPORT
Triacetat de cel·lulosa Aldrich (CTA) (Sigma-Aldrich)	Acetat de zinc monohidratat 95% (Merck)
Polisulfona Ultrason S (PSf) (BASF)	Nitrat de coure trihidratat 99-103% (Panreac)
Àcid Di(2-etilhexil)fosfòric (D2EHPA) 97% (Aldrich)	Sulfat de cadmi monohidratat 99% (Panreac)
Àcid Di(2-etilhexil)ditiòfosfòric (D2EHDTA) 90-95%	Clorur de platí (IV) 98% (Aldrich)
Clorur de metiltrioctilamoni (Aliquat 336) >97%(Aldrich)	Clorur de pal·ladi (II) 99,9% (Aldrich)
2-Nitrofeniloxilèter (NPOE) >99% (Fluka)	Clorur de sodi 99,5% (Panreac)
Tris(2-butoxietil)fosfat (TBEP) 94% (Aldrich)	Perclorat de sodi monohidratat >99% (Fluka)
Tetraetoxisilà (TEOS) >98% Merck	Tiourea >99% (Fluka)
Diclorodimetilsilà (DCDMS) >98% Merck	Nitrat de sodi 99% (Panreac)
Cloroform 99,9% (Panreac)	Tiocianat de sodi 98% (Aldrich).
Diètilèter > 99% (Fluka)	
Dimetilformamida (DMF) 99% (Aldrich)	
Dodecilsulfat de sodi 95% (Sigma)	
Piperazina 99% (Sigma-Aldrich)	
1,3-fenilendiamina >99% (Aldrich)	
1,3,5- triclorur de tricarbonilbenzè 98% (Aldrich).	

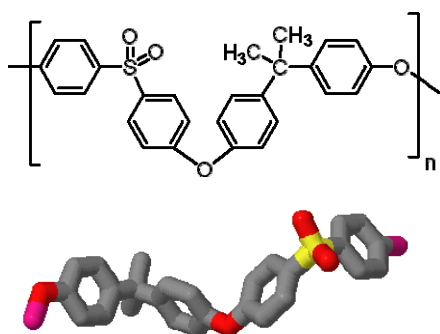
A continuació es detallen algunes característiques dels reactius emprats en la preparació de membranes així com les reaccions d'obtenció d'altres.

3.1.1. Polímers

En aquest treball s'han fet servir Polisulfona (PSf) i Triacetat de cel·lulosa (CTA) com a matrius de les membranes avaluades pel transport d'ions metàl·lics. Aquests polímers són àmpliament utilitzats en la preparació de membranes ja que presenten una elevada estabilitat tant química com tèrmica⁴.

3.1.1.1. Polisulfona (PSf)

La polisulfona i els seus derivats (com la poliètersulfona) es fan servir de forma habitual per a preparar membranes ja que combinen una bona resistència a la compactació amb una elevada porositat superficial⁵.



PSf

CAS: 25135-51-7

Fórmula: $(C_{27}H_{22}O_4S)_n$

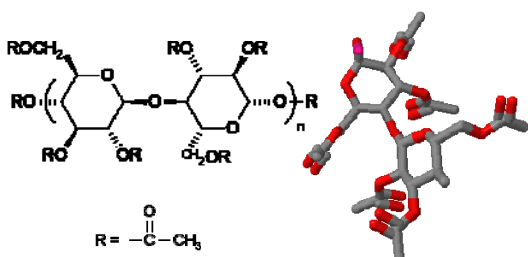
Massa: 442,42g/mol

Densitat: 1,24g/mL

La solució estàndard de partida (entre el 10 i el 15% en pes) es va preparar dissolent el polímer Polisulfona Ultrason S de BASF en DMF agitant vigorosament durant 12h a 25°C. Amb la dissolució obtinguda es pel·licula el polímer sobre el suport, en aquest cas una tela de polièster no teixida (Hollytex).

3.1.1.2. Triacetat de cel·lulosa (CTA)

El CTA s'empra per a preparar pel·lícules polimèriques molt primes amb un procediment senzill, ja que només cal dissoldre'l en un dissolvent orgànic com el diclorometà o el cloroform⁶.



CTA

CAS: 9012-09-3

Fórmula: $C_{28}H_{38}O_{19}$

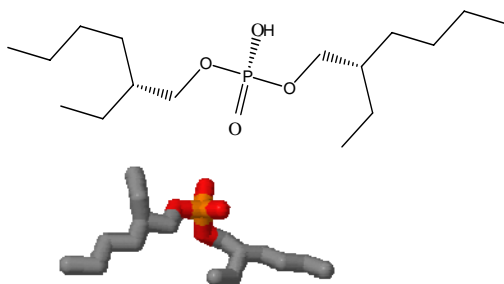
Massa: 678,59g/mol

Per a obtenir la solució de CTA, es pesa al granetari 1,0g de sòlid i es dissol en 50mL de cloroform. D'aquesta solució⁷⁻¹⁰ es prenen 2mL per a cada membrana sintetitzada. Aquesta proporció és lleugerament superior a la que es troba a la bibliografia¹¹ (2,5g a 200mL) per tal d'obtenir una capa de CTA més consistent.

3.1.2. Transportadors

3.1.2.1. Àcid Di(2-etilhexil)fosfòric (D2EHPA)

El D2EHPA és un extractant àcid que actua com a agent transportador en un sistema de contra-transport, és a dir, un transport creuat de protons i ions metàl·lics¹².

**D2EHPA**

CAS: 298-07-7

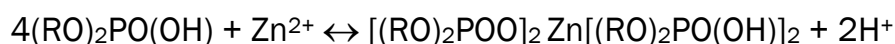
Fórmula: C₁₆H₃₅O₄P

Massa: 322,42 g/mol

Densitat: 0,965g/mL

Punt d'ebullició: 393,4°C

Es tracta d'un transportador de caràcter hidrofòbic, amb una bona solubilitat al dissolvent orgànic en el qual es preparen les membranes. És un dels transportadors més emprats i caracteritzats del mercat¹³, s'utilitza comercialment per a recuperar urani, vanadi, berili, itri, cobalt, terres rares i altres metalls valuosos^{14,15}. Aquest transportador es pot emprar sol o en combinació amb d'altres presentant en alguns casos un efecte sinèrgic entre ells¹⁶. Alguns estudis suggereixen que la formació d'espècies metàl·liques amb D2EHPA està assistida per la coordinació amb espècies no desprotonades¹⁷.

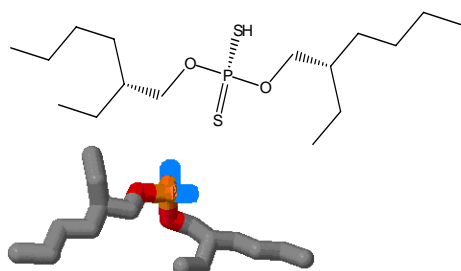


Equació 3.1. Reacció d'equilibri entre el transportador i l'ió metàl·lic.

A la reacció anterior (Equació 3.1.), es pot veure que l'extracció és un equilibri depenent de la concentració de protons. A mesura que la concentració de protons disminueix, la formació del complex D2EHPA:Metall s'afavoreix. Per tant, es pot dir que el D2EHPA és un transportador depenent del pH, però en qualsevol cas, aquest no és l'únic punt que s'ha de tenir en compte. A l'hora de considerar la seva aplicabilitat en processos de separació, l'estructura i la valència de l'ió metàl·lic també juguen un paper important en l'extracció.

3.1.2.2. Àcid Di(2-etilhexil)ditiofosfòric (D2EHDTPA)

El D2EHDTPA és una molècula anàloga al D2EHPA on dos àtoms d'oxigen es canvien per àtoms de sofre. És un producte que s'utilitza industrialment com a lubricant¹⁸ però que també s'empra com a agent transportador en membranes ja que pot actuar selectivament en l'extracció de metalls¹³.

**D2EHDTPA**

CAS: 5810-88-8

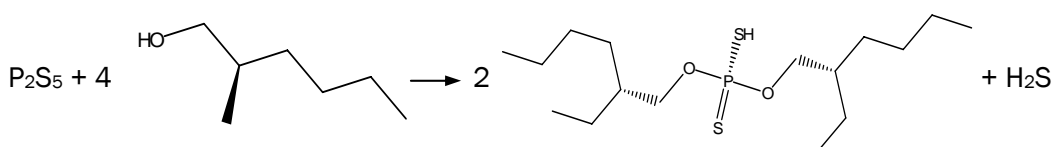
Fórmula: C₁₆H₃₅O₂PS₂

Massa: 352,9 g/mol

Densitat: 1,006g/mL

Punt d'ebullició: 416,8°C

Al nostre cas, l'agent transportador no és comercial sinó que es prepara i es purifica *in situ* al laboratori¹⁹. Els reactius que fem són el 2-etilhexanol (200mL) i el pentasulfur de fòsfor (60g) que es barregen lentament a 60°C i amb agitació magnètica contínua. Un cop afegit tot el pentasulfur de fòsfor s'augmenta la temperatura fins als 80°C. Durant la preparació s'afegeix un excés d'alcohol a la mescla sintètica per a millorar el rendiment. A més, durant la síntesi és necessari el control de la temperatura del medi de reacció per a evitar pèrdues de l'alcohol alifàtic per evaporació (Equació 3.2.).



Reacció 3.2. Reacció de síntesis de D2EHDTPA a partir de pentasulfur de fòsfor i 2-etilhexanol.

El producte resultant es filtra per gravetat i es purifica mitjançant un procés d'extracció àcid-base en diverses etapes¹⁹:

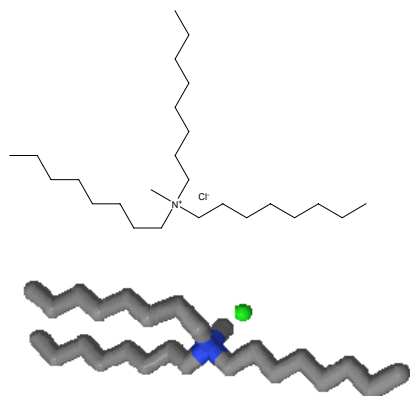
- 1) A 100mL de producte s'afegeixen 150mL de NaOH 5M, es deixa reposar i es descarta la fase aquosa.
- 2) Posteriorment es fan dos rentats de la fase orgànica, un amb 150mL d'H₂SO₄ 2M i el segon amb 150mL d'H₂O bidestil·lada. S'elimina en ambdós casos la fase aquosa.
- 3) A la fase orgànica se li afegeixen 3,5g KOH, 75mL EtOH i 75mL d'H₂O. Es descarta la fase orgànica resultant.
- 4) La fase aquosa, que conté el D2EHDTPA en forma de sal, s'ha de rentar amb 250mL d'hexà. Es separa la fase orgànica i s'evapora en un evaporador rotatori per a recuperar el possible producte contingut en ella.
- 5) La fase aquosa resultant del pas anterior es renta amb 150mL d'H₂SO₄ 2M, es descarta la fase aquosa i s'asseca la orgànica amb Na₂SO₄.

La puresa final del D2EHDTPA es determina per valoració amb una solució de NaOH estandarditzada amb biftalat potàssic en medi etanòlic amb fenolftaleïna com indicador²⁰. En general la puresa del producte en tots els lots preparats es troba entre el 90 i el 95%.

3.1.2.3. Clorur de trioctilmetilamoni (Aliquat 336)

Aliquat 336 és el nom comercial del clorur de trioctilmetilamoni o tricapriliometilamoni. Es tracta d'una sal d'amoni quaternària que pot ser utilitzada com a agent transportador^{21,22}. Els compostos d'amoni quaternaris totalment substituïts actuen com un bescanviador

d'ions formant un parell iònic amb un complex aniónic de la fase aquosa. Es fan servir per l'extracció i el transport de metalls preciosos i pesants²³.



Aliquat 336

CAS: 5137-55-3

Fórmula: $C_{25}H_{54}ClN$

Massa: 404,16

Densitat: 0,88

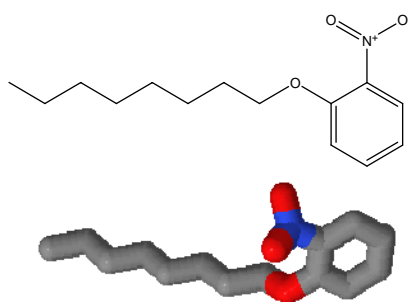
Punt d'ebullició: 225°C

3.1.3. Plastificants

Tal com s'ha comentat prèviament, els plastificants s'afegeixen habitualment als polímers per tal de disminuir la seva temperatura de transició vítria (T_g) i obtenir membranes més flexibles i menys fràgils²⁴. En alguns casos, no cal afegir aquests modificadors si el propi transportador present a la membrana ja actua com a plastificant. El paper del plastificant en un polímer amb molts punts d'enllaç al llarg de la cadena polimèrica és trencar aquestes cadenes i protegir els centres de força que les uneixen, mitjançant la solvatació selectiva del polímer en aquests punts. Tot i així, les molècules de plastificant no estan lligades indefinidament al polímer sinó que es van unint i desunint contínuament d'aquests centres de força. Donada l'estructura especial i ramificada de les molècules de plastificant, aquests compostos ofereixen un volum lliure gran⁵.

3.1.3.1. 2-Nitrofenilooctilèter (NPOE)

El NPOE és un dels dos plastificants que s'ha fet servir en aquest estudi i que està present a totes les membranes d'inclusió polimèrica (PIM) i a les membranes híbrides (HM).



NPOE

CAS: 37682-29-4

Fórmula: $C_{14}H_{21}NO_3$

Massa: 251,32 g/mol

Densitat: 1,041 g/mL

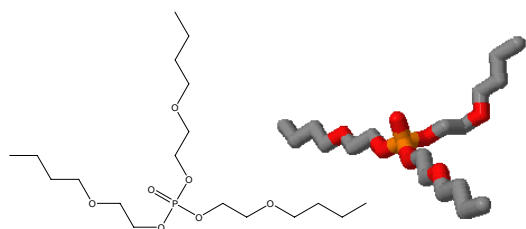
Punt d'ebullició: 351,2°C

El NPOE es considera un plastificant de baix pes molecular amb unes característiques molt específiques gràcies a la seva estructura aromàtica i a la polaritat associada al grup nitro²⁵. La presència d'aquest plastificant implica l'augment de la resistència mecànica de les membranes sense alterar la seva estructura interna.

S'obtenen materials que poden resistir tensions majors a les que suporta el polímer sense plastificar. L'elevada afinitat entre CTA i NPOE permet optimitzar la permeabilitat de la membrana²⁶.

3.1.3.2. Tris(2-butoxietil)fosfat (TBEP)

El TBEP és el segon plastificant emprat a la síntesi de les membranes d'inclusió polimèrica (PIM) i de les membranes híbrides (HM) descrites.



TBEP

CAS: 78-51-3
 Fórmula: $C_{18}H_{39}O_7P$
 Massa: 398,477g/mol
 Densitat: 1,006g/mL
 Punt d'ebullició: 413,9°C

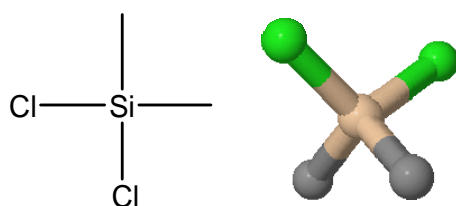
Tant el TBEP com el NPOE són substàncies no volàtils amb elevats punts d'ebullició, capaços de solvatar els transportadors emprats i de formar part de les membranes polimèriques preparades amb CTA²⁵.

3.1.4. Compostos de silici

En aquest apartat es fa una breu descripció dels compostos de Si emprats a l'estudi per tal de conferir estabilitat química i mecànica a les anomenades membranes híbrides.

3.1.4.1. Diclorodimetilsilà (DCDMS)

Tradicionalment, aquest tipus d'organosilans s'han fet servir per a modificar superfícies i conferir-hi unes determinades propietats¹⁰. També però, tal i com es veurà a continuació, es fa servir com a precursor per a la síntesi de diversos materials¹⁰. La reacció que té lloc amb aigua és particularment important ja que és la base de la manufactura de les silicones líquides, emulsions i gomes que es deriven dels polisiloxans lineals. Aquesta reacció es mostra a l'apartat següent on es parla de la preparació de la barreja de silans.

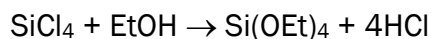


DCDMS

CAS: 75-78-5
 Fórmula: $C_2H_6Cl_2Si$
 Massa: 129,4g/mol
 Densitat: 1,06g/mL
 Punt d'ebullició: 70°C

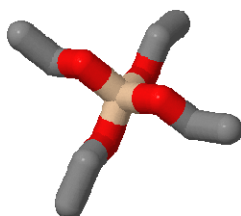
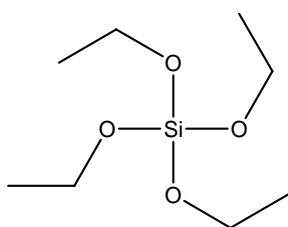
3.1.4.2. Tetraetoxisilà (TEOS)

El TEOS és una de les molècules precursors més emprades al procés sol-gel ja que té una funcionalitat potencial molt elevada en disposar de quatre centres actius capaços de formar enllaços Si-O-Si¹⁰. El mètode habitual per a l'obtenció d'aquest tetraalcoxisilà és fer reaccionar tetraclorosilà (SiCl₄) amb etanol, el producte és el TEOS i el HCl el subproducte (Equació 3.3.).



Equació 3.3. Reacció d'obtenció del TEOS.

Aquesta reacció ha estat àmpliament estudiada ja que va ser coneguda per primera vegada al 1845 per Ebelmen¹⁰.



TEOS

CAS: 78-10-4

Fórmula: C₈H₂₀O₄Si

Massa: 208,3g/mol

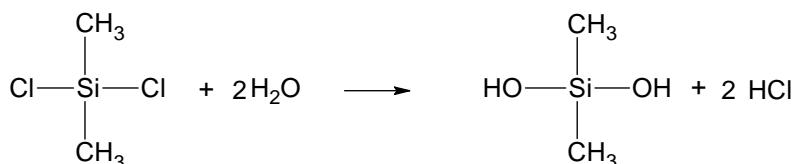
Densitat: 0,94g/mL

Punt d'ebullició: 166-169°C

3.1.5. Preparació de la barreja de silans

El procediment que s'ha seguit en aquest treball per a la preparació de la barreja de silans s'ha desenvolupat al nostre laboratori²⁷. Aquest procés necessita un control molt acurat de les condicions d'hidròlisi/condensació per tal d'obtenir materials reproduïbles ja que aquestes espècies són inestables cinèticament¹⁰.

1. Es barregen 10mL de Dietilèter (DEE) amb 4mL de Diclorodimetilsilà (DCDMS)
2. A continuació, s'afegeixen 1,5mL d'aigua en alíquotes de 0,5mL cada 20 minuts amb agitació contínua (Equació 3.4.). La reacció que té lloc és molt exotèrmica ($\Delta H_{298} = -134 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) i s'ha de portar a terme en gel. Si no s'observa la fase aquosa clarament, s'afegeix més quantitat d'aigua.



Equació 3.4. Reacció del DCDMS amb aigua. El producte conté grups hidròxid i HCl (subproducte).

3. S'agita a 200rpm en un vòrtex (p.e. IKA Yellowline TTS2) durant una hora i es deixa reposar diverses vegades per a aconseguir la hidròlisi del DCDMS.

4. Posteriorment, se separen les fases, aquosa (inferior) i orgànica (superior), s'afegeix sulfat de sodi anhidre a la fase orgànica per tal d'eliminar l'aigua restant i es separa aquesta fase orgànica.
5. S'incorpora 1mL de TEOS com a agent entrecreuant.
6. Per tal d'obtenir un entrecreuant adient, es deixa la mescla al bany d'aigua durant cinc dies a 50°C.

La Figura 3.2 mostra els diferents passos seguits a la preparació de la barreja dels silans.

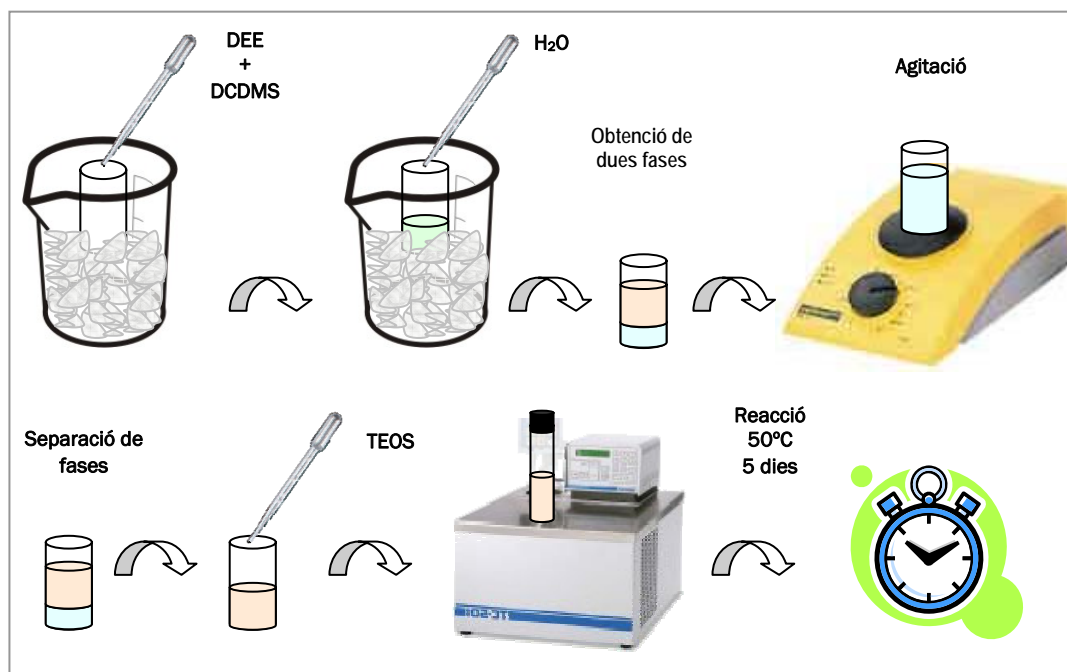


Figura 3.2. Esquema de la preparació de la barreja de silans.

Tenint en compte aquest procediment, el DCDMS en presència d'un excés d'aigua condensarà a dimetilsiloxà amb pèrdua d'aigua i experimentarà reaccions de policondensació²⁸ donant lloc a cadenes de polisiloxà. Aquest tipus d'estructures s'anomenen polisiloxans perquè l'esquelet de les cadenes polimèriques està format només per enllaços Si-O. Considerant l'estructura ramificada del TEOS, s'obtindran conformacions tridimensionals de tipus ramificat^{29,30} amb una estructura general com la que s'observa a la Figura 3.3. i que seran incorporades a la membrana en forma de dominis inorgànics.

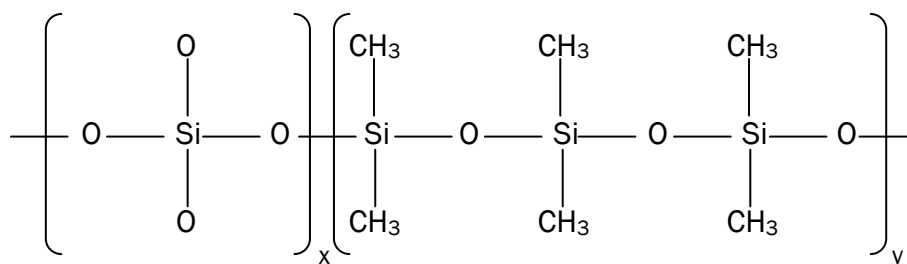


Figura 3.3. Producte ramificat resultant de la reacció entre els silans.

3.2. Síntesi de membranes PIM i HM per a la seva aplicació en la recuperació de l'ió zinc

A continuació es descriu la preparació de les membranes PIM i HM que seran aplicades als estudis de separació de zinc. Per alguns casos concrets també s'estudiarà el transport de cadmi, coure i ferro.

3.2.1. Preparació de les Membranes d'Inclusió Polimèrica (PIM)

La síntesi d'aquestes membranes es porta a terme a temperatura ambient, preparant una barreja dels diferents reactius en les proporcions adients¹⁴. En primer lloc s'afegeixen 2mL de CTA (d'una solució de partida preparada amb 1g de CTA en 50mL de cloroform), després s'incorpora el plastificant (0,04mL de NPOE o 0,02mL de NPOE i 0,02mL de TBEP) i posteriorment el transportador (0,08mL o 0,2mL de D2EHPA). Finalment s'addicionen 2mL més de cloroform per a facilitar la barreja de tots els components.

A continuació es procedeix a l'homogeneïtzació del contingut del vial mitjançant una forta agitació (fent servir un vòrtex a 1400rpm durant 20 minuts).

Es deixa que la solució reposi fins que s'observi que les bombolles degudes a l'agitació han desaparegut. Després d'això, es transfereix la barreja a una placa de vidre de 6cm de diàmetre i es deixa evaporant amb un paper de filtre per a evitar que l'evaporació sigui massa ràpida. Cal controlar aquesta evaporació ja que si es produeix la pèrdua total del dissolvent de manera ràpida, la membrana queda adherida al vidre. Si pel contrari es treu la membrana abans d'hora, amb una quantitat considerable de dissolvent, quan aquest s'acaba d'evaporar, s'encongeix i es deforma. Es recupera la membrana quan gairebé no queda dissolvent i es transfereix a una altra placa que conté un paper de filtre per a evitar l'adhesió al vidre.

3.2.2. Preparació de les Membranes Híbrides (HM)

La síntesi d'aquestes membranes es porta a terme de la mateixa manera que per les PIM i amb les mateixes proporcions, tot i tenint en compte que en aquest cas s'afegeix la barreja de silans (0,25mL) a la solució de partida i que en algunes membranes es fa servir un altre agent transportador. Com es pot observar a la Figura 3.4., en primer lloc s'afegeix el CTA, després s'hi incorpora el o els plastificants (NPOE i TBEP), el transportador (D2EHPA, D2EHDTA o la seva mescla) i la solució de silans (DCDMS i TEOS). Finalment s'afegeixen 2mL més de cloroform, posteriorment s'agita amb un vòrtex i es deixa que la solució reposi abans de passar-la a una placa de vidre per a evaporar-la de forma controlada igual que al cas anterior. Finalment, les membranes es dipositen a l'estufa durant 20h a 80°C per tal de curar-les²⁸.

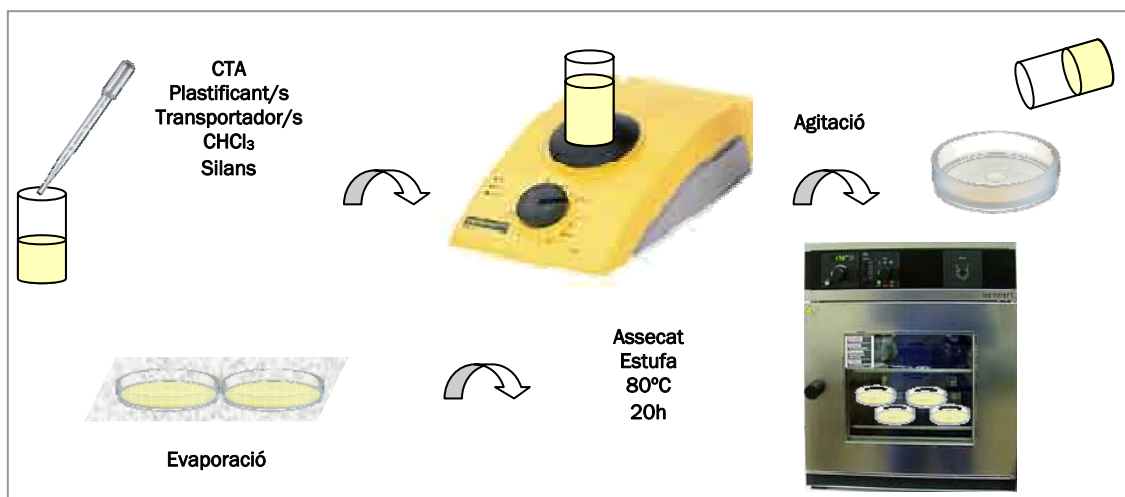


Figura 3.4. Esquema de la preparació de les membranes híbrides.

3.3. Síntesi de membranes HM i ACM per a la seva aplicació en la recuperació de l'ió platí

En aquest apartat es descriu la preparació de les membranes HM i ACM que seran aplicades a la separació de platí. Pels estudis de selectivitat també s'estudiarà el transport de pal·ladi.

3.3.1. Preparació de les Membranes Híbrides (HM)

En aquest cas, la síntesi de HM es porta a terme de la mateixa manera que les HM de l'apartat 3.1.2., però fent servir Clorur de trioctilmetilamoni (Aliquat 336) com a agent transportador.

3.3.2. Preparació de les Membranes Compostes Activades (ACM)

La preparació de Membranes Compostes Activades (ACM) es porta a terme seguint una ruta de diversos passos descrita prèviament³¹ que es mostra esquemàticament a la Figura 3.5. La preparació d'aquestes membranes consisteix en l'addició del transportador selectiu a l'interior d'una membrana sòlida composta, formada per una capa superior homogènia i hidrofílica (poliamida) i per un suport de membrana macroporós i hidrofòbic (polisulfona, PSf). Una capa de la solució de PSf es diposita sobre un suport no teixit de polièster en un bany d'aigua (medi no solvent) amb la tècnica d'inversió de fase explicada a la introducció d'aquesta memòria. La capa prima superior de poliamida que conté el transportador (Aliquat 336) s'obté per polimerització interfacial, que és un bon mètode per a dipositar una capa prima sobre un suport porós⁵. La reacció té lloc a la interfase de dos solvents immiscibles entre dos monòmers altament reactius (una diamina i un triclorur d'àcid). La solució aquosa consisteix d'una banda en dodecilsulfat de sodi i l'amina (piperazina) i d'altra banda la solució orgànica immiscible (hexà) que conté l'altre monòmer (triclorur de benzètricarbonil) i Aliquat 336.

L'excés de solució a la superfície de la membrana es renta amb abundant aigua. Per a realitzar el procés de curat de les membranes, aquestes són finalment assecades a l'estufa a 60°C durant una hora.

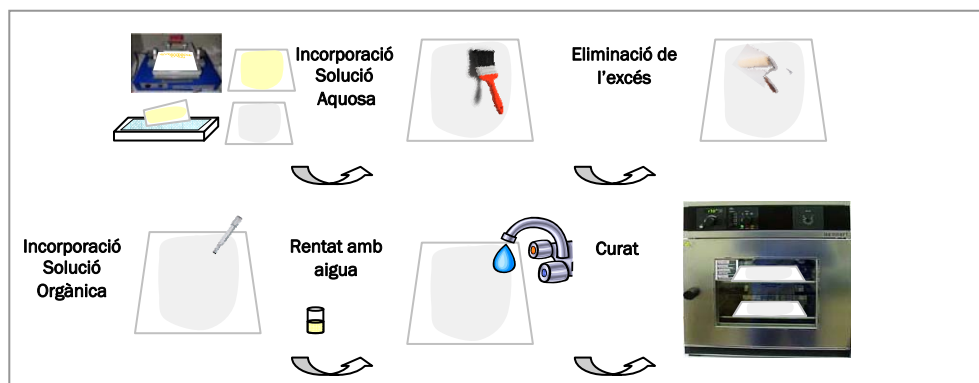


Figura 3.5. Obtenció de les ACM mitjançant inversió de fase i polimerització interfacial.

3.4. Tècniques de caracterització de membranes

Donat que no existien estudis previs sobre l'estructura de les Membranes Híbrides, ha estat necessari portar a terme una àmplia caracterització de les mateixes fent servir tècniques diferents. En resum es pot dir que la caracterització es fonamenta, bàsicament, en la utilització de tècniques espectroscòpiques, microscòpiques i calorimètriques. Pel que fa a les Membranes d'Inclusió Polimèrica i les Membranes Compostes Activades, aquestes han estat àmpliament estudiades en altres treballs³²⁻³⁶, tot i així, es farà referència en aquesta memòria a aquelles determinacions que ens han proporcionat informació com per exemple la microscòpia confocal o l'electrònica de rastreig o la determinació de la quantitat de transportador a les membranes. A més, cal indicar que els estudis de transport, considerats com un mètode de caracterització destacat, es tracten en un apartat independent (3.5.) donada la seva importància específica en aquesta memòria.

3.4.1. Caracterització de les Membranes Híbrides (HM)

3.4.1.1. Tècniques Espectroscòpiques

i) Ressonància Magnètica Nuclear (NMR)

La tècnica de Ressonància Magnètica Nuclear d'Alta Resolució de ^{29}Si amb Desacoblament d'Angle Màgic d'Espi (HPDEC MAS ^{29}Si NMR) es va fer servir per a la caracterització de la part inorgànica de les HM. Aquesta tècnica presenta l'avantatge de que es poden analitzar directament materials sòlids i, per tant, no és necessari realitzar cap dissolució de la mostra que podria alterar els resultats i les posteriors conclusions sobre la morfologia real. D'una manera simple, es pot dir que la tècnica de NMR permet caracteritzar l'entorn de coordinació dels àtoms de Si de la part inorgànica de les HM³⁷. Els senyals que s'obtenen estan directament relacionats amb el nombre de grups orgànics enllaçats. En aquest cas, per tal d'augmentar la resolució i per a millorar la identificació i l'anàlisi de l'espectre es va

introduir la tècnica de rotació de l'angle màgic. Es va fer girar la mostra entre 1-70 kHz en l'angle màgic θ_m (ca. $54,7^\circ$, on $\cos^2\theta_m=1/3$) en relació a la direcció del camp magnètic extern aplicat. Si es rota suficientment ràpid, les interaccions de desplaçament químic es redueixen al mínim i no contribueixen a l'eixamplament dels pics.



Figura 3.6. Equip de NMR Bruker ASX300.

La HPDEC MAS ^{29}Si NMR s'ha portat a terme amb un equip Bruker ASX300 de 300MHz (Figura 3.6.) del *Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Iztapalapa, México* (RMN-UAM Iztapalapa). La freqüència de l'angle màgic d'espí (MAS) emprada va ser de 5kHz i el temps de mesura es va fer entre 13ms i 16ms, el nombre d'escombratges va ser d'entre 2000 i 6000, el temps de repetició va ser de 10s i l'amplada de pols de $4\mu\text{s}$.

ii) Espectroscòpia d'Energia Dispersiva (EDS)

Habitualment, la tècnica d'Espectroscòpia d'Energia Dispersiva es fa servir per a obtenir dades de la composició elemental de les membranes gràcies a la interacció dels diferents elements amb la radiació electromagnètica propera als Raigs X. L'EDS permet fer una identificació d'alguns elements de la mostra i en alguns casos, pot arribar a oferir una anàlisi semiquantitativa d'aquests³⁸. L'equip que es va fer servir és un Link Isis 200 Oxford Instruments del Servei de Microscòpia de la UAB (SM-UAB) amb una resolució de 138eV i detecció des del Bor fins a l'Urani.

iii) Espectroscòpia d'Infraroig per Reflexió Total Atenuada (FTIR-ATR)

L'Espectroscòpia d'Infraroig per Reflexió Total Atenuada és una variant de la tècnica d'espectroscòpia IR clàssica (basada en l'absorció de radiació per part de la mostra) que es fonamenta en un procés de reflexió de la radiació infraroja³⁹.

L'avantatge principal d'aquesta tècnica és que es poden obtenir els espectres de les mostres directament, sense haver de dissoldre la mostra o bé de preparar pastilles de clorur de sodi o nujol. D'aquesta manera, és possible estudiar mostres (com per exemple pel·lícules, productes líquids, pols, etc.) que en altres circumstàncies implicarien un tractament més o menys complex que podria afectar a les mesures.

Els espectres d'ATR s'obtenen amb un equip Bruker Tensor 27 i amb un espectròmetre Perkin Elmer Spectrum GX FTIR del Servei d'Anàlisi Química de la UAB (SAQ-UAB). Per a l'obtenció dels espectres es va emprar el maquinari del fabricant amb un accessori per l'ATR (DuraSampl IR II de SensIR Technologies). Les mesures es van prendre a un rang de nombre d'ona d'entre 600cm^{-1} i 4000cm^{-1} i es van analitzar emprant el programari comercial.

iv) Difracció de Raigs X (XRD)

El fenomen de la difracció està basat en les interferències òptiques que es provoquen quan una radiació monocromàtica travessa una reixeta de gruix comparable a la longitud d'ona de la radiació³⁹. Donada la proximitat entre la longitud d'ona dels electrons i la distància entre els plans cristal·logràfics d'un sòlid cristal·lí, la tècnica XRD permet estimar el grau de cristallinitat d'un sòlid i, fins i tot, identificar-lo si es comparen les intensitats relatives de les bandes o pics que apareixen al difractograma amb una base de dades³⁸.



Les dades cristal·logràfiques presentades en aquest treball es van obtenir amb un difractor de raigs X Siemens D 5000 (Figura 3.7.) de la *Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la facultad de Química de la Universidad Autónoma Nacional de México (USAI-FQ UNAM)*, de 30kV i 30mA que es va emprar per a obtenir informació sobre la possible presència d'estructures cristal·lines a les membranes.

Figura 3.7. Difractor de Raigs X Siemens D 5000.

3.4.1.2. Tècniques Microscòpiques

i) Microscòpia Òptica Làser Confocal (CLM)

Aquesta tècnica microscòpica es denomina microscòpia confocal perquè les obertures d'il·luminació i de retorn d'imatge tenen un focus comú⁴⁰ (Figura 3.8.). La Microscòpia Òptica Làser Confocal serveix per a obtenir imatges d'alta resolució i sensibilitat. Aquesta font de llum làser és estable, uniforme i amb una longitud d'ona determinada. El làser que es fa servir va escanant tot el volum de la mostra, pla per pla, creant imatges bidimensionals que mitjançant un programa adequat acaba generant una imatge tridimensional de la mostra.

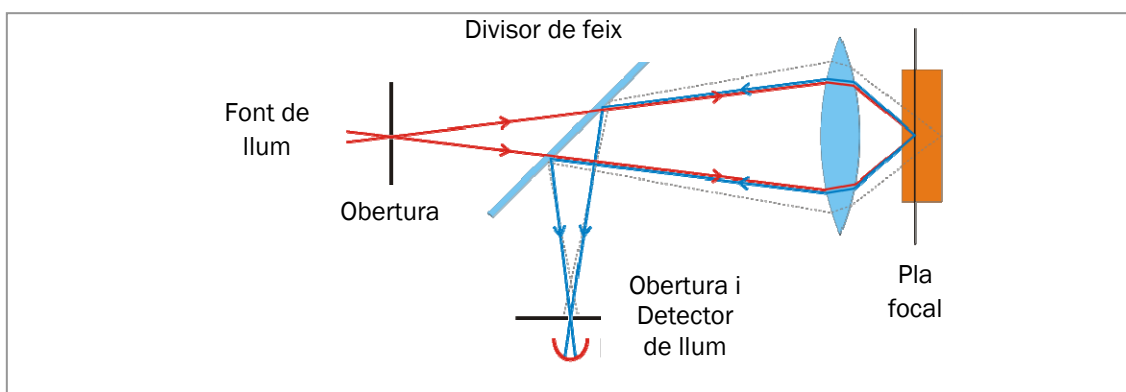


Figura 3.8. Esquema del sistema d'òptica d'un microscopi òptic confocal.

La propietat més important que presenta la microscòpia confocal és que només es detecta allò que està enfocat (Figura 3.9.). Les àrees que queden fora del pla del focus apareixen negres i no contribueixen a la formació de la imatge⁴⁰.

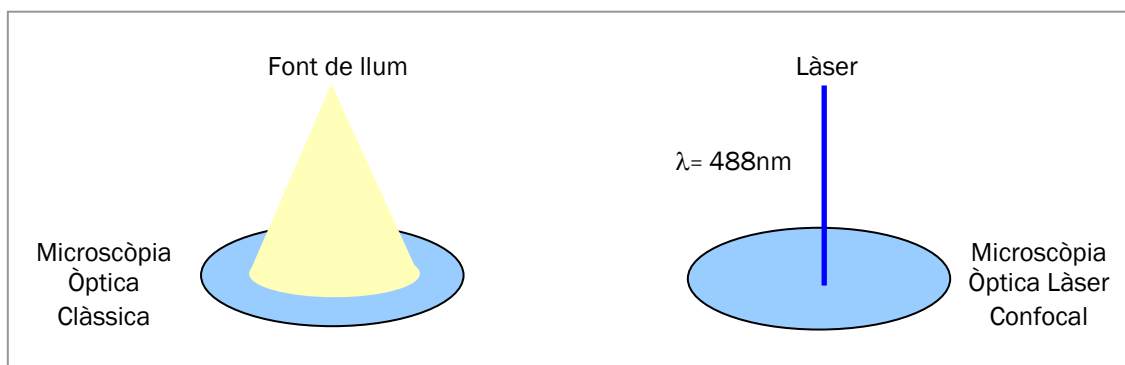


Figura 3.9. Esquema comparatiu de la microscòpia clàssica i la confocal.

Altres avantatges que presenta són l'augment dels contrastos sense disminuir la resolució i les reconstruccions tridimensionals pel fet de treballar amb imatges electròniques. Les imatges de microscòpia confocal es van obtenir amb l'equip Leica TCS SP2 AOBs (Figura 3.10.) del SM-UAB amb una velocitat d'escombratge de 400Hz i en mode xyz, emprant un objectiu HCX PL APO lbd.BL 63x1.4 oil.



Figura 3.10. Equip de Microscòpia Confocal Leica TCS SP2 AOBs.

Per a tots dos canals es fa servir el làser d'argó de 488nm com a font d'excitació. Es recull l'emissió per reflexió del material inorgànic entre 479nm i 498nm i quan la part orgànica de les mostres es tinten amb taronja d'acridina es recull l'emissió per fluorescència entre 505nm i 568nm.

També es van caracteritzar les membranes d'inclusió polimèrica amb la CLM per a poder comparar-les amb les membranes híbrides i observar les diferències causades per la presència o absència dels silans.

ii) Microscòpia Electrònica de Rastreig (SEM)

La microscòpia electrònica permet determinar la topografia de les membranes obtenint imatges superficials i transversals de les mateixes⁴¹. Aquestes imatges permeten determinar l'estructura superficial i interna de les membranes. Les imatges de SEM s'obtenen bombardejant la mostra amb un feix d'electrons molt energètics que ocasionen una gran quantitat d'interaccions entre la mostra i el feix electrònic. Aquestes interaccions ens permetran identificar els materials presents a la mostra. Per a obtenir un millor senyal, s'ha de metallitzar la membrana amb carbó, or o platí, per tal de generar electrons secundaris que resulten de la interacció entre el feix i la mostra, obtenint així un millor contrast i uns augments que arriben fins a 10^5X .

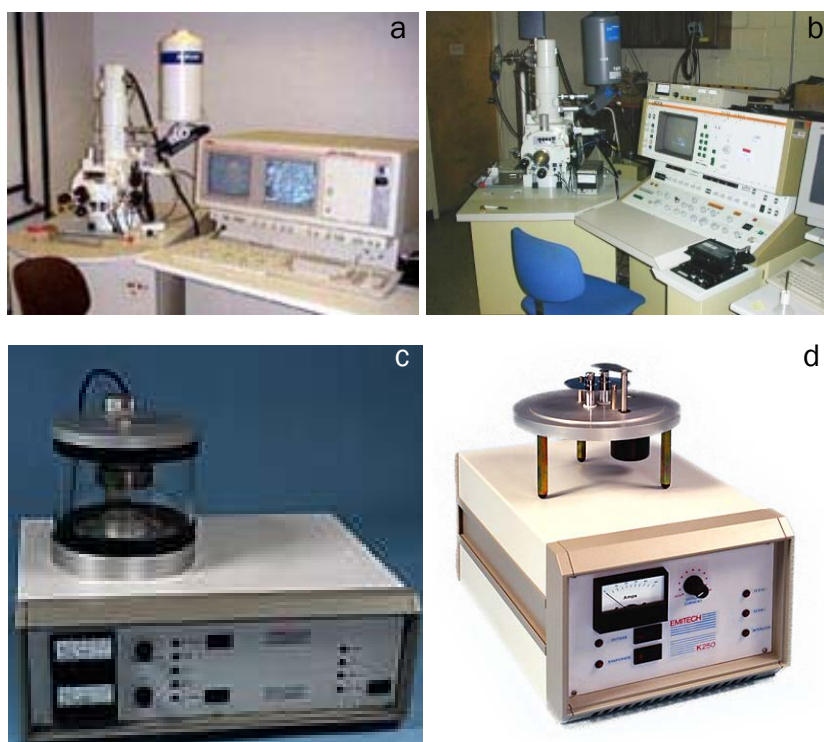


Figura 3.11. Equips de microscòpia SEM a) Jeol JSM-6300 i b) Jeol JSM-840. Equips de recobriment metàl·lic i de carboni c) Emitech K550 *sputter coater* i d) Emitech K250 *carbon coating attachment*.

Cal comentar que el gruix de la membrana es va mesurar amb un micròmetre electrònic digital i es va corroborar amb el SEM de baixa energia Jeol JSM-840 dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona (SCT-UB). Els estudis inicials es van portar a terme amb l'equip Jeol JSM-6300 del SM-UAB, però les mostres es degradaven com a

conseqüència d'aplicar una energia tan elevada (20keV) i es va optar per aplicar menys energia (2,90keV). Per aquesta tècnica és necessari recobrir les mostres amb grafit a temperatura ambient i fixar-les al suport amb plata col·loïdal. Això es fa amb els equips Emitech K550 *sputter coater* i K250 *carbon coating attachment*. A la Figura 3.11. es mostren els equips anteriorment descrits. Generalment, la tècnica EDS s'acoba al SEM per tal d'identificar els elements presents a la membrana.

3.4.1.3. Tècniques Calorimètriques

i) Anàlisi Termogravimètrica (TGA)

La Termogravimetria⁴² és una tècnica en la qual es monitoritza l'evolució de la massa d'una mostra amb el temps mentre es fa variar la seva temperatura en una atmosfera determinada. Les variacions de massa que pateix la mostra, per pèrdua dels elements volàtils que la constitueixen o que es formen a causa de la degradació tèrmica, es tradueixen en corbes de Percentatge de massa vs. Temperatura. Aquesta tècnica es pot emprar en processos de descomposició, deshidratació i oxidació dels materials. Les dades experimentals es representen en gràfiques on s'obtenen pics que indiquen les temperatures concretes a les que s'ha produït la pèrdua d'una fracció específica de massa. Aquesta pèrdua es pot correlacionar amb un determinat component present a la mostra inicial.

Per tal d'observar millor els salts que es donen a la corba termogravimètrica, de forma molt freqüent també es dibuixa la derivada associada⁴². Els termogrames presentats en aquesta memòria es van obtenir amb dos equips diferents. El primer equip treballava amb atmosfera de nitrogen i escalfant amb una velocitat de $0,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ amb una termobalança o analitzador termogravimètric Perkin Elmer TGA 7 *Thermogravimetric Analyser* (Figura 3.14.) del Laboratori de Mesures Magnètiques i Tèrmiques de la UAB (LMT-UAB). Els altres termogrames es van obtenir amb un equip Mettler-Toledo Star thermal analysis system (TGA/SDTA 851e) STAR 610 (Figura 3.14.) de la USAI-FQ UNAM. Els termogrames es van adquirir sota atmosfera de nitrogen i oxigen i escalfant amb una velocitat de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. En tots dos casos es va considerar l'interval de temperatures entre 50°C i 375°C , ja que en estudis previs a temperatures més elevades no s'observen canvis significatius a les membranes estudiades.

ii) Calorimetria Diferencial de Rastreig (DSC)

La Calorimetria Diferencial de Rastreig és una tècnica d'anàlisi en la qual es mesura la diferència en la quantitat de calor necessària per a augmentar la temperatura d'una mostra i d'una referència. Aquestes diferències de calor es representen en funció de la temperatura. Aquesta tècnica es pot emprar per a determinar canvis de fase, reaccions

exotèrmiques o endotèrmiques, per a mesurar la capacitat calorífica, etc. A més, amb la calorimetria diferencial és possible determinar la temperatura de transició vítria (T_g) de les membranes. Aquest paràmetre és crític per als polímers donat que, per sota de la T_g , els polímers no tenen prou energia com per a reordenar-se i rotar i el polímer es troba en un estat cristal·lí. Al contrari, quan s'escalfa per sobre de la T_g les cadenes són més mòbils i el polímer esdevé més plàstic.

Les dades es van obtenir amb l'equip que es mostra a la Figura 3.12., es tracta d'un *Mettler-Toledo Star thermal analysis system (DSC 821 differential scanning calorimeter) STAR 610* de la USAI-FQ UNAM.

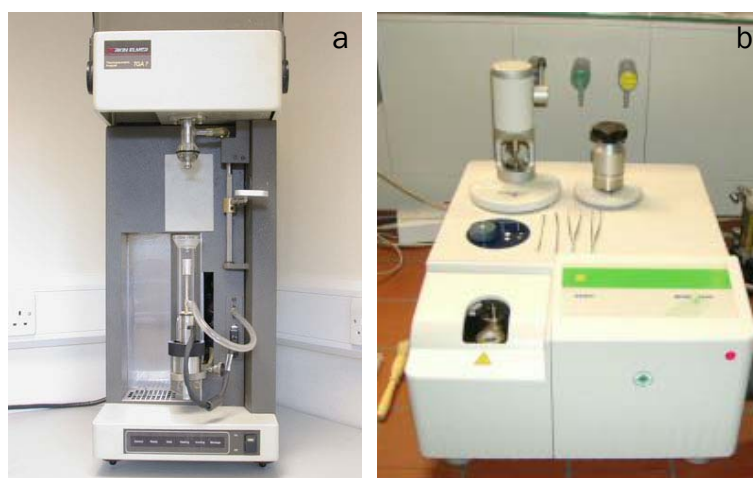


Figura 3.12. Equips a) Perkin Elmer TGA 7 i b) Mettler-Toledo Star DSC 821 i TGA/SDTA 851e.

3.4.2. Caracterització d'ACM

Durant els darrers anys les membranes compostes activades han estat extensament caracteritzades^{36,43-45}. En aquest treball els estudis que s'han portat a terme han estat bàsicament la microscòpia electrònica de rastreig descrita anteriorment, els estudis de transport (apartat 3.5.) i la determinació del transportador present a les membranes que es detalla a continuació.

i) Determinació d'Aliquat 336

La concentració d'Aliquat 336 present a la membrana es pot determinar indirectament mesurant la concentració d'ions clorur amb un elèctrode selectiu d'ions (ISE). Donat que la membrana es submergeix en una solució amb un excés d' OH^- , es pot assumir que el bescanvi és total i que tots els Cl^- passen a la solució aquosa on poden ser mesurats amb l'ISE.

A la Taula 3.2. es detallen els equips i reactius emprats per a dur a terme aquesta determinació.

Taula 3.2. Equips i reactius emprats a la determinació d'Aliquat 336.

EQUIPS	REACTIUS
Bany d'ultrasons	Membranes ACM noves
Potenciòmetre	NaOH 0,001M
Elèctrode de referència	NaCl 0,01M
Elèctrode selectiu a Cl ⁻	MeOH
	Aigua MilliQ

El procediment experimental es presenta a la Figura 3.13 i es detalla a continuació:

1. Es van tallar deu fragments de membrana d'1cm² cadascun, proporcionant una àrea total de 10cm².
2. Aquests fragments es van situar en un vial amb 20mL de NaOH 0,001M i 5mL de metanol.
3. Posteriorment, per a facilitar el bescanvi entre els OH⁻ del medi i els Cl⁻ del transportador, s'agita la solució durant 50h a un agitador rotatori.
4. Passat aquest temps, s'introdueix el vial en un bany d'ultrasons durant 5 minuts per a evitar l'adsorció.
5. Finalment, la solució resultant del bescanvi iònic, es mesura amb un elèctrode selectiu a ions clorur.

Cal destacar, que aquests mateixos passos també es van aplicar a una membrana blanc sense transportador, per tal de poder comparar els resultats amb la membrana carregada amb Aliquat 336.

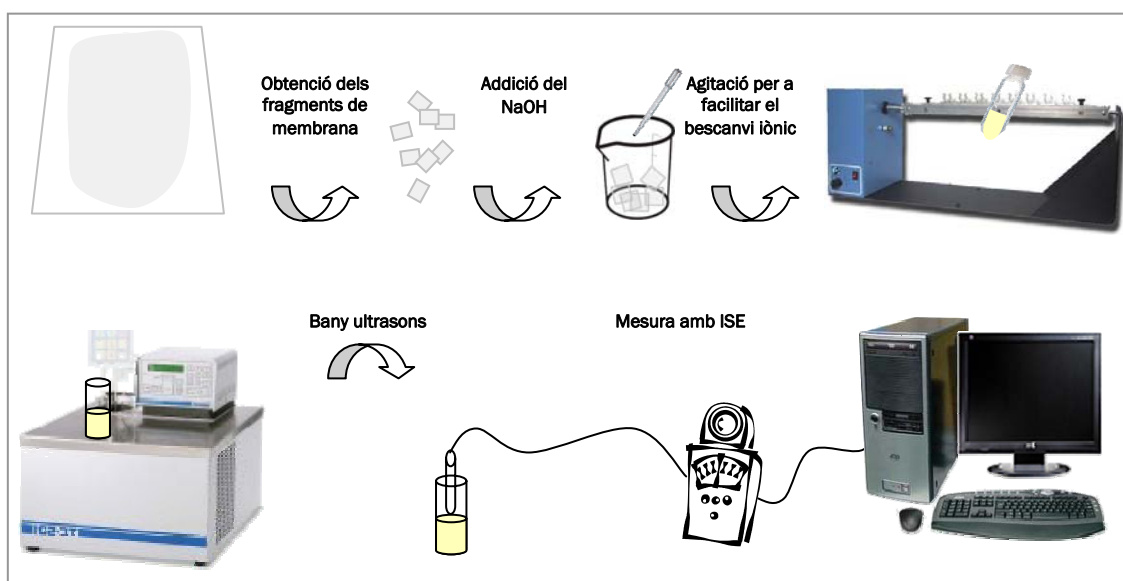


Figura 3.13. Procediment experimental per a determinar el transportador present a la membrana.

La resultant d'aquest procediment és una recta de calibrat ($\log [\text{NaCl}]$ vs. E) amb un pendent proper al teòric (59mV) considerant l'equació de Nernst. La lectura inicial en aquest calibrat ens va proporcionar un valor de potencial determinat, a partir del qual es pot calcular la concentració del transportador a les membranes ACM.

3.5. Estudis de Transport

Un altre tipus de caracterització que s'ha efectuat són els estudis de transport, que representen una avaluació fonamental de les propietats separadores de les membranes preparades.

Per a dur a terme els estudis de transport primer de tot s'han de preparar les solucions de càrrega amb el metall d'interès i les de recuperació. Un cop es tenen les solucions preparades, s'ubica la membrana entre els dos compartiments de la cel·la i s'hi addicionen les solucions. Pràcticament en tots els casos, els estudis del transport es van portar a terme amb una cel·la de dos compartiments separats per una cavitat a la qual es situa la membrana polimèrica estudiada⁴⁶ (Figura 3.14.). No obstant, també s'han portat a terme experiments amb cel·les de tres compartiments.

Cada compartiment té una capacitat màxima de 200mL de solució. La part que inicialment conté el metall s'anomena fase de càrrega i l'altra, fase de recuperació. L'àrea de treball de la membrana és de 12cm². Les cel·les incorporen uns enginyers mecànics a mode d'agitadors, són motors elèctrics Maxon A-max als quals se'ls ha incorporat una aspa per a mantenir la solució homogènia al llarg de l'experiència de transport.

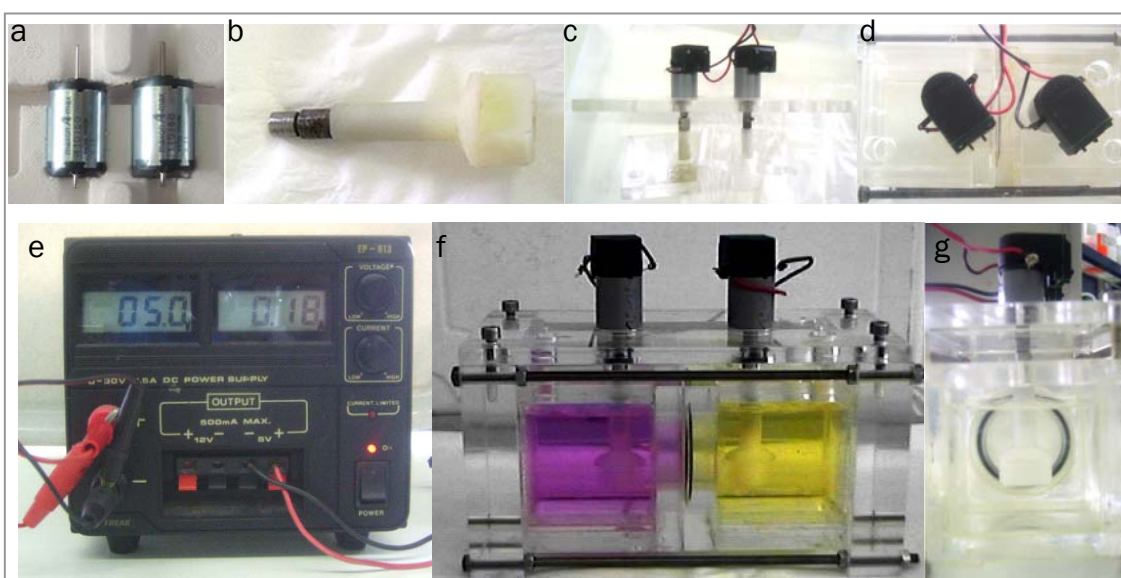


Figura 3.14. a) Motors, b) Agitadors individuals i c) d) acoblats, e) Font d'alimentació i f) g) Cel·la de transport emprats als experiments.

Es pot calcular la velocitat d'agitació dels motors (v) en revolucions per minut (rpm) segons l'Equació 3.5.:

$$v = V \cdot k \cdot \phi \quad \text{Equació 3.5.}$$

On V és el voltatge, k és la constant de velocitat i ϕ el rendiment dels motors. El corrent subministrat per la font d'energia es manté constant a 5V. Segons el fabricant, en aquest tipus de motors la constant és 873rpm/V i el rendiment 0,60 això implica una velocitat de 2620rpm, que és més que suficient per a minimitzar la capa de difusió i, per tant, la difusió en la capa polimèrica, que és la que controla el transport. Quan comença l'experiment s'inicia l'agitació mecànica, i aquesta té lloc durant tot l'experiment. En tots els casos, la part de la membrana exposada a l'aire durant l'evaporació és la que es posa en contacte amb la solució d'alimentació que conté el metall.

Periòdicament, es prenen mostres de les dues fases per a ser posteriorment analitzades amb una tècnica d'espectroscòpia d'emissió. Aquestes experiències de transport tenen lloc durant un període de temps suficient per a avaluar els percentatges d'extracció i recuperació dels metalls. Es pren 1mL de cada fase i es determina la concentració de metalls amb un equip d'espectroscòpia d'emissió atòmica per plasma acoblat inductivament⁴⁷ (ICP-AES). Per tal de determinar la concentració de metalls a les mostres aquoses es fa servir l'equip Iris Intrepid II XSP (eXtreme Stability Platform) de Thermoelectron Company (Figura 3.15.). És un equip de configuració de plasma radial, amb un generador de radiofreqüències de 1500W operant a 27,12MHz.



Aquest equip permet realitzar anàlisis multielementals de mostres en solució aquosa, a partir dels espectres emesos pels diferents elements que componen la mostra, que prèviament ha estat atomitzada i ionitzada en un plasma d'argó a elevada temperatura.

Figura 3.15. Equip d'ICP-AES Iris Intrepid II XSP.

El procés d'emissió atòmica³⁹ per ICP-AES es mostra a la Figura 3.16. i es pot descriure breument de la següent forma :

1. La mostra és aspirada cap a un nebulitzador on es converteix en un fi aerosol que és transportat per un flux d'argó de valor controlat cap a la cambra de nebulització, espai on es discriminen les partícules de mida superior.

2. A continuació, l'aerosol format flueix cap al plasma on es treballa a temperatures superiors a 10.000K.
3. Aquest plasma dessorvata i dissocia la mostra en àtoms lliures i ions, que emeten radiació a una longitud d'ona característica de cada element present a la mostra.
4. La radiació emesa es transmet a través del sistema òptic al detector CID (*Charge Injection Device array detector*) on és quantificada.

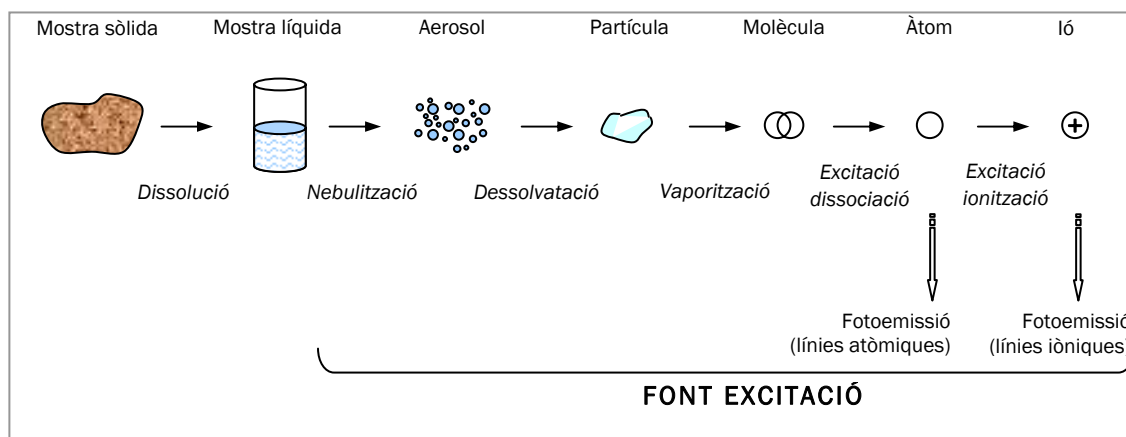


Figura 3.16. Esquema del procés d'emissió atòmica.

A partir de les dades de determinació dels ions metàl·lics a cadascuna de les fases, es poden calcular els percentatges d'extracció (%E) i la recuperació (%R) dels metall avaluats (Equacions 3.6. i 3.7.):

$$\% E = \left(1 - \frac{C_t}{C_o} \right) \times 100 \quad \text{Equació 3.6.}$$

$$\% R = \frac{C_t}{C_o} \times 100 \quad \text{Equació 3.7.}$$

On C_t és la concentració de metall a un cert temps i C_o és la concentració inicial a la fase de càrrega.

El flux inicial (J) es pot calcular a partir del pendent del gràfic obtingut, quan es representa la concentració de metall en funció del temps ja sigui per a la fase de càrrega o la de recuperació. En aquest sentit, es considera l'Equació general 3.8. proposada per Danesi⁴⁸:

$$J = \left(\frac{V}{S} \right) \cdot \left(\frac{dC}{dt} \right) \quad \text{Equació 3.8.}$$

On V és el volum de la fase, S l'àrea efectiva de membrana i C la concentració de metall a la fase corresponent a temps concrets. Considerant que tots els sistemes tenen les mateixes condicions hidrodinàmiques, els valors de flux obtinguts poden ser comparats entre ells.

Als estudis de selectivitat, el coeficient de selectivitat (α) es pot definir com la relació entre els fluxos dels metalls comparats (M i M'). Aquesta relació es mostra a l'Equació 3.9.:

$$\alpha = \frac{J_M}{J_{M'}} \quad \text{Equació 3.9.}$$

Finalment, es pot definir un altre paràmetre (J') relatiu a la normalització del flux experimental (J_{EXP}). L'Equació 3.10. mostra com es calcula J' considerant els diferents gruixos de membrana (δ_M) i prenent el gruix d'un d'aquests sistemes de membrana com a referència (δ_{REF}).

$$J' = J_{EXP} \times \frac{\delta_M}{\delta_{REF}} \quad \text{Equació 3.10.}$$

A la Figura 3.17. es mostren, a mode de resum, els transportadors, les solucions de la fase de recuperació i els metalls emprats als estudis de transport amb membranes PIM, ACM i HM. Per aquelles membranes amb D2EHPA i D2EHDTPA, la fase de recuperació és sempre HCl, motiu pel qual no es detalla a l'esquema. Per les HM també es descriuen els estudis relacionats amb l'aplicació de separació de metalls de la solució de zincat.

Tenint en compte aquestes condicions, en alguns casos també es van dur a terme estudis d'estabilitat de les membranes observant el seu comportament després de diferents cicles de transport.

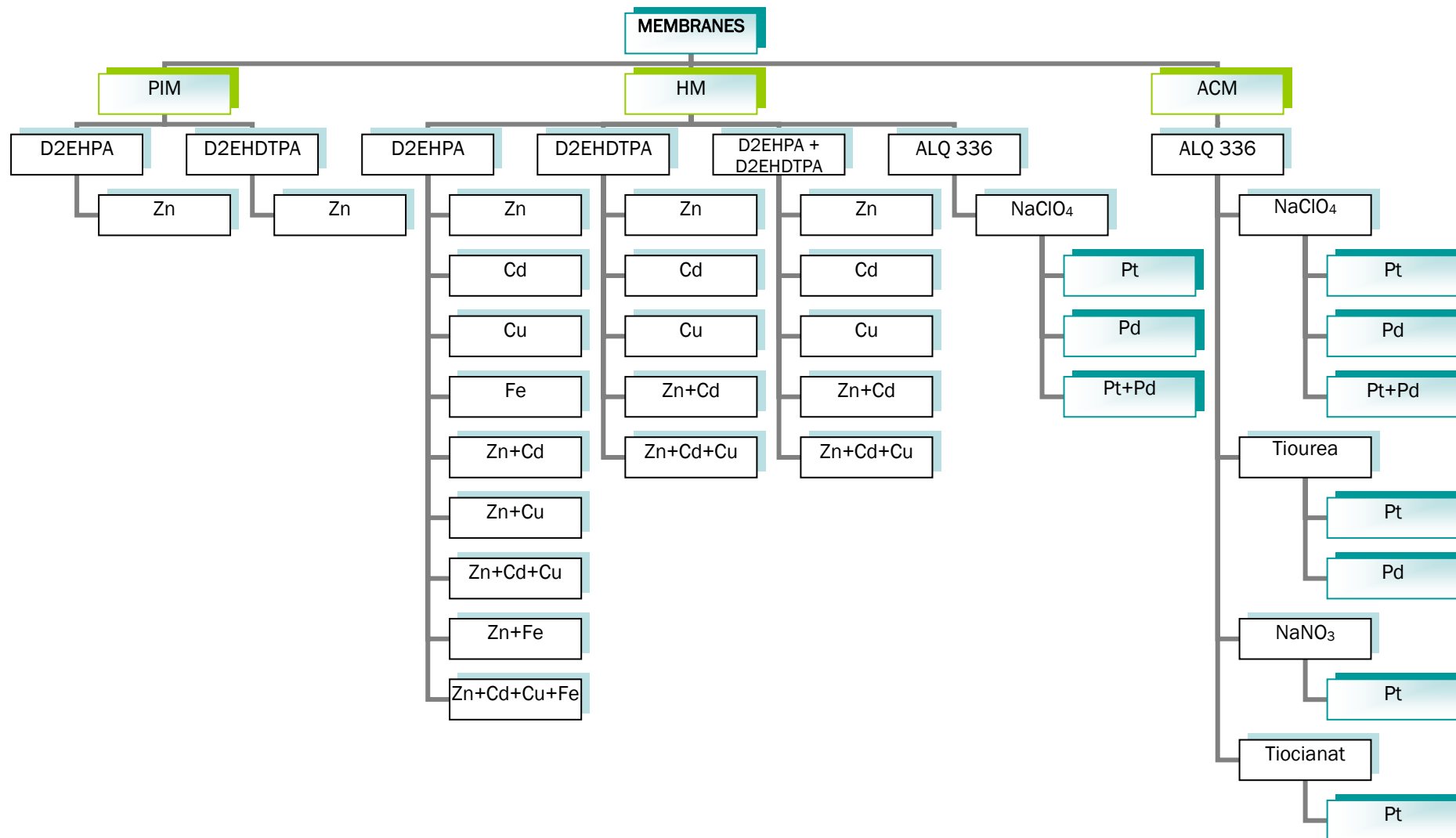


Figura 3.17. Experiments d'avaluació de transport portats a terme en aquest treball.

3.6 Bibliografia

- ¹ Manual de Sistemes Integrats de Gestió, Centre d'Innovació i Desenvolupament Empresarial (CIDEM), Departament de Treball i Indústria, Generalitat de Catalunya, 2004.
- ² UNE-EN-ISO 9000:2005: Sistemas de gestión de la calidad. Fundamentos y vocabulario, 2005.
- ³ Curs de Qualitat Total. Fundació Cecot, Terrassa, 2005.
- ⁴ K. Scott, Handbook of Industrial Membranes, Elsevier, 1995.
- ⁵ M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
- ⁶ M. Sugiura and, M. Kikkawa, Effect of plasticizer on carrier-mediated transport zinc ion through cellulose triacetate membranes, Sep. Sci. Technol., 22(11) (1987) 2263.
- ⁷ K.G. Sharp, Inorganic/organic hybrid materials, Adv.Mater. 10 (15) (1998) 1243.
- ⁸ M. Aparicio, E. Lecoq, Y. Castro, A. Duran, Proton conductingorganic/ inorganic sol-gel membranes produced from phenyltriethoxysilane and 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane, J. Sol-Gel Sci. Tech. 34 (2005) 233.
- ⁹ G. Zhang, Y. Chen, H. Li, Y. Xie, Preparation of silica-based inorganicorganic hybrid membrane via the sol-gel route, J. Sol-Gel Sci. Tech. 19 (2000) 425.
- ¹⁰ C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of the Sol-Gel Process, Academic Press, San Diego, 1990.
- ¹¹ 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.
- ¹² Product information Bulletin. DEHPA[®] METAL EXTRACTANT. Albright & Wilsons Americas, Richmond, 1992.
- ¹³ I.P. Alimarin, T.V. Rodionova, V.M. Ivanov, Extraction with thio and dithio phosphorous acids, Russ. Chem. Rev. 58 (1989) 1500.
- ¹⁴ L. Bromberg, I. Lewin, A. Warshawsky, Membrane extraction of silver by di(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid, J. Membrane Sci., 70 (1992) 31.
- ¹⁵ V.V. Belova, A.I. Kholkin, T.I. Jidkova, Solvent extraction of palladium from chloride solutions by alkylammonium di(2-ethylhexyl) dithiophosphates, Solvent Extr. Ion Exc. 17(6) (1999) 1473.
- ¹⁶ J.S. Preston, Solvent extraction of base metals by mixtures of organophosphoric acids and non-chelating oximes, Hydrometallurgy 10(2) (1983) 187.
- ¹⁷ R.B. Sudderth, J.B. Clitherol, G.A. Kordosky, The sulfite system – A new hydrometallurgical process for xinc, AIME Annual Meeting, Denver, Colorado, 1978.
- ¹⁸ E. Morita, Lubricating oil composition for automatic transmission, Patent WO 2003031544 A1, 2003.
- ¹⁹ L. Bromberg, I. Lewin, H. Gottlieb, A. Warshawsky. Interaction of mercury(II) and silver(I) with bis[di(2-ethylhexyloxy)-thiophosphoryl]disulfide. Inorg. Chim. Acta 197 (1992) 95.
- ²⁰ L. Bromberg, I. Lewin, A. Warshawsky, Membrane extraction of mercury(II) and silver (I) by bis(di(2-ethylhexyloxy)-thiophosphoryl)disulfide, Hydrometallurgy 33 (1993) 59.

- ²¹ L. Wang, R. Paimin, R.W. Cattrall, S. Wei, S.D. Kolev, The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membranes, *J. Membrane Sci.* 176 (1) (2000) 105.
- ²² 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. Membrane Sci.* 138 (2) (1998) 279.
- ²³ C. Fontas, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo, P. Seta, Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM), *J. Membrane Sci.* 263 (1-2) (2005) 96.
- ²⁴ W.S. Gibbons, H.M. Patel, R.P. Kusy, Effects of plasticizers on the mechanical properties of poly(vinyl chloride) membranes for electrodes and biosensors, *Polymer* 38(11) (1997) 2633.
- ²⁵ J.K. Sears, J.R. Darby, *Technology of Plasticizers*, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- ²⁶ 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. Membrane Sci.*, 249 (2005) 143.
- ²⁷ M. Resina, *Desenvolupament de noves membranes polimèriques basades en silans orgànicament modificats per a aplicacions analítiques*, Treball de recerca, Universitat Autònoma de Barcelona, 2003.
- ²⁸ Curs "Organic, inorganic and hybrid silicon-based materials -from molecules to materials", Bellaterra, 2002.
- ²⁹ M. L. Sforca, I. V. P. Yoshida, S. P. Nunes, Organic-inorganic membranes prepared from polyether diamine and epoxy silane, *J. Membrane Sci.*, 159(1-2) (1999) 197.
- ³⁰ D. Apperley, J.N. Hay, H.M. Silica-dimethylsiloxane hybrids-non-hydrolytic sol-gel synthesis and characterization by NMR spectroscopy, *Chem. Mater.* 14(3) (2002) 983.
- ³¹ M. Muñoz, M. Oleinikova, R. García-Valls, M. Valiente, "Procedimiento para la obtención de membranas Compuestas para el Transporte de Especies Químicas" Patent N°. P2000000536, SPAIN, 2000.
- ³² A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown ether carrier application to copper ions transport, *Mater. Sci. Eng. C* 25 (4) (2005) 436.
- ³³ M. Oleinikova, M. Munoz, J. Benavente, M. Valiente, Determination of structural and electrical parameters for activated composite membranes containing di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid as carrier, *Analytica Chimica Acta* 403(1-2) (2000) 91.
- ³⁴ M. J. Ariza, E. Rodriguez-Castellon, R. Rico, J. Benavente, M. Munoz, M. Oleinikova, X-ray photoelectron spectroscopy analysis of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid activated membranes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 226(1) (2000) 151.
- ³⁵ T. Gumi, M. Valiente, K.C. Khulbe, C. Palet, T. Matsuura, Characterization of activated composite membranes by solute transport, contact angle measurement, AFM and ESR, *J. Membrane Sci.*, 212(1-2) (2003) 123.

- ³⁶ J. Macanas, L. Palacio, P. Pradanos, A. Hernandez, M. Munoz, Atomic force microscopy as a suitable technique for surface characterization of activated composite membranes for metal ion facilitated transport, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 84(3) (2006) 277.
- ³⁷ R. Peña-Alonso, F. Rubio, J. Rubio, The Role of γ -Aminopropyltriethoxysilane (γ -APS) on Thermal Stability of TEOS-PDMS Ormosils, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 36 (2005) 77.
- ³⁸ J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D. H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids, *Pure & Appl. Chem.*, 66 (1994) 1739.
- ³⁹ D.A. Skoog, J.J. Leary, *Análisis Instrumental*, McGraw-Hill, Madrid, 1994.
- ⁴⁰ J.B. Pawley, *Handbook of Biological Confocal Microscopy*, Plenum Press, New York, 1995.
- ⁴¹ J. Webb, J.H. Holgate, *Scanning Electron Microscopy*, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, 2003.
- ⁴² P.J. Haines, *Thermal Methods of Analysis*, Chapman & Hall, Oxford, 1995.
- ⁴³ M. Oleinikova, Preparation and characterisation of activated composite membranes containing organophosphorous compounds for separation of polyvalent metal ions, PhD Thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, 2001.
- ⁴⁴ M.J. Ariza, E. Rodríguez-Castellon, R. Rico, J. Benavente, M. Munoz, M. Oleinikova, Surface characterization of di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid- activated composite membranes by x-ray photoelectron spectroscopy, *Surface and Interface Analysis* 30(1) (2000) 430.
- ⁴⁵ J. Benavente, M. Oleinikova, M. Munoz, M. Valiente, Characterization of novel activated composite membranes by impedance spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 451(1-2) (1998) 173.
- ⁴⁶ M. Oleinikova, C. González, M. Muñoz and M. Valiente, Selective transport of zinc through activated composite membranes containing di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid as a carrier, *Polyhedron*, 18(25) (1999) 3353.
- ⁴⁷ C.B. Boss, K.J. Fredeen, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*. Perkin Elmer, 1997.
- ⁴⁸ P.R. Danesi, Separation of metal species by supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 19 (1984–1985) 857.

APARTAT 4

RESULTATS I DISCUSSIÓ

Results! Why, man, I have gotten a lot of results. I know several thousand things that won't work.

Thomas A. Edison

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

Els resultats obtinguts durant aquesta investigació es presenten a continuació estructurats en quatre parts. La primera i la segona recullen els resultats relacionats amb la síntesi i la caracterització de les membranes híbrides (HM) i les membranes compostes activades (ACM) emprades als estudis de transport. Les altres dues parts estan directament relacionades amb els experiments de transport d'ions metàl·lics. Com s'ha esmentat a la introducció, l'objectiu d'aquest estudi és el desenvolupament de diferents tipus de membranes polimèriques que es puguin emprar d'una banda, per a la separació d'ions metàl·lics presents a les aigües de neteja del procés de galvanització (Zn(II), Cd(II), Cu(II) i Fe(II)) i, de l'altra, per a la recuperació de metalls emprats a catalitzadors d'automòbil (Pt(IV) i Pd(II)). Cal dir que només s'ha estudiat el comportament d'aquestes espècies a les solucions preparades al laboratori.

Gran part d'aquests resultats es presenten als articles publicats o acceptats, que es recullen als annexos II-VI d'aquesta memòria.

4.1. Síntesi i caracterització de Membranes Híbrides

Aquest nou tipus de membranes híbrides s'han sintetitzat seguint les mateixes tècniques que es fan servir per a la preparació de membranes d'inclusió polimèrica (PIM) i, a més, s'han caracteritzat de forma qualitativa i quantitativa per tal d'optimitzar les proporcions de cadascun dels components de la membrana amb la intenció d'obtenir una recuperació de metall màxima. D'altra banda, s'ha estudiat la influència de diferents paràmetres relacionats amb el mètode de preparació de les membranes com ara la quantitat i el nombre de plastificants, la quantitat de transportador, la proporció de la barreja de silans, el tipus d'evaporació, etc.

4.1.1. Variació de la quantitat de transportador

L'optimització de les quantitats de tots els components de les membranes pel transport d'ions es va fer mitjançant un procés d'assaig i error que s'il·lustra a la Figura 4.1. on es pot observar com influeixen els diferents factors en la preparació de les membranes. Per exemple, la membrana 4.1.a. va esdevenir una massa gomosa gruixuda i fràgil com a conseqüència d'un excés de transportador i plastificants; d'altra banda, la 4.1.b. era una membrana foradada i fràgil per una carència de CTA i excés de silans, i la membrana 4.1.c., pel contrari, contenia un excés de CTA i va quedar encongida i més gruixuda del que seria desitjable. Es pot discernir que la relació entre els diferents components influeix de manera molt important en la morfologia de la membrana i només la membrana "d" és adequada pel transport.

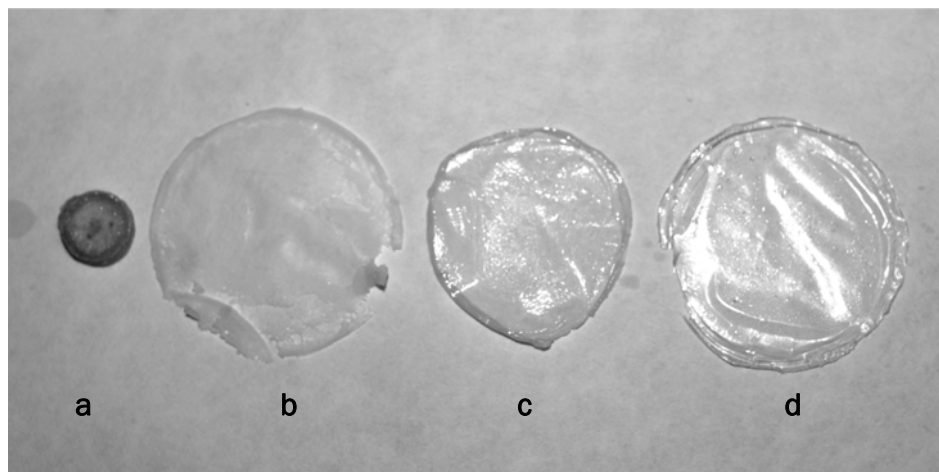


Figura 4.1. Influència dels components i factors de preparació en la morfologia d'una membrana.

- a) Membrana amb excés de transportador i plastificant, b) Carència de CTA i excés de silans, c) Membrana amb excés de CTA i d) Membrana de composició i morfologia adequades pel transport.

Teòricament existeix una concentració òptima de transportador a la qual s'obté el màxim transport i per sota de la qual el flux disminueix. Aquest fet, es deu probablement a l'elevada viscositat de la membrana que limita la difusivitat del complex ió-transportador a través de la membrana.

Per tal d'avaluar l'efecte de la quantitat de transportador es va realitzar un estudi variant la quantitat d'Àcid Di(2-etilhexil)fosfòric (D2EHPA) dins de la membrana mantenint fixa la quantitat de la resta de components. A la Taula 4.1. es mostren les proporcions estudiades mantenint constant el CTA (0,04g) i el NPOE (0,04mL).

Taula 4.1. Variació de la quantitat de D2EHPA a la barreja precursora de la membrana, MT(X). On MT és la membrana i X la quantitat de transportador en mL.

MEMBRANA D2EHPA (mL)	MT(0,1)	MT(0,2)	MT(0,3)	MT(0,4)	MT(0,5)	MT(0,6)	MT(0,7)	MT(0,8)
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8

El que es va observar en aquest cas va ser que quan la quantitat de D2EHPA excedia els 0,3mL, la membrana esdevenia molt fràgil i amb una textura gomosa i per tant, es van descartar aquestes membranes. Així doncs, el volum màxim que es va considerar per a la preparació de les membranes va ser de 0,2mL de D2EHPA que correspon a una concentració de 300mM a la solució precursora. Això demostra que la composició de les membranes es troba restringida per la compatibilitat dels seus components.

A partir d'aquests resultats, es va decidir preparar una sèrie de “membranes tipus” per a portar a terme els estudis de transport, que contenien 0,08mL de D2EHPA (180mM) i 0,2mL de D2EHPA (300mM), la primera per ser una quantitat intermèdia i l'altra per ser el màxim admès pel sistema.

4.1.2. Efecte del plastificant

El paper principal dels plastificants en el procés de formació de les membranes és el d'obtenir membranes més flexibles i menys fràgils¹, amb una estructura ramificada que ofereixi un volum lliure gran². La rigidesa de l'estructura tridimensional no és favorable pel flux difusiu de massa a través de la membrana³ i per això els plastificants es fan servir habitualment per incrementar el flux de les espècies metàl·liques i la flexibilitat de les membranes.⁴.

Per tal de comprovar com pot influir el fet de posar una barreja de plastificants en el flux de recuperació d'un ió metàl·lic (en aquest cas Zn^{2+}) es van preparar diverses membranes i es van realitzar diferents experiments amb les mateixes condicions per a comprovar si es produïa un efecte cooperatiu sota diferents condicions de membrana i transportador.

A la Figura 4.2. es mostra el perfil de transport de dues membranes híbrides amb la mateixa concentració de D2EHPA (300mM) i amb un o dos plastificants (NPOE i TBEP). Es pot observar al gràfic com els percentatges d'extracció i recuperació del metall són inferiors al cas de la membrana que conté només NPOE, mentre que per a la membrana amb els dos plastificants, s'observa com l'efecte col·laboratiu entre ells influeix en el transport i efectivament s'observen percentatges de transport lleugerament superiors quan s'empra la barreja de NPOE i TBEP.

Dels resultats obtinguts es dedueix un efecte col·laboratiu entre els plastificants del mateix tipus igual al que mostren les membranes PIM estudiades per Sugjura^{5,6} et al. Tot i que el transportador no és el mateix als dos casos comparats, sí que es pot dir que tant les PIM com les HM, tenen comportaments similars front al transport ja que tenen el mateix tipus de matriu polimèrica i la barreja de plastificants, millora el transport de massa.

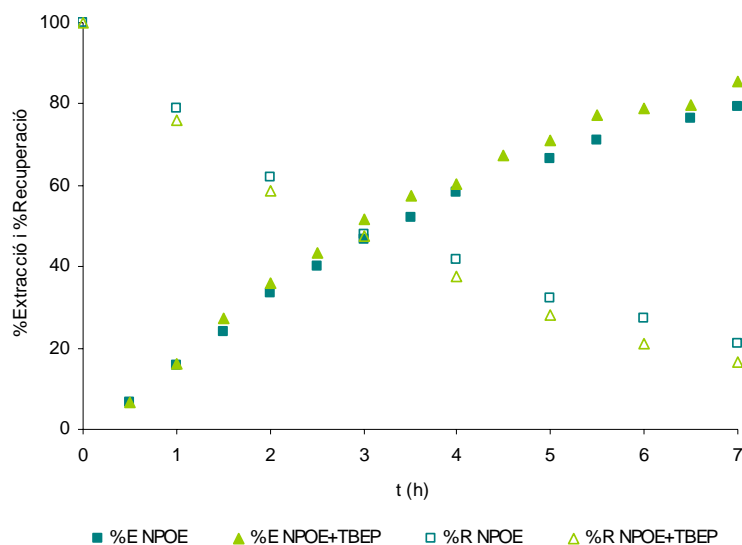


Figura 4.2. Perfil de transport del Zn amb membranes híbrides que contenen NPOE o NPOE+TBEP. Fase càrrega: 50ppm Zn^{2+} , NaCl 0,5M. Fase de recuperació: HCl 0,5M.

4.1.3. Efecte de la variació de la quantitat de la barreja de silans

Inicialment, es va intentar preparar una membrana constituïda només a partir de la solució de la barreja de silans. El resultat va ser l'obtenció d'una làmina de matèria vitrificada molt fràgil que quedava enganxada a la placa de preparació i per tant impossible d'emprar com a membrana transportadora. Posteriorment, es van fer proves on es mantenia fixa la quantitat de CTA (0,04g), NPOE (0,04mL) i D2EHPA (0,8mL), determinades als apartats anteriors, i es variava la quantitat de la solució de la barreja de silans. La barreja de silans es va augmentar de forma progressiva, de 0,2mL a 0,75mL per veure la quantitat més adequada per a preparar les membranes (Taula 4.2.).

Taula 4.2. Variació de la quantitat de mescla de silans a la solució precursora, MS(X).

On MS és la membrana i X la quantitat de silans.

MEMBRANA	MS(0,2)	MS(0,25)	MS(0,3)	MS(0,35)	MS(0,4)	MS(0,45)	MS(0,5)	MS(0,75)
SILANS (mL)	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5	0,75

Es va poder observar macroscòpicament que hi havia acumulacions puntuals de silans sobre la superfície de la membrana quan la concentració de la barreja de silans era superior a 0,25mL.

Novament, la composició de la membrana queda limitada per la quantitat d'un dels seus components (en aquest cas els silans).

4.1.4. Efecte de l'evaporació

Seguint amb aquests estudis qualitius d'optimització, un altre factor que es va tenir en compte en la preparació de les membranes va ser el control de l'evaporació del cloroform per tal d'evitar irregularitats a la membrana com ara plecs, rebregats, encongiments, etc.⁷. Així doncs, per estudiar la influència d'aquest paràmetre, es van sintetitzar diverses membranes i cadascuna d'aquestes es va evaporar d'una forma diferent:

P1: Evaporació a l'aire (sense sistema de campana d'extracció).

P2: Evaporació amb sistema de campana d'extracció.

P3: Evaporació amb campana d'extracció i paper de filtre cobrint la placa de Petri.

D'aquests diferents mètodes el que va donar millors resultats va ser el que es va seguir per preparar la mostra P3 donat que es va obtenir una membrana aparentment homogènia a la superfície i d'evaporació més ràpida. Els altres mètodes es van descartar: el P1 perquè era més lent i el P2 perquè en quedar la membrana exposada a les turbulències de l'extracció, aquesta mostrava irregularitats superficials.

Un altre paràmetre relacionat amb l'evaporació que s'ha de tenir en compte és el temps total d'evaporació, ja que si es treu la membrana abans de temps aquesta es pot rebregar i si es deixa massa temps en contacte amb la placa de Petri, s'hi enganxa i es pot trencar.

4.1.5. Membranes tipus

Es van preparar quatre membranes tipus per tal de veure l'efecte conjunt dels diferents factors estudiats dintre dels límits d'operació trobats anteriorment. Les proporcions estudiades en percentatge en pes dels diferents components emprats en la preparació de les membranes es mostren a la Figura 4.2. Els criteris per a considerar que una membrana era acceptable pels estudis de transport van ser l'estabilitat front a la pèrdua de transportador, la fàcil preparació i manipulació i la seva estabilitat química⁸.

Si observem els valors representats a l'esmentada figura, en tots els casos, el D2EHPA és el reactiu amb la concentració més elevada, seguit pel CTA i finalment els plastificants i els silans que estaven presents en quantitats similars. Es van emprar diferents quantitats de transportador per tal de comprovar la relació directa entre aquesta quantitat i l'eficiència en el transport. El que es va observar és que la presència d'un excés de transportador implicava que la membrana esdevingués gomosa i fràgil, de manera que no podia ser emprada en experiments de transport tal i com s'havia vist anteriorment.

Tal i com succeeix amb d'altres membranes sòlides “basades” en membranes líquides⁹, els transportadors quedaven en un estat gairebé líquid que està en contacte amb les fases aquoses de càrrega i de recuperació. Quan les proporcions eren adequades, el transportador quedava a l'interior de la matriu polimèrica evitant que es perdés cap a la solució aquosa.

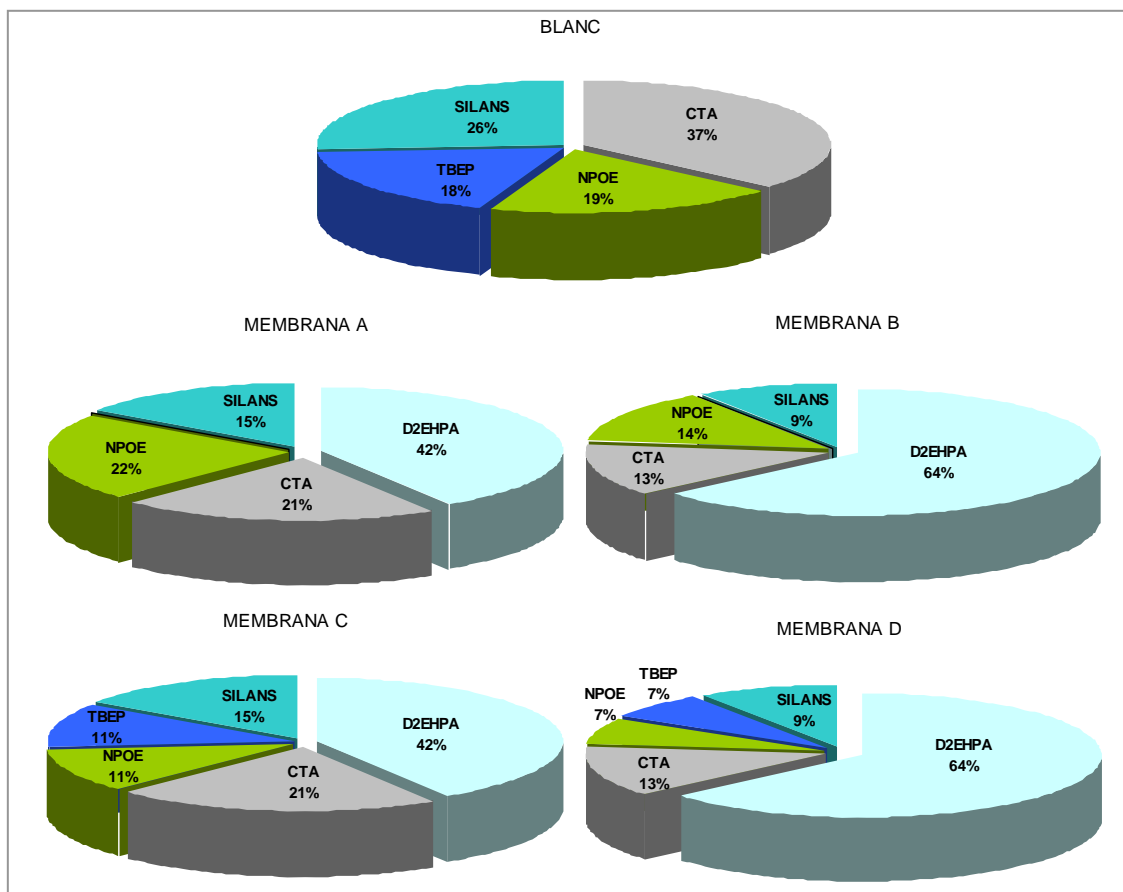


Figura 4.3. Percentatges en pes calculats per a tots els components de les membranes estudiades després de l'evaporació.

4.1.6. Resistència química de les membranes

Es van realitzar proves per tal d'avaluar la resistència química de les membranes preparades. Es van sotmetre a condicions àcides (HCl 2M) i bàsiques (NaOH 2M) i es va observar que les solucions bàsiques degradaven les membranes de forma immediata extraient el plastificant i el transportador. El comportament era força diferent quan es feien les proves en medi àcid, doncs no s'observaven canvis a les membranes fins passades unes dues setmanes. Per tant, es pot concloure que aquestes membranes són suficientment estables front als àcids i es poden emprar en experiments de transport on alguna de les fases sigui àcida.

4.1.7. ^{29}Si NMR i Difracció de Raigs X

Per tal de conèixer millor l'estructura i/o composició del material híbrid orgànic-inorgànic i amb l'objectiu concret d'estudiar l'entorn de coordinació dels àtoms de silici a les membranes, es va obtenir l'espectre de ressonància magnètica nuclear de silici en sòlids, ^{29}Si HPDEC MAS NMR. El desplaçament químic del silici és molt sensible al nombre de grups orgànics als que està enllaçat i és possible obtenir quatre pics de silici diferents corresponents a les diverses coordinacions possibles. Hi poden haver des d'un fins a quatre oxígens enllaçats al silici donant lloc a unitats M (un oxigen enllaçat), D (dos oxígens enllaçat), T (tres oxígens enllaçats), i Q (quatre oxígens enllaçats) (Taula 4.3.). Aquests pics estan centrats teòricament a -8, -21, -61 i -106ppm, respectivament¹⁰.

Taula 4.3. Estructura de les possibles coordinacions del Si.

Nomenclatura	Estructura	Nomenclatura	Estructura
Unitats M	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{R} \end{array}$	Unitats D	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{R} \end{array}$
Unitats D(Q)	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \left. \begin{array}{l} \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \right\} \\ \quad \quad \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \quad \quad \\ \text{R} \quad \quad \text{O} \end{array}$	Unitats T	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$
Unitats Q ¹	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{OH}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Unitats Q ²	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Unitats Q ³	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$	Unitats Q ⁴	$\begin{array}{c} \\ \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$

En analitzar les membranes, experimentalment es van trobar dos pics clarament diferenciats a -20 i -110ppm com es pot observar a la Figura 4.4. Als grups Q (~106ppm) els àtoms de silici estan enllaçats a quatre àtoms d'oxigen que a l'hora es poden enllaçar amb altres àtoms de silici o bé a àtoms d'hidrogen en forma de grups OH. En aquest cas, és possible diferenciar entre els enllaços Si-OH i Si-O presents al fragment $[\text{Si}(\text{OH})_{4-n}\text{O}_n]-$ i anomenats Qⁿ (Taula 4.3.).

El senyal principal a tots els espectres apareix a uns -110ppm indicant la presència de grups Q^4 . Un senyal molt baix de Q^3 s'observa en alguns casos, indicant la presència d'un grup -OH que apareix a un valor menor de δ . Aquest grup -OH lliure pot interaccionar amb els altres constituents de la membrana mitjançant enllaços d'hidrogen. De manera general, els polisilans es poden observar al rang -15 a -35ppm^{10,11}. A uns -20ppm un parell de pics corresponents a grups D són observats i poden ser atribuïts a les unitats D^2 amb estructura $[-O-Si(CH_2)_2-O]-$ en una zona propera als punts de entrecreuament. També es poden atribuir a $D(Q)$ on un dels oxígens té un entorn Q del tipus $[Si(OH)_{4-n}O_n]-$ i on "n" és en aquest cas 3 i 4 majoritàriament. Aquest $D(Q)$ es situa entre les unitats D del polidimetilsiloxà i les unitats Q del tetraetoxisilà hidrolitzat i apareix a uns -17,5ppm^{12,13}.

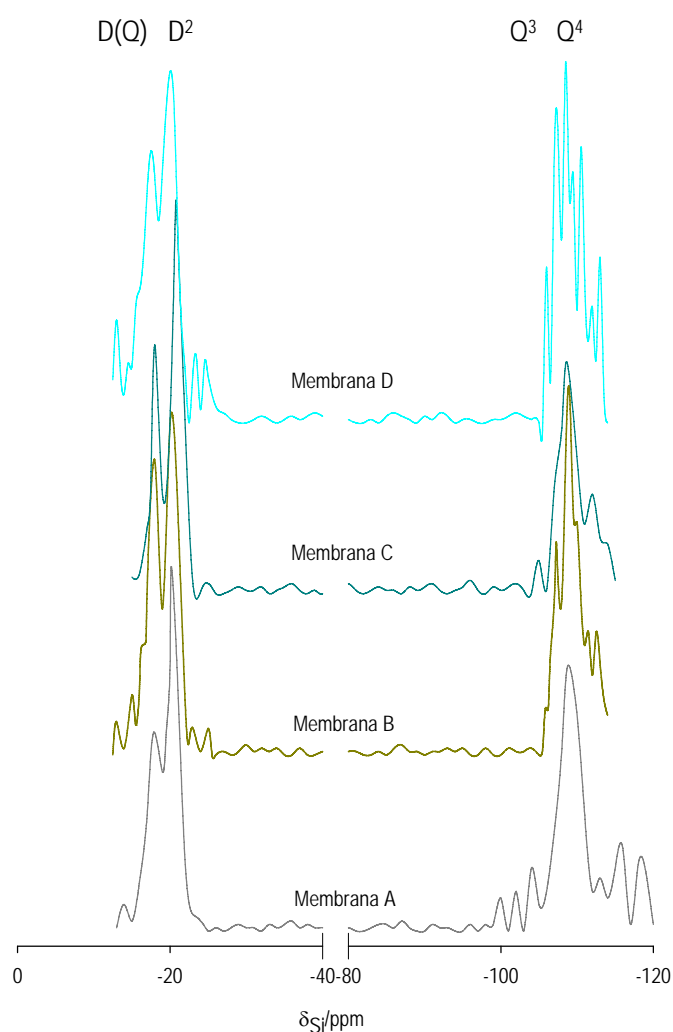


Figura 4.4. Espectres ^{29}Si HPDEC MAS NMR de les quatre membranes tipus estudiades.

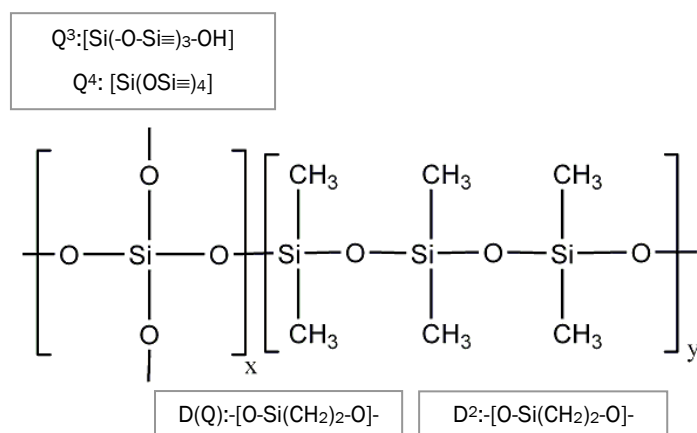


Figura 4.5. Estructura proposada pel material híbrid amb unitats Q i D.

Així doncs, considerant els resultats obtinguts, l'estructura proposada pel material híbrid (Figura 4.5.) considera una major contribució de la part dels polisilans (grups D) tenint en compte que la relació mitja d'aquest tipus de grups era quatre vegades la corresponent a les unitats Q ($y/x = 4$).

Aquesta relació es veu reflectida a la Taula 4.4. on es mostren els valors teòrics i experimentals de δ (ppm) i es fan constar els percentatges de les unitats D(Q), D² i Q⁴ pels diferents tipus de membranes estudiades. En general, es pot observar que per les membranes A i C i les membranes B i D els percentatges de les unitats D són molt similars entre ells. Si s'estima la suma dels percentatges d'aquestes unitats (D_{total}) es veu clarament la seva major contribució. D'altra banda, els percentatges de les unitats Q s'assemblen pels quatre tipus de membrana.

Taula 4.4. ²⁹Si NMR: Valors teòrics i experimentals de δ (ppm) i percentatges relatius de les unitats D i Q per a les diferents membranes estudiades.

	$-\delta D(Q)$	D(Q) (%)	$-\delta D^2$	D ² (%)	D _{total}	$-\delta Q^4$	Q(%)
Teòric	16,3-18,1	-	20,1-22,0	-	-	108,7-110,0	-
A	17,5	24,6	20,2	55,3	79,9	108,7	20,1
B	18,1	33,6	20,2	44,9	78,5	108,4	21,5
C	18,0	28,8	20,6	51,3	80,1	108,7	19,9
D	17,8	34,2	20,1	44,0	78,2	108,5	21,8

Per tal de completar la caracterització dels materials inorgànics obtinguts amb NMR, es van fer estudis amb raigs X per a dilucidar la possible presència d'estructures cristal·lines a les membranes.

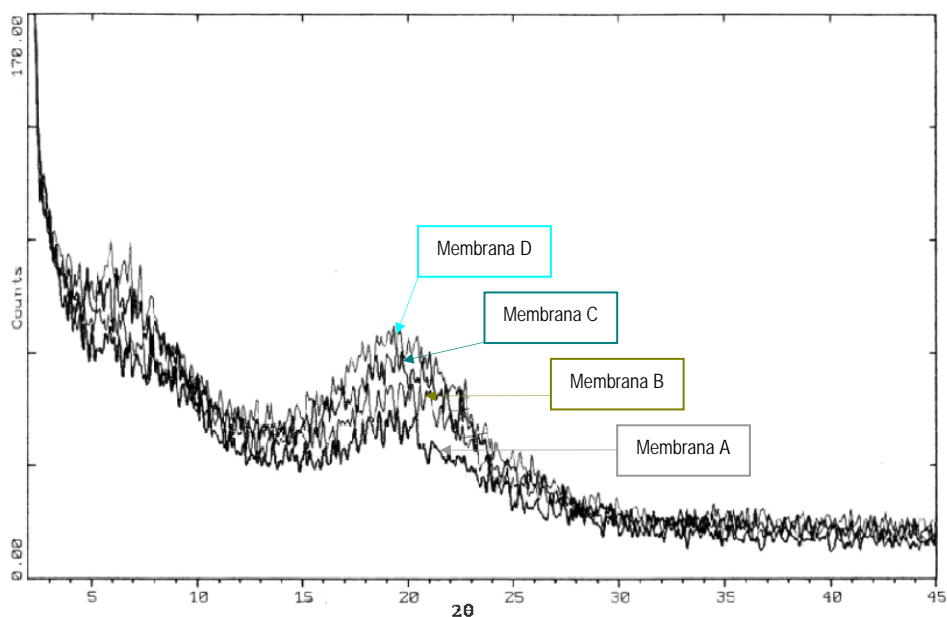


Figura 4.6. Difractograma de les membranes estudiades.

A la Figura 4.6. s'observa el difractograma de raigs X de les quatre membranes; aquestes presenten pics poc definits i amb molt soroll de fons. A 2θ igual a 20° apareix una banda ampla, el que ens indica que l'estructura és amorfa i no pas cristal·lina, ja que en aquest darrer cas s'obtindria un pic estret i ben definit. Amb aquests resultats i tenint en compte les dades de ^{29}Si NMR, es pot assumir la presència d'una estructura inorgànica entrecreuada i desordenada a la matriu de les membranes.

Segons la bibliografia^{14,15}, les membranes amb matriu polimèrica de CTA presenten un únic màxim situat aproximadament a 20° corresponent a les forces de Van der Waals. Els sistemes amb CTA+NPOE+D2EHPA no presenten difracció, per tant, el material té bàsicament característiques amorfes.

4.1.8. Espectroscòpia d'Infraroig (ATR-FTIR)

Els estudis d'infraroig (IR) es van portar a terme per tal de confirmar la presència dels principals components a les membranes mitjançant la identificació dels seus pics més importants^{16,17}, ja que cal comprovar que en el procés de preparació, curat, etc. de les membranes, no s'evapora o es queda al vidre cap component de les mateixes.

Pel que fa al triacetat de cel·lulosa (CTA) els pics més destacats (Figura 4.7.a.) són d'una banda el de 1750cm^{-1} del grup C=O, i d'altra les vibracions de tensió (st) del grup C-O que dóna bandes intenses, normalment doblets de les vibracions de tensió asimètriques a 1250 cm^{-1} (st as) i simètriques a 1040cm^{-1} (st si). Bandes menys intenses a 2940 i 2880cm^{-1} són atribuïdes als enllaços C-H i la banda ampla detectada a la regió entre $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ és atribuïda als enllaços de tensió O-H.

El pic intens que es troba situat a uns 740cm^{-1} pot correspondre al $-\text{CCl}_3$, del Cloroform emprat per dissoldre el CTA i que podria romandre a l'interior de la membrana degut a una evaporació incompleta.

L'espectre del D2EHPA (Figura 4.7.b.) mostra un doblet a 1460cm^{-1} i a 1380cm^{-1} relacionat amb la formació dels enllaços de vibració per deformació del C-H δ , els pics de l'interval $2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ corresponen al radical 2-etilhexil. La banda més intensa que es troba és la P-O st, (P-O-C) entre $1050\text{-}970\text{cm}^{-1}$; altres pics importants són P=Ost a $1250\text{-}1210\text{cm}^{-1}$ i una banda poc intensa al voltant de 1680cm^{-1} confirmant la presència de POH.

Pel que fa al NPOE (Figura 4.7.c.), destaquen les bandes corresponents a la vibració de tensió asimètrica aromàtica del NO_2 a 1525cm^{-1} i les bandes situades a 1275cm^{-1} i 1350cm^{-1} de la tensió simètrica. Aquestes bandes permeten identificar aquest compost a l'espectre general.

Tenint en compte que les bandes P=Ost i P-Ost (P-O-C) del TBEP, coincideixen amb les bandes del D2EHPA és difícil assignar aquestes bandes en membranes que contenen els dos components (Figura 4.7.d.).

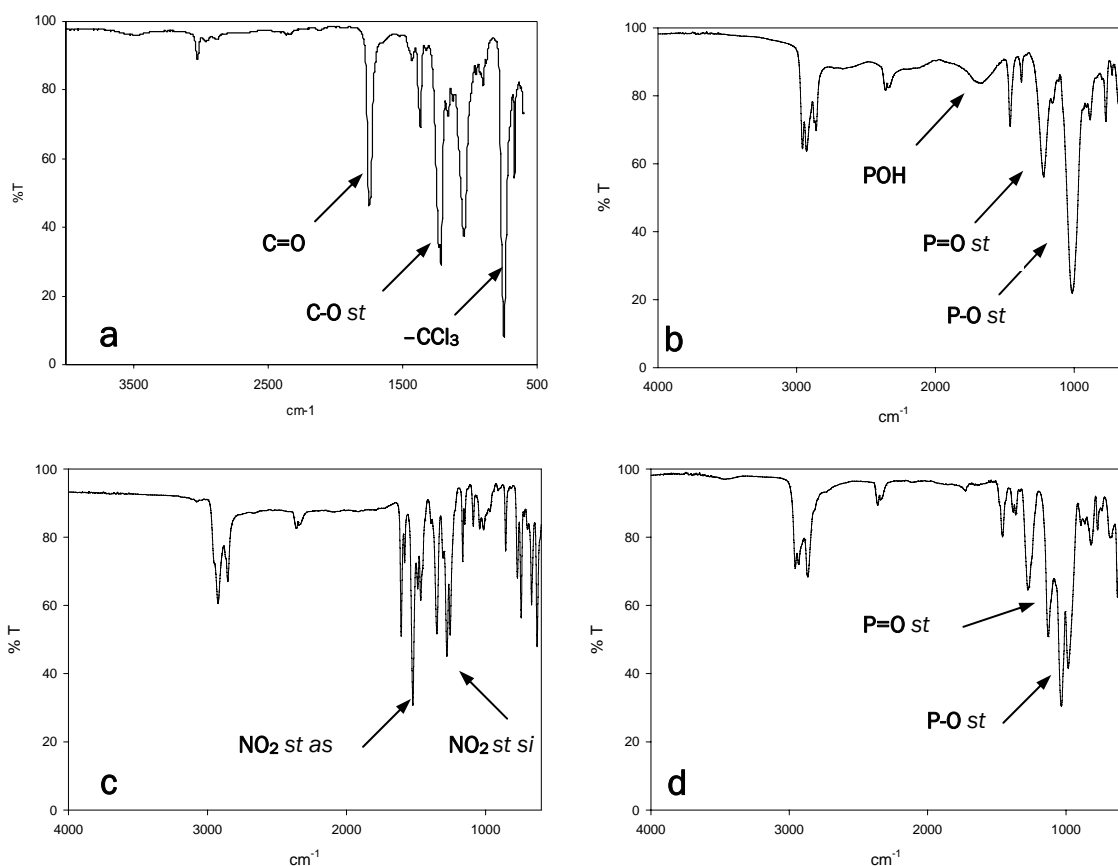


Figura 4.7. Espectres FTIR-ATR individuals dels diferents compostos de les membranes híbrides:

- a) Triacetat de cel·lulosa (CTA), b) Àcid Di(2-etilhexil)fosfòric (D2EHPA),
 c) 2-Nitrofeniloctilèter (NPOE) i d) Tris(2-butoxiètil)fosfat (TBEP).

Els espectres ATR dels silans es van fer dels dos productes individualment i després de la seva barreja. Observant l'espectre del Diclorodimetilsilà (DCDMS) (Figura 4.8.a.) es veu com per sota dels 700cm^{-1} es troba el pic del Si-Cl, al voltant dels 800cm^{-1} hi ha el pic associat a $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ i aproximadament a 1260cm^{-1} es troba un pic força intens corresponent a la vibració de deformació simètrica del $(\text{Si}-)\text{CH}_3\delta_{\text{si}}$.

A l'espectre de la barreja DCDMS+H₂O, s'observa la presència de restes d'aigua ja que apareix una banda ampla a partir dels 1500cm^{-1} i una banda molt ampla per sobre de 2500 fins a 4000cm^{-1} . El grup Si-Ost presenta pics de Si-O-Si a 630 i 1020cm^{-1} i de Si-O-C a 1070cm^{-1} . A 1260 es troba la banda del $(\text{Si}-)\text{CH}_3\delta_{\text{si}}$ i a 2960cm^{-1} s'observa el pic dels radicals metil. Es veu com el pic Si-Cl (Figura 4.8.b.) desapareix de l'espectre.

Al cas del Tetraetoxisilà (TEOS), el pic més important correspon al Si-Ost del grup Si-O-C i es troba entre 1000 i 1110cm^{-1} . La resta de pics que apareixen a l'espectre es poden assignar a les cadenes hidrocarbonades associades (Figura 4.8.c.).

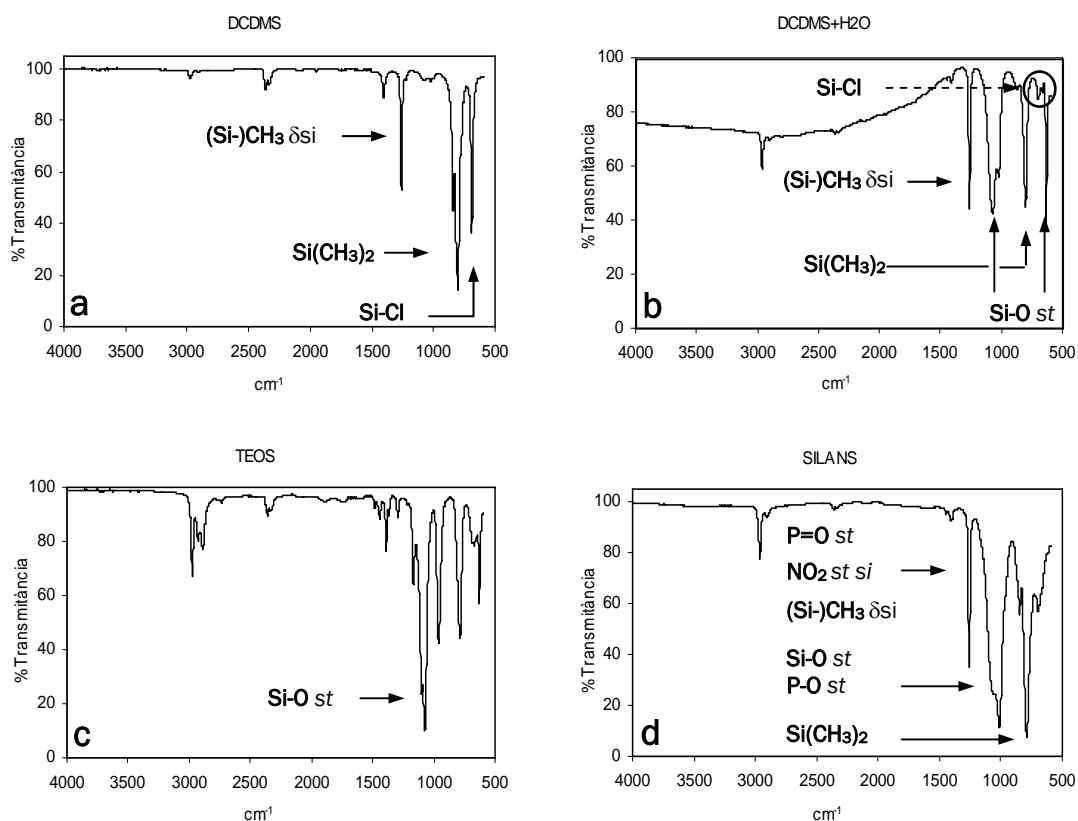


Figura 4.8. Espectres FTIR-ATR dels diferents compostos inorgànics de les membranes híbrides: a) Diclorodimetilsilà (DCDMS), b) Diclorodimetilsilà + aigua, c) Tetraetoxisilà (TEOS) i d) barreja de silans.

Si es considera l'espectre IR de la barreja de silans a la membrana (Figura 4.8.d.), el pic a 800cm^{-1} s'identifica com el Si-Cst del $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$. La vibració de deformació simètrica a 1260cm^{-1} del $(\text{Si}-)\text{CH}_3$ solapa amb el P=Ost i el NO₂st sí.

Finalment, cal destacar com a bandes més importants les vibracions de tensió de Si-O-Si que es troba entre 1000cm^{-1} i 1110cm^{-1} i que també pot solapar amb el P-O-C del D2EHPA o del TBEP.

L'espectre global de la membrana mostrat a la Figura 4.9. proporciona les bandes esperades i relacionades amb els productes anteriorment descrits.

Els principals pics són P=O, P-O i P-O-C del D2EHPA i el TBEP i el NO₂ del NPOE, els diferents pics de Si i el pic de *stretching* vibració C=O a 1751cm^{-1} corresponent a la presència del CTA. No s'observen interaccions entre els components de les membranes ja que no es veu la desaparició de cap banda important.

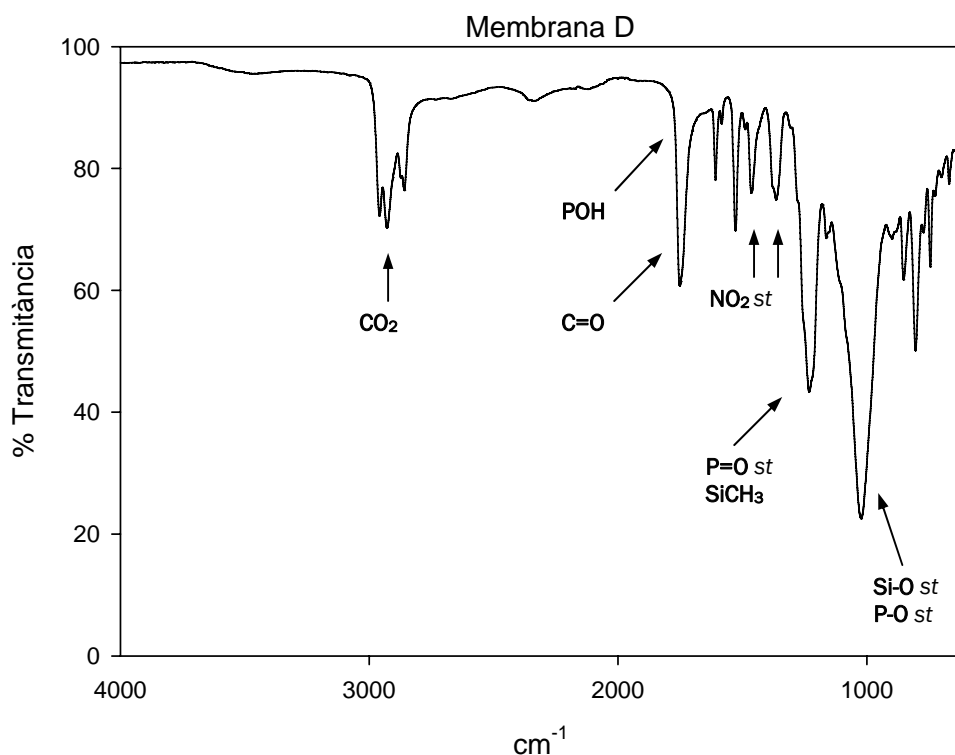


Figura 4.9. Espectre FTIR-ATR d'una membrana tipus D amb les principals bandes d'IR.

L'espectroscòpia ATR/FT-IR demostra amb la presència de la banda POH que el transportador conserva el seu caràcter àcid el qual permet el transport d'ions metàl·lics en sistemes de membrana.

Es pot afirmar que el transportador (D2EHPA), els plastificants (NPOE i TBEP), la base de la membrana (CTA) i els silans (DCDMS i TEOS) estan ben integrats en una pel·lícula polimèrica realtívament prima. Tot i que diversos estudis de FTIR¹⁸⁻²⁰ no han revelat signes d'enllaç covalent entre els transportador, el plastificant i la matriu de la membrana, es pot dir que estan units entre ells per algun tipus d'enllaç secundari com forces hidrofòbiques, forces Van der Waals o ponts d'hidrogen.

Aquest tipus d'enllaç són més forts que les tensions interfacials o que les forces de capil·laritat. Conseqüentment, les PIM i les HM es poden considerar un tipus de membranes més estables que les SLM.

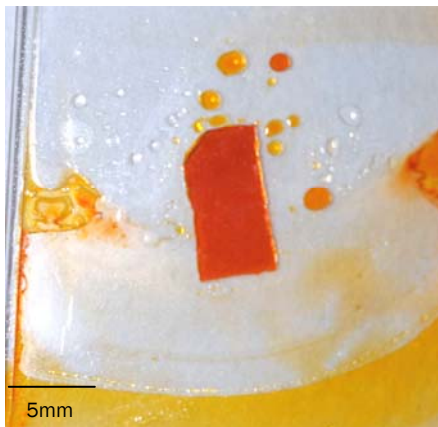
A la Taula 4.5. que es mostra a continuació, es poden veure a mode de resum les bandes associades als diferents radicals dels components de la membrana mostrada anteriorment a la Figura 4.9.

Taula 4.5. Resum de les bandes IR dels components de les membranes i els radicals associats a CTA, NPOE, TBEP, D2EHPA i la barreja de silans (DCDMS i TEOS).

COMPONENT DE LA MEMBRANA	BANDA (cm ⁻¹)	RADICAL
CTA	3500-3100	O-H
	1750	C=O
	1250-1040	C-O-C
	1043	C-O-C
	1351	R-O-CH ₂
	2940-2880	C-H
	740	-CCl ₃ (Restes de CHCl ₃)
NPOE	3480	C-H aromàtic
	1525	NO ₂ <i>st as</i>
	1465	-CH ₃ octil
	2856	-CH ₂
	1127	C-O-C
	1232	R-O-CH ₂
	1351	C-N
	1275 i 1350	NO ₂ <i>st si</i>
TBEP	1250-1210	P=O
	1050-970	P-O-C
	1460 i 1380	C-H
D2EHPA	1250-1210	P=O
	1680	P-OH
	1050-970	P-O-C
	2800-3000 1460 i 1380	2-etilhexil C-H
SILANS	<700	Si-Cl
	800	Si-C
	1260	(Si-)CH ₃ <i>δ si</i>
	630 i 1020	Si-O-Si
	1070	Si-O-C
	2960	-CH ₂
	1000 i 1110	Si-O-C

4.1.9. Microscòpia Confocal

Es van caracteritzar les membranes híbrides mitjançant la Microscòpia Làser Confocal utilitzant el microscopi confocal descrit a la secció 3.4.1.2.i) per tal d'obtenir imatges d'alta resolució i sensibilitat. Es van obtenir les fotografies de la superfície de la membrana, diferenciant la part orgànica i la inorgànica.



A la Figura 4.10. es pot veure un fragment de membrana tintat amb taronja d'acridina. Les imatges obtingudes mostren l'emissió per reflexió del material inorgànic i la fluorescència de la part orgànica de les mostres que es van tintar.

Figura 4.10. Membrana (HM tipus B) tintada amb taronja d'acridina

Les fotografies de la Figura 4.11. mostren les imatges obtingudes en analitzar una membrana PIM sense silans emprada en un experiment de transport (imatges 1) i les corresponents a una membrana híbrida de tipus B (imatges 2).

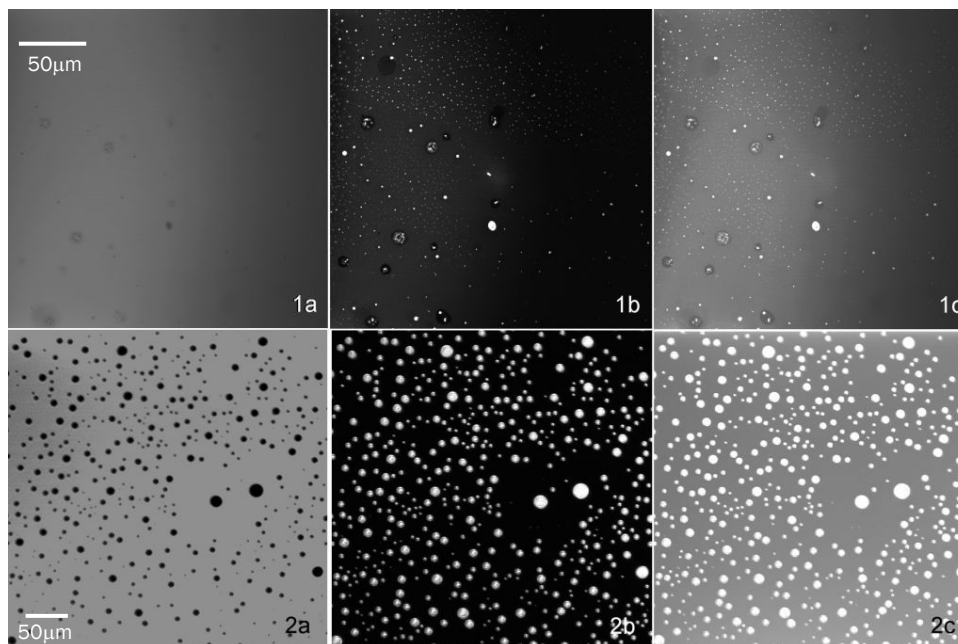


Figura 4.11. Fotografies d'una membrana PIM amb D2EHPA, CTA, NPOE (1a: fluorescència, 1b: reflexió, 1c: combinades) i d'una membrana tipus B amb D2EHPA, CTA, NPOE i silans (2a: fluorescència, 2b: reflexió i 2c: combinades).

A la primera imatge (1a), s'observa que la superfície és homogènia donada la presència del polímer orgànic de la matriu; al segon cas (1b), s'observen algunes impureses com cristalls de NaCl de la solució de càrrega. La darrera fotografia (1c) correspon a la combinació de les dues precedents.

El següent grup de fotografies correspon a una membrana modificada amb silans. La Figura 4.11.2a. mostra la imatge de la matriu orgànica, les àrees fosques que apareixen al mateix nivell pertanyen als silans (que no apareixen en aquest cas perquè no són fluorescents). A la segona imatge (2b), les zones blanques corresponen precisament a aquests dominis inorgànics que com es pot veure són de mida variable (entre 2 i 15 μm de diàmetre aproximadament). De nou, la tercera imatge (2c) correspon a la suma de les dues anteriors, on es pot observar la distribució a l'atzar de les partícules inorgàniques a la matriu orgànica.

Com es pot veure al tall transversal de la Figura 4.12. (imatges de la dreta), encara que la superfície de la membrana està apropiadament tintada, el tint fluorescent només penetra parcialment a la matriu de la membrana (menys de 10 μm de profunditat).

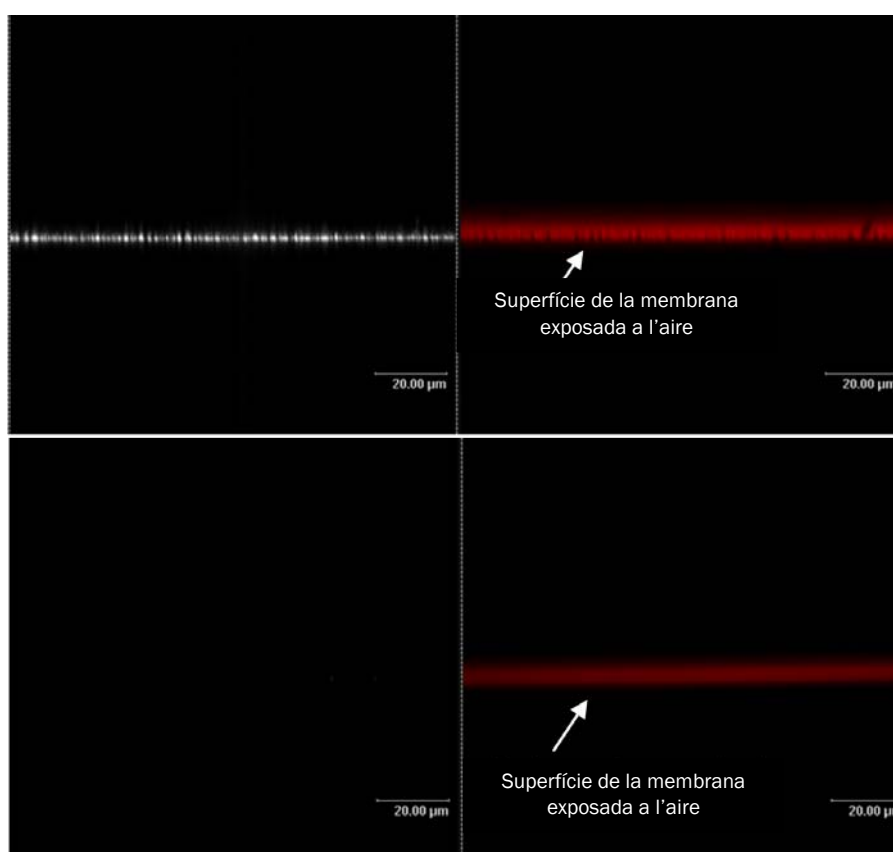


Figura 4.12. A la part superior de la imatge es pot observar una membrana HM amb D2EHPA, CTA, NPOE, TBEP i Silans; a la part inferior de la imatge es veu una membrana PIM amb D2EHPA, CTA, NPOE i TBEP. La part de l'esquerra correspon a l'emissió per reflexió i la dreta a la fluorescència.

En qualsevol cas, amb aquesta tècnica és possible observar la pel·lícula densa de CTA tant per les HM com per les PIM. Es pot apreciar com les dues membranes tenen diferents morfologies: la capa de CTA de la PIM sembla més homogènia, mentre que la superfície de l'HM mostra uns espais buits.

Al mateix temps, la part inorgànica que s'observa per reflexió de les HM (imatges a l'esquerra) coincideix amb els buits de la part orgànica, per tant, es pot dir que les HM són membranes denses amb dominis inorgànics independents. A més, és important tenir en compte que els derivats dels silans es situen únicament a prop de la superfície de la membrana que és la que es troba en contacte amb l'aire quan es produeix l'evaporació del dissolvent. Aquesta part és també la que es posa en contacte amb la solució d'alimentació durant els experiments de transport i afavoreix la interacció entre l'espècie d'interès i el transportador.

Es pot afirmar doncs, que amb la presència dels dominis inorgànics a la superfície de la membrana híbrida, s'obté una membrana de tipus asimètric la qual cosa li confereix un factor diferencial respecte a les PIM. La presència d'aquests sòlids inorgànics pot afectar al transport de diverses maneres, per exemple, pot incrementar el volum lliure de la membrana, donant com a resultat una membrana asimètrica amb una major porositat que pot millorar el transport d'espècies a través seu.

4.1.10. Microscòpia Electrònica de Rastreig (SEM) i acoblament de l'Espectrometria d'Energia Dispersiva (EDS)

Les anàlisis de SEM es van portar a terme fent servir un feix electrònic de 2,9kV emprant un microscopi electrònic de baixa energia.

A les proves preliminars que es van realitzar amb un microscopi SEM de 20kV, l'elevada intensitat del feix electrònic emprat cremava la mostra, modificant la seva estructura i fent inútil aquest tipus d'assaig. A la fotografia de la Figura 4.13. es pot observar l'esmentat efecte del feix electrònic sobre la mostra. Es pot distingir clarament com la zona enfocada es cremava perquè la intensitat de la radiació era molt elevada i es trobava concentrada en una àrea molt petita.

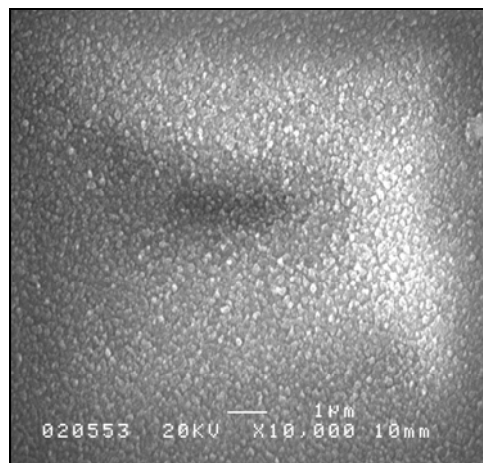


Figura 4.13. Microfotografia SEM d'una PIM cremada per l'excés d'energia incident (20kV).

Amb aquesta tècnica microscòpica es va poder determinar el gruix de la membrana, estimat en unes 90-100 μm com es pot observar a la Figura 4.14.a. (valor de l'escala de 80 μm). El gruix obtingut per les membranes està dintre dels valors apropiats per a portar a terme experiments de transport ja que el transport dels metalls disminueix a mesura que el gruix de la membrana augmenta per la major resistència que aquesta ofereix⁷.

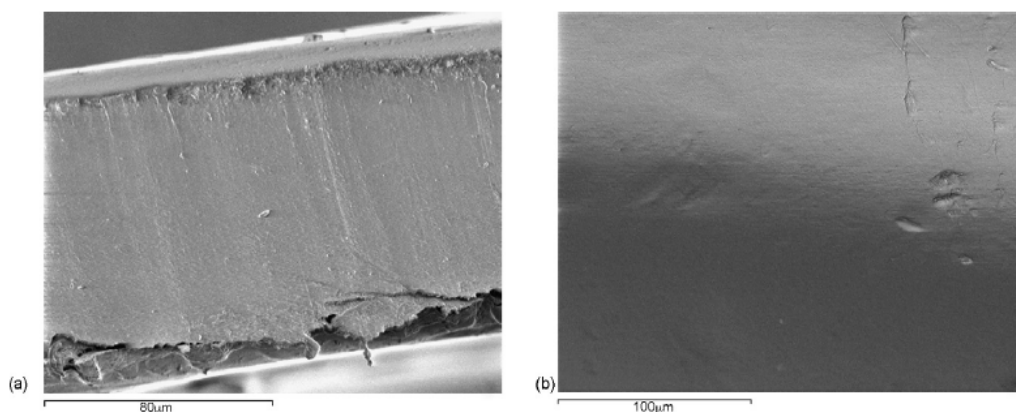


Figura 4.14. Imatges de SEM a 2,9kV d'una membrana HM amb D2EHPA, CTA, NPOE, TBEP i Silans; a) Secció transversal i b) Superfície de la membrana.

En general, per a totes les membranes s'observa una superfície uniforme i sense trencaments. Com es mostra a la Figura 4.14.b. la superfície de la membrana és densa, homogènia i sense porus (valor de l'escala de 100 μm). Les membranes amb matriu polimèrica es consideren membranes no poroses, i no s'han observat evidències que indiquin la presència d'una xarxa de microcanals a través de les quals el transport del metall pugui tenir lloc. Per tant, s'estima que tota la membrana és disponible pel transport. En general, les membranes amb CTA, es caracteritzen per tenir porus ben definits, aquests porus però, s'omplen completament amb els plastificants i l'agent transportador. Per tant, les membranes amb una base de CTA-plastificants-transportador, presenten una estructura densa on els porus han estat omplerts donant lloc a una membrana prima i no porosa.

Amb la tècnica EDS acoblada al SEM és possible determinar la presència de P i Si a les membranes. Els pics que s'observen a energies per sota d'1keV corresponen a elements que no es poden mesurar qualitativament, com per exemple C i O, que són elements lleugers que, a més, formen part de la matriu polimèrica de la membrana. Els senyals característics de Si i P apareixen respectivament a 1,72keV i 2,00keV com es pot veure a la Figura 4.15. Amb aquesta tècnica de caracterització es confirma que els silans que es formen resten a la matriu polimèrica com dominis inorgànics (senyal de Si) i que el transportador també queda incorporat (senyal de P).

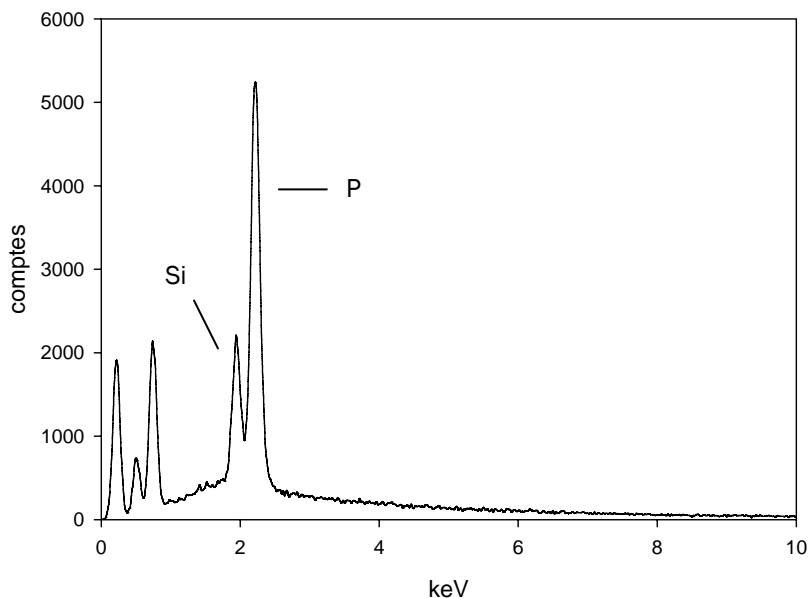


Figura 4.15. Determinació de P i Si mitjançant microanàlisi per EDS d'una membrana tipus B.

4.1.11. Anàlisi Termogravimètrica i Calorimetria Diferencial de Rastreig

Gràcies a les tècniques termogravimètriques basades en la degradació tèrmica dels materials, és possible relacionar la pèrdua d'un fragment molecular amb una temperatura específica, confirmant l'existència de determinats grups químics d'interès. L'interval de temperatures que es va escollir en aquest cas per a avaluar la degradació tèrmica de les membranes va ser de 50°C a 375°C, rang en el que era possible observar la pèrdua dels components més rellevants sense que es produís la completa carbonització dels productes.

La Figura 4.16. mostra a continuació el tant per cent de pèrdua de pes respecte a la temperatura (TGA) i la seva primera derivada per alguns dels compostos presents a les membranes híbrides com el CTA, l'agent extractant (D2EHPA) o la barreja de plastificants. Com es pot veure al gràfic següent, la degradació principal de les cadenes de CTA (Figura 4.16.a) té lloc al voltant de 305°C. Les membranes de CTA es degraden tèrmicament en dos passos. El primer representa la principal degradació tèrmica de les cadenes del triacetat de cel·lulosa i el segon, que començaria a 476 °C i representa la carbonització dels productes.

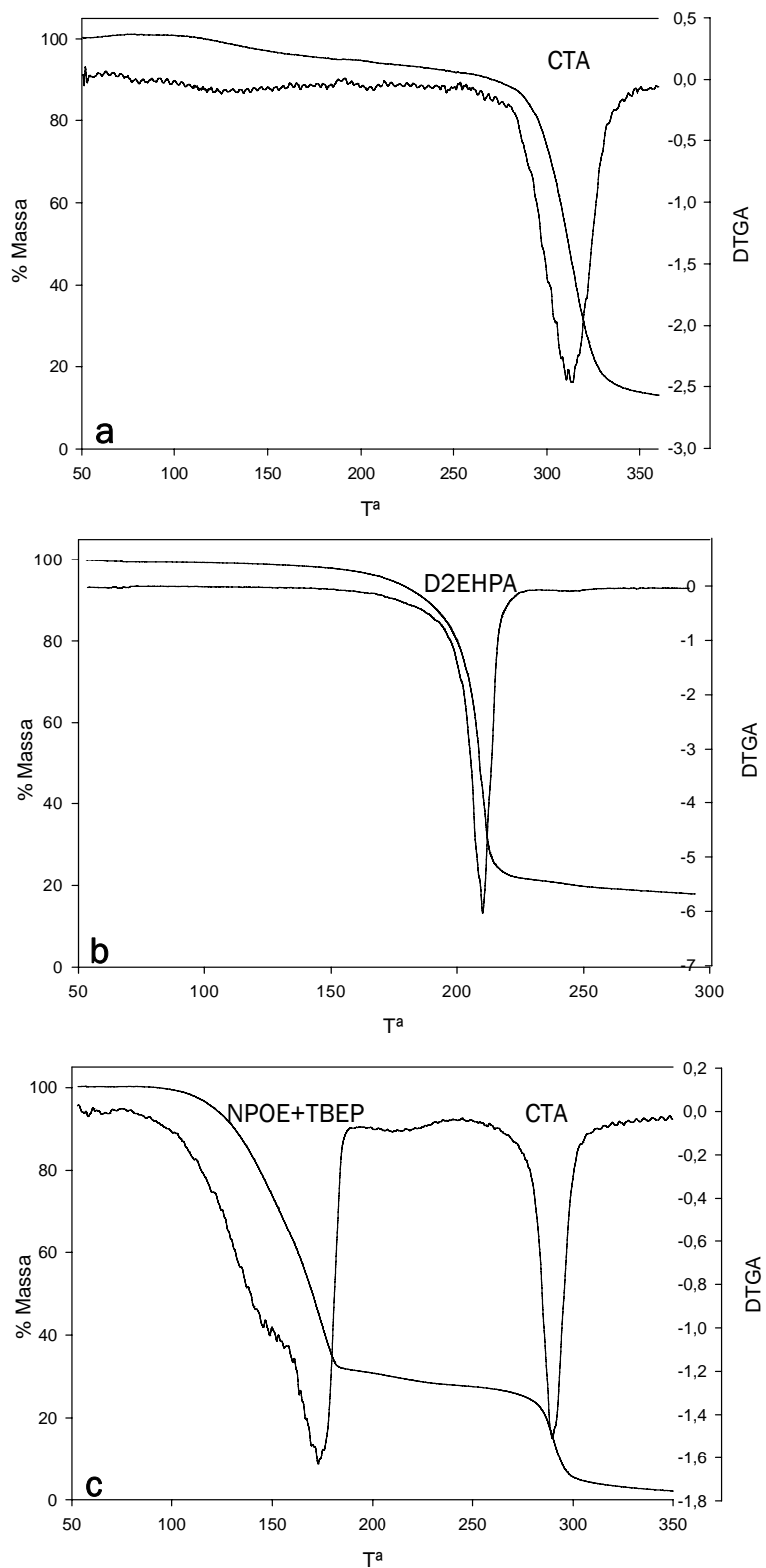


Figura 4.16 . Gràfics de % Pèrdua de pes vs. Temperatura i la seva derivada corresponent. a) CTA, b) CTA i D2EHPA (relació en pes CTA:D2EHPA 2:1) i c) CTA més els plastificants NPOE i TBEP (relació en pes CTA: Plastificants 10:1). Rampa de temperatura de $0,5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ en atmosfera de N_2 .

Pel D2EHPA (Figura 4.16.b.) aquesta degradació es presenta a una temperatura molt inferior i propera als 200°C; la degradació associada al CTA no es mostra en aquest gràfic ja que aquest només arriba als 300°C i el pic estaria per sobre d'aquesta temperatura.

El termograma corresponent a la barreja de plastificants en combinació amb el polímer de CTA té dos passos (Figura 4.16.c.). Al primer pas es mostra un primer pic entre 140°C i 170°C que representa la volatilització de NPOE i TBEP i posteriorment la degradació relacionada amb el CTA esmentada anteriorment. Cal dir que la pèrdua dels plastificants comença abans dels seu punt d'ebullició (198°C pel NPOE i 228°C pel TBEP), la qual cosa indica que han interaccionat amb les cadenes polimèriques del CTA.

A l'article de Kebiche²⁴ et al., es reporta que la degradació d'aproximadament el 81% de la massa inicial del CTA té lloc després de la pèrdua d'aigua, en només un pas i a una temperatura de 325°C, després la resta de component es perd per carbonització. Al cas d'una membrana que conté NPOE i CTA, la pèrdua comença al voltant dels 190°C, i correspon només a una part, la resta no es perd a aquesta temperatura. A 210°C una pèrdua del 21% en pes de la membrana pot ser atribuïda al NPOE que interacciona amb les cadenes del polímer. D'altra banda, la degradació del CTA comença a uns 370°C. Al cas d'una PIM amb CTA+NPOE+D2EHPA, una desaparició del 40% de la massa inicial es registra a 180°C. Així doncs, a aquesta temperatura, la volatilització parcial del D2EHPA o part del D2EHPA amb un fragment del NPOE (28% de la massa inicial de la mostra) s'ha de tenir en compte ja que la temperatura d'ebullició del D2EHPA és 155°C. A 225°C, té lloc una pèrdua adicional del 52% del pes de la membrana i, per tant, la suma de les pèrdues de pes és aproximadament del 92%. En termes generals, el comportament entre les membranes preparades al laboratori i les reportades per Kebiche és similar. Les diferències existents en els valors de les temperatures s'atribueix a la diferent velocitat ($^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$) a la qual els autors van obtenir aquests valors.

A la Figura 4.17.a., es pot veure la degradació de les membranes A (NPOE i concentració baixa de D2EHPA) i D (NPOE+TBEP i concentració elevada de D2EHPA). El pendent d'escalfament va ser de $0,5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ en atmosfera de N_2 . Aquesta velocitat permet veure amb detall les pèrdues dels diferents components presents a les membranes. Les pèrdues principals que es poden observar són: al primer interval, la pèrdua d'aigua i plastificants, que en aquest cas és major per a la membrana A; al segon interval, la pèrdua de transportador, que és superior per a la membrana D; i, finalment, la desaparició del CTA s'observa a partir dels 230°C. Cal dir que aquestes temperatures no coincideixen exactament amb les de la Figura 4.17.b. per les interaccions entre els diferents components a la membrana.

Els termogrames representats a la Figura 4.17.b., corresponen a les membranes A, B, C i D. La rampa o pendent d'escalfament en aquest cas és de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ a una atmosfera d'oxigen. Com s'ha esmentat anteriorment, les pèrdues de pes a la primera part es deuen a l'aigua residual absorbida i als plastificants. A partir de 140°C comença una pèrdua de pes important. La variació de la composició de les membranes no influeix considerablement en l'estabilitat de les mateixes, per tant, és possible preparar membranes amb diferents formulacions i tèrmicament estables.

La corba DSC del CTA mostra una reacció exotèrmica que comença a 180°C i acaba a 200°C . Aquesta exoterma està seguida per una endoterma a major temperatura (220°C). El pic exotèrmic es pot atribuir a la combustió del CTA, mentre que l'endotèrmica es deu a la carbonització i la formació de cendres²². D'altra banda, utilitzant la tècnica DSC és possible determinar la temperatura de transició vítria (T_g) de cada membrana. Els valors experimentals de T_g trobats a les membranes híbrides està al voltant dels 105°C per a les membranes A/C i de 90°C per a les B/D. La diferència experimental entre els dos parells (A/C i B/D) pot ser explicada millor si tenim en compte la influència dels plastificants, ja que la relació CTA:plastificants (NPOE+TBEP+D2EHPA) és 1:4,9, per a les membranes A/C i 1:7,5 per a les membranes B/D.

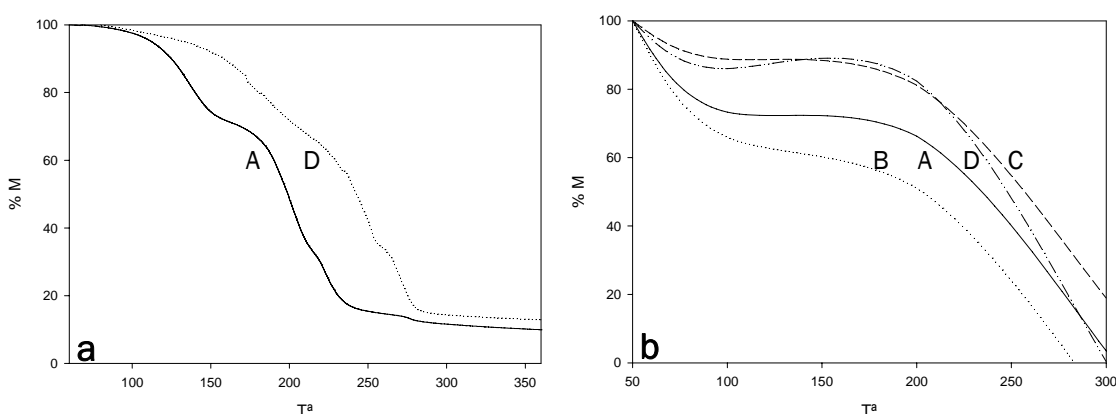


Figura 4.17. a) Gràfic de % Pèrdua de pes vs. Temperatura per a les membranes A i D. Rampa de temperatura de $0,5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ en atmosfera de N_2 . b) Gràfic de % Pèrdua de pes vs. Temperatura per a totes les membranes d'estudi (A, B, C i D). Rampa de temperatura de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ en atmosfera d' O_2 .

Considerant tant les diferències de T_g existents entre els dos grups de membranes com les temperatures trobades per TGA és possible assumir que la major quantitat de plastificants presents a les membranes B/D és una de les raons per la qual aquestes tenen un comportament diferent durant els experiments de transport (tal i com es veurà més endavant a l'apartat 4.3., aquestes membranes transporten més). Pel que fa als valors de T_g a les membranes, estan d'acord amb el fet que a major T_g , major rigidesa de la membrana i conseqüentment menor transport de metall.

D'altra banda, i per tal de controlar l'homogeneïtat de les membranes també es va realitzar l'anàlisi tèrmica de quatre fragments diferents d'una mateixa membrana de tipus D (D1 a D4). Els resultats obtinguts van ser prou satisfactoris ja que les desviacions estàndard de les pèrdues de massa per a cada rang de temperatura són valors molt petits com es mostra a la Taula 4.6. Les temperatures estudiades en aquest cas van ser entre 75 i 175°C, on s'observa una pèrdua de pes d'un 19% del total i on es trobaria la pèrdua d'aigua i plastificants; entre 175 i 230°C, on s'observa la major pèrdua de pes, un 59% corresponent principalment al transportador, el rang entre 230 i 350°C on s'observa la pèrdua d'un 10% corresponent al CTA i un últim rang corresponent a la resta de pèrdues no associades amb les esmentades temperatures.

Taula 4.6. Percentatges en pes de les pèrdues dels diferents fragments (Di) d'una mateixa membrana.

T ^a (°C)	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	MITJA
75-175	16,8	19,1	23,1	15,9	19±3
175-230	55,7	62,0	60,8	58,5	59±3
230-350	14,0	7,4	6,3	11,9	10±4
Resta	13,5	11,5	9,8	13,7	12±2

El pendent de la temperatura era 0,5°Cmin⁻¹ en una atmosfera de N₂.

4.1.12. Epíleg

S'ha pogut portar a terme la preparació d'una sèrie de membranes física i química estables. Els transportadors D2EHPA ha estat immobilitzat en una matriu de cel·lulosa modificada. Aquesta estabilització en el suport polimèric minimitza la pèrdua de transportadors durant els experiments portats a terme. A més, cal afegir que les membranes preparades són fàcils de manipular i d'aplicar en sistemes de transport de massa.

La composició, morfologia i estabilitat tèrmica de les membranes resultants han estat analitzades a través de diferents tècniques de caracterització. Tenint en compte que cap de les tècniques emprades proporciona una informació global sobre les membranes, s'han combinat diverses tècniques per tal d'obtenir informacions complementàries. A partir d'aquestes tècniques emprades, s'ha arribat a la conclusió general de que les membranes poden ser preparades només en un rang determinat de composicions sense que hi hagi canvis estructurals significatius.

Particularment, amb els estudis de la tècnica FT-IR/ATR es pot confirmar la presència dels principals components de la membrana per la identificació dels pics principals. A més, es confirma que el transportador és present a la membrana i que es manté la seva

característica àcida, la qual cosa aporta les propietats de transport adequades per aquest sistema de membrana.

Gràcies als espectres ^{29}Si NMR es pot deduir l'existència d'una estructura entrecreuada i afirmar que l'addició de components inorgànics implica la formació de membranes asimètriques.

Per la seva banda, la Microscòpia Laser Confocal permet identificar la matriu orgànica i els dominis inorgànics presents als materials compostos i les fotografies de SEM donen una idea de l'homogeneïtat de les membranes híbrides constituïdes per triacetat de cel·lulosa i silans. En general es veu que la superfície de les membranes estan lliures d'irregularitats i fractures. Amb l'acoblament de la tècnica EDS l'existència de P i Si a la membrana pot ser detectada.

De la degradació tèrmica es pot observar la pèrdua dels principals components de la membrana. En aquest sentit, es pot afirmar que la variació en la composició de les membranes no afecta fortament a la seva estabilitat tèrmica. A més, amb la tècnica DSC és possible determinar les temperatures de transició vítria (T_g) de cada membrana. Els valors de T_g estan en concordança amb el fet de que a major T_g , major rigidesa presenta la membrana i conseqüentment, menor transport de metall.

Finalment, per a concloure aquesta primera part dels resultats, cal dir que al llarg d'aquest projecte d'investigació també s'han preparat altres tipus de membranes híbrides com ara les que utilitzen l'Àcid Di(2-etilhexil)ditiòfosfòric o l'Aliquat 336 com a agents transportadors. Les investigacions prèvies, portades a terme al laboratori respecte a les membranes híbrides, han permès la preparació d'aquestes membranes sense haver d'optimitzar de nou tots els paràmetres. Aquestes membranes no han estat caracteritzades ja que s'ha considerat que els resultats obtinguts serien anàlegs als de les membranes amb D2EHPA. De fet, l'aspecte extern de les membranes és idèntic independentment del transportador que hi continguin. D'altra banda, per a portar a terme els estudis de transport amb els altres dos agents transportadors, s'ha aprofitat tota la informació pràctica obtinguda gràcies al desenvolupament de les membranes amb D2EHPA. Aquests estudis es detallen als apartats 4.3. i 4.4. d'aquesta memòria on es mostren els resultats de membranes amb D2EHPA (180 i 300mM), D2EHDTPA (230mM), D2EHPA/D2EHDTPA (280/25, 245/40, 200/80 i 100/150mM) i Aliquat 336 (87, 250 i 1567mM).

4.2. Síntesi i caracterització de les Membranes Compostes Activades

El procediment per a preparar les membranes compostes activades i l'estudi de la seva morfologia s'ha reportat detalladament en diversos treballs anteriors ²³⁻²⁶. Per això, aquesta recerca s'ha centrat en l'estudi de les propietats de transport i no tant en la caracterització de les membranes. Tanmateix en aquesta ocasió s'ha estudiat la influència del tipus de poliamida i del percentatge de polisulfona en les mateixes. A més, s'ha calculat la quantitat de transportador present per tal de poder fer posteriorment estudis comparatius de transport entre les membranes compostes activades (ACM) i les membranes híbrides (HM).

4.2.1. Concentració del transportador

Anteriorment a aquesta recerca ja s'havien fet algunes experiències emprant Aliquat 336 com a agent transportador per a altres aplicacions com la preconcentració de metalls o la separació de Cr(VI)²⁷⁻²⁹. En aquesta ocasió es van provar diverses membranes amb diferents concentracions d'Aliquat 336: 250mM, 500mM i 800mM a la solució orgànica que es fa servir a la polimerització interfacial²⁵. Es va constatar que la viscositat del transportador a concentració 800mM era tan elevada que no permetia obtenir membranes homogènies amb les que es pogués treballar adequadament. D'altra banda, les membranes de 500mM es van poder preparar correctament però, els resultats obtinguts en un experiment de transport previ van mostrar que l'extracció del zinc era pràcticament total, mentre que la recuperació era nul·la. Aquest fet es pot justificar per la retenció del metall dins la membrana. És a dir, no es donava el procés de recuperació o aquest era enormement lent com ja es va demostrar pel cas del bismut⁹. Finalment, quan es va estudiar la concentració 250mM, es va observar el perfil típic d'extracció i recuperació del metall, essent possible determinar aquest dos paràmetres. A la vista d'aquests resultats, la concentració 250mM va ser l'escollida per a portar a terme els estudis de transport. Per tal de conèixer si hi havia transport per difusió es va efectuar un experiment amb una membrana sense transportador i es va observar que aquest no tenia lloc.

4.2.2. Tipus de poliamida

Un altre dels paràmetres que es va voler estudiar va ser el tipus de diamina que es feia servir com a precursora de la capa densa de les membranes. El motiu d'aquest estudi és que l'oxidació de la poliamida de la membrana disminueix les prestacions de la mateixa i per aquest motiu, s'han portat a terme iniciatives per tal de minvar la seva degradació ³⁰⁻³³. Aquesta possible degradació es pot reduir modificant l'entorn del grup funcional N-H de la diamina original per tal que es formi una poliamida sense enllaços N-H un cop feta la polimerització. Així, les diamines aromàtiques primàries es poden substituir per amines

terciàries com la piperazina durant el procés de preparació de la membrana³⁴. Per aquest motiu es van escollir dues amines que ja havien estat objecte d'estudi al grup d'investigació, com són la 1,3-fenilendiamina i la piperazina²⁹. (Figura 4.18.).

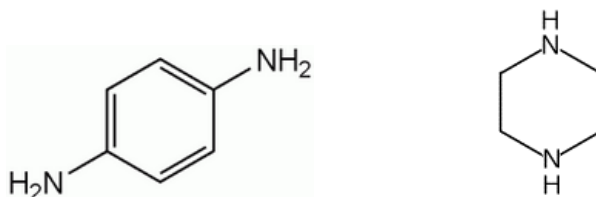


Figura 4.18. Estructures de les molècules d'1,3-fenilendiamina i piperazina.

Es va comprovar que la poliamida preparada amb piperazina era més resistent a l'oxidació que la 1,3-fenilendiamina (Figura 4.19). El platí i el pal·ladi són compostos oxidants ($^{\circ}EPt(II)/Pt = 1,2V$ i $^{\circ}EPd(II)/Pd = 0,987V$) i per aquest motiu es va considerar més adequat emprar la poliamida més resistent, és a dir, la piperazina.

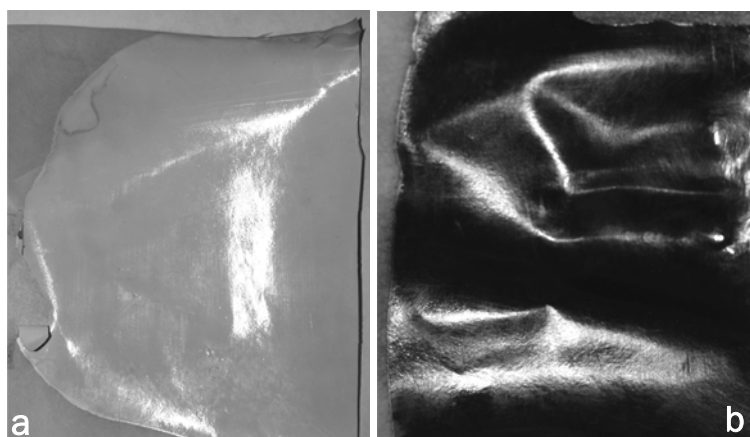


Figura 4.19. a) Membrana ACM amb piperazina, sense oxidar, b) Membrana ACM amb 1,3-fenilendiamina, oxidada.

Altres estudis relacionats amb la resistència de diferents poliamides, envers solucions clorades, van ser efectuats per Shintani³⁵ et al. Van provar poliamides aromàtiques, cicloalifàtiques, heterocíclics i alifàtiques entre les quals es trobaven la 1,3-fenilendiamina i la piperazina. En aquests experiments van concloure que es trencaven el doble d'enllaços d'1,3-fenilendiamina que de piperazina en aquestes solucions. Així doncs, aquests resultats estan d'acord amb l'elecció de la piperazina com a poliamida més adequada per a la preparació de les membranes ACM.

D'altra banda, es va poder observar fent la comparació entre la piperazina i la 1,3-fenilendiamina que l'eficiència del transport de platí de totes dues diamines després de 28h era molt similar (Taula 4.7.). Per tant, tenint en compte el comportament front al transport i l'oxidació, es va escollir la piperazina per a portar a terme aquests estudis.

Taula 4.7. Comparació de les poliamides respecte a l'eficiència del transport de la membrana.

Fase de càrrega: 10ppm Pt(IV) a NaCl 0,5M. Fase de recuperació: NaClO₄ 0,5M.

POLIAMIDA	%EXTRACCIÓ	%RECUPERACIÓ
1,3-fenilendiamina	91	81
Piperazina	93	77

4.2.3. Contingut en polisulfona

Un altre punt que es va avaluar va ser la possibilitat de fer servir membranes comercials d'ultrafiltració fetes de polisulfona (PSf) com a suport base per a preparar ACM. El motiu de fer servir una PSf comercial era comprovar si tenien el mateix comportament front al transport, per tal d'estalviar temps, feina i recursos. Així, es va comparar una membrana amb polisulfona comercial (preparada en un suport no-teixit) amb altres dues membranes preparades al laboratori, pel·liculant la solució de polisulfona per inversió de fase i seguint el procediment anteriorment descrit a l'apartat 3.3.2. d'aquesta memòria. Els percentatges de PSf a la solució precursora de les membranes preparades van ser 15% (mateix percentatge de la PSf comercial), 7,5% i 10%.

En tots els casos descrits, la poliamida emprada va ser la piperazina. Les membranes preparades amb un percentatge del 7,5% de PSf van ser descartades perquè el transportador no quedava ben retingut a la membrana.

Taula 4.8. Efecte de la polisulfona al transport de Pt durant 24h a través d'una ACM amb piperazina.

Fase de càrrega: 10ppm Pt(IV) a NaCl 0,5M. Fase de recuperació: NaClO₄ 0,5M.

CONTINGUT PSf (%)	TIPUS DE MEMBRANA	EXTRACCIÓ Pt (%)	RECUPERACIÓ Pt (%)
15	Comercial	98	0
15	Preparada	88	81
10	Preparada	93	77

Els experiments de transport de platí en medi clorur es van portar a terme durant 24h amb NaClO₄ 0,5M com a fase de recuperació i els resultats obtinguts es poden observar a la Taula 4.8. Es va veure que en fer servir la polisulfona comercial (15% PSf), la membrana mostrava un perfil d'extracció molt elevat (98%) però la concentració de metall a la solució de recuperació era inferior al límit de detecció de la tècnica de mesura (ICP-AES) i, per tant,

aquestes membranes no es van considerar adients per a portar a terme més experiments de transport.

En canvi, per a les membranes preparades al laboratori que també contenen un 15% de polisulfona, el comportament era diferent: l'extracció era menor que per les comercials però el metall es podia recuperar de forma notable a la solució final (81%).

Una explicació que podem donar a aquest fet és que la membrana comercial està sotmesa a un post-tractament en el qual s'afegeixen additius, com ara bisulfits o altres sals aniòniques, que provoquen una densitat de càrrega negativa a la membrana. Aquest fet explicaria l'extracció del metall cap a la membrana, i l'absència de la seva recuperació ja que, els grups ClO_4^- no tenen afinitat per aquesta membrana carregada negativament. Així doncs, aquest tipus de membranes comercials no poden ser emprades en certes aplicacions.

Es va veure també com l'ACM amb menor percentatge de polisulfona (10%) donava resultats lleugerament millors en terme d'extracció. Conseqüentment, considerant els valors similars pels dos percentatges de PSf en quant al transport de metalls i la major facilitat per a manipular i preparar membranes, es va escollir el percentatge de 10% per a portar a terme el conjunt d'experiments.

A la Figura 4.20. es mostren dues fotografies de SEM de membranes ACM preparades amb el 10 i el 15% de PSf on visualment es pot apreciar la diferència del gruix d'ambdues membranes asimètriques (escala $50\mu\text{m}$). Es pot observar la diferent mida dels porus segons s'avança en la capa de poliamida. La part inferior de la fotografia correspon al paper o suport no-teixit.

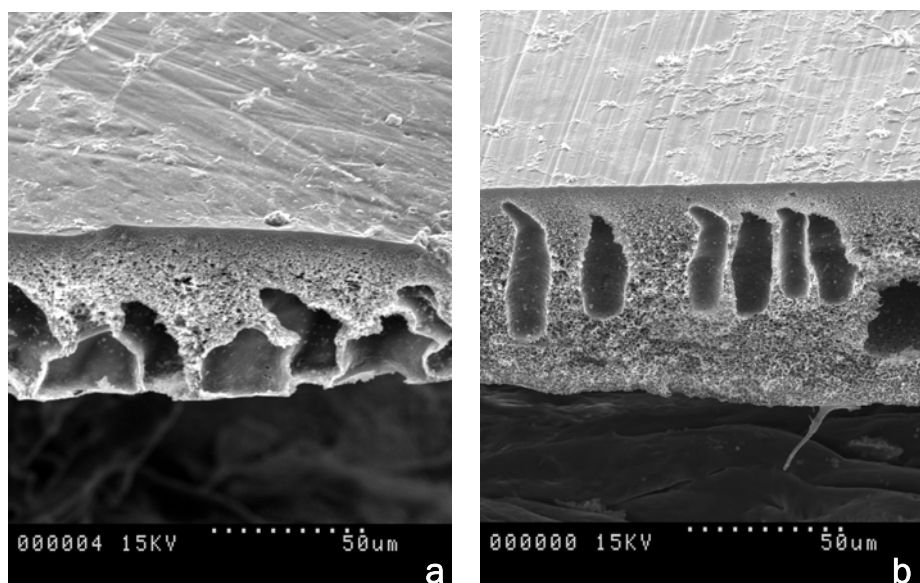


Figura 4.20. Fotografies SEM de membranes ACM preparades amb a) 10% de PSf i b) 15% de PSf.

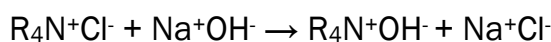
4.2.4. Determinació del contingut d'Aliquat 336

Per tal de comparar efectivament el transport a través dels diferents tipus de membranes estudiades cal conèixer la seva concentració d'agent transportador perquè, tal i com ja s'ha dit, és el component que segueix el transport facilitat a través de les membranes.

El contingut de transportador a les membranes híbrides es determina a partir de la quantitat de compost (D2EHPA, D2EHDPTA, Aliquat 336, etc.) que s'afegeix a la solució precursora. En canvi, per a calcular la quantitat de transportador contingut a les membranes ACM, la mesura no és directa.

En el cas dels transportadors organofosforats (D2EHPA i D2EHDPTA), en treballs anteriors, s'ha fet l'extracció del transportador contingut a les membranes i s'ha mesurat la concentració de P present a les mateixes per ICP-AES. Amb aquest mètode es pot relacionar directament la concentració de P obtinguda amb la del transportador present a les membranes³⁶. En canvi, al cas de l'Aliquat 336 l'únic element característic és el N i aquest no pot ser analitzat per ICP-AES, motiu pel qual s'ha desenvolupat un mètode alternatiu que consisteix en mesurar l'ió clorur present a l'Aliquat 336 amb un elèctrode selectiu.

En aquest cas, les membranes es van acondicionar primer amb una solució de NaOH per tal de bescanviar els grups OH⁻ amb els Cl⁻ que conté la sal comercial de l'Aliquat segons es mostra a la reacció següent:



Equació 4.1. Reacció de bescanvi entre els OH⁻ de la solució i els Cl⁻ de la sal comercial.

Després es va mesurar la concentració de l'ió clorur amb un elèctrode selectiu d'ions (ISE) i es va relacionar amb el contingut de transportador. A la Figura 4.21. es mostra la recta de calibrat de l'elèctrode.

Un cop feta la interpolació a la recta de calibrat i fets els càlculs corresponents, es va obtenir que la membrana contenia $3,5 \times 10^{-6}$ mol Aliquat 336/cm². Tenint en compte que les membranes emprades tenien una superfície útil de 12cm², els mols d'Aliquat 336 a la membrana són $4,2 \times 10^{-5}$ mol/membrana.

Aquests valors permetran comparar el transport en les membranes híbrides i les membranes compostes activades en funció de la concentració de transportador als propers apartats dedicats als experiments de transport.

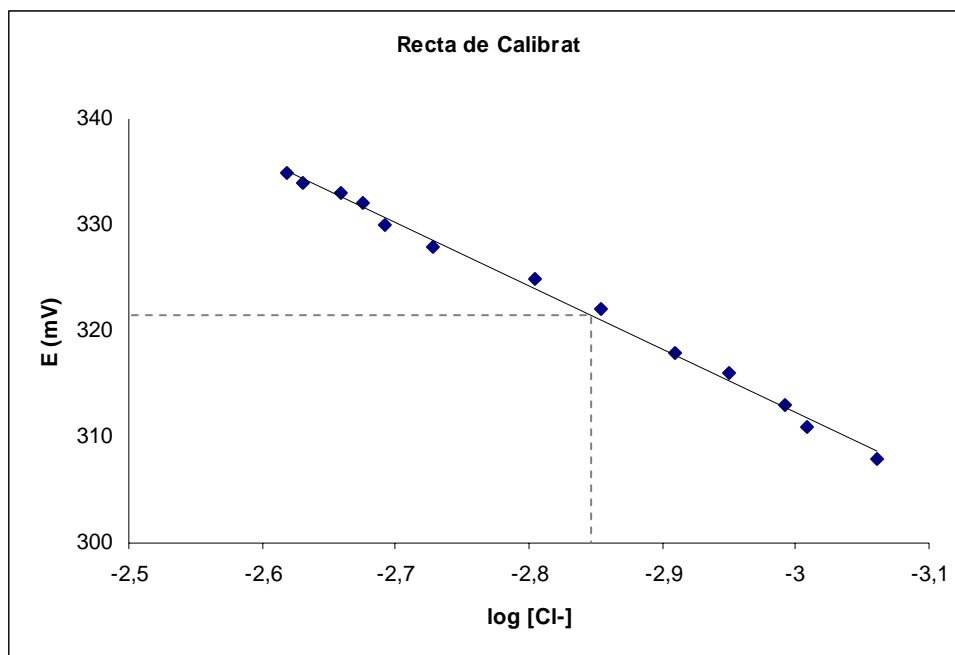


Figura 4.21. Recta de calibrat de l'elèctrode de Cl⁻.

$$y = (59,8 \pm 1,22)\log[\text{Cl}^-] + 492 \pm 3. \quad r^2 = 0,995$$

4.2.5. Epíleg

En aquest treball es van estudiar alguns paràmetres per tal d'obtenir les membranes amb les característiques més adients pel transport de platí i palladi.

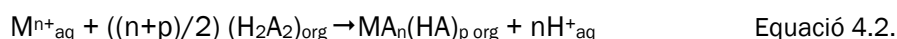
Es va seleccionar el transportador Aliquat 336 amb una concentració de 250mM, per ser la més adient en quant a la seva incorporació i estabilitat a la membrana. A més, es van escollir altres factors que afectaven a la preparació de les membranes ACM, com l'ús de la piperazina, ja que aquesta amina heterocíclica és més estable front a l'oxidació; o l'ús de la polisulfona al 10% per a obtenir les membranes ACM que eren més fàcils de manipular i preparar i a més, donaven millors resultats en terme d'extracció.

Finalment, s'ha quantificat el transportador present a la membrana per tal de poder realitzar estudis comparatius amb les membranes híbrides.

4.3. Sistema de transport del grup del Zn

Donat que la separació i recuperació de zinc són molt importants a la indústria de la hidrometal·lúrgia, el medi ambient i els medis biològics, s'ha seleccionat aquest metall per a dur a terme l'estudi bàsic de les propietats de transport de les membranes sintetitzades. A més, el zinc ha estat àmpliament estudiat fent servir diversos sistemes basats en membranes^{5,37} fet que permet comparar els resultats obtinguts en aquests estudis amb d'altres existents a la bibliografia. En aquest estudi, per tal de separar el Zn²⁺ s'han fet servir dos agents extractants derivats de l'àcid fosfòric, l'Àcid Di(2-etilhexil)fosfòric (D2EHPA) i l'Àcid Di(2-etilhexil)ditiofosfòric (D2EHDTPA).

A solucions aquoses fortament àcides el D2EHPA actua com un agent solvantant i a solvents polars dimeritza amb una constant de fins a 10⁶. La reacció d'extracció de l'ió metàl·lic es pot expressar amb l'equació general:



On (H₂A₂) és l'extractant en la forma dimèrica, M el metall, *n* la valència del metall o del complex i *p* el nombre de molècules d'extractant que actuen com a solvantat³⁸.

El mecanisme d'extracció amb D2EHPA i la natura dels complexos formats depenen de diversos factors com la concentració dels cations, la natura del solvent orgànic, l'acidesa de la fase aquosa i el tipus de cations extrets. Si es considera que no té lloc la solvatació i que no es produeix la dimerització en solució aquosa, l'equació general es simplifica. Les reaccions amb D2EHPA i D2EHDTPA tenen lloc a través d'un mecanisme de bescanvi catiònic a la interfase entre la fase de càrrega i la membrana (PIM o HM) i es poden indicar segons les següents equacions:



On els subíndexs _{mem} i _{aq} denoten la fase membrana i la fase aquosa respectivament.

S'ha de tenir en compte que la separació amb el tipus de membranes estudiades es basa en una extracció i recuperació simultànies en continu i, per tal d'il·lustrar aquest procés, a la Figura 4.22. es mostra esquemàticament el mecanisme de transport pel cas del zinc amb D2EHPA. Tal i com s'observa a la figura, l'extracció i el transport d'un catió metàl·lic amb un transportador àcid està governat pel bescanvi entre l'ió metàl·lic i els protons del transportador. Conseqüentment, el contra-transport de protons és la força conductora i

s'aconsegueix mantenint una diferència de pH apropiada entre la fase de càrrega i la de recuperació³⁹.

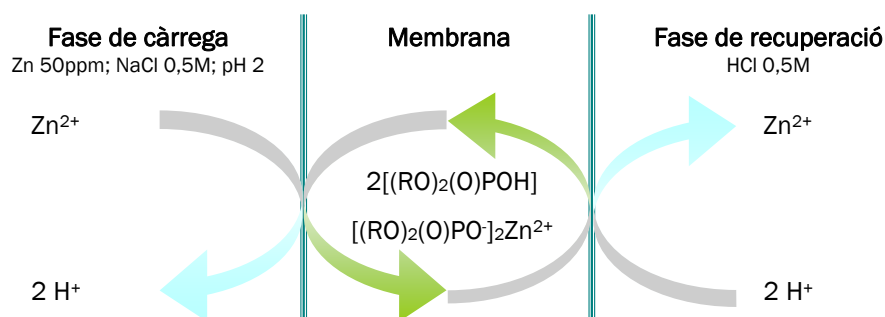


Figura 4.22. Mecanisme de transport del Zn²⁺ a través d'una membrana amb D2EHPA.

A continuació es mostra a la Figura 4.23. un diagrama de les espècies que es formen en solució a diferents pH. S'han considerat les concentracions de treball per a les espècies Zn²⁺, Na⁺ i Cl⁻ presents en les solucions de càrrega. El pH inicial de treball es troba al voltant de 2.

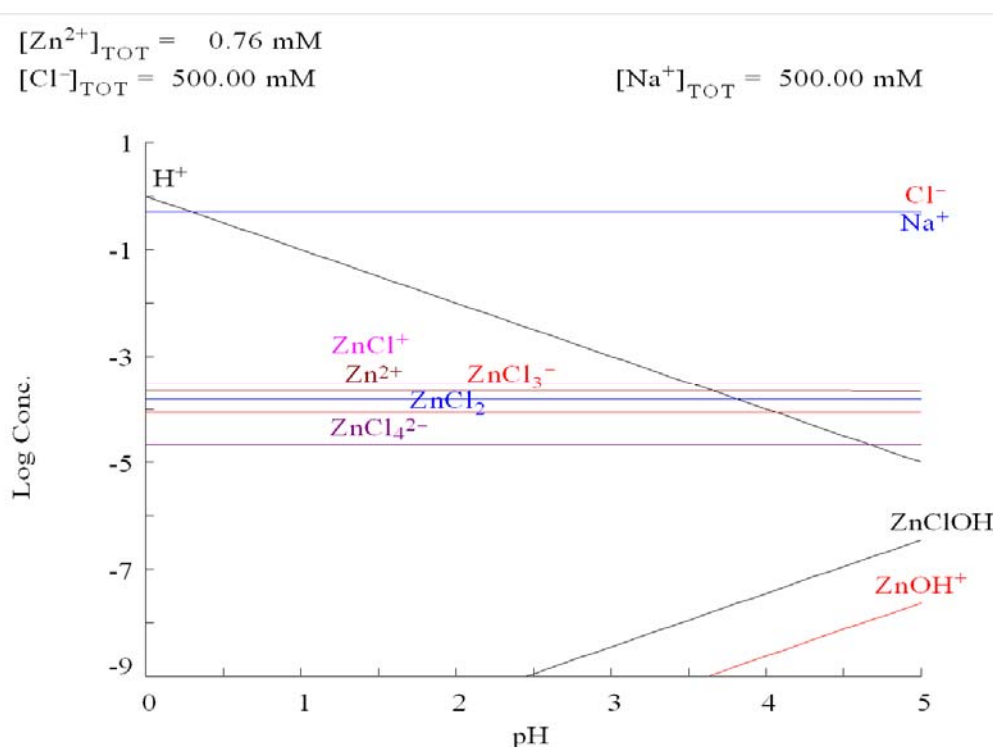


Figura 4.23. Diagrama de les espècies que es formen entre pH 0 i 5, considerant les concentracions de treball per a les espècies Zn²⁺, Na⁺ i Cl⁻ presents en solució de càrrega.

Normalment quan la força directora s'incrementa (en aquest cas, la diferència de concentració de protons als dos costats de la membrana), el flux també augmenta. Però quan es treballa amb Zn, si el pH de la fase de càrrega s'incrementa, el flux de transport tendeix a disminuir. Aquest fenomen s'ha atribuït a la formació d'hidròxids del metall⁴⁰.

Kebiche²¹ et al. van trobar que treballant amb membranes PIM assimilables a les descrites en aquest estudi, el flux era més elevat quan el pH de la fase de càrrega era 4,5. Als experiments d'aquesta memòria i per tal d'evitar completament la formació d'hidròxids de zinc, es va optar per treballar a pH 2.

4.3.1. Optimització de les composicions de les membranes híbrides

Amb l'objectiu de trobar les membranes híbrides més adequades pel transport dels metalls d'estudi es van estudiar tant les seves composicions com el seu factor diferencial envers les membranes d'inclusió polimèrica. Així, es va avaluar l'eficiència del transport de zinc a través de membranes amb diferents composicions de CTA, plastificants i silans i amb D2EHPA com a transportador (Taula 4.9.). La relació entre els diferents components influeix en la morfologia i només algunes membranes són adequades pel transport. El baix contingut de plastificants emprat a les membranes en comparació amb d'altres estudis fets amb PIM⁵ es deu a que els transportadors triats actuen també com agents plastificants gràcies a les seves cadenes alifàtiques. A més, una concentració excessiva de plastificant no és adequada perquè es pot formar una pel·lícula a la superfície de la membrana creant una barrera addicional pel transport dels ions metàl·lics depenent de la compatibilitat entre el plastificant i el polímer⁴¹. A més, un excés de plastificants pot reduir significativament la resistència mecànica de la membrana fent-la poc útil a nivell pràctic²¹. Abans de portar a terme la sèrie d'experiments, es va comprovar el transport d'una membrana blanc que contenia tots els components excepte el transportador i es va observar que en aquestes circumstàncies, no es produïa cap transport de zinc a través d'ella.

Taula 4.9. Percentatge en pes dels components de les diferents membranes estudiades.

MEMBRANA	%CTA	%NPOE	%TBEP	%SILANES	%D2EHPA	%NPOE + %TBEP +%D2EHPA	D2EHPA (g m ⁻²)
HM-blanc	36,5	19,0	18,4	26,2	-	37,4	-
HM-A	21,3	22,2	0,0	15,3	41,2	63,4	27,3
HM-B	13,2	13,7	0,0	9,5	63,6	77,3	68,3
HM-C	21,4	11,1	11,0	15,3	41,2	63,3	27,3
HM-D	13,2	6,9	6,8	9,5	63,7	77,4	68,3

A la Figura 4.24. es mostren els resultats d'extracció i recuperació respecte al temps de les membranes les característiques de les quals s'indiquen a la Taula 4.9. En aquests gràfics es pot observar que al mateix temps que la concentració disminueix a les fases de càrrega, augmenta a les fases de recuperació. De manera general, es pot observar que totes les membranes són capaces de transportar ions de zinc amb percentatges de recuperació

molt elevats (>80%) en un temps inferior a deu hores. L'eficiència del transport del Zn segueix el següent ordre:

Membrana D > Membrana B > Membrana A ~ Membrana C

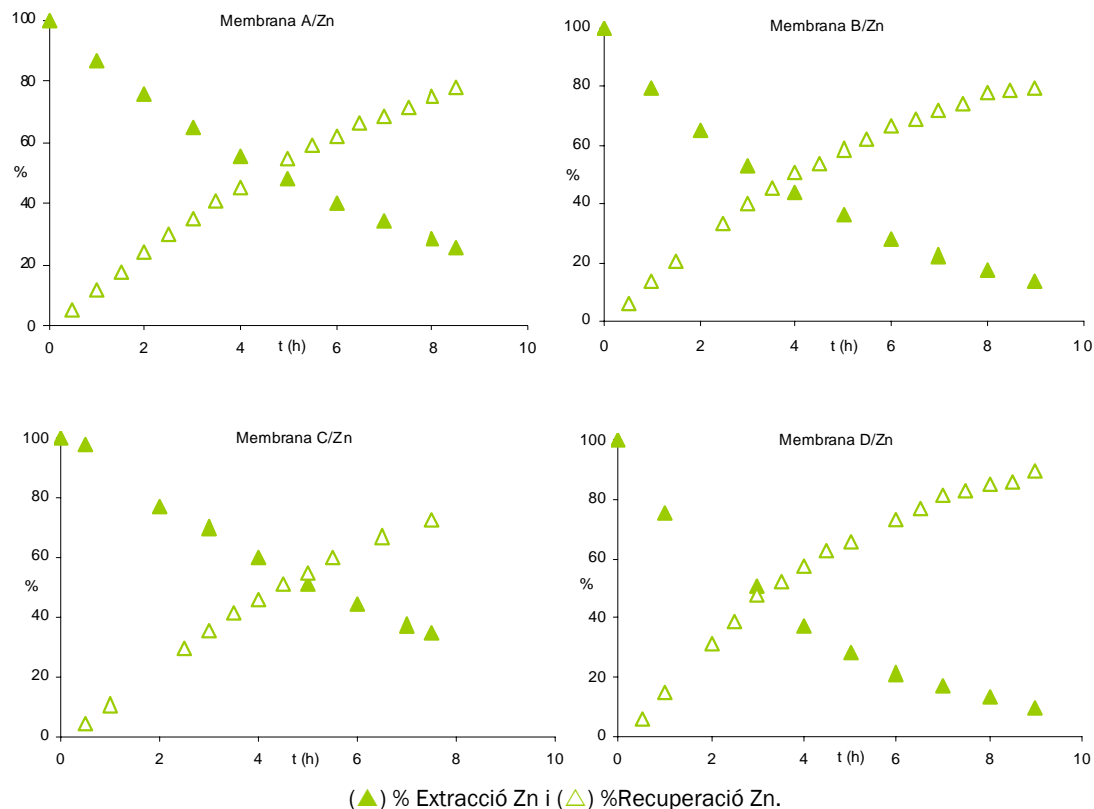


Figura 4.24. Perfils de transport de les membranes tipus A, B, C i D descrites a la Taula 4.9.

Fase de càrrega: 50ppm Zn, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Les membranes A i C transporten més lentament, ja que la quantitat de transportador que incorporen és força inferior a la de les membranes B i D com es pot observar a la Taula 4.9. Per a la membrana D es pot comprovar la gran eficiència en la recuperació que presenta aquest sistema d'estudi; en 9h s'aconsegueix recuperar el 90% del metall.

A partir d'una representació tridimensional del sistema de membranes estudiat en funció dels percentatges de plastificant i d'agent transportador (Figura 4.25.) es pot observar quins dels dos factors que hem variat experimentalment té major influència al sistema de transport.

Es pot deduir, que el component més influent és la quantitat de transportador present a la membrana: a més D2EHPA més recuperació de metall. Però si es combina una quantitat elevada de transportador amb la barreja de plastificants, s'observa que aquesta eficàcia en la recuperació millora notablement.

Aquest comportament està d'acord amb el que Sugiura et al. descriuen a la bibliografia^{5,42,43}, on es mostra com la barreja de NPOE+TBEP millora notablement l'extracció de metalls (Zn i lantànids) amb diferents agents transportadors (batofenantrolina, β -dicetones, etc.).

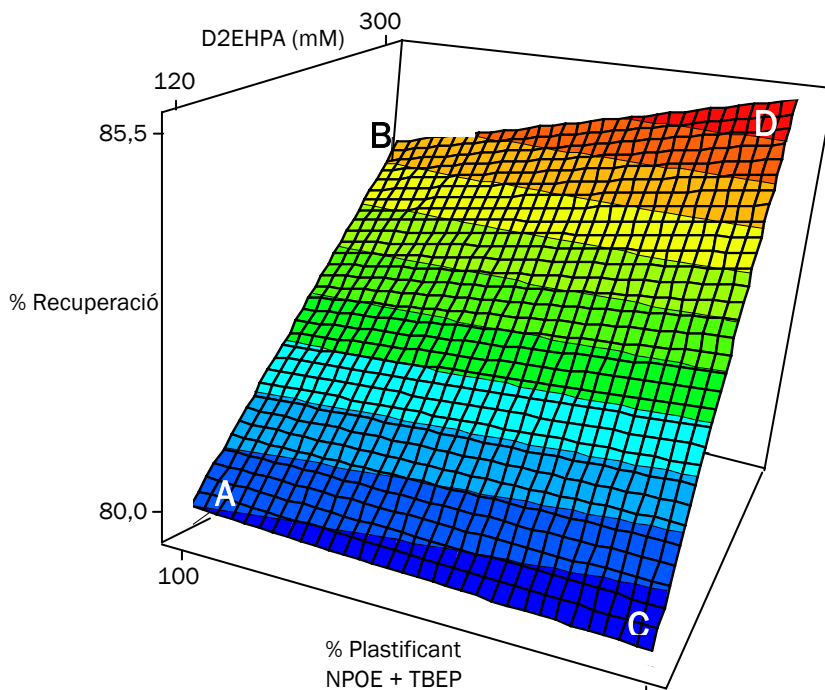


Figura 4.25. Superfície tridimensional que mostra la influència dels factors estudiats en el percentatge de recuperació final del metall.

Si el transportador no està present en una quantitat considerable, el fet de barrejar o no els plastificants no afecta gaire en el percentatge final de recuperació del metall, cas de les membranes A i C. Per tant, aquest resultat ens indica que l'efecte col·laboratiu ha de tenir en compte la presència de l'agent transportador.

4.3.2. Membranes Híbrides vs. Membranes d'Inclusió Polimèrica

Es va dur a terme un estudi comparatiu de les membranes híbrides tipus D (que proporcionen els millors resultats de transport) amb membranes d'inclusió polimèrica (PIM) preparades al laboratori seguint un procediment prèviament descrit a la bibliografia⁴³. Per a comparar els dos tipus de membranes es va emprar el criteri del flux (J) proposat per Danesi i anteriorment explicat a l'apartat 3.5. d'aquesta memòria.

Ambdós tipus de membranes contenen els mateixos plastificants i la mateixa quantitat de transportador ($0,077 \text{ mmol/cm}^2$) i van ser avaluades sota les mateixes condicions experimentals, per tal de conèixer quin dels dos tipus de membrana oferia millors resultats en quant al transport de zinc (Taula 4.10.).

Taula 4.10. Valors de flux per a les HM i per les PIM amb D2EHPA (300mM).

Fase de càrrega: 50ppm Zn, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

FLUX	J_{HM} D2EHPA	J_{PIM} D2EHPA	J_{HM}/J_{PIM}
-J Extracció ($\times 10^6$ mol/m ² s)	4,3	3,4	1,3
J Recuperació ($\times 10^6$ mol/m ² s)	5,3	3,6	1,5

Les condicions d'agitació elevada (2620rpm) emprades impliquen que la capa de difusió de la fase d'alimentació ha estat minimitzada i que la difusió a través de la membrana és principalment la que controla el transport. Considerant que tots els sistemes tenien les mateixes condicions hidrodinàmiques i com les dues membranes tenen el mateix gruix ($\lambda_{HM} \approx \lambda_{PIM} \approx 100\mu\text{m}$), els fluxos es poden comparar directament.

En aquest cas, s'observa que el flux és lleugerament superior per aquelles membranes que contenen silans, demostrant que la seva presència millora el transport. En el treball portat a terme per Sugjura⁶ et al. es va estudiar el transport de terres rares a través de membranes de CTA que contenen una sèrie de β -dicetones com a transportadors i amb NPOE i TBEP com a plastificants. El transport selectiu es va controlar pel pH de la fase de càrrega. En aquest estudi, els valors de flux es situen al voltant de $0,6 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, que és un ordre de magnitud similar als valors reportats en altres estudis amb PIM³⁹ i menors als obtinguts en aquesta memòria com es pot observar a la Taula 4.10.

4.3.3. Estudis de transport, selectivitat i cicles

Un cop optimitzades les composicions de les membranes híbrides que contenen D2EHPA, es va voler comparar membranes que contenen D2EHPA i/o D2EHDTPA amb la finalitat de saber quin dels dos transportadors era més eficient front al transport. Cal dir que el D2EHDTPA és un transportador amb una coneguda afinitat per a determinats cations metàl·lics⁴⁴ com ara Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , etc. En aquest cas doncs, les membranes amb D2EHDTPA no s'han optimitzat de la mateixa manera que les que contenen D2EHPA sinó que s'han aprofitat els coneixements obtinguts i prèviament descrits en apartats anteriors. A la Taula 4.11. es resumeixen tots els experiments de transport portats a terme amb aquestes membranes amb els dos transportadors: experiments individuals de transport de zinc i experiments de selectivitat front a diversos metalls com Cd, Cu i Fe.

Taula 4.11. Experiments de transport amb membranes híbrides.

Fase de càrrega: NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

TRANSPORTADOR	METALLS
D2EHPA	Zn Zn + Cd Zn + Cu Zn + Cd + Cu
	*Zn *Zn + Fe *Zn + Cd + Cu + Fe
D2EHDTPA	Zn Zn + Cd Zn + Cd + Cu
D2EHPA + D2EHDTPA	Zn Zn + Cd Zn + Cd + Cu

* La fase de càrrega d'aquests experiments és diferent a la resta com s'explicarà a l'apartat 4.3.4.1.

4.3.3.1. Estudis de transport de Zinc

i) Estudis amb D2EHPA

Es van comparar diferents membranes amb diferents continguts de plastificants. La concentració de transportador (D2EHPA) en la membrana va ser 180mM i 300mM, que és un rang de concentracions apropiat per a preparar aquest tipus de membranes. A l'apartat 4.3.1. apareixen els percentatges en pes de tots els components de les membranes estudiades i els diferents perfils de transport de les mateixes. Es pot observar que el factor que més influeix en el transport és la quantitat d'agent transportador emprat, però la presència de NPOE i TBEP té un efecte considerable quan les membranes contenen una concentració 300mM de D2EHPA.

ii) Estudis amb D2EHDTPA

Els experiments amb D2EHDTPA com a únic agent extractant es van fixant la seva concentració final igual a 230mM (0,043mmol/cm²), aquesta concentració es va escollir perquè era la màxima que es podia incorporar a les membranes sense que aquestes perdessin les seves característiques físico-químiques d'estabilitat macroscòpica. A la Figura 4.26. es compara el transport del zinc entre les membranes preparades amb D2EHPA i les preparades amb D2EHDTPA.

Les membranes que contenen 230mM D2EHDTPA són més ràpides que aquelles amb 300mM D2EHPA sota les mateixes condicions experimentals, ja que amb les primeres

s'assoleix un transport d'un 99% de Zn en 7h. Es pot afirmar doncs, que aquestes membranes presenten un elevat flux donada la millor afinitat que el D2EHDTPA mostra pel zinc ($\log K_{ex} = 2,25$).

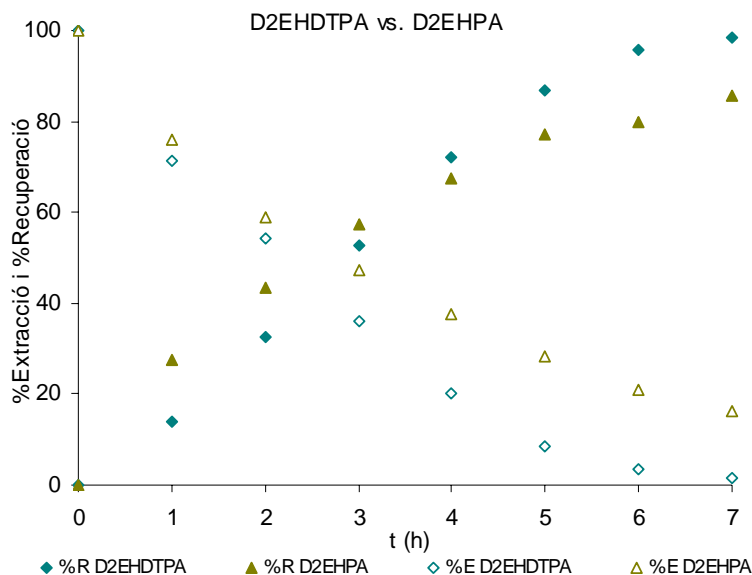


Figura 4.26. Transport amb membranes que contenen 300mM D2EHPA o 230mM D2EHDTPA. Fase de càrrega: 50ppm Zn, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

iii) Estudis de membranes amb D2EHPA i D2EHDTPA

També es van preparar membranes amb una barreja dels dos transportadors per tal de comprovar si hi havia efecte col·laboratiu entre els dos transportadors i si es podien millorar les propietats físiques d'aquestes membranes, modular la seva selectivitat i/o augmentar la velocitat de transport:

Taula 4.12. Concentració i percentatge dels transportadors a les solucions de partida.

MEMBRANA	D2EHDTPA (mM)	D2EHPA (mM)	TOTAL (mM)	% D2EHDTPA	% D2EHPA
D2EHDTPA	230	-	230	100,0	0,0
D2EHPA	-	300	300	0,0	100,0
D2EHPA/D2EHDTPA 280/25	25	280	305	8,2	91,8
D2EHPA/D2EHDTPA 245/40	40	245	285	14,0	86,0
D2EHPA/D2EHDTPA 200/80	80	200	280	28,6	71,4
D2EHPA/D2EHDTPA 100/150	150	100	250	60,0	40,0

La Taula 4.12. mostra les membranes que han estat provades en aquests experiments de transport. S’han estudiat les membranes D2EHPA/D2EHDTPA (280/25), (245/40), (200/80) i (100/150) que contenen els dos transportadors a les quantitats indicades. Totes les membranes tenien la mateixa aparença i característiques mecàniques tant si contenien només el transportador pur com si contenien una barreja de tots dos. A la Taula 4.13. es mostren els percentatges d’extracció i recuperació de zinc obtinguts amb aquestes membranes.

Taula 4.13. Transportadors i percentatges d’extracció i recuperació de zinc. Temps experimental: 7h. Fase de càrrega: 50ppm Zn, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

MEMBRANA	% Extracció Zn	% Recuperació Zn
D2EHDTPA	99	98
D2EHPA	84	81
D2EHPA/D2EHDTPA 280/25	60	52
D2EHPA/D2EHDTPA 245/40	81	75
D2EHPA/D2EHDTPA 200/80	81	77
D2EHPA/D2EHDTPA 100/150	94	93

Com els perfils de transport de les membranes que només contenien D2EHDTPA i D2EHPA s’han mostrat anteriorment, a la Figura 4.26. només es comparen les velocitats entre les membranes D2EHPA/D2EHDTPA: 280/25, D2EHPA/D2EHDTPA: 245/40, D2EHPA/D2EHDTPA: 200/80 i D2EHPA/D2EHDTPA: 100/150 (Figures 4.27. i 4.28.).

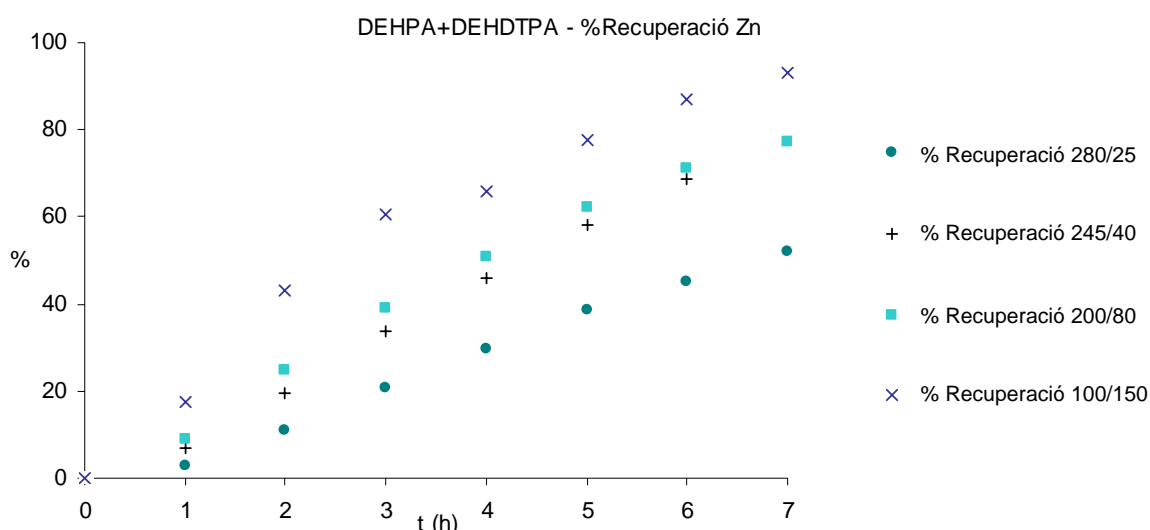


Figura 4.27. Perfils de recuperació de les membranes amb D2EHPA/D2EHDTPA:280/25, D2EHPA/D2EHDTPA:245/40, D2EHPA/D2EHDTPA:200/80 i D2EHPA/D2EHDTPA:100/150.

Fase de càrrega: 50ppm Zn, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

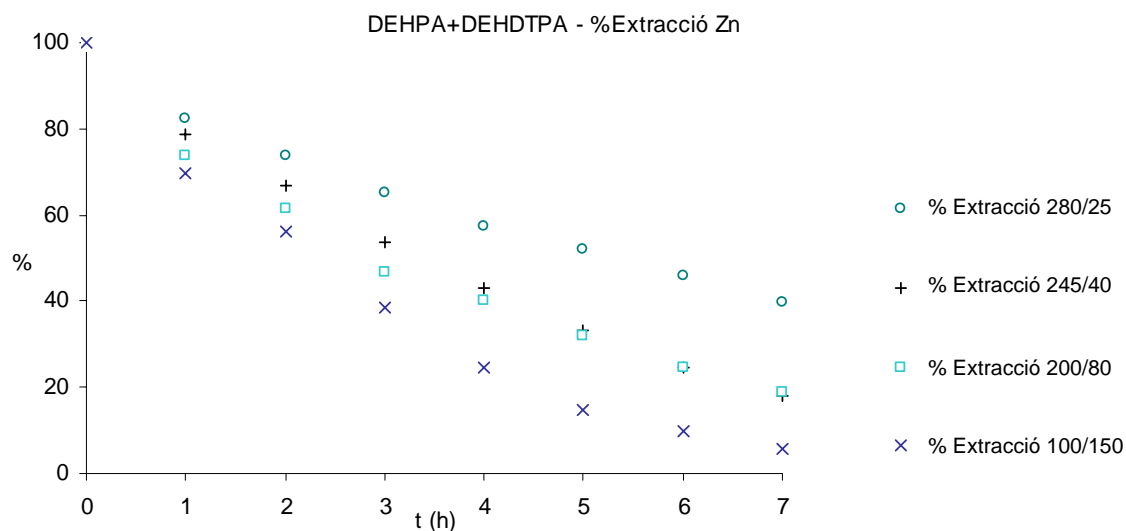


Figura 4.28. Perfils d'extracció de les membranes amb D2EHPA/D2EHDTPA:280/25, D2EHPA/D2EHDTPA:245/40, D2EHPA/D2EHDTPA:200/80 i D2EHPA/D2EHDTPA:100/150.

Fase de càrrega: 50ppm Zn, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Els resultats experimentals representats a la Figura 4.27., mostren que com més gran és la quantitat de D2EHDTPA a la membrana mixta, major és el percentatge de recuperació del zinc després del mateix període de temps. Aquests resultats demostren que el transport depèn de la proporció de D2EHDTPA a la membrana i no de la quantitat total de transportadors en la mateixa (Taula 4.13.). En definitiva, s'observa que en el mateix sistema de membrana, l'ús dels dos transportadors és altament compatible i que no es produeixen efectes de bloqueig entre els dos transportadors al cas de les membranes híbrides. En certa manera es prova que tots dos transportadors es poden emprar en concentracions diferents per tal de modular el transport.

4.3.3.2. Estudis de Selectivitat

Tenint en compte els resultats obtinguts durant els estudis preliminars, es van considerar les membranes amb els dos transportadors per a realitzar experiments de selectivitat. Els ions metàl·lics emprats en aquests experiments de selectivitat van ser Cd^{+2} , Cu^{+2} i Zn^{+2} , ja que tots ells es troben junts en alguns processos industrials com per exemple l'electrodeposició. Per a tots els experiments de selectivitat, la concentració de metall que es va considerar va ser de 0,765mM per a cada un. Pel que fa a la selectivitat, en primer lloc, es van portar a terme estudis amb membranes que contenien els transportadors de forma individual (300mM D2EHPA i 230mM D2EHDTPA) per tal de veure els seus perfils de transport.

Posteriorment, es va escollir la barreja de transportadors amb un contingut baix en D2EHDTPA (D2EHPA:D2EHDTPA, 245:40 mM) per a estudiar la possible modulació de la selectivitat amb aquestes membranes.

i) Barreja binària Zn/Cu

A continuació es mostra el perfil del transport de la barreja Zn^{+2} - Cu^{+2} amb membranes híbrides amb una concentració 300mM de D2EHPA. Les dades que es presenten a la Figura 4.29. mostren com es transfereix un 43% de Zn^{+2} de la fase de càrrega a la de recuperació en 7h d'experiment, mentre que durant aquest temps, pràcticament tot el Cu^{+2} resta a la fase de càrrega⁴⁵. El transport del Zn^{+2} es pot justificar per la gran afinitat que el D2EHPA presenta pels ions de zinc al pH amb el que es treballa⁴⁶ a la solució aquosa (pH~2) en comparació amb el Cu^{+2} , la constant d'extracció D2EHPA-Zn és gairebé 700 vegades més gran que la D2EHPA-Cu. Els resultats que s'obtenen amb D2EHPA demostren que les HM són útils per a separar barreges d'aquests dos metalls a solucions aquoses tal i com mostra la figura donat que es pot fer passar el zinc a la solució de recuperació, deixant el coure a la fase inicial, ambdós amb un percentatge proper al 100%.

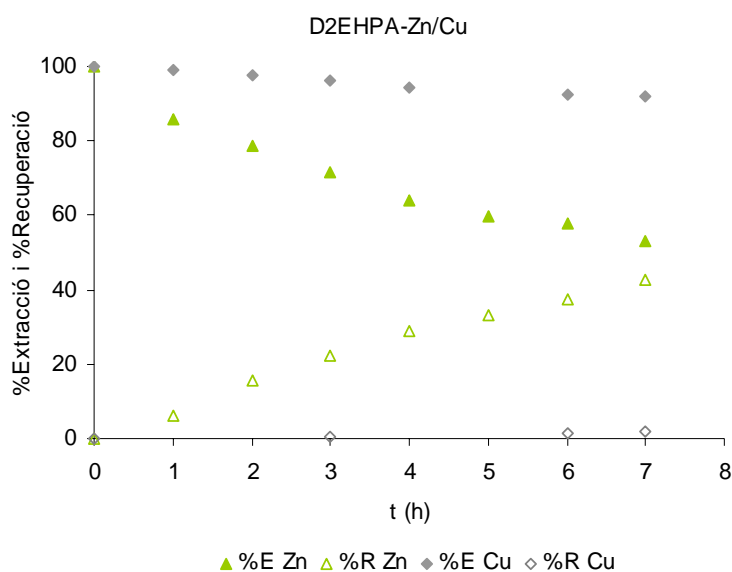


Figura 4.29. Perfil de l'extracció (%E) i la recuperació (%R) de la barreja Zn^{+2} - Cu^{+2} amb HM/D2EHPA. Fase de càrrega: 50ppm Zn, 49ppm Cu, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

ii) Barreja binària Zn/Cd

Una altra barreja binària que es va analitzar va ser Zn^{+2} - Cd^{+2} . En aquest cas la recuperació de Zn^{+2} amb D2EHPA era d'un 63% en 7,5h mentre que no hi havia transport pel Cd^{+2} (Figura 4.30.). Novament, la diferència entre les constants d'extracció es pot argumentar com la causa d'aquest comportament.

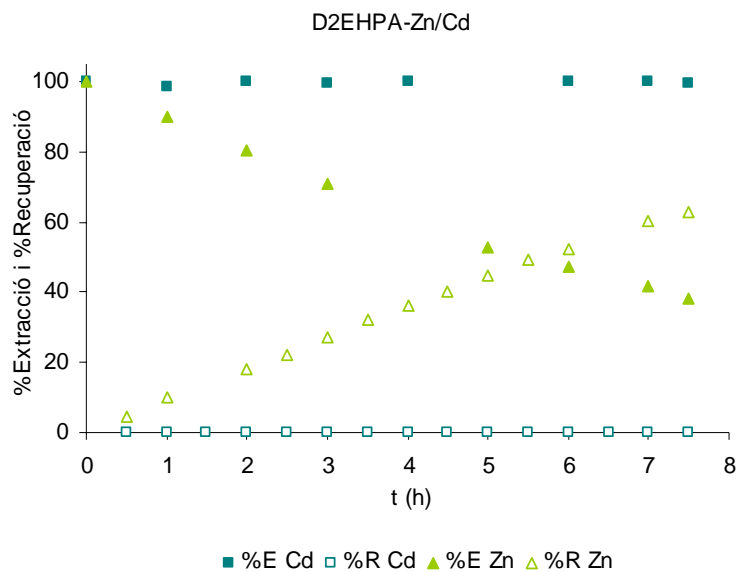


Figura 4.30. Perfil de l'extracció (%E) i la recuperació (%R) de la barreja $Zn^{+2}-Cd^{+2}$ amb HM/D2EHPA. Fase de càrrega: 50ppm Zn, 86ppm Cd, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Aquesta tendència canvia quan les membranes contenen només D2EHDTPA, obtenint en aquest cas una major recuperació pel Cd^{+2} , 49% en 8h, mentre que el Zn^{+2} va ser recuperat només en un 36% en el mateix període de temps (Figura4.33.). La principal raó per aquest fet la trobem en que la constant d'extracció és cinc ordres de magnitud major pels ions de cadmi que pels de zinc⁴⁴.

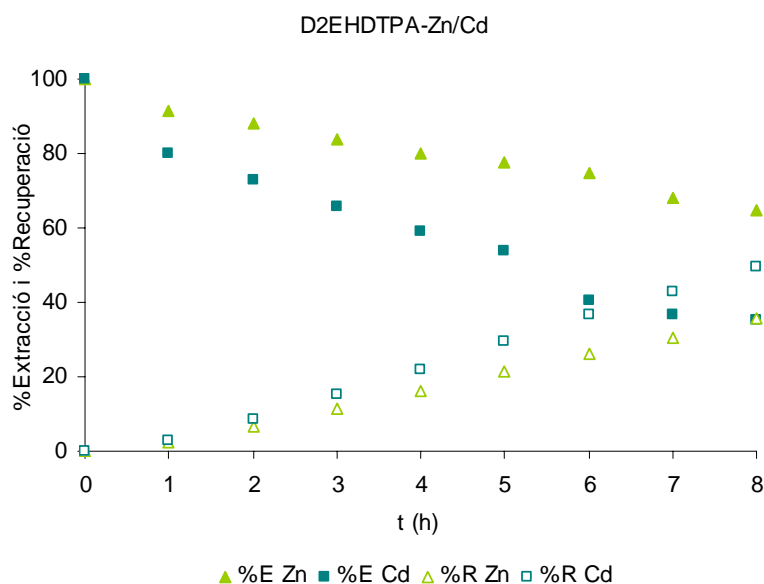


Figura 4.31. Perfil d'extracció (%E) i la recuperació (%R) de la barreja $Zn^{+2}-Cd^{+2}$ amb HM/D2EHDTPA. Fase de càrrega: 50ppm Zn, 86ppm Cd, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Tenint en compte el perfil d'extracció i recuperació de la barreja $Zn^{+2}-Cd^{+2}$ amb HM/D2EHDTPA, a la Figura 4.32. que es mostra a continuació es pot observar la relació entre els dos metalls tant a la fase de càrrega com a la de recuperació. Amb aquest sistema s'aconsegueix obtenir una solució de Zn^{+2} de puresa 92% a la fase de càrrega i una solució de Cd^{+2} de puresa 70% a la fase de recuperació.

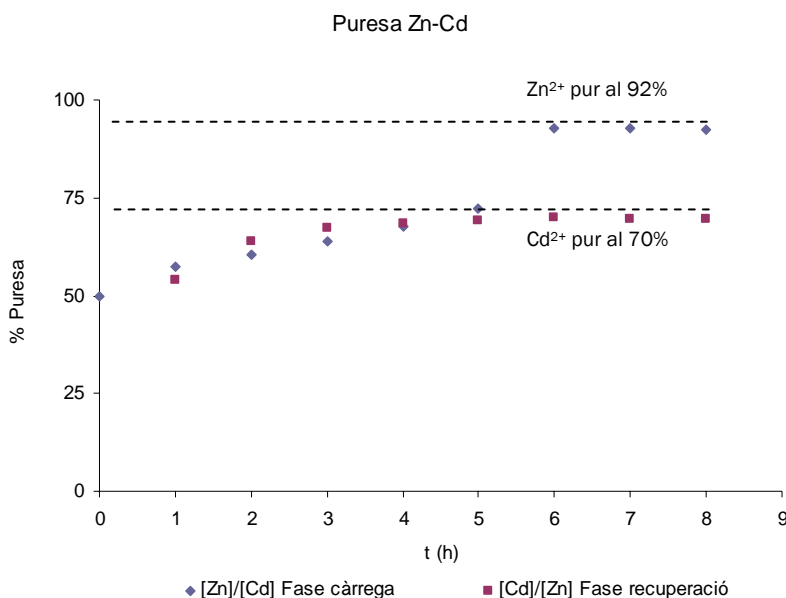


Figura 4.32. Relació entre Zn i Cd a la fase de càrrega i recuperació.

Els resultats obtinguts amb la barreja de transportadors 245:40(mM) D2EHPA:D2EHDTPA, mostren que en presència de D2EHPA el transport més important és pel Zn^{+2} , gairebé un 60% del metall va ser recuperat en aquest cas. La presència de D2EHDTPA a la membrana implica la recuperació de Cd^{+2} en un 3% (Figura 4.33.). Cal dir que, tot i que la quantitat total de transportador és inferior en el cas de la barreja, el transport és més ràpid.

Les millors separacions de Zn i Cd s'obtenen respectivament amb D2EHPA i D2EHDTPA purs, però es pot aconseguir la separació seqüencial d'ambdós metalls utilitzant una única membrana que conté els dos transportadors, simplificant el procés. L'ordre d'extracció dels metalls es pot modular variant la quantitat de transportadors en funció de l'afinitat que mostra cada un pels diferents metalls presents als experiments de transport. Si es considera un sistema senzill que contingui els dos transportadors, es pot recuperar d'una solució salina primer el Zn^{+2} , i després el Cd^{+2} o *vice versa*.

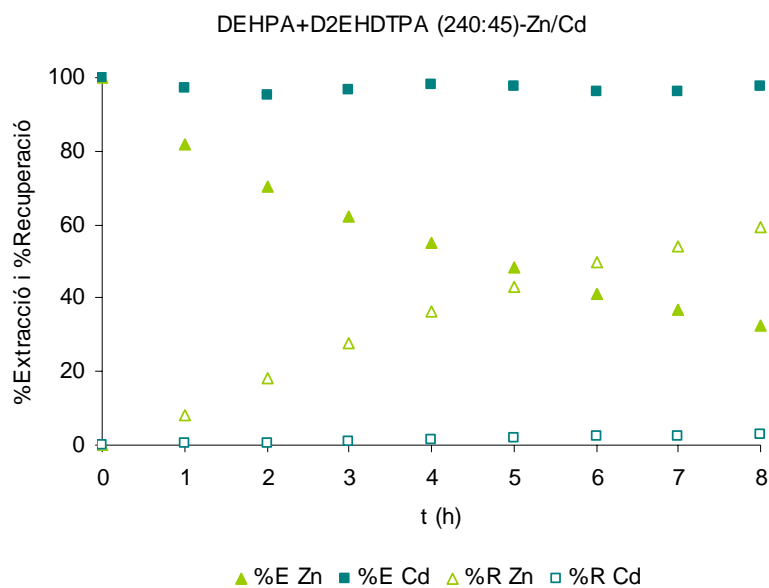


Figura 4.33. Perfil de l'extracció (%E) i la recuperació (%R) de la barreja Zn²⁺-Cd²⁺ amb HM/D2EHPA+D2EHDTA.

Fase de càrrega: 50ppm Zn, 86ppm Cd, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Les dades obtingudes en aquest estudi de selectivitat es van comparar amb les de la bibliografia aportades per Kebiche²¹ et al. La fase de càrrega era una solució aquosa de Cd(II) a NaNO₃ 0,1M (pH 4,5) o NaCl 0,5M (pH 7) i la fase de recuperació era 0,1M HNO₃ o 0,1M HClO₄. En aquest cas també fan servir D2EHPA com a transportador, la solució de càrrega pels estudis de selectivitat conté 12 mg/L Cd(II) i 12 mg/L Zn(II) a NaNO₃ (0,1M) pH 4,5 i la de recuperació és HNO₃ (0,1M). Els percentatges de recuperació van ser 87% pel Cd(II) i 91% pel Zn(II). Els valors de flux assoleixen el màxim a 2,25 μmol m⁻² s⁻¹ amb D2EHPA que és inferior als valors presentats en aquesta memòria.

iii) Barreja ternària Zn/Cd/Cu

Els experiments amb la barreja ternària Zn²⁺-Cu²⁺-Cd²⁺ (també amb una concentració de 0,765mM per a cada metall, és a dir 50ppm de Zn, 86ppm de Cd i 49ppm de Cu), es van realitzar fent servir les membranes híbrides amb D2EHPA i D2EHDTA.

Es va estudiar si l'extracció dels tres metalls es podia aconseguir emprant una mateixa membrana variant la quantitat dels dos transportadors inclosos a la mateixa. Les dades per les membranes amb D2EHPA es poden observar a la Figura 4.34.; el Zn²⁺ es va poder recuperar en un 60% després de 8h de transport; mentre que el Cd²⁺ i el Cu²⁺ no es van transportar.

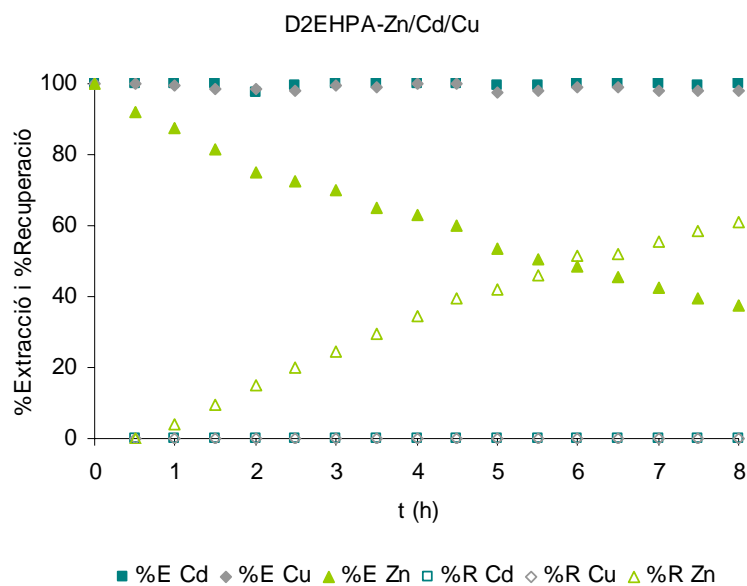


Figura 4.34. Perfil de l'extracció (%E) i la recuperació (%R) de la barreja Zn²⁺-Cd²⁺-Cu²⁺ amb les membranes HM/D2EHPA.

Fase de càrrega: 50ppm Zn, 86ppm Cd, 49ppm Cu, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

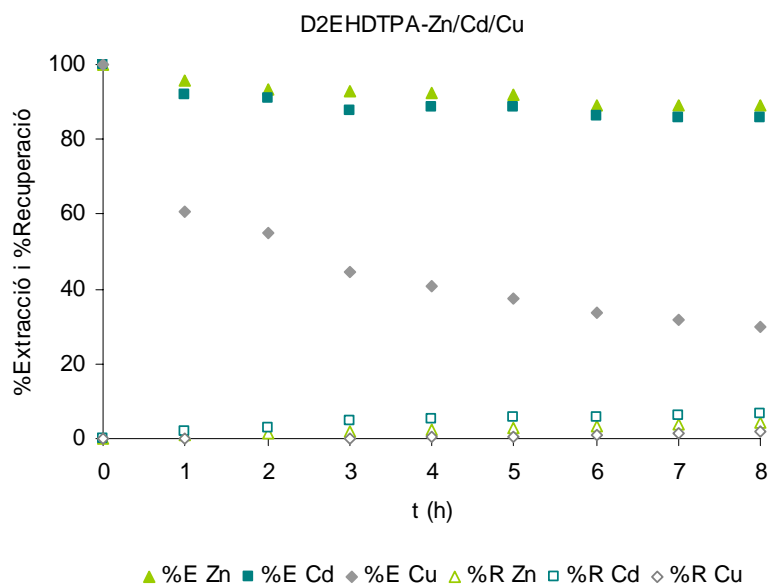


Figura 4.35. Perfil de l'extracció (%E) i la recuperació (%R) de la barreja Zn²⁺-Cd²⁺-Cu²⁺ amb les membranes HM/D2EHDTPA.

Fase de càrrega: 50ppm Zn, 86ppm Cd, 49ppm Cu, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

Per a membranes que contenen només D2EHDTPA (Figura 4.35.), l'extracció de Cu²⁺ de la fase de càrrega és del 70%, però no hi ha recuperació perquè els ions de Cu²⁺ es complexaven amb el D2EHDTPA^{47,48} i els complexos D2EHDTPA-Cu estables que es formen a la membrana tenen unes constants tan elevades que dificulten tant l'extracció del Cu²⁺ com la recuperació dels altres metalls perquè els llocs actius de la membrana estan

saturats i el transport queda bloquejat. Com es mostra a la Figura 4.35., el Cd^{2+} es va extraure en un 15% mentre que el Zn^{2+} només en un 10%. D'altra banda, els percentatges de recuperació van ser de 7% per Cd^{2+} i 2% per Zn^{2+} . Les constants d'extracció del Cd respecte a zinc són cinc ordres de magnitud més grans, del Cu respecte a cadmi sis ordres i finalment, del Cu respecte a Zn deu ordres, dades que s'avenen amb el perfil de transport.

A la Figura 4.36., es pot observar el perfil de transport dels tres metalls emprant la barreja dels dos transportadors 245:40(mM) D2EHPA:D2EHDTPA. La presència d'una major quantitat de D2EHPA implica un transport més gran pel Zn^{2+} . Es va observar que tot i la baixa concentració de D2EHDTPA, aquest induïa a l'extracció i recuperació del Cu^{2+} , que abans es quedava a la fase de càrrega o s'extreia però no es recuperava ja que quedava complexat a la membrana. El Cd^{2+} en aquest cas no es va transportar com als altres experiments ternaris, ja que el D2EHPA és selectiu a Zn^{2+} i la quantitat de D2EHDTPA era massa baixa per a extraure el metall de la solució aquosa. La sèrie d'extracció amb D2EHDTPA considerant les constants d'extracció seguia el següent ordre: $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn}$, el qual justifica el comportament en aquests experiments⁴⁴. De la mateixa manera que a les barreges binàries, variant la quantitat dels dos transportadors es poden separar aquests metalls selectivament.

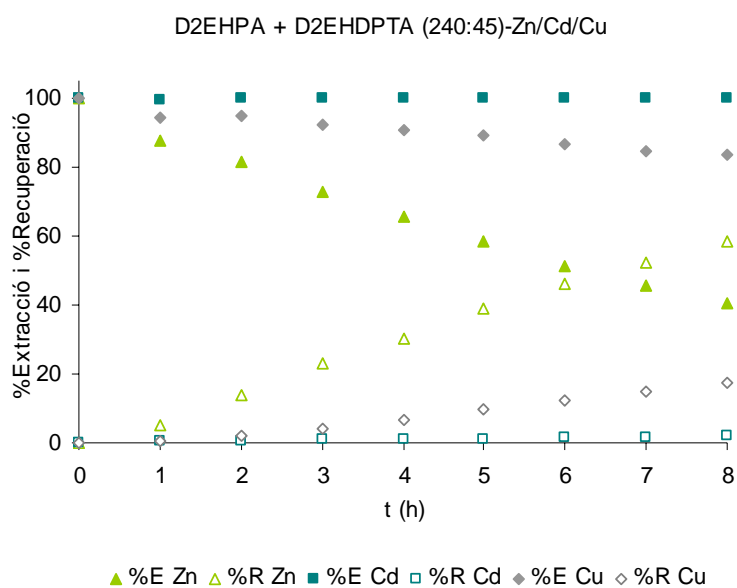


Figura 4.36. Perfil de l'extracció (%E) i la recuperació (%R) de la barreja Zn^{2+} - Cd^{2+} - Cu^{2+} amb HM/D2EHPA+D2EHDTPA.

Fase de càrrega: 50ppm Zn, 86ppm Cd, 49ppm Cu, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

A la Figura 4.37. que es mostra a continuació es pot observar la relació entre Zn^{2+} i Cd^{2+} tant a la fase de càrrega, com a la de recuperació considerant el perfil

d'extracció i recuperació de la barreja ternària $Zn^{+2}-Cd^{+2}-Cu^{+2}$ amb HM/D2EHPA+D2EHDTPA.

Amb aquest sistema s'aconsegueix obtenir una solució de Cd^{2+} de puresa 45% a la fase de càrrega i una solució de Zn^{2+} de puresa 75% a la fase de recuperació. Al llarg de l'experiment, quan el Cu^{2+} també es comença a extreure el percentatge del Zn^{2+} disminueix a la fase de recuperació.

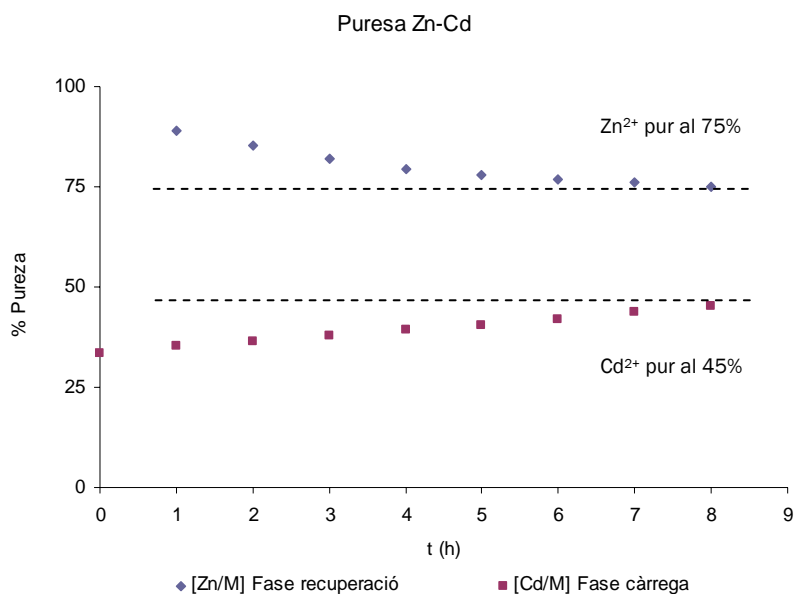


Figura 4.37. Relació entre Zn i Cd a la fase de càrrega i recuperació pel sistema ternari Zn/Cd/Cu.

Així aquest sistema podria emprar-se per tal de preparar solucions amb Zn(II) i Cu(II) de composició desitjada a partir de barreges que continguessin més metalls.

Wang⁴⁹ et al. van estudiar també el transport de Cd(II) i Cu(II) en solucions d'HCl amb Aliquat 336 i en una cel·la de dos compartiments. En aquest cas, demostraren que el transport és més ràpid per Cd(II) que per Cu(II) tenint en compte la constant d'extracció més elevada pel Cd(II).

4.3.3.3. Estudis de cicles de transport

Per a comparar les velocitats de transport i l'estabilitat de les membranes al llarg de diferents cicles, es van portar a terme experiments de transport de Zn^{+2} amb tres tipus de membranes plastificades: PIM (sense silans) amb D2EHPA, membranes híbrides amb D2EHPA i membranes híbrides amb D2EHDTPA.

En total es van estudiar quatre cicles de transport per a cada tipus de membrana. Aquests experiments van consistir en la renovació periòdica de les solucions de càrrega (NaCl 0,5M + 50ppm Zn^{2+}) i recuperació (HCl 0,5M) cada dues hores mantenint la mateixa membrana. Posteriorment es van avaluar els percentatges d'extracció i recuperació en cada cas.

A la Figura 4.38. es pot veure que els percentatges d'extracció i recuperació de les membranes PIM-D2EHPA i HM-D2EHPA oscil·len lleugerament al llarg dels cicles, mentre que les membranes HM-D2EHDTPA mantenen els percentatges constants durant els quatre cicles.

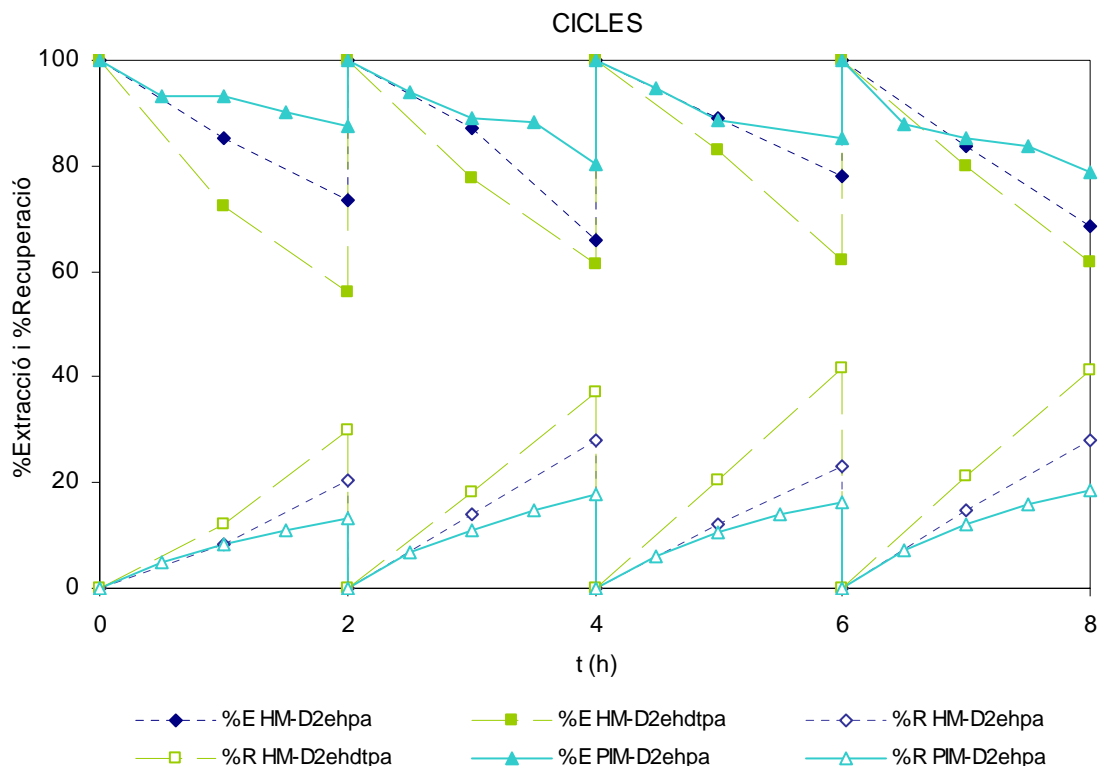


Figura 4.38. Cicles de transport per a membranes PIM, HM/D2EHPA i HM/D2EHDTPA
Fase de càrrega: 50ppm Zn, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

A la Taula 4.14. es mostren les mitges dels promitjos d'extracció i recuperació als llarg dels quatre cicles de dues hores per a les tres membranes.

Taula 4.14. Valors mitjos d'extracció i recuperació de Zn^{2+} .
Fase de càrrega: 50ppm Zn, NaCl 0,5M i Fase de recuperació: HCl 0,5M.

MEMBRANES	% EXTRACCIÓ	% RECUPERACIÓ
PIM-D2EHPA	17±4	16±2
HM-D2EHPA	29±6	25±4
HM-D2EHDTPA	40±3	38±5

Es confirma per tant, que l'eficiència de transport durant els quatre cicles de dues hores és millor per a les membranes que contenen D2EHDTA, com ja s'havia pogut comprovar en els experiments de transport individuals i que les HM funcionen millor que les PIM.

4.3.4. Aplicació a solucions de zincat sintètiques

Tenint en compte la problemàtica existent respecte als residus d'aigües de galvanitzat anteriorment esposada a la introducció, en aquest apartat s'estudia la viabilitat de separar el zinc contingut a una solució sintètica, de composició similar a les de la indústria del recobriment de superfícies, a través de les membranes híbrides i amb D2EHPA com a transportador.

La indústria de la galvanoplàstia aplica processos amb un consum d'aigua molt gran, ja que es fan servir grans quantitats d'aquesta als banys d'electrodeposició, durant les etapes de rentat i esbandida. La composició de la solució de zincat preparada no correspon directament a la solució que s'empraria durant la galvanització àcida de les peces, sinó que tindria unes concentracions similars a les de l'aigua residual de rentat un cop efectuat el procés.

Les dades que es presenten a continuació (Taula 4.15.) corresponen a la composició típica d'una solució aquosa de galvanització multielemental⁵⁰.

Taula 4.15. Composició típica d'una solució aquosa multielemental un cop emprada al procés de galvanització.

METALL	CONCENTRACIÓ (g/L)	METALL	CONCENTRACIÓ (g/L)
Zn(II)	80,0	Cr(III)	0,052
Fe(II)	83,7	Ni(II)	0,046
Fe(III)	8,33	Cd(II)	0,021
Mn(II)	0,386	Cu(II)	0,008
Pb(II)	0,138	Co(II)	0,002
Al(III)	0,061		

A la Taula 4.16. que es presenta a continuació es detallen els reactius emprats com a solució sintètica de galvanització i les funcions que porten a terme durant el procés.

Taula 4.16. Matriu de la solució sintètica d'aigua de rentat.

SOLUCIÓ DE ZINCAT	FUNCIÓ
Clorur sòdic	Electròlit
Àcid bòric	Electròlit

Dodecilsulfat sòdic	Humectant
Sacarina sòdica	Abrillantador

S'han portat a terme tres tipus d'experiments diferents segons els metalls continguts a la solució. En primer lloc es va avaluar el transport amb una solució que només contenia Zn, en segon lloc una que contenia tant Zn com Fe i finalment, una composició multielemental amb Zn, Fe, Cd i Cu. A cada subapartat del punt següent (4.3.4.2.) es detallen les composicions de les solucions preparades per a cada experiment de transport. Donada la complexitat de les solucions reals, s'han preparat solucions amb només alguns dels metalls presents a la solució del procés de galvanització i objecte d'estudi en aquesta memòria.

4.3.4.1. Solució de zincat amb Zn

A la Taula 4.17. es mostra la concentració de cada component de la solució de zincat. En aquest primer estudi de transport l'únic metall present és el zinc (0,765mM). Les membranes emprades són híbrides amb una concentració de D2EHPA 300mM.

Taula 4.17. Concentració dels components de la fase de càrrega de la solució de zincat amb Zn.

SOLUCIÓ DE ZINCAT-Zn	CONCENTRACIÓ (g/L)
Clorur de zinc	0,104
Clorur sòdic	0,321
Àcid bòric	0,052
Dodecilsulfat sòdic	0,002
Sacarina sòdica	0,002

Es pot observar a la Figura 4.39. com l'extracció de metall era pràcticament total (98%) passades 8h, mentre que pel que fa a la recuperació, es pot veure que en el mateix període de temps arribava fins al 67%. Es pot dir doncs, que té lloc un perfil típic d'extracció i recuperació del metall amb uns percentatges de transport considerables.

Si es comparen aquests valors amb els obtinguts als experiments amb la mateixa membrana però amb la solució de NaCl 0,5M, s'observa que l'extracció del metall és lleugerament menor (87%) però la recuperació és bastant més elevada (85%). Aquest fet es pot explicar per l'adsorció d'alguns dels components de la solució de galvanització sobre la superfície de la membrana, influint negativament al transport.

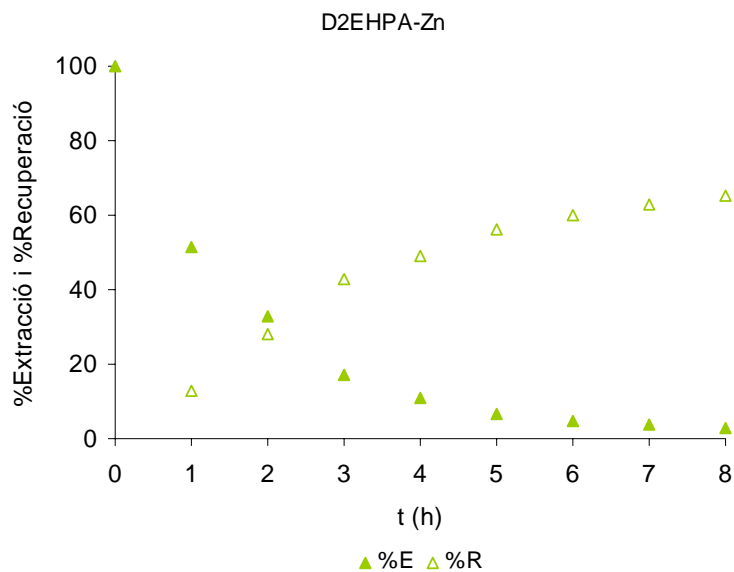


Figura 4.39. Perfil de l'extracció (%E) i la recuperació (%R) pel zinc amb HM/D2EHPA. Fase de càrrega Taula 4.17. i Fase de recuperació: 0,5M HCl.

4.3.4.2. Solució de zincat amb Zn i Fe

A la Taula 4.18. es mostren les concentracions dels diferents components de la solució de zincat. Els metalls presents en aquest cas van ser zinc i ferro, que és el metall interferent més abundant d'aquest tipus de solucions. Les membranes emprades també són híbrides amb una concentració de D2EHPA 300mM.

Taula 4.18. Concentració dels components de la fase de càrrega de la solució de zincat amb Zn i Fe.

SOLUCIÓ DE ZINCAT-Zn/Fe	CONCENTRACIÓ (g/L)
Clorur de zinc	0,135
Clorur de ferro (II)	0,100
Clorur sòdic	0,334
Àcid bòric	0,060
Dodecilsulfat sòdic	0,005
Sacarina sòdica	0,039

A la Figura 4.40. es mostra el perfil de transport dels dos metalls a 28h. L'extracció de zinc és ja del 52% a les 4h i la recuperació assoleix el 38% en aquest mateix període. En canvi, es pot veure que en el cas del ferro, no hi ha recuperació de metall.

Aquests resultats ens indiquen que amb la barreja binària, es pot extraure selectivament el zinc en presència de ferro a una concentració similar (Zn: 0,990mM i Fe:0,790mM).

Tenint en compte que s'ha emprat Fe^{2+} en comptes de Fe^{3+} , no hauria de tenir lloc l'efecte anomenat "switch-off" que va ser reportat per Oleinikova³⁷ et al. i que implica que s'aturi el flux del Zn^{2+} després de l'addició de Fe^{3+} com a conseqüència de l'oxidació parcial de la membrana o del seu agent transportador.

En conseqüència, l'explicació més plausible en aquest cas és que la competició entre el Fe^{2+} i el Zn^{2+} provoca una saturació amb Fe^{2+} dels grups actius de la membrana bloquejant el transport de Zn^{2+} .

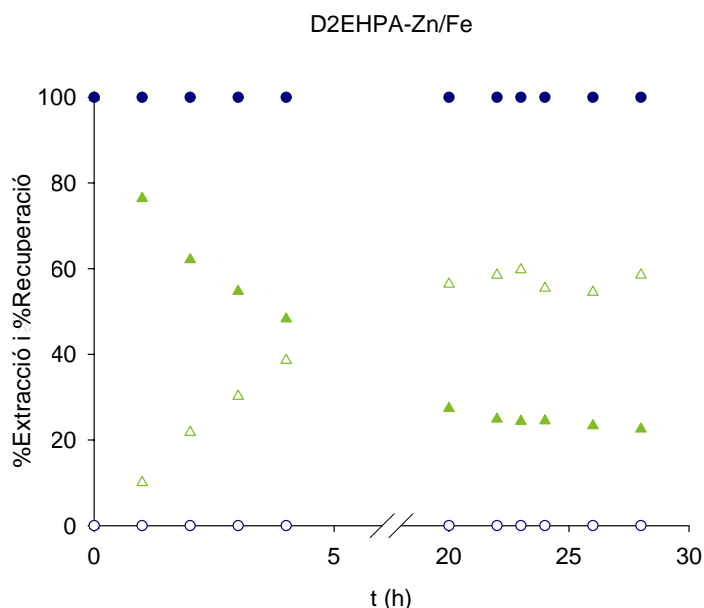


Figura 4.40. Perfil de l'extracció (%E) i la recuperació (%R) pel zinc i el ferro amb HM/D2EHPA. Fase de càrrega Taula 4.18. i Fase de recuperació: 0,5M HCl.

4.3.4.3 Solució de zincat amb Zn, Fe, Cd i Cu

Finalment, es va fer servir una barreja més complexa amb quatre metalls: zinc (0,765mM), ferro (II) (0,805mM), cadmi (0,332mM) i coure (0,440mM) extractables amb membranes amb D2EHPA (300mM). La composició exacta de la barreja de metalls es presenta a la Taula 4.19.

Taula 4.19. Concentració dels components de la fase de càrrega de la solució de zincat.

SOLUCIÓ DE ZINCAT- Zn/Fe/Cd/Cu	CONCENTRACIÓ (g/L)	SOLUCIÓ DE ZINCAT- Zn/Fe/Cd/Cu	CONCENTRACIÓ (g/L)
Clorur de zinc	0,104	Clorur sòdic	0,321
Clorur de ferro (II)	0,102	Àcid bòric	0,052
Sulfat de cadmi	0,083	Dodecilsulfat sòdic	0,002
Sulfat de coure (II)	0,113	Sacarina sòdica	0,002

A la Figura 4.41. es mostra el perfil d'extracció i recuperació dels quatre metalls per un període de 8h. Es pot observar que no hi ha transport de coure ni de cadmi. Pel que fa a ferro i zinc, en un període de 8h es pot veure que en aquest cas, el ferro sí que s'extreia (16%) però no es recuperava, en canvi, pel zinc s'observa tant l'extracció (29%) com la recuperació del mateix (25%) tot i que els valors eren menors que pels casos anteriors.

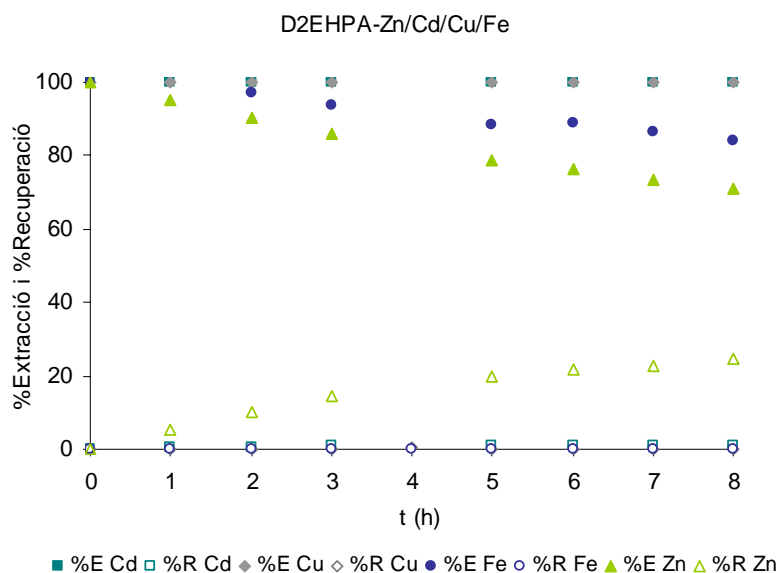


Figura 4.41. Perfil de l'extracció (%E) i la recuperació (%R) per zinc, cadmi, coure i ferro amb HM/D2EHPA. Fase de càrrega Taula 4.19. i Fase de recuperació: 0,5M HCl.

En general es pot observar que tot i que les membranes transporten el Zn selectivament, la presència d'altres ions metàl·lics i de la resta de substàncies que componen el bany de zincat, afecta profundament al transport a través de les mateixes. Per tant, aquest tipus de membranes no semblen una eina útil per a realitzar processos de separació a gran escala però sí que podrien utilitzar-se en altres aplicacions com, per exemple, separacions analítiques de mostres provinents de banys de galvanoplàstia.

4.4. Sistema de transport del grup del Pt

La reacció entre els clorocomplexos de Pt(IV) i Pd(II) i l'Aliquat 336 és la base del procés d'extracció de metalls que es presenta a continuació. Aquestes reaccions tenen lloc a través d'un mecanisme de bescanvi aniònic a la interfase entre la fase de càrrega i la membrana (ACM o HM). A la Figura 4.42. es mostra esquemàticament i a mode d'exemple el mecanisme de transport pel cas del platí amb les corresponents reaccions entre el complex PtCl_6^{2-} i l'agent transportador Aliquat 336 ($\text{R-R}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$) per tal de formar un parell iònic, segons les equacions que es mostren a continuació (Equacions 4.4 i 4.5.)⁵¹:

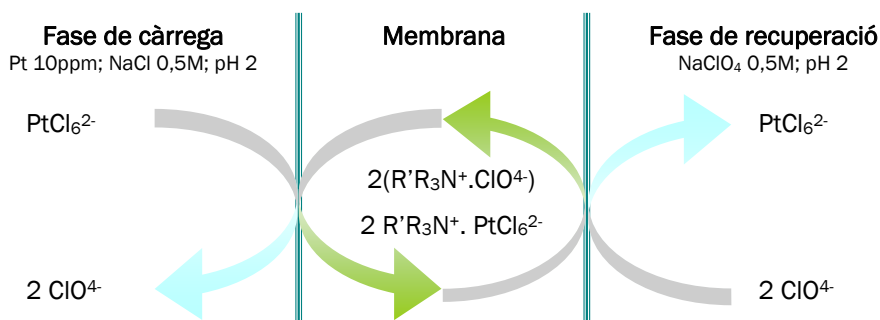
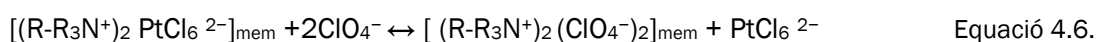
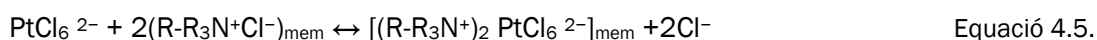


Figura 4.42. Mecanisme de transport del PtCl_6^{2-} a través d'una membrana amb Aliquat 336

Per les membranes Aliquat 336/PIM, els fluxos més elevats s'obtenen a pH neutre. Això es pot explicar per les espècies del metall en presència d'ions clorur ja que es formen $[\text{MCl}_3]^{a-}$ més estables a pH alt i neutre, afavorint la complexació amb l'Aliquat 336 catiònic²¹.

4.4.1. Composició de les membranes

En els estudis preliminars amb membranes compostes activades (ACM), es va determinar que la concentració d'Aliquat 336 més adient pel transport de metalls era 250mM ($14,1\text{g}/\text{m}^2$). Pel que fa a la poliamida, es va trobar que la piperazina, resultava la millor opció per a preparar les ACM, tenint en compte l'eficiència del transport i la seva estabilitat front a l'oxidació. Finalment, considerant els valors d'extracció i la major facilitat per a manipular i preparar les membranes, es va triar el percentatge de 10% de polisulfona per a portar a terme la separació.

En quant a les membranes híbrides, la preparació de les mateixes es va dur a terme segons s'ha explicat a l'apartat 3.1.2. La solució de partida⁵² es va preparar amb CTA (0,04g), NPOE i TBEP (0,02–0,04g), barreja de silans (0,03g) i Aliquat 336 (0,014–0,25g).

La concentració de transportador a les membranes es va fer variar entre 4,95 i 88,4g/m² (0,014–0,25g per membrana) per tal d'estudiar el seu efecte en els processos de transport.

La major estabilitat de les membranes PIM respecte a les SLM ha estat també reportada per membranes que contenen Aliquat 336 com a transportador⁵³. En general, les PIM són altament resistents a la pèrdua de transportador i de plastificant.

A la Taula 4.20. que es presenta a continuació es resumeixen els experiments que es van realitzar amb les ACM i les HM per l'extracció de Pd i Pt amb Aliquat 336 com a transportador. Es detallen també les solucions de la fase de recuperació emprades en cada cas.

Taula 4.20. Experiments de transport amb ACM i HM amb Aliquat 336 com a transportador.

Fase de càrrega: NaCl 0,5M + 10ppm de Pt(IV) i/o Pd(II).

MEMBRANA	SOLUCIÓ RECEPTORA	METALLS
ACM	NaClO ₄ 0,5M	Pt Pd Pt+Pd
	Tiourea 0,5M	Pt Pd Pt+Pd
	NaNO ₃ 0,5M	Pt Pd
	NaSCN 0,5M	Pt Pd
HM	NaClO ₄ 0,5M	Pt Pd Pt+Pd

4.4.2. Estudis de transport amb ACM

4.4.2.1. Transport de Pt(IV) i Pd(II)

Les ACM van ser estudiades en relació al transport de Pt(IV) en un medi de clorurs, i es va avaluar la seva eficiència utilitzant diferents solucions de recuperació, com per exemple, espècies aniòniques (ClO₄⁻, NO₃⁻) que es poden bescanviar amb els clorurs dels complexos del metall. Aquests mecanismes de bescanvi iònic que es produeixen dins de la membrana per la presència de l'Aliquat 336. També es poden emprar com a fase de recuperació solucions amb agents complexants de Pt i Pd com la tiourea i el tiocianat. Tots els experiments que es mostren a continuació, es van desenvolupar durant 28h.

El mateix tipus de membranes es van aplicar a un altre metall del grup PGM (*Platinum Group Metals*) com és el Pd(II), amb les mateixes solucions de recuperació i sota les mateixes condicions experimentals. Els resultats obtinguts per tots dos metalls i les condicions experimentals de treball s'han resumit a la Taula 4.21.

Taula 4.21. Eficiència del transport de Pt(IV) i Pd(II) amb ACM. Temps experimental: 28h.
Fase càrrega: 10mg L⁻¹ de Pt(IV) o Pd(II) a NaCl 0,5 M, pH=2. Fase recuperació: 0,5 M, pH=2.

SOLUCIÓ DE RECUPERACIÓ	% RECUPERACIÓ	
	Pt(IV)	Pd(II)
NaNO ₃	6	10
Tiourea	12	36
NaSCN	6	8
NaClO ₄	77	35

Segons els resultats obtinguts, es pot afirmar que la solució de perclorat mostra la millor eficiència de transport pel Pt(IV). En membranes com les SLM⁵¹ i les PIM^{54,55} també s'ha observat anteriorment el mateix comportament. L'anió perclorat transporta els clorocomplexes aniònics del metall amb un mecanisme de bescanvi iònic que està cinèticament afavorit respecte a l'ús dels agents complexants com la tiourea i el tiocianat. L'ús de solucions amb nitrats no va ser efectiu en aquest cas. D'altra banda, es va observar que pel Pd(II), tant la tiourea com el perclorat eren bones solucions de recuperació. Tot i així, la tiourea difon a través de la membrana i complexa el metall romanent de la solució de partida, motiu pel qual el transport de metall s'atura a la fase de càrrega. Un efecte similar⁵⁶ es pot observar a les membranes SLM dissenyades pel transport de Pd(II).

4.4.2.2. Estudis de selectivitat de Pt(IV) i Pd(II) amb ACM

Es van efectuar estudis de selectivitat en una cel·la de dos compartiments durant un període de 28h. En aquest cas, la fase de càrrega contenia 10mg L⁻¹ tant de Pt(IV) com de Pd(II), a pH 2 en una solució de NaCl 0,5M. Els fluxos del transport dels ions metàl·lics amb ACM amb 14,1g/m² de transportador es troben a la Taula 4.22., on s'observa que el flux del platí és tres vegades superior al del pal·ladi.

Taula 4.22. Fluxos pel transport selectiu de Pd i Pt a través d'ACM calculats per a la fase de càrrega a l'interval entre 1 i 4h. Fase de recuperació: NaClO₄ 0,5 M, pH=2.

MEMBRANA	-J _{feed.Pt} (mol/cm ² .s)	-J _{feed.Pd} (mol/m ² .s)	α (J _{feed. Pt} / J _{feed. Pd})
ACM	5,2x10 ⁻⁶	1,7x10 ⁻⁶	3,0

Com es mostra a la Figura 4.43. el NaClO₄ proporciona una major extracció i recuperació del platí (86 i 73%), els percentatges obtinguts pel pal·ladi en aquest cas també són significatius (53 i 45%), aquests valors estan d'acord amb els obtinguts als experiments amb un sol metall.

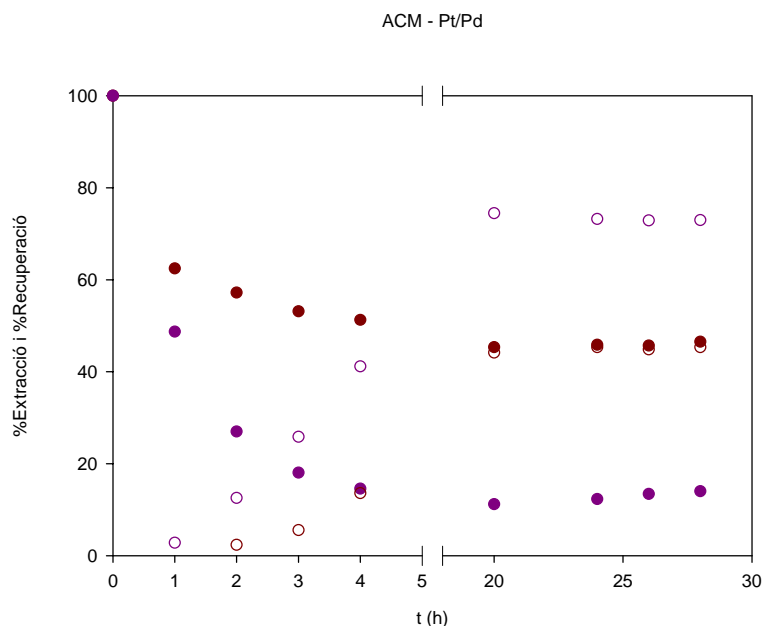


Figura 4.43. Experiment de selectivitat de Pt i Pd amb ACM. (●) % Extracció de Pt, (○) % Recuperació de Pt. (●) % Extracció de Pd i (○) % Recuperació de Pd.

Així doncs, fent servir les ACM, tots dos metalls podien ser extrets cap a la fase de recuperació al llarg del mateix experiment. Aquests resultats s'avenen amb el comportament general dels experiments de transport, ja que en general si un ió metàl·lic és transportat de forma ràpida, la seva selectivitat serà baixa. S'assumeix en aquest cas que la difusió de les espècies metàl·liques a través de la membrana està influenciada per la lipofilitat dels complexos. En aquest sentit, les espècies de Pt són més hidrofòbiques que les de Pd i conseqüentment l'extracció a la fase membrana és molt més ràpida per PtCl_6^{2-} que per PdCl_4^{2-} .

4.4.3. Estudis de transport amb HM

4.4.3.1. Efecte del contingut de transportador

Es va avaluar el transport del platí present a solucions àcides mitjançant les membranes híbrides formades per una matriu orgànica de CTA activada amb Aliquat 336 i amb una barreja de silans com a part inorgànica de les membranes, va ser estudiada pel transport de Pt(IV) en solucions àcides.

L'optimització d'aquest tipus de membranes es va portar a terme prèviament⁵⁷. L'únic paràmetre que es va variar en aquest cas va ser la quantitat de transportador present a la membrana: es van preparar diferents membranes amb una quantitat variable d'Aliquat 336 entre 0 i 88,4g.m⁻² per a analitzar el seu efecte en el transport del metall.

Les condicions experimentals que es van fixar van ser les mateixes que pels experiments amb les ACM, és a dir, una solució de càrrega amb $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Pt(IV) en NaCl 0,5M a pH 2, i una solució de recuperació de NaClO_4 0,5M. Els resultats de flux obtinguts pel platí es presenten a la Taula 4.23.

Taula 4.23. Avaluació de l'efecte de la quantitat d'Aliquat 336 emprada en el flux.

MEMBRANA	g Aliquat 336 m^{-2}	$-J_{\text{extracció}}(\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1})$
Blanc	0	-
HM1	4,9	$1,1 \times 10^{-6}$
HM2	14,1	$3,0 \times 10^{-6}$
HM3	88,4	$5,4 \times 10^{-6}$

Es comprova que en absència de l'Aliquat 336 (membrana blanc) no s'observa transport de Pt(IV). Els valors de la Taula 4.23. mostren la dependència dels fluxos amb la càrrega de transportador per unitat d'àrea. Els fluxos més grans apareixen per a la concentració de transportador més elevada ($88,4\text{g}/\text{m}^2$). Cal destacar que la membrana HM2 amb $14,1\text{g}$ d'Aliquat 336 per m^2 , correspon a la mateixa quantitat de transportador estudiada pels experiments amb ACM. Comparant els resultats dels dos tipus de membranes a la mateixa concentració de transportador s'observa que per a les ACM el percentatge de recuperació és del 77% mentre que per a les HM és del 36% en 28h. Així doncs, es pot dir que per a una mateixa concentració de transportador, les HM són menys eficients.

El transport de Pt(IV) ha estat estudiat també per Fontàs⁵⁴ et al. fent servir membranes amb CTA que contenien Aliquat 336 i NPOE. La fase de càrrega consistia en Pt(IV) a 0,5M NaCl a pH 2 i la fase de recuperació era 0,5M NaClO_4 també a pH 2. Tal i com van demostrar aquests autors, la força impulsora pel transport de Pt(IV) era proporcionada per l'elevat gradient de concentració del ClO_4^- . També es van dur a terme estudis comparatius entre PIM i SLM, i en aquest cas van trobar que el flux de Pt(IV) per les PIM excedia el de les SLM quan s'arribava a una determinada concentració del transportador (250 mM) a les PIM⁵⁴.

4.4.3.2. Estudis de selectivitat de Pt(IV) i Pd(II) amb HM

En aquest cas, els estudis de selectivitat també es van efectuar amb una cèl·lula de dos compartiments durant un període de 28h. La fase de càrrega contenia 10mg L^{-1} tant de Pt(IV) com de Pd(II), a pH 2 en una solució de NaCl 0,5M. Els valors del flux de transport amb HM amb el mateix contingut de transportador que en les ACM ($14,1\text{g}/\text{m}^2$) es troben a la Taula 4.24. En aquest cas el flux de platí era superior al del pal·ladi i en general, podem dir que els fluxos per les ACM eren majors que per les HM.

Taula 4.24. Fluxos pel transport selectiu de Pd i Pt a través de les HM calculats per a la fase de càrrega a l'interval entre 1 i 3h. Fase de recuperació: NaClO₄ 0,5 M, pH=2.

MEMBRANA	$-J_{\text{extracció.Pt}}$ (mol/m ² .s)	$-J_{\text{feed.Pd}}$ (mol/m ² .s)	α ($J_{\text{feed.Pt}}/ J_{\text{feed.Pd}}$)
HM	$3,7 \times 10^{-6}$	$0,47 \times 10^{-6}$	7,9

No obstant, l'experiment de selectivitat amb les HM (Figura 4.44.) mostra que la recuperació pel platí era moderada (22%) mentre que pel palladi era insignificant. Amb les HM el Pt(IV) podia ser separat i transportat selectivament del Pd(II) que quedava a la fase de càrrega durant tot l'experiment.

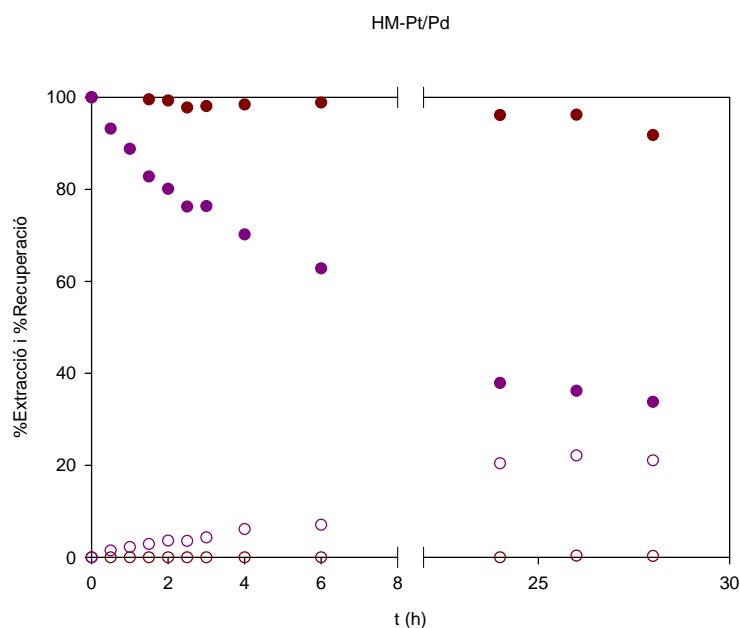


Figura 4.44. Experiment de selectivitat de Pt i Pd amb HM. (●) % Extracció de Pt, (○) % Recuperació de Pt (●) % Extracció de Pd i (○) % Recuperació de Pd.

Tenint en compte les diferències estructurals entre les PIM i les SLM, cal esperar que mostrin comportaments diferents front a la selectivitat en condicions experimentals similars i amb la mateixa concentració de transportador. Aquestes diferències estructurals són entre d'altres, que per les SLM cal emprar dissolvents i transportadors molt hidròfobs per tal de mantenir la seva estabilitat; o al cas de les PIM, que la retenció del transportador a la membrana és molt més eficient i no s'observen pèrdues del mateix. També s'ha de tenir en compte que els clorocomplexos que es formen amb platí i palladi presenten estructures diferents entre ells, que poden interaccionar de forma similar al dissolvent del les SLM, però de manera molt desigual a la matriu rígida i plastificada de les PIM, donant lloc a efectes de matriu.

En aquest sentit, s'ha estudiat que les PIM presenten una millor selectivitat per Pt(IV) front a Pd(II) que al cas de les SLM amb les mateixes condicions a les fases de càrrega i recuperació⁵⁴. Al cas de les SLM no hi havia diferència en quant a la selectivitat de Pt(IV) i Pd(II), això pot ser explicat tenint en compte la major hidrofobicitat que presenta el complex de Pt comparat amb el de Pd, ocasionant que el transport de Pt sigui més ràpid que el de Pd a les PIM. A més, es posa de manifest que quan el transport és més lent, les membranes són més selectives. El que significa que existeix una solució de compromís que si s'optimitza permetria trobar la màxima relació selectivitat/flux.

4.4.4. Eficiència de la separació

Per tal d'avaluar el grau de separació que poden proporcionar aquestes membranes, es va calcular la relació entre Pd i Pt presents a la solució de partida en funció del temps com es mostra a la Figura 4.45.

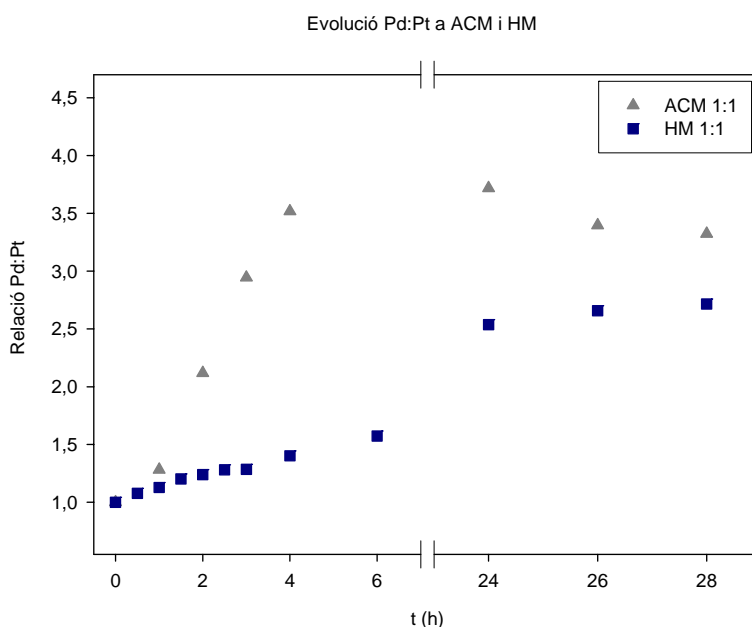


Figura 4.45. Evolució de la relació Pd:Pt a la fase de càrrega per ACM i HM.

Considerant el sistema Pt/Pd estudiat (Figura 4.45.), es pot observar com per a les membranes ACM el Pd s'enriqueix en aquesta fase de càrrega perquè els ions de Pt eren ràpidament transportats cap a la fase de recuperació. Posteriorment, aquest factor disminuïa perquè el Pd també començava a ser transportat. Tenint en compte aquest fet, en una aplicació pràctica, aquest sistema de separació hauria de ser aturat a un temps determinat just quan la separació hagués assolit el seu màxim.

Per les HM s'observa un factor d'enriquiment creixent al llarg de tot l'experiment, el que ens indica que el Pt era transportat cap a la fase de recuperació, mentre que el Pd restava a la fase de càrrega. Les diferències en el comportament dels dos tipus de membranes amb el mateix transportador poden ser degudes principalment a les diferents estructures que presenten i que impliquen una diferent mobilitat del transportador.

Factors com la hidrofobicitat de les membranes i la densitat superficial de transportador han de jugar un paper molt important en aquest procés de separació.

4.4.5. Transport de Pt(IV): ACM vs. HM

Es va dissenyar un experiment per tal de comparar directament els dos tipus de membranes estudiades (HM i ACM). L'experiment es va fer durant 24h a una cel·la triple, l'esquema de la qual es mostra a la Figura 4.46. La solució de càrrega estava situada al compartiment central (10mg L⁻¹ de metall en NaCl 0,5M a pH 2) i les fases de recuperació van consistir en NaClO₄ 0,5M situats als dos compartiments més exteriors. Cada membrana es va situar a un costat de la fase de càrrega de manera que ambdues fossin en contacte amb la solució de metall.

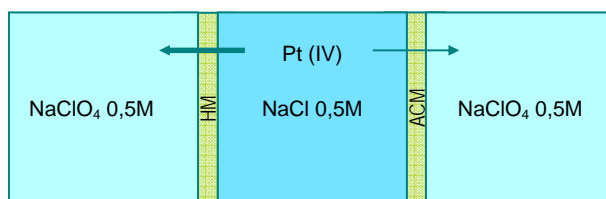


Figura 4.46. Esquema de la cel·la triple a l'experiment de competència directa pel metall.

Les ACM i les HM immobilitzaven al seu interior la major quantitat possible de transportador, per les ACM va ser 14,1g/m² mentre que per les HM va ser 88,4g/m².

La Figura 4.47. mostra el transport competitiu entre les ACM i les HM pel platí. Com es pot veure, el transport de platí estava afavorit clarament cap a la fase que encarava la membrana híbrida (56%) mentre que la recuperació era molt menor per a la composta (12%). El resultat observat és conseqüència directa de treballar amb sis vegades més de transportador en unes membranes (HM) que a les altres (ACM), tot i això cal dir que el transport no és sis vegades superior.

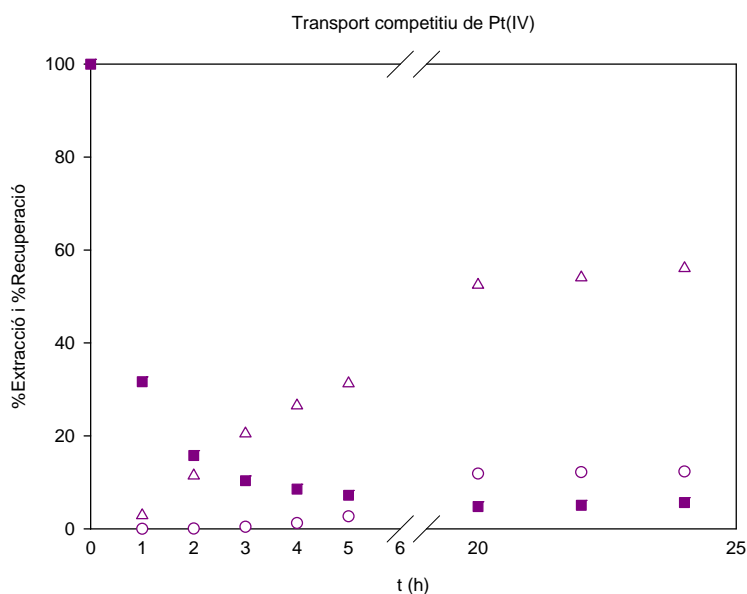


Figura 4.47. Transport competitiu dels ions de Pt a través de les HM i les ACM. (■) % Extracció de Pt comuna per ambdues fases, (△) % Recuperació de Pt amb HM i (○) % Recuperació de Pt amb ACM.

Així doncs, es pot concloure novament que les membranes ACM són més eficients que les HM per a una concentració de transportador determinada. D'altra banda, la possibilitat d'immobilitzar quantitats més elevades d'Aliquat 336 a la matriu de les HM és el seu gran avantatge ja que augmenta considerablement la seva eficiència per unitat d'àrea, tot i que el transport en sí no és tant eficient com caldria esperar.

4.4.6. Comparació de diferents sistemes de membrana pel transport de Pt(IV)

En darrer lloc es van comparar diferents sistemes de membrana: ACM, HM, PIM i SLM. En aquest estudi es van tenir en compte factors que influeixen en el transport de Pt(IV) com ara la quantitat de transportador a la membrana, la composició de la matriu orgànica, la presència de la matriu inorgànica de les HM, els valors dels fluxos i el gruix de les membranes. A la Taula 4.25. es mostren els valors dels fluxos pels quatre sistemes i les condicions experimentals sota les quals es van desenvolupar els experiments.

Taula 4.25. Comparació de les diferents membranes amb Aliquat 336 pel transport de Pt(IV). Fase de càrrega: 10mg L^{-1} Pt(IV) a NaCl 0,5M, pH=2. Fase de recuperació: NaClO_4 0,5 M, pH=2.

TIPUS DE MEMBRANA	Aliquat 336 (g/m^2)	MATRIU ORGÀNICA	MATRIU INORGÀNICA	GRUIX (μm)	$-J_{\text{feed}}$ ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)	$-J'_{\text{feed}}$ ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)
ACM	14,1	10% PSf/piperazina	No	70 ± 5	$5,2\times 10^{-6}$	$2,9\times 10^{-6}$
HM	14,1	CTA/NPOE	Si	90 ± 7	$3,0\times 10^{-6}$	$2,2\times 10^{-6}$
PIM	14,1	CTA/NPOE	No	55 ± 5	$4,5\times 10^{-6}$	$2,0\times 10^{-6}$
SLM	6,0-16,0	NPOE	No	125	$5,8\times 10^{-6}$	$5,8\times 10^{-6}$

Els valors de flux (J) van ser calculats a partir del pendent de la corba d'extracció en les primeres hores de l'experiment, en aquest cas, es va escollir l'interval entre 1 i 5h per tal d'estandarditzar aquests càlculs.

Tenint en compte que cada tipus de membrana és diferent, es va considerar la normalització d'aquests fluxos respecte al gruix de cada membrana per a comparar directament la totalitat dels sistemes (Taula 4.25.). Així doncs, el paràmetre J' es calcula considerant els diferents gruixos de membrana i prenent el gruix d'un d'aquests sistemes de membrana com a referència, en aquest cas el de les SLM.

Pel que fa als valors dels fluxos, encara que les SLM presentin grans desavantatges com una estabilitat baixa i un temps de vida curt, aquest tipus de membranes mostraven els fluxos de transport més elevats dels quatre sistemes estudiats. Com era d'esperar també, les ACM són les segones més ràpides i les PIM i les HM tenien un comportament similar front al transport de Pt(IV). Considerant el valor de J' , es pot observar que el transport amb les HM estava lleugerament afavorit respecte a les PIM igual que s'havia descrit per a un altre sistema transportador/metall⁷.

En vista d'aquests resultats, es pot dir que cal continuar treballant amb l'objectiu de millorar les condicions que presenten les membranes ACM, PIM i HM. En aquest sentit, s'ha d'assolir l'eficiència de transport que presenten les SLM, però amb la versatilitat, estabilitat i selectivitat que s'ha aconseguit amb les altres membranes.

4.5. Bibliografia

- ¹ W.S. Gibbons, H.M. Patel, R.P. Kusy, Effects of plasticizers on the mechanical properties of poly(vinyl chloride) membranes for electrodes and biosensors, *Polymer* 38(11) (1997) 2633.
- ² M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
- ³ P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- ⁴ J.K. Sears, J.R. Darby, *Technology of Plasticizers*, John Wiley & Sons, New York, 1982, p. 1174.
- ⁵ M. Sugiura and, M. Kikkawa, Effect of plasticizer on carrier-mediated transport zinc ion through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 22(11) (1987) 2263.
- ⁶ M. Sugiura, M. Kikkawa, and S. Urita, Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranas, *J. Membrane Sci.*, 42, (1989) 47.
- ⁷ M. Resina, J. Macanás, J. de Gyves and M. Muñoz, Zn(II), Cd(II) and Cu(II) separation through organic-inorganic hybrid membranes containing di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid as a carrier, *J. Membrane Sci.*, 268 (2006) 57.
- ⁸ E.L. Cussler, *Proceedings of Engineering with Membranes*, Granada, Spain, June 3–6, I (2001) 3.
- ⁹ J. Macanas, D.N. Muraviev, M. Oleinikova, M. Muñoz, Separation of zinc and bismuth by facilitated transport through activated composite membranes, *Solv. Extr. Ion Exch.* 24(4) (2006) 565.
- ¹⁰ P.A. Mirau, *A Practical Guide to Understanding the NMR of Polymers*, Wiley-Interscience, New Jersey, 2005.
- ¹¹ R.K. Harris, B.E. Mann, *NMR and The Periodic Table*, Academic Press, 1978
- ¹² R. Peña-Alonso, F. Rubio, J. Rubio, The Role of γ -Aminopropyltriethoxysilane (γ -APS) on Thermal Stability of TEOS-PDMS Ormosils, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 36 (2005) 77.
- ¹³ F. Babonneau, NMR characterization of hybrid siloxane-oxide materials, *New J. Chem.* 18 (1994) 1065.
- ¹⁴ N.S. Murthy, S.T. Correale, H. Minor, Structure of the amorphous phase in crystallisable polymers: poly(ethyleneterephthalate), *Macromolecules* 24 (1991) 1185.
- ¹⁵ G. Vancso, D. Snetvy, I. Tomka, Structural changes during polystyrene orientation: a study of optical birefringence and wide angle X-ray scattering, *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (1991) 1351.
- ¹⁶ E. Pretsch, *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, Alhambra S.A., Madrid, 1988.
- ¹⁷ Catàleg ABCR. Silanes, Siicones and Metal_organics. Gelest Inc.. Tullytown, USA.
- ¹⁸ A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown ether carrier application to copper ions transport, *Mater. Sci. Eng. C* 25 (4) (2005) 436–443.
- ¹⁹ 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. Membrane Sci.* 228 (2) (2004) 149–157.
- ²⁰ O. Arous, H. Kerdjoudj, P. Seta, Comparison of carrier-facilitated silver (i) and copper (ii) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *J. Membrane Sci.* 241 (2) (2004) 177–185.

- ²¹ O. Kebiche-Senhadji, 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. Membrane Sci.* 310 (2008) 438.
- ²² P.K. Shafizdeh, G.W. Brradburg, Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen at low temperatures, *J. Appl. Polym. Sci.* 23 (1979) 1431.
- ²³ J.A. Calzado, Separació de Compostos Aniònics i Neutres amb Membranes de Transport Facilitat. Milliores en la Selectivitat, Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 2001.
- ²⁴ T. Gumí, Membranes en la separació enantiomèrica del fàrmac propranolol. Desenvolupament i caracterització, Universitat Autònoma de Barcelona, 2004.
- ²⁵ M. Muñoz, M. Oleinikova, R. García-Valls and M. Valiente, Procedimiento para la obtención de membranas Compuestas para el Transporte de Especies Químicas, Patent no. P2000000536, Spain, 2000.
- ²⁶ J. Macanás, Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas, tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 2006.
- ²⁷ C. Fontas, C. Palet, V. Salvado, M. Hidalgo, A hollow fiber supported liquid membrane based on Aliquat 336 as a carrier for rhodium(III) transport and preconcentration, *J. Membrane Sci.* 178(1-2) (2000) 131.
- ²⁸ M. Muzikar, C. Fontas, M. Hidalgo, J. Havel, V. Salvado, A preconcentration system using polyamine Metalfix-Chelamine resin for the on-line determination of palladium(II) and platinum(IV) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Talanta* 70(5) (2006) 1081.
- ²⁹ F. Ramon, Síntesi i avaluació de les propietats de transport de membranas comportes activades per a l'extracció de Cr(VI), Treball de Recerca, Universitat Autònoma de Barcelona, 2004.
- ³⁰ R. Singh, Characteristics of a chlorine-resistant reverse osmosis membrane, *Desalination*, 1994, 95, 27.
- ³¹ R. Singh, Polyamide polymer solution behaviour under chlorination conditions, *J. Membr. Sci.* 1994, 88, 285.
- ³² T. Kawaguchi, H. Tamura, Chlorine-resistant membrane for reverse osmosis. I. Correlation between chemical structures and chlorine resistance of polyamides, *J. Appl. Polym. Sci.* 1984, 29, 3359.
- ³³ J. Glater, S.K. Hong, M. Elimelech, The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane, *Desalination*, 95 (1994) 325-345.
- ³⁴ S. Konagaya, H. Kuzumoto, O. Watanabe, New reverse osmosis membrane materials with higher resistance to chlorine, *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 75, 1357.
- ³⁵ T. Shintani, H. Matsuyama, N. Kurata, T. Ohara, Development of a Chlorine-Resistant Polyamide Nanofiltration Membrane and Its Field-Test Results, *J. App. Polym. Sci.* 106 (2007), 4174.
- ³⁶ M. Oleinikova, M. Muñoz, J. Benavente,; M. Valiente, Evaluation of Structural Properties of Novel Activated Composite Membranes Containing Organophosphorus Extractants as Carriers, *Langmuir* 16(2) (2000) 716.

- ³⁷ M. Oleinikova, C. Gonzalez, M. Valiente, M. Muñoz, Selective transport of zinc through activated composite membranes containing di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid as a carrier, *Polyhedron* 18(25) (1999) 3353.
- ³⁸ J.S. Preston, A.C. du Preez, The solvent extraction of cobalt, nickel, zinc. Copper, calcium, magnesium, and the rare-earth by organophosphorus acids, Report No. M378, MINTEK
- ³⁹ Nghiem, P. Mornane, I.D. Potter, J.M. Perera, R.W. Cattrall and S.D. Kolev, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *J. Membrane Sci.* 281 (2006) 7.
- ⁴⁰ A. Mellah, D. Benachour, The solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in kerosene diluent, *Chem. Eng. Proc.* 45 (2006) 684.
- ⁴¹ D.A. Lannon, E.J. Hoskins, Effect of plasticizers, fillers, and other additives on physical properties, in: P.D. Ritchie (Ed.), *Physics of Plastics*, Iliffe Books Ltd., London, 1965.
- ⁴² M. Sugiura, Transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes containing hinokitiol and flavonol carriers, *Sep. Sci. Technol.* 25 (11–12) (1990) 1189.
- ⁴³ M. Sugiura, Effect of polyoxyethylene n-alkyl ethers on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 27(2) (1992) 269.
- ⁴⁴ I.P. Alimarin, T.V. Rodionova, V.M. Ivanov, Extraction with thio and dithio phosphorous acids, *Russ. Chem. Rev.* 58 (1989) 1500.
- ⁴⁵ C. Guizard, A. Bac, M. Barboiu, N. Hovnanian, Hybrid organic–inorganic membranes with specific transport properties. Applications in separation and sensors technologies, *Separation and Purification Technol.* 25 (2001) 167.
- ⁴⁶ M. Muñoz, M. Oleinikova, Transport of rare earth metal ions through activated composite membranes containing dehpa, *Solv. Ext. Ion Exch.* 18 (2) (2000) 401.
- ⁴⁷ J. de Gyves, E. Rodríguez, Metal ion separations by supported liquid membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2182.
- ⁴⁸ I.S. Levin, V.V. Sergeeva, V.A. Tarasova, V.I. Varentsova, T.F. Rodina, I.A. Vorsina, N.E. Kozlova, B.I. Kogan, Extraction of metals by alkyl dithiophosphoric acids, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 18 (6) (1973) 1643.
- ⁴⁹ L. Wang, R. Paimin, R.W. Cattrall, S. Wei, S.D. Kolev, The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membranes, *J. Membrane Sci.* 176 (1) (2000) 105.
- ⁵⁰ I. Ortiz, E. Bringas, M. Fresnedo San Roman, A.M. Urriaga, Selective Separation of Zinc and Iron from Spent Pickling Solutions by Membrane-Based Solvent Extraction: Process Viability, *Sep. Sci. Technol.* 39(10) (2004) 2441.
- ⁵¹ C. Fontàs, V. Salvadó, M. Hidalgo, Solvent extraction of Pt(IV) by Aliquat 336 and its application to a solid supported liquid membrane system, *Solv. Extr. Ion Exch.* 17 (1999) 149.
- ⁵² 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.

-
- ⁵³ 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. Membrane Sci.* 249 (1/2) (2005) 143.
- ⁵⁴ C. Fontas, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo, P. Seta, Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM), *J. Membrane Sci.* 263 (1-2) (2005) 96-102.
- ⁵⁵ C. Fontas, 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. Membrane Sci.* 290(1+2) (2007) 62.
- ⁵⁶ 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
- ⁵⁷ M. Resina, J. Macanás, J. de Gyves, M. Muñoz. Development and characterization of hybrid membranes based on an organic matrix modified with silanes for metal separation, *J. Membrane Sci.* 289 (2007) 150.

APARTAT 5

CONCLUSIONS

Make sure you have finished speaking before your audience has finished listening.

Dorothy Garnoff

5. CONCLUSIONS

Considerant els resultats exposats en aquesta memòria, es pot concloure de forma general que les membranes desenvolupades tenen propietats adequades per a la separació eficient dels metalls d'estudi. A més, les tècniques emprades per a la preparació dels dos tipus de membrana són versàtils per a l'obtenció de materials de naturalesa diferent que es poden emprar en aplicacions molt diverses. Per tant, s'acompleixen en gran mesura els objectius inicialment plantejats.

De forma específica es ressalten les següents conclusions dels estudis presentats en aquesta memòria:

5.1. Avaluació del transport mitjançant membranes híbrides

S'han desenvolupat les membranes híbrides mitjançant la tècnica d'inversió de fase anomenada Precipitació per Evaporació Controlada i s'han aplicat al transport selectiu i facilitat d'ions metàl·lics continguts a solucions aquoses. Els transportadors han estat immobilitzats en un suport polimèric, evitant així la seva pèrdua durant els experiments portats a terme.

a) Es pot concloure que les membranes híbrides que contenen D2EHPA transporten quantitativament Zn^{2+} , fins i tot en presència de Cd^{2+} i Cu^{2+} com a elements interferents.

b) Les membranes híbrides que contenen el transportador D2EHDTPA, presenten fluxos de transport més grans que les que només tenen D2EHPA inclús quan la concentració de D2EHPA és més elevada. Si la membrana conté només D2EHDTPA, tant el Cd^{2+} com el Zn^{2+} passen a la fase de recuperació, essent el Cd^{2+} lleugerament més ràpid. Si la solució conté Zn^{2+} , Cd^{2+} i Cu^{2+} , el Cu^{2+} s'extrau considerablement però la seva recuperació és molt baixa perquè la constant del complex amb el transportador és molt elevada i dificulta la seva recuperació.

c) Les membranes que contenen la barreja dels dos transportadors, D2EHPA i D2EHDTPA, poden modular el transport de metalls segons la quantitat de transportador i l'afinitat d'aquests pels metalls estudiats. Els resultats mostren que com més gran és la quantitat de D2EHDTPA a la membrana, major és el percentatge de recuperació. Es demostra a més, que el transport depèn de la proporció de D2EHDTPA a la membrana i no de la quantitat total de transportadors en la mateixa.

d) Finalment, les membranes híbrides que contenen Clorur de metiltriocetilamoni (Aliquat 336), poden incorporar més transportador a la seva matriu, respecte a les ACM, augmentant de forma considerable la seva eficiència per àrea de membrana. Considerant els resultats globals d'extracció i recuperació, es pot considerar el NaClO_4 com el millor candidat per a portar a terme la recuperació de Pt(IV). Si la solució estudiada conté una barreja dels metalls Pt(IV) i Pd(II), es pot separar de forma selectiva el Pt(IV).

També s'ha portat a terme l'avaluació de l'estabilitat de les membranes PIM/D2EHPA, HM/D2EHPA i HM/D2EHDTA durant diversos cicles d'aplicació.

e) S'observa a partir de la velocitat de transport que aquest tipus de membranes són estables ja que el transportador es manté al llarg dels cicles.

S'ha estudiat la separació del zinc contingut a una solució sintètica de composició similar a les de la indústria del recobriment de superfícies que contenen sals metàl·liques. S'han emprat membranes híbrides amb D2EHPA com a transportador.

f) A les solucions sintètiques que només contenen Zn^{2+} , el transport es veu clarament afavorit amb D2EHPA tot i la presència d'una matriu sintètica complexa. Si hi ha una barreja multielemental de Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} i Cu^{2+} el més transportat és el Zn^{2+} , però en un percentatge força inferior al de l'estudi individual. El Fe^{2+} també es transporta però en menor percentatge i per Cd^{2+} i Cu^{2+} no s'observa transport. La presència d'aquests metalls a la solució de càrrega pot provocar un efecte de bloquejant si el transportador es complexa amb ells amb una constant més elevada que la del zinc.

5.2. Avaluació del transport mitjançant membranes compostes activades

S'ha portat a terme el desenvolupament de membranes compostes activades estables mecànicament, mitjançant la tècnica de recobriment anomenada Polimerització Interfacial pel transport selectiu i facilitat d'ions metàl·lics (Pt(IV) i Pd(II)) continguts a solucions aquoses.

a) Les membranes compostes activades, que contenen el transportador Clorur de metiltriocetilamoni (Aliquat 336) es van preparar amb piperazina, donada la seva elevada eficiència de transport i estabilitat front a l'oxidació i amb un 10% de polisulfona.

b) De la mateixa manera que amb les membranes híbrides, es pot considerar el NaClO_4 com la millor fase de recuperació de Pt(IV). Pel pal·ladi, tant la tiourea com el perclorat donen percentatges de recuperació similars, però les molècules de tiourea difonen a través de la membrana cap a la fase de càrrega, complexant el metall present. Per aquest motiu, es va descartar com a fase de recuperació pels experiments de transport.

c) A través de les ACM, tots dos metalls, platí i pal·ladi podrien ser extrets quantitativament d'una solució multielemental que contingui altres metalls. El transport de platí i pal·ladi a través de les ACM es veu afavorit si es comparen amb les membranes híbrides quan contenen la mateixa concentració de transportador.

5.3. Caracterització de les membranes híbrides i compostes activades

S'han analitzat la composició, la morfologia i l'estabilitat tèrmica de les membranes híbrides dissenyades, amb diferents tècniques de caracterització. La conclusió general a la que s'ha arribat és que les membranes es poden preparar en un rang de composició determinat sense tenir canvis estructurals significatius; no obstant, cal dir que aquest rang no és gaire ampli.

S'han fet servir les diferents tècniques analítiques com l'Espectroscòpia Infraroja amb Reflexió Total Atenuada, l'Anàlisi Termogravimètrica, la Calorimetria Diferencial de Rastreig, la Microscòpia Confocal i Electrònica de Rastreig, l'Espectroscòpia d'Energia Dispersiva, la Ressonància Magnètica Nuclear de ^{29}Si i la Difracció de Raigs X.

a) Amb la tècnica FT-IR/ATR es confirma la presència dels principals components de la membrana per la identificació dels pics principals, entre ells el transportador. Es pot observar que es manté la característica àcida del transportador, la qual cosa afavoreix les propietats de transport adients per aquest tipus de membrana.

b) L'obtenció dels espectres ^{29}Si NMR es fan servir per a caracteritzar els diferents entorns de coordinació dels àtoms de silici. Es pot deduir l'existència d'una estructura entrecreuada i afirmar que l'addició de components inorgànics implica la formació de membranes asimètriques.

c) La Microscòpia Laser Confocal permet identificar la matriu orgànica i els dominis inorgànics presents als materials compostos. D'altra banda, amb les fotografies de SEM es pot observar l'homogeneïtat superficial de les membranes híbrides constituïdes per triacetat de cel·lulosa i silans. En general es veu que la superfície de les membranes estan lliures d'irregularitats i fractures.

d) Amb la tècnica EDS l'existència de P (del transportador) i Si (de la part inorgànica) pot ser detectada a la membrana.

e) Amb els estudis de la degradació tèrmica es pot observar la pèrdua dels principals components de la membrana. En aquest sentit, es pot afirmar que la variació de la composició no afecta fortament a la seva estabilitat tèrmica. A més amb la tècnica DSC és possible determinar les temperatures de transició vítria (T_g) de cada membrana. Els valors de T_g estan en concordança amb el fet de que a major T_g , major rigidesa presenta la membrana i conseqüentment, el transport de metall és menor.

5.4. Epíleg

La novetat més important d'aquesta memòria és que s'han desenvolupat membranes híbrides amb característiques adequades per a la separació d'ions metàl·lics continguts a solucions aquoses. Les tècniques emprades per a la preparació de les membranes són versàtils per tal d'obtenir materials que es poden emprar en aplicacions molt diverses.

En aquest sentit es vol destacar la possibilitat de modificar les membranes amb materials que no afectin la seva estructura però que, en canvi, superin les seves propietats envers al transport i la selectivitat. S'obre la porta doncs, a la modificació amb altres materials sòlids, que podrien tenir aplicacions interessants, com per exemple, en catàlisi.

ANNEXOS


CARACTERÍSTIQUES DELS METALLS I PUBLICACIONS


A continuació es mostren algunes propietats dels metalls estudiats en aquesta memòria, així com els diferents articles, publicats o en vies de publicació, en els quals es mostra la investigació realitzada.


- I. Taules de les propietats, aplicacions, efectes sobre la salut i sobre el medi ambient dels diferents metalls estudiats.
- II. M. Resina, J. Macanás, J. de Gyves, M. Muñoz, Zn(II), Cd(II) and Cu(II) separation through organic-inorganic Hybrid Membranes containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid or di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid as a carrier, *Journal of Membrane Science* 268 (2006) 57.
- III. M. Resina, C. Fontàs, C. Palet, M. Muñoz, Selective transport of platinum(IV) and palladium(II) through hybrid and activated composite membranes containing Aliquat 336, *Desalination* 200 (2006) 100.
- IV. M. Resina, J. Macanás, J. de Gyves, M. Muñoz, Development and characterization of hybrid membranes based on an organic matrix modified with silanes for metal separation, *Journal of Membrane Science* 289 (2007) 150.
- V. 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), *Journal of Membrane Science* 311(1-2) (2008) 235.
- VI. M. Resina, J. Macanás, C. Fontàs, C. Palet, M. Muñoz, A comparative study of the selective transport of Zn/Cd and Pt/Pd couples with activated composite membranes and hybrid membranes. *Desalination. Acceptat.*

ANNEX I


CARACTERÍSTIQUES DELS METALLS

Propietats Zinc			
Nom, símbol, n. atòmic	Zinc, Zn, 30	 <p>Descobridor Andreas Marggraf (1746)</p> <p>Ordre en abundància: 23</p>	Països productors
Sèrie química	Metall de transició		<p>Xina Austràlia Kazakhstan Estats Units</p>
Grup, període, bloc	12, 4, d		
Densitat	7140 kg/m ³		
Duresa Mohs	2,5		
Aparença	Blau pàl·lid grisós		
Massa atòmica	65,409 u		
Estats d'oxidació (òxid)	2 (amfòter)		
Estat de la matèria	Sòlid (diamagnètic)		
Conductivitat elèctrica	16,6 x 10 ⁶ m ⁻¹ Ω ⁻¹		
Conductivitat tèrmica	116 W/(m·K)		
Aplicacions			
<p>Les principals aplicacions del zinc són el galvanizat de l'acer, els aliatges i el recobriments protector d'altres metallsⁱ.</p> <p>Altres usos del zinc són les bateries de Zn-AgO, bateries de zinc-aire, peces de fundició injectada, metal·lúrgia de metalls preciosos i eliminació de la plata del plom, segons el mètode de Parkes, per addició de zinc metàl·lic pur. Després d'afegir zinc al plom líquid, en refredar, s'obté un aliatge sòlid de plata, zinc i plom,. D'aquest aliatge s'expulsa el zinc per destil·lació i el plom per oxidacióⁱⁱ.</p>			
Efectes sobre la salut			
<p>El zinc és un element químic essencial que intervé en el metabolisme de proteïnes i àcids nucleics, l'activitat d'enzims, el sistema immunològic, la percepció del gust i l'olfacte i en la síntesi de l'ADN.</p> <p>Diverses proteïnes que contenen zinc són la insulina, les proteïnes dit de zinc (<i>zinc finger</i>, que es troben a la transcripció de l'ADN) i diversos enzimsⁱⁱⁱ.</p>			
<p>Deficiència</p> <p>La deficiència de zinc pot provocar: retard en el creixement, pèrdua de cabell, diarrea, impotència, lesions oculars i de pell, pèrdua de la gana, pèrdua de pes, problemes de cicatrització i anomalies en l'olfacte^{iv}.</p>		<p>Excés</p> <p>L'excés de zinc es deu a baixos nivells de coure, alteracions en la funció del ferro i disminució en la funció immunològica. L'acumulació de zinc a l'organisme pot produir defectes en els nadons, causar úlcers d'estómac, irritació de la pell, vòmits, nàusees i anèmia, danyar el pàncrees i dificultar el metabolisme de les proteïnes causant arteriosclerosi, causar desordres respiratoris i hipersensibilitat^{iv}.</p> <p><i>Dosi tòxica dieta humana: 150-600mg/dia</i> <i>Dosi letal dieta humana: 6000mg/dia</i></p>	
Efectes sobre el medi ambient			
<p>El zinc existeix de forma natural a l'aigua i el sòl, però les concentracions estan augmentant per causes no naturals, a causa de l'addició de zinc a través de les activitats humanes, com la mineria, la combustió de carbó i el processat de l'acer^v.</p> <p>Una de les conseqüències més importants és que els rius estan dipositant fang contaminat amb zinc a les seves ribes. Alguns peixos poden acumular zinc als seus cossos i aquest és capaç de biomagnificar-se a la cadena alimentària. El zinc pot ser una amenaça per al bestiar i també per a les plantes, ja que acumulen zinc que els seus sistemes no poden assimilar. Finalment, el zinc pot interrompre l'activitat biològica en els sòls, amb influències negatives en l'activitat de microorganismes i cucs, alentint la descomposició de la matèria orgànica^{iv}.</p>			

Propietats Cadmi			
Nom, símbol, n. atòmic	Cadmi, Cd, 48	 <p>Descobridor Fredrich Stromeyer (1817)</p> <p>Ordre en abundància:65</p>	Països productors Estats Units Canadà Mèxic Austràlia Bèlgica Luxemburg, Espanya República de Corea Argentina Bolívia Xile Perú
Sèrie química	Metall de transició		
Grup, període, bloc	12, 5, d		
Densitat	8650 kg/m ³		
Duresa Mohs	2,0		
Aparença	Platejat gris metàl·lic		
Massa atòmica	112,411 u		
Estats d'oxidació (òxid)	2 (lleument bàsic)		
Estat de la matèria	Sòlid (ferromagnètic)		
Conductivitat elèctrica	13,8 x 10 ⁶ m ⁻¹ Ω ⁻¹		
Conductivitat tèrmica	96,8 W/(m·K)		
Aplicacions			
<p>La major part del cadmi produït s'empra en la fabricació de bateries níquel-cadmi. Una part important en galvanoplàstia i algunes sals es fan servir com pigments. S'empra en aliatges, en protecció contra la corrosió, en barres de control en fissió nuclear, en alguns semiconductors o com estabilitzants de plàstics^v.</p>			
Efectes sobre la salut			
<p>Els aliments rics en cadmi poden incrementar la concentració en els humans. La sang transporta el metall a la resta del cos on pot incrementar els efectes per potenciació del cadmi present. Si es respira, pot danyar severament els pulmons, causant fins i tot la mort. Primer és transportat cap al fetge a través de la sang i allà s'uneix a proteïnes per a formar complexos que són transportats cap als ronyons, on s'acumula causant un dany en el mecanisme de filtració. Això causa la excreció de proteïnes essencials i sucres del cos, i el consegüent dany dels ronyons^{vi}.</p>			
Exposició curta durada Irritació dels ulls i del tracte respiratori. La inhalació de fums pot provocar edema pulmonar i febre ^{vii} .		Exposició prolongada Els pulmons poden resultar afectats per la exposició prolongada o repetida a les partícules de pólvores amb Cd. Pot afectar al ronyó, donant lloc a una proteïnúria. Altres efectes sobre la salut són diarrees, mal de panxa i vòmits severs, fractura d'òssos, possibilitat d'infertilitat, dany al sistema nerviós central i al sistema immune, desordres psicològics, alteració de l'ADN i desenvolupament de càncer ^{vii} .	
		<p><i>Dosi tòxica dieta humana: 3-330mg/dia</i> <i>Dosi letal dieta humana:1500-9000mg/dia</i></p>	
Efectes sobre el medi ambient			
<p>El cadmi és alliberat per la descomposició de roques, focs forestals i volcans, crema de residus urbans i crema de combustibles fòssils. Les aigües residuals amb cadmi procedeixen de la producció de Zinc, dels minerals de fosfat i de les bioindústries del fem. Quan les concentracions en el sòl són altes pot influir en els processos dels microorganismes i amenaçar a tot l'ecosistema^{iv}.</p>			

Propietats Coure			
Nom, símbol, n. atòmic	Coure, Cu, 29	 <p>(~9500aC)</p> <p>Ordre en abundància:25</p>	Països productors Xile Indonèsia Estats Units Austràlia Rússia Perú Canadà Polònia Xina Kazakhstan
Sèrie química	Metall de transició		
Grup, període, bloc	11, 4, d		
Densitat	8920 kg/m ³		
Duresa Mohs	3,0		
Aparença	Metàl·lic		
Massa atòmica	63,536 u		
Estats d'oxidació (òxid)	2, 1 (lleument bàsic)		
Estat de la matèria	Sòlid (ferromagnètic)		
Conductivitat elèctrica	1,6778 x 10 ⁸ m ⁻¹ Ω ⁻¹		
Conductivitat tèrmica	401 W/(m K)		
Aplicacions			
<p>El sulfat de coure (II) és el compost de major importància industrial, les seves principals aplicacions es troben en l'agricultura, especialment com a fungicides i insecticides, com a pigments, en solucions galvanoplàstiques, com a absorbent en tints i com a catalitzadors. També és l'agent més àmpliament utilitzat en la prevenció de la putrefacció de fusta, teles i xarxes de pesca.</p> <p>El coure pur es fa servir principalment en la fabricació de cables elèctrics. mentre que els aliatges s'empren en monedes, ceràmica, bijuteria, circuits integrats, electroimants, sistemes de calefacció i aire condicionat, fontaneria, microones, etc^l.</p>			
Efectes sobre la salut			
<p>El coure és un element traça essencial pels humans. Encara que podem absorbir-ne concentracions proporcionalment altes, un excés pot causar-nos problemes. Pels éssers humans el coure és important en la formació dels óssos i en la síntesi de l'hemoglobina^{iv}.</p>			
<p>Deficiència</p> <p>La carència de coure pot provocar anèmia i un escàs desenvolupament dels óssos. La malaltia de Wilson és un trastorn hereditari que provoca l'acumulació de coure al fetge i altres òrgans, produint hepatitis i alteracions renals^{iv}.</p>			
<p>Exposició curta durada</p> <p>El contacte repetit pot produir sensibilització de la pell. La inhalació del fum pot originar febre dels fums metàl·lics causada per una hipersensibilitat^{vii}.</p>		<p>Exposició prolongada</p> <p>Exposicions llargues al coure poden irritar el nas, la boca i els ulls i causar mal de cap, d'estómac, marejos, vòmits i diarrees. Una presa gran de coure pot causar dany al fetge i els ronyons i fins i tot la mort^{iv}.</p> <p><i>Dosi tòxica dieta humana: 10mg/dia</i> <i>Dosi letal dieta humana: 3,5g/dia</i></p>	
Efectes sobre el medi ambient			
<p>Entra en l'aire a través de l'alliberament durant la combustió de fuel, i hi roman per un període de temps elevat abans de dipositar-se als sòls per la pluja. Pot ser alliberat per processos naturals com les tempestes de pols, descomposició de la vegetació i aerosols marins. Altres contribucions al seu alliberament són la mineria, la producció de metall, la producció de fusta, els incendis forestals i la producció de fertilitzants fosfatats. Quan el coure acaba al sòl, es troba fortament lligat a la matèria orgànica i als minerals, i és difícil que arribi a l'aigua subterrània. En canvi, en l'aigua superficial es pot desplaçar llargues distàncies. Pot interrompre l'activitat biològica en el sòl i disminuir la descomposició de la matèria orgànica^{viii}.</p>			

Propietats Platí			
Nom, símbol, n. atòmic	Platino, Pt, 78	 <p>Descobridor Julius Scaliger (1735)</p> <p>Ordre en abundància: 72</p>	Països productors Sud-àfrica Rússia Canadà Zimbabwe Estats Units
Sèrie química	Metall de transició		
Grup, període, bloc	10, 6, d		
Densitat	21450 kg/m ³		
Duresa Mohs	3,5		
Aparença	Blanc grisós		
Massa atòmica	195,078 u		
Estats d'oxidació (òxid)	2, 4 (basicitat mitjana)		
Estat de la matèria	Sòlid		
Conductivitat elèctrica	9,66 x 10 ⁶ m ⁻¹ Ω ⁻¹		
Conductivitat tèrmica	71,6 W/(m·K)		
Aplicacions			
<p>Els metalls del grup del platí s'utilitzen molt per la seva activitat catalítica i la seva baixa reactivitat. Com a catalitzador, el platí s'empra en les reaccions d'hidrogenació, deshidrogenació, isomerització, ciclació, deshidratació, deshalogenació i oxidació. El platí mostra un alt poder d'absorció respecte als gasos, especialment oxigen, hidrogen i monòxid de carboni.</p> <p>Una altra aplicació és en medicina, ja que sovint s'aplica en tractaments per a guarir el càncer^{ix}.</p> <p>El platí també és usat com a component d'elèctrodes, equipament de laboratori, contactors elèctrics, catalitzadors d'automòbils i joies.</p>			
Efectes sobre la salut			
<p>Els efectes sobre la salut estan lligats a l'enllaç que aquest forma i la immunitat de la persona que és exposada. Alguns complexos de platí fixen nitrogen i sofre en les proteïnes donant lloc a una reducció en l'essencial activitat enzimàtica.</p> <p>L'ús terapèutic del <i>cis</i>-platí pot presentar efectes secundaris com vòmits, nefrotoxicitat, ototoxicitat i mielotoxicitat (inhibició de la medulla òssia).</p> <p>Un altre perill del platí és que pot causar la potenciació de la toxicitat d'altres productes químics perillosos pel cos humà, com ara el seleni^{ix}.</p>			
Exposició prolongada			
<p>El platí en estat metàl·lic no presenta problemes, però les seves sals poden causar l'alteració de l'ADN, càncer, reaccions al·lèrgiques de la pell i de les mucoses, problemes respiratoris, danys en òrgans, com l'intestí, els ronyons i la medulla i danys en l'audició^{xi}.</p>			
<p><i>Dosi letal mamífers: 23mg/kg pes</i></p>			
Efectes sobre el medi ambient			
<p>El platí és emès a l'aire a través dels tubs d'escapament dels cotxes. Part d'aquest platí pot anar a parar a les aigües, però només s'han detectat quantitats molt petites en mostres ambientals. Els microorganismes poden ser capaços de convertir les substàncies de platí en substàncies més perilloses en sòls^x. A causa del seu elevat cost, es té molta cura per a no tenir pèrdues del metall durant els processos d'extracció i refinament, així com durant el seu ús.</p>			

Propietats Palladi			
Nom, símbol, n. atòmic	Palladi, Pd, 46	 <p>Descobridor William Wollaston (1803)</p> <p>Ordre en abundància: 71</p>	Països productors
Sèrie química	Metall de transició		<p>Rússia Sud-àfrica Canadà Estats Units</p>
Grup, període, bloc	10, 5, d		
Densitat	12023 kg/m ³		
Duresa Mohs	4,75		
Aparença	Blanc platejat metàl·lic		
Massa atòmica	106,42 u		
Estats d'oxidació (òxid)	±1 (lleument bàsic)		
Estat de la matèria	Sòlid (ferromagnètic)		
Conductivitat elèctrica	9,5 x 10 ⁶ m ⁻¹ Ω ⁻¹		
Conductivitat tèrmica	71,8 W/(m·K)		
Aplicacions			
<p>Aquest metall es fa servir principalment en el camp de les comunicacions, on s'utilitza per a revestir contactors elèctrics en dispositius de control automàtics. També s'empra com a catalitzador d'automòbils i en certs processos químics en els quals intervenen reaccions d'hidrogenació en fase líquida i gasosa^{ix}. S'usa també en odontologia com a component d'algunes amalgames dentals, en joiera i en ressorts no magnètics en rellotges.</p> <p>L'isòtop radioactiu ¹⁰³Pd s'empra com a ¹⁰³PdCl₂ en tractaments contra el càncer^{xii} emprant-lo en forma de càpsules recobertes de Titani. Es recomana l'ús del ¹⁰³Pd en tumors mal diferenciats o de creixement ràpid, ja que aquest radioisòtop allibera la seva energia ràpidament.</p>			
Efectes sobre la salut			
<p>Tots els compostos del palladi han de ser considerats com a altament tòxics i carcinògens. Pot provocar irritació de la pell, els ulls o el tracte respiratori, pot causar hipersensibilitat, nefrotoxicitat i neurotoxicitat entre altres efectes. Les solucions que contenen el metall poden provocar cremades a la pell i als ulls. El clorur de palladi és tòxic, i nociu si és ingerit, inhalat o absorbit a través de la pell i provoca danys a la medulla òssia, el fetge i els ronyons^{xiii}.</p>			
Efectes sobre el medi ambient			
<p>Els compostos de palladi tenen una toxicitat similar a la del platí. No és un metall biodegradable i l'abocament d'aigües residuals que continguin el metall pot provocar la contaminació del sòl. Així mateix, la pluja pot arrossegar el metall acumulat i concentrar-lo. La natura química i la termodinàmica del palladi, i de les seves espècies aquoses, suggereix que és mòbil quan forma complexos com a hidròxid, clorur i disulfur, depenent del pH, de la concentració de lligand i de la temperatura^{xiii}.</p>			

Propietats Ferro			
Nom, símbol, n. atòmic	Ferro, Fe, 26	 <p>(~4000aC)</p> <p>Ordre en abundància: 4</p>	Països productors
Sèrie química	Metall de transició		<p>Xina Brasil Austràlia Rússia Índia</p>
Grup, període, bloc	8, 4, d		
Densitat	7874 kg/m ³		
Duresa Mohs	4,0		
Aparença	Metàl·lic brillant grisós		
Massa atòmica	55,845 u		
Estats d'oxidació (òxid)	2,3,4,6 (amfòter)		
Estat de la matèria	Sòlid (ferromagnètic)		
Conductivitat elèctrica	9,93 x 10 ⁶ m ⁻¹ Ω ⁻¹		
Conductivitat tèrmica	80,2 W/(m K)		
Aplicacions			
<p>El ferro és el metall més emprat amb el 95% en pes de la producció mundial. L'ús més extens és per a l'obtenció d'acers estructurals. Els aliatges de ferro presenten una gran varietat de propietats mecàniques depenent de la seva composició o el tractament que s'hagi portat a terme. L'acer és indispensable pel seu baix preu i duresa, especialment en automòbils, vaixells i components estructurals d'edificis. Altres usos són la fabricació d'imants, tints, tintes i abrasius¹.</p>			
Efectes sobre la salut			
<p>És un element essencial i component de les proteïnes del transport d'oxigen i del metabolisme. També és un cofactor essencial en la síntesi de neurotransmissors com la dopamina, la norepinefrina i la serotonina.</p> <p>Per a transportar el ferro dins del cos s'empren unes proteïnes anomenades transferrines, i per a emmagatzemar-lo es fa servir la ferritina i la hemosiderina. La major part del ferro es reutilitza i se n'excreta molt poc. Pot ser trobat en carns, productes integrals, patates i vegetals¹.</p>			
<p>Excés</p> <p>Pot provocar conjuntivitis, corioretinitis i retinitis si contacta amb els teixits i roman en ells. La inhalació crònica de concentracions excessives de vapors o pólvores que continguin Fe pot incrementar el risc de desenvolupar càncer de pulmó. Altres problemes associats són l'anorèxia, l'oligúria, diarrees, hipotèrmies o acidosi metabòlica. A més, una persona intoxicada pot patir una congestió vascular al tracte gastrointestinal, al fetge, als ronyons, al cor, al cervell, a la melsa i, fins i tot, pot causar-li la mort. Com a resultat de l'acumulació al fetge, aquest pot esdevenir cirròtic i desenvolupar càncer. És la principal causa de mort entre pacients amb hemocromatosi, que és una malaltia d'origen genètic, en la qual hi ha una excessiva absorció de ferro que es diposita en el fetge. Pot causar impotència als homes i amenorrea a les dones¹.</p> <p><i>Ingesta tolerable: 0,8 mg/kg pes</i></p>			
Efectes sobre el medi ambient			
<p>Es recomana que el Fe no entri en el medi ambient perquè hi persisteix.</p> <p>En el cas de la mineria, s'incrementa l'acidesa de les aigües; quan s'oxida el ferro ferrós (soluble) a fèrric (que precipita com a hidròxid fèrric) i es genera àcid sulfúric.</p>			

Bibliografía

- ⁱ Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Capítulo 63. Metales: Propiedades químicas y toxicidad. INSHT.[Recurs en línia].<http://www.mtas.es/publica/enciclo/default.htm>. [20/12/07].
- ⁱⁱ J.S. Casas, V. Moreno, A. Sánchez, J.L. Sánchez, J. Sordo, Química Bioinorgànica, Editorial Síntesi, Madrid, España, 2001.
- ⁱⁱⁱ Lehninger. Principios de bioquímica, David L. Nelson; Michael M. Cox (Ediciones Omega) ISBN: 8428212082. ISBN-13: 9788428212083.
- ^{iv} Adriano D.C., Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risk of Metals. Springer-Verlag, New York USA, 2001.
- ^v G. Pérez, Disponibilidad de metales tóxicos en sitios contaminados. Aplicación y limitaciones de la fraccionación en la determinación de gradientes de polución, Universitat Autònoma de Barcelona, 2005.
- ^{vi} J.E. Fergusson, The heavy elements. Chemistry, Environmental Impact and Health Effects, Pergamon Press plc., UK, 1990.
- ^{vii} Fichas Internacionales de Seguridad Química ICSC: 0240. [Recurs en línia].
<http://www.mtas.es/Insht/ipcsnspn/nspn0240.htm>. [21/12/07].
- ^{viii} Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations [Recurs en línia]
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc200.htm>. [20/12/07].
- ^{ix} F.R. Hartley, Chemistry of the Platinum Group Metals. Recent Developments, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1991.
- ^x Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations [Recurs en línia]
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc125.htm> [20/12/07].
- ^{xi} Fichas Internacionales de Seguridad Química ICSC 1393. [Recurs en línia]
<http://www.mtas.es/Insht/ipcsnspn/nspn1393.htm>. [21/12/07].
- ^{xii} Kielhorn, Janet; Melber, Christine; Keller, Detlef; Mangelsdorf, Inge. Palladium - a review of exposure and effects to human health. International Journal of Hygiene and Environmental Health (2002), 205(6), 417
- ^{xiii} Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations [Recurs en línia]
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc226.htm>. [20/12/07].

ANNEX II

Journal of Membrane Science 268 (2006) 57

Zn(II), Cd(II) and Cu(II) separation through organic–inorganic Hybrid Membranes containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid or di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid as a carrier

M. Resina^a, J. Macanás^a, J. de Gyves^b, M. Muñoz^{a,*}

^a *Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Barcelona, Bellaterra E-08193, Barcelona, Spain*

^b *Departamento de Química Analítica, Escuela de Química, Universidad Nacional de México, 04510 México, D.F., México*

Received 17 December 2004; received in revised form 13 May 2005; accepted 2 June 2005

Available online 18 July 2005

Abstract

A membrane process for metal recovery from aqueous solutions was studied. Metal ions diffused from the feed solution to the stripping phase through an Hybrid Membrane containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) and/or di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid (D2EHDTPA) as a carrier. Such membranes were prepared by a sol–gel route including cellulose triacetate and polysiloxanes. Transport behaviour was evaluated for both carriers under similar experimental conditions. The transport experiments reported here concerned transport at different cycles and selectivity towards different metal ions. Using D2EHPA the membrane provided a selective transport of zinc to the stripping compartment of the membrane cell, while copper and cadmium remained in the feed compartment. Whereas, using D2EHDTPA as carrier the transport rate increased and the selectivity profiles were inverted in relation with those of D2EHPA. With a mixture of both extracting agents it was observed an intermediate behaviour in selective transport, being possible to modulate it.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: D2EHPA; D2EHDTPA; Metal transport; Membrane process; Selectivity

1. Introduction

The application of extraction techniques for removal and recovery of metals is very significant nowadays. Increasing demand of metal production led to the research of more efficient and economical methods of purification required by industry. Membrane Technology has become an important alternative to the normal processes employed for wastewater treatments, separation and recovery of target metals. Selective transport of metal ions has been widely studied with supported liquid membranes (SLM) [1,2].

Their high selectivity, high diffusion rates and the possibility of concentrating ions make them particularly useful. Despite the well-known advantages of SLM, they are

not often used for practical separation processes because of their low stability and high degradation rate. These membranes suffer the loss of carrier by dissolution into the aqueous phases and many different studies have been performed to stabilize them [3–5]. Consequently, new membrane systems based on new hybrid materials have arisen with the main objective of improving SLMs physical and chemical characteristics [6]. Organic–inorganic hybrid materials offer some advantages for the preparation of membranes with high selectivity and flux, and also exhibiting a good thermal and chemical resistance. Polymeric membranes have a good film formation; they are not expensive and can be used for any fluid volume treatment. If these membranes are cellulose triacetate based they present a high stability and good mass transport fluxes [7]. Besides, inorganic membranes are very selective and can be used in complex separations [8].

* Corresponding author. Tel.: +34 93 581 2123; fax: +34 93 581 2379.
E-mail address: Maria.Munoz@uab.es (M. Muñoz).

The main purpose of this kind of membranes is its use in facilitated transport. This transport process takes place through a facilitated mechanism due to the carrier contained inside the membrane. In order to extract metal ions from hydrometallurgical effluents, many different extracting agents have been widely used, i.e. di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) and di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid (D2EHDTPA) [9–11] which are specially appropriated for transition metal ions recovery.

D2EHPA is a carrier that in membrane processes presents a great selectivity towards Zn^{2+} , in relation to other metals such as Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} and Cd^{2+} as it has been demonstrated in some membrane processes [1].

This carrier has a hydrophobic character and a good solubility in many organic solvents. It often acts as a transport agent following a counter-transport mechanism; in this case, a crossed transport of protons and metallic ions takes place.

In addition, D2EHPA has some suitable characteristics such as high loading capacity of metal charge, good selectivity, high mass transport rates, high chemical stability, low cost and non-volatility [9].

On the other hand D2EHDTPA is an analogous molecule to D2EHPA where two sulfur atoms substitute two oxygen atoms and its acidity is slightly stronger than that of D2EHPA due to the named substitution. Its stability in aqueous solution is low due to the hydrolysis of the thiol group involving molecule decomposition to H_2S and alcohol. It has been shown that D2EHDTPA also presents a crossed transport between protons and metallic ions in a counter-transport system [12,13].

Both carriers were compared under the same experimental conditions and the transport behaviour was studied in each case. Transport experiments reported here concerned mass transfer rates, stability in cycles and selectivity towards different metal ions. Flux values were calculated and compared with other obtained with different membranes systems as Polymeric Inclusion Membrane (PIM) or Activated Composite Membranes (ACM).

Polymeric Inclusion Membrane (PIM) system has several important advantages for the separation aspects compared with SLMs: easy setup, high selectivity, and high durability. PIMs have been modelled and are formed by the precipitation of cellulose triacetate (CTA) to form a thin film [14]. They revealed superior flux values to the SLMs for the cation transport and higher durability [2].

Activated Composite Membranes (ACMs) have demonstrated high selectivity and more stable transport properties within long periods than corresponding SLMs. Membrane preparation was carried out by a known multistep procedure [15]. The final membrane is the result of applying a thin selective layer of polyamide onto a highly porous support membrane. The carrier is introduced in the second polymerisation step. ACMs transport properties have already been applied to study some substances of particular interest.

2. Experimental

2.1. Chemicals

To prepare the membrane, two polysiloxanes were used to obtain the silanes mixture: tetraethyl orthosilicate (TEOS) >98% (Merck) and dichlorodimethylsilane (DCDMS) >98% (Merck). The plasticizers tested were 2-nitrophenyl-octyl-ether (NPOE) (Fluka) and tris(2-butoxyethyl)phosphate (TBEP) 94% (Aldrich). Cellulose triacetate (CTA) (Aldrich) was used after dissolution in chloroform 99.9% (Panreac) that was used as solvent to obtain the organic matrix [14,16–18].

The carriers were di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) 97% (Aldrich) and di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid (D2EHDTPA) synthesized in our laboratory as explained elsewhere [13].

Zinc acetate hydrate 95% (Merck), copper nitrate trihydrate 99–103% (Panreac), and cadmium sulfate hydrate 99% (Panreac) were used to prepare the solutions involved in the transport experiments.

2.2. Membrane preparation

Hybrid Membranes were prepared at room temperature by mixing a cellulose triacetate matrix (0.04 g), that shows a high compatibility with the organophosphorous extractants and with polysiloxanes (0.03 g), containing different amounts of plasticizer (0.02–0.04 g) and extracting agents (0.08–0.20 g). Note that the amounts in parenthesis correspond to the quantity of each component per membrane. More detailed information will be found elsewhere [19].

The silanes mixture (DCDMS + TEOS) was added to obtain the Hybrid Membrane following a sol–gel route. Both precursors were silicon alkoxides whose hydrolysis leads to the inorganic network in the organic matrix. When all the components were placed together, they were vigorously stirred to mix them homogeneously and the mixture was poured into a Petri dish to carry out the evaporation.

Finally, the prepared membranes were cured in an oven at 80 °C during 20 h. The side of the membrane exposed to the air during the evaporation was the one used to face the solution containing the metal ion in the transport experiences.

2.3. Metal transport procedure

The measurements of ion transport were carried out using a two compartments membrane cell of 200 ml each, with a circular window where the membrane was placed separating the two aqueous phases. The membrane working area was 12 cm². The feed and stripping solutions placed in each compartment of the cell were vigorously agitated by mechanical stirrers at 2600 rpm, which is high enough to eliminate aqueous diffusion layers. The stripping phase consisted of 0.5 M HCl in all experiments carried out. To equilibrate the ionic strength with that of the stripping, NaCl 0.5 M was added to

the feed where metal ions were placed. The final conditions of the feed solution were selected from metal ions liquid–liquid extraction–equilibrium pH curves; pH was adjusted at about 2 with HNO_3 5 M. The concentration of metal ions in both solutions was determined analyzing samples by Atomic Emission Spectrometry (ICP–AES technique) using an Iris Intrepid II XSP spectrometer from Thermo Electron Company. The results of the analysis were used for plotting the extraction and back extraction time-histories for both phases.

3. Results

3.1. Transport

Membranes containing different amount of plasticizers and D2EHPA as a carrier were studied. The carrier concentration in the membrane varied between the range 180 and 300 mM, which have been demonstrated to be suitable concentrations for preparing this kind of membranes [19]. The experimental data of metal transport were expressed in terms of % extraction–back extraction versus time, in order to follow the mass transfer through the membrane. Each point represented the average of at least two experimental points. Fig. 1 shows the general behaviour of two of the developed membranes regarding zinc transport. It can be observed that transport properties of these membranes depend on the amount of carrier as suggested by bibliography [1,6]. Nevertheless, although the main factor related to transport efficiency is the amount of carrier incorporated into the membrane, the presence of NPOE and TBEP has a considerable effect in membranes containing a high amount of D2EHPA. In this case, the combination of both plasticizers increases extraction and back extraction rates.

The final back extraction percentages were not very different, however the membrane with 300 mM D2EHPA stand out as the fastest one, since it was possible to recover 86% of Zn after 7.5 h.

D2EHDTPA transport experiences were made with membranes with a final concentration of 230 mM of carrier; this

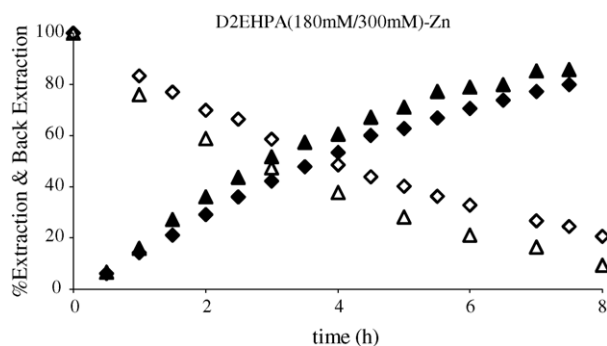


Fig. 1. Extraction/back extraction behaviour of the two membranes with different D2EHPA concentrations. (Δ) %Zn extraction 300 mM, (◇) %Zn extraction 180 mM, (▲) %Zn back extraction 300 mM, (◆) %Zn back extraction 180 mM.

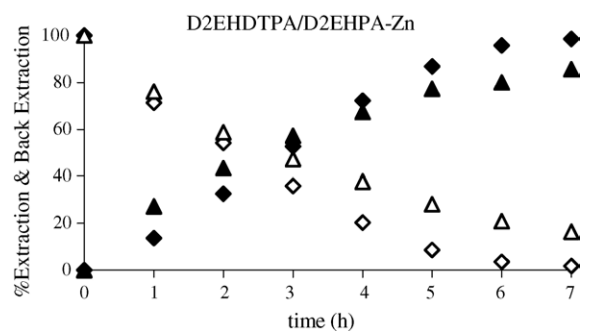


Fig. 2. Transport behaviour of both carriers, D2EHPA and D2EHDTPA. (▲) %D2EHPA–Zn back extraction, (△) %D2EHPA–Zn extraction, (◆) %D2EHDTPA–Zn back extraction, (◇) %D2EHDTPA–Zn extraction.

concentration is a compromise of the different studied ones and is showed in this article as an example of the transport behaviour observed in all cases.

In Fig. 2 we can observe the transport rates for both carriers included in membranes that are identically prepared. It is important to notice that each membrane is prepared individually and it has been observed a variability of about a 5% in membrane final thickness. It was measured with an electronic digital micrometer to be around 100 μm which is mainly due to the Cellulose Triacetate matrix [19].

The acceptable reproducibility of fluxes from membranes of the same composition reveals that membrane parameters, such as thickness, do not vary significantly from one individual membrane to another.

Membranes containing D2EHDTPA were faster when transporting zinc compared with D2EHPA membranes under the same experimental conditions. The former ones allowed about 99% metal ion recovery in 7 h.

Membranes including a mixture of both carriers were also synthesized and studied [19]. The aim of preparing such membranes was to test the synergy of the carriers that possibly will improve the physical properties, modulate selectivity and increase mass transport rates [12]. As it is shown in Fig. 3 a rate comparison has been made with this kind of membranes. Table 1 shows the prepared membranes that have

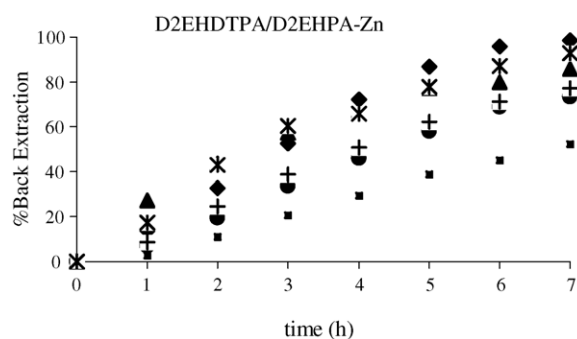


Fig. 3. Zinc transport rate comparison with six types of membranes described in Table 1. Membrane A: 230 mM D2EHDTPA (DT) (◆), B: 300 mM D2EHPA (PA) (▲), C: 25 (DT)/280 (PA) (■), D: 40 (DT)/245 (PA) (●), E: 80 (DT)/200 (PA) (+) and F: 150 (DT)/100 (PA) (✕).

Table 1
Carriers rates in the different precursor solutions membranes checked

Membrane	D2EHDTPA (mM)	D2EHPA (mM)	%D2EHDTPA
A	230	–	100.0
B	–	300	0.0
C	25	280	8.2
D	40	245	14.0
E	80	200	28.6
F	150	100	60.0

been checked in transport experiences. The casting solution contains pure D2EHDTPA in membrane A, while B contains pure D2EHPA. Membrane C–F contain both carriers in the indicated amounts. All the membranes present the same appearance and mechanical characteristics containing either pure or mixed extractants.

Experimental results represented in Fig. 3, show a logical tendency, that is, the higher percentage of D2EHDTPA in the mixed membrane, the higher the Zn final back extraction after the same period of time.

It is observed that in the same membrane system the use of both carriers is highly compatible and the extraction effects are summed up. No blocking effect into the Hybrid Membrane is observed in this case.

These preliminary studies encouraged us to use membranes with both carriers to test the selectivity experiments.

3.2. Flux calculation

With the purpose of calculating the metal transport through the membrane, the flux model proposed by Danesi was applied [20]:

$$J = (V_i/S_m) dC/dt \text{ (mol/cm}^2 \text{ s)}$$

where V_i was the volume of the feed or stripping phase; S_m the membrane working area (12 cm^2); C the concentration of ion in the stripping phase and t the time. The rate (J) was calculated from the initial slope of the concentration versus time plot using a linear regression technique. The interval from 1 to 5 h was selected to calculate flux values in order to assure the carrying out of the Danesi model [20].

Comparing our Hybrid Membranes containing D2EHPA or D2EHDTPA with Polymer Inclusion Membranes prepared by ourselves following the procedure described elsewhere [17] and Activated Composite Membranes developed in our research group [21] (Table 2), we can contrast the different behaviour of the flux. The flux values for a Hybrid Membrane containing D2EHPA 300 mM in the casting solution are compared with the values obtained using a standard Polymeric Inclusion Membrane (PIM) containing the same amount of carrier and prepared following the method described elsewhere [14].

Hybrid Membranes thickness ($100 \mu\text{m}$) is comparable to the one of Polymer Inclusion Membranes prepared by ourselves, it is important to notice that the presence of the silanes mixture does not affect to the final membrane volume.

In addition, considering this fact and that all the systems had the same hydrodynamic conditions of the aqueous phases into the transport system, we can directly compare the obtained flux values. Under high agitation speed (2600 rpm) the intrinsic membrane permeability can be obtained. The feed diffusion layer has been minimized and the diffusion into the polymeric layer is the one that controlled the transport.

The quantity of D2EHPA per unit area was calculated obtaining in both cases a value of 0.077 mmol/cm^2 .

In this case, when both membranes had the same thickness ($\ell_{\text{HM}} \approx \ell_{\text{PIM}}$) and membrane concentration, the flux was slightly higher for those membranes containing silanes demonstrating that its presence raised the mass transport.

In addition, Hybrid Membranes containing D2EHDTPA 230 mM in the precursor membrane solution was compared with an Activated Composite Membrane (ACM) prepared using a 500 mM D2EHDTPA casting solution [15]. The amount of D2EHDTPA per area unit was 0.043 mmol/cm^2 for the Hybrid Membranes whereas 0.023 mmol/cm^2 for the ACM. Membrane thickness was practically the same. ACMs thickness (ℓ_{ACM}) was about $105 \mu\text{m}$ for both polysulfone and polyamide layers without the non-woven support. The flux values were also similar. Nevertheless ACMs had less amount of carrier per unit area that was equilibrated with an increase in the acid concentration in the receiving phase (2.2 M HCl) what means a higher proton presence to enhance the driving force for facilitated transport.

We can conclude that our membranes presented a high Zn^{2+} flux and the reason was the elevated affinity that the D2EHDTPA showed for the hybrid matrix. In such dense polymer medium, the fixed carrier molecules facilitated the diffusion and accelerated the transport of Zn^{2+} along the membrane to the stripping phase [8].

3.3. Metal retention

The percentage of metal accumulated inside the membrane was calculated using the following expression:

$$\begin{aligned} \% \text{ metal retention} \\ = 100 - (\% \text{ extraction} + \% \text{ back extraction}) \end{aligned}$$

For all the cases (except D2EHPA 300 mM) the profile was the same; the metal amount inside the membrane rose at the beginning and decreased slowly. The first part of the plot was related to the charge of the membrane and the rest corresponded to the progressive discharge of the metal ion into the recovery phase (Fig. 4). On the other hand, D2EHPA presented no metal retention which supposed that the extraction and back extraction fluxes were equilibrated and that nearly all the metal that arrived to the membrane was extracted to the stripping phase immediately. It is necessary to consider the importance of the metal retention study in order to know the lag time that is a decisive parameter for the development of further applications [22].

Table 2

Flux comparison among Hybrid Membranes and polymer inclusion membranes and activated composite membranes

Flux casting solution conc.	J_{HM} D2EHPA (300 mM)	J_{PIM} D2EHPA (300 mM)	J_{HM} D2EHDTPA (230 mM)	J_{ACM} D2EHDTPA [21] (500 mM)
Feed ($\times 10^{10}$ mol/cm ² s)	4.3	3.4	5.4	6.2
Stripping ($\times 10^{10}$ mol/cm ² s)	5.3	3.6	6.2	5.4

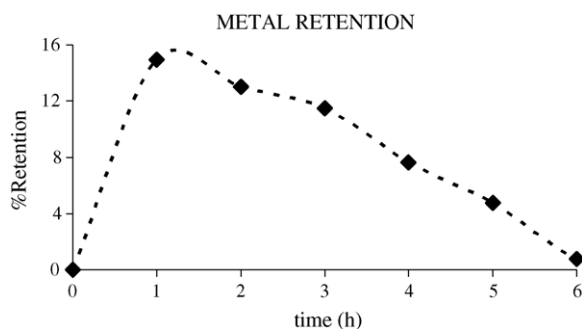
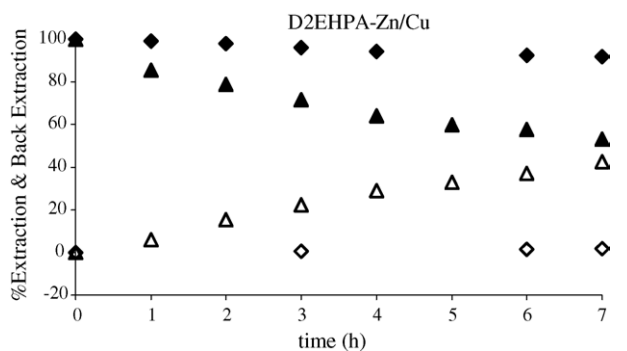
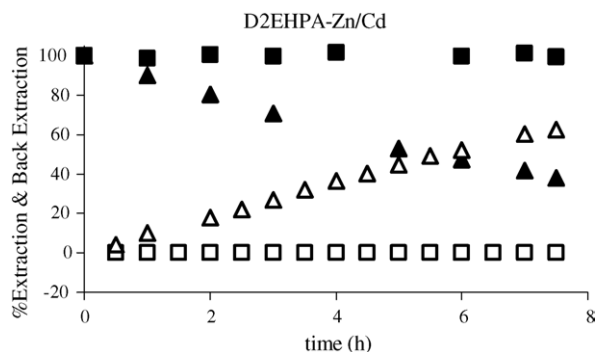


Fig. 4. Metal retention profile for membranes containing D2EHDTPA. The dotted line is not a model representation.

3.4. Selectivity

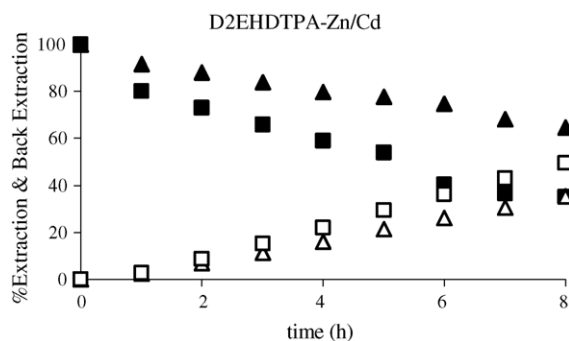
The metal ions used for these selectivity experiences were Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} , that appear together in some industrial processes like electroplating practices. Membrane selectivity was tested in experiments where the metal ion concentration was each 0.765 mM. Data were obtained by using Hybrid Membranes prepared with a concentration of 300 mM in D2EHPA, 230 mM in D2EHDTPA or in other cases including both carriers in the proportion 245:40 (mM) D2EHPA:D2EHDTPA. First of all, we made some basic studies with pure extractants and then the mixture was chosen as a case of study of a membrane with slight content of D2EHDTPA in order to check the possible modulation of selectivity.

The extraction/back extraction time histories in experiments with D2EHPA and the binary Zn^{2+} – Cu^{2+} mixtures were obtained by using a Hybrid Membrane with 300 mM in D2EHPA. Data presented in Fig. 5 shows how D2EHPA

Fig. 5. Transport profile of Zn^{2+} while Cu^{2+} keeps on the first stage. (▲) % Zn^{2+} extraction, (◆) % Cu^{2+} extraction, (△) % Zn^{2+} back extraction, (◇) % Cu^{2+} back extraction.Fig. 6. D2EHPA Zn/Cd system. (▲) % Zn^{2+} extraction, (■) % Cd^{2+} extraction, (△) % Zn^{2+} back extraction, (□) % Cd^{2+} back extraction.

transferred about 43% of Zn^{2+} from the feed to the stripping solution within 7 h of experiment, whereas almost all the Cu^{2+} rested on the feed [8]. The small quantity of Cu^{2+} transported against the considerable amount of Zn^{2+} extracted from the feed solution can be justified because of the great selectivity that D2EHPA presents for zinc ions at the working aqueous pH [9]. The results obtained with D2EHPA allowed us to think about that these Hybrid Membranes are a useful way to separate these two metals from aqueous solutions.

Another binary mixture has been studied to evaluate its selectivity; Zn^{2+} – Cd^{2+} profiles are presented through the percentages in Fig. 6. In this case the recovery of Zn^{2+} with D2EHPA was about a 63% in 7.5 h, while it was observed that there was no transport of Cd^{2+} . Again the cause of this behaviour seemed to be the affinity of D2EHPA for Zn^{2+} . The tendency was reverted with D2EHDTPA, obtaining a major recovery for the Cd^{2+} , 49% in 8 h while the Zn^{2+} was recovered only in a 36% in the same period of time (Fig. 7). The main reason for this fact was the extraction constant value

Fig. 7. D2EHDTPA Zn/Cd system. (▲) % Zn^{2+} extraction, (■) % Cd^{2+} extraction, (△) % Zn^{2+} back extraction, (□) % Cd^{2+} back extraction.

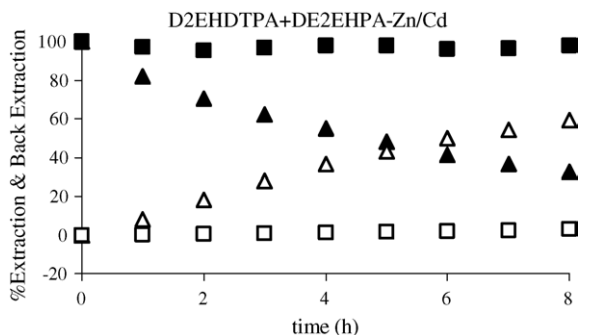


Fig. 8. D2EHDTPA–D2EHFA Zn/Cd system. (▲) %Zn²⁺ extraction, (■) %Cd²⁺ extraction, (△) %Zn²⁺ back extraction, (□) %Cd²⁺ back extraction.

which was about six times greater for cadmium ions than for zinc ions [12].

The results obtained using the mixture of carriers in a rate of 245:40 (mM) D2EHFA:D2EHDTPA, contributed to consider that in presence of D2EHFA the outstanding transport belongs to the Zn²⁺, almost a 60% of the metal was recovered. Whereas Cd²⁺ was re-extracted in a 3% what was negligible (Fig. 8). The transport profile of Zn²⁺ and Cd²⁺ in presence of the two carriers was identical to the transport without D2EHDTPA. Considering that with D2EHDTPA the transport was for the Cd²⁺ as seen before, it seems clear that varying the amount of carriers we were able to modulate the selectivity depending on the affinity that each carrier had for the different metals involved in the transport experience.

Even when the best Zn/Cd and Cd/Zn separations are obtained with pure D2EHFA and pure D2EHDTPA respectively, the sequential separation of both metals using the same membrane system could be achieved. In this case the metal extraction order can be modulated depending on the amount of carriers included into the membrane. By means of one single system containing both carriers, we can recover from a saline solution firstly Zn²⁺, and then Cd²⁺ or vice versa.

3.5. Transport of zinc, copper and cadmium

The experiments with the ternary Zn²⁺–Cu²⁺–Cd²⁺ mixtures also with a concentration of 0.765 mM for each metal were obtained by using the same type of membranes. The extraction of the three metals using the same system could be attained and can be modified depending on the quantity of both extractants included into the membrane.

Data for the membranes with D2EHFA can be observed in Fig. 9; the Zn²⁺ was recovered into the stripping phase in about a 60% after 8 h of transport; while Cd²⁺ and Cu²⁺ were not transported.

For membranes containing D2EHDTPA, the extraction of Cu²⁺ from the feed phase was ca. 70%, but there was no recovery in the stripping phase because of the Cu²⁺ ions complexation with D2EHDTPA [1,23]. The blocking caused into the membrane impeded the extraction and specially the recovery of the other metals. As it is shown in Fig. 10, Cd²⁺ was extracted in about a 15% while Zn²⁺ just in about a 10%. On

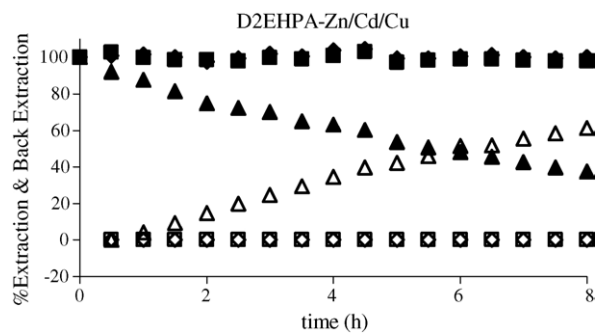


Fig. 9. D2EHFA Zn/Cd/Cu system. (▲) %Zn²⁺ extraction, (◆) %Cu²⁺ extraction, (■) %Cd²⁺ extraction, (△) %Zn²⁺ back extraction, (◇) %Cu²⁺ back extraction, (□) %Cd²⁺ back extraction.

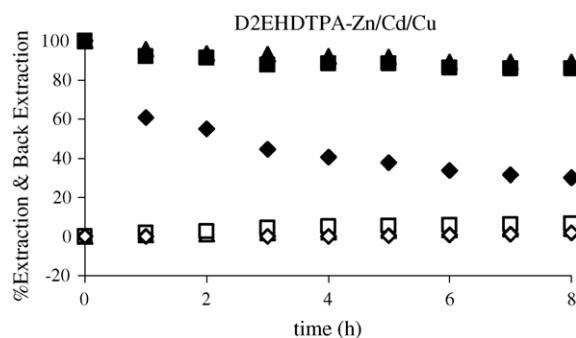


Fig. 10. D2EHDTPA Zn/Cd/Cu system. (▲) %Zn²⁺ extraction, (◆) %Cu²⁺ extraction, (■) %Cd²⁺ extraction, (△) %Zn²⁺ back extraction, (◇) %Cu²⁺ back extraction, (□) %Cd²⁺ back extraction. Cu²⁺ is extracted but cannot be recovered.

the other hand the recovery percentages were about 7% for Cd²⁺ and 2% for Zn²⁺.

In Fig. 11, we can observe again the behaviour for the three metals using the mixture of both carriers membrane.

The major quantity of D2EHFA led to a considerable transport of Zn²⁺, in this case. The Cd²⁺ was not transported like in the other ternary experiments, because D2EHFA was not selective to it in front of Zn²⁺ and D2EHDTPA amount was too low to extract it from the aqueous solution. Whereas, it was observed that the small presence of D2EHDTPA

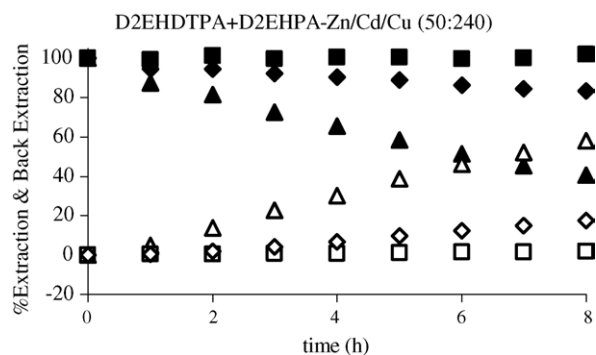


Fig. 11. Zn/Cd/Cu system recovering profile. (▲) %Zn²⁺ extraction, (◆) %Cu²⁺ extraction, (■) %Cd²⁺ extraction, (△) %Zn²⁺ back extraction, (◇) %Cu²⁺ back extraction, (□) %Cd²⁺ back extraction.

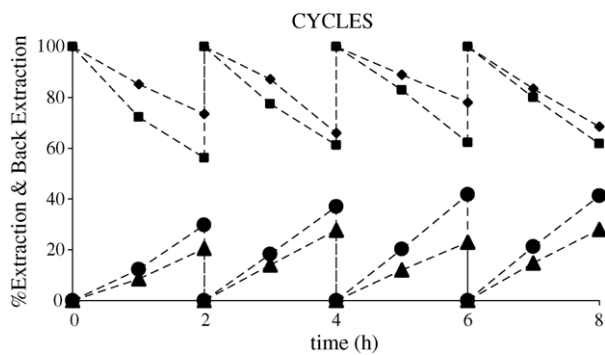


Fig. 12. Profile of membranes containing D2EHPA and D2EHDTPA along four transport cycles of Zn^{2+} . (◆) %D2EHPA extraction, (■) %D2EHDTPA extraction, (▲) %D2EHPA back extraction, (●) %D2EHDTPA back extraction. The dotted line is not a model representation.

induces the Cu^{2+} extraction/back extraction transport in this case, despite in the other experiments it rested in the feed phase or was extracted but not recovered because of its retention into the membrane as explained before. D2EHDTPA extraction series followed the next order $Cu > Cd > Zn$ which justifies its behaviour in our experiment [15].

As explained for the binary mixture, varying the ratio of the two carriers we can separate selectively these metals using the same membrane system.

3.6. Cycles

To compare transport rate and the stability in the cycles between the membranes, different studies were made with D2EHPA and with D2EHDTPA regarding Zn^{2+} transport. They consisted on the feed and stripping renovation each 2 h. In total four cycles were studied. It can be seen in Fig. 12, that extraction and back extraction percentages are better for the membrane including D2EHDTPA underlining the other transport experiments. It is important to notice that in the case of the D2EHDTPA, the rate stand considerably stable while with D2EHPA it oscillated remarkably for both feed and stripping profiles.

4. Conclusions

Hybrid Membranes composed exclusively with D2EHDTPA had higher fluxes for zinc recovery in absence of interferences than those made with D2EHPA even when its concentration was higher.

We can also conclude that in membranes containing D2EHPA, the metal transported quantitatively was Zn^{2+} , even though when other metals were involved in the system. If the membrane had only D2EHDTPA, Cd^{2+} and Zn^{2+} passed to the stripping phase, being the Cd^{2+} slightly faster. If the experiment was made with the three metals, Cu^{2+} was considerably extracted but the recovery was very poor because of its complexation with the carrier.

When the experiments were made with membranes including both carriers, the metals were transported depending on the amount of each carrier and its affinity for the metals.

Moreover, flux values for Hybrid Membranes were considerably higher compared with Polymeric Inclusion Membranes (PIMs). On the other hand, the metal transport is comparable between Hybrid Membranes (HMs) and Activated Composite Membranes (ACMs) taking in account the different experimental conditions in each case.

The mixture of the both studied carriers is highly compatible into the same transport system and allows the sequential metal separation.

Finally, the stability of Hybrid Membranes was checked by the study of transport cycles. With D2EHDTPA, the rate stand considerably stable while with D2EHPA oscillated remarkably for both feed and stripping profiles. Nevertheless, fluxes achieved an almost stable flux value demonstrating that this sort of membranes were more stable and durable than analogous Supported Liquid Membranes.

Acknowledgements

Appreciation for support of this research is expressed to the Spanish Commission for Science and Technology (CICYT MAT2000-0506-P4-03), to CONACYT of Mexico (38061-U) and to the project PPQ2002-04267-CO which have made possible to carry on this investigation.

References

- [1] J. de Gyves, E. Rodríguez, Metal ion separations by supported liquid membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2182.
- [2] M. Oleinikova, C. González, M. Muñoz, M. Valiente, Selective transport of zinc through activated composite membranes containing di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid as a carrier, *Polyhedron* 18 (25) (1999) 3353.
- [3] A.J.B. Kemperman, H.H.M. Rolevink, D. Bargeman, Th. Van den Boomgaard, H. Strathmann, Stabilization of supported liquid membranes by interfacial polymerization top layers, *J. Membr. Sci.* 138 (1998) 43.
- [4] X.J. Yang, A.G. Fane, J. Bi, H.J. Griesser, Stabilization of supported liquid membranes by plasma polymerization surface coating, *J. Membr. Sci.* 168 (1–2) (2000) 29.
- [5] 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 (1) (1998) 117.
- [6] P. Lacan, C. Guizard, P. Le Gall, D. Wettling, L. Cot, Facilitated transport of ions through fixed-site carrier membranes derived from hybrid organic–inorganic materials, *J. Membr. Sci.* 100 (1995) 99.
- [7] O. Arous, H. Kerdjoudj, P. Seta, Comparison of carrier-facilitated silver (i) and copper (ii) ions transport mechanisms in supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *J. Membr. Sci.* 241 (2004) 177.
- [8] C. Guizard, A. Bac, M. Barboiu, N. Hovnanian, Hybrid organic–inorganic membranes with specific transport properties. Applications in separation and sensors technologies, *Separation and Purification Technol.* 25 (2001) 167.

- [9] M. Muñoz, M. Oleinikova, Transport of rare earth metal ions through activated composite membranes containing dehpa, *Solvent Ext. Ion Exchange* 18 (2) (2000) 401.
- [10] T. Gumí, M. Oleinikova, C. Palet, M. Valiente, M. Muñoz, Facilitated transport of lead(II) and cadmium(II) through novel activated composite membranes containing di-(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid as carrier, *Anal. Chim. Acta* 408 (2000) 65.
- [11] L. Bromberg, I. Lewin, A. Warshawsky, Membrane extraction of silver by di-(2-ethyl-hexyl)dithiophosphoric acid, *J. Membr. Sci.* 70 (1992) 31.
- [12] I.P. Alimarin, T.V. Rodionova, V.M. Ivanov, Extraction with thio and dithio phosphorous acids, *Russ. Chem. Rev.* 58 (1989) 1500.
- [13] L. Bromberg, et al., Interaction of mercury(II) and silver(I) with bis[di(2-ethylhexyloxy)-thiophosphoryl]disulfide, *Inorg. Chim. Acta* 197 (1992) 95.
- [14] 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.
- [15] M. Muñoz, M. Oleinikova, R. Garcia, M. Valiente, Procedimiento para la Obtención de Membranas Compuestas para el Transporte de Especies Químicas, Patent Inscription 200000536 (2000).
- [16] M. Sugiura, Transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes containing hinokitiol and flavonol carriers, *Sep. Sci. Technol.* 25 (11–12) (1990) 1189.
- [17] M. Sugiura, Effect of polyoxyethylene *n*-alkyl ethers on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.* 27 (2) (1992) 269.
- [18] M. Sugiura, M. Kikkawa, Effect of plasticizer on carrier-mediated transport zinc ion through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.* 22 (11) (1987) 2263.
- [19] M. Resina, et al., Development of new hybrid membranes based on an organic matrix modified with silanes for metal separation, in preparation.
- [20] P.R. Danesi, Separation of metal species by supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.* 19 (1984–1985) 857.
- [21] J. Macanás, M. Muñoz, Mass transfer determining parameter in facilitated transport through di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid activated composite membranes, *Anal. Chim. Acta* 534 (2005) 101–108.
- [22] E.L. Cussler, in: S. Luque, J.R. Álvarez (Eds.), *Proceedings of the Engineering with Membranes on Granada*, vol. 1, I-3, Spain, 2001.
- [23] I.S. Levin, V.V. Sergeeva, V.A. Tarasova, V.I. Varentsova, T.F. Rodina, I.A. Vorsina, N.E. Kozlova, B.I. Kogan, Extraction of metals by alkyldithiophosphoric acids, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 18 (6) (1973) 1643.

ANNEX III

Desalination 200 (2006) 100

Selective transport of platinum(IV) and palladium(II) through hybrid and activated composite membranes containing Aliquat 336

M. Resina^a, C. Fontàs^b, C. Palet^a, M. Muñoz^{a*}

^aGrup de Tècniques de Separació, Unitat de Química Analítica, Dept. de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra, Catalunya, Spain

^bDept. de Química, Universitat de Girona, 17071 Girona, Catalunya, Spain
Tel. +34 93 581-2123; Fax +34 93 581-2379; email: Maria.Munoz@uab.es

Received 29 October 2005; accepted 4 March 2006

1. Introduction

Separation membranes systems for the transport of Pt(IV) and Pd(II) from aqueous feed chloride solutions have been developed and characterised by using tricaprylylmethylammonium chloride, Aliquat 336, as carrier. This extracting agent has previously demonstrated its effectiveness to transport Pt(IV) and Pd(II) across SLM [1].

Activated composite membranes (ACM) and hybrid membranes (HM) have been developed with the main purpose of improving SLMs physical and chemical properties, to get its diffusion facilities but with major chemical and physical stability.

These are metals of high interest due to their extensive anthropogenic uses such as in automotive catalysts, as catalysts in the synthesis of pharmaceuticals as well as in jewellery. The large demand of these metals next to their high prices has lead to a further impetus for techniques to allow its separation and recovery.

2. Experimental

The ACM have been prepared following a multistep procedure described elsewhere [2]. The ACM multilayer consists of a macroporous hydrophobic membrane support and a homogeneous hydrophilic stabilizing top dense layer with the selective carrier.

To obtain the hybrid membrane we have followed a sol–gel route. The precursors are silicon alkoxides whose hydrolysis leads to an inorganic network in the organic matrix [3]. When all the components are placed together, they are vigorously stirred to mix them homogeneously and poured into a Petri dish to carry out the evaporation [4].

Both Pt(IV) and Pd(II) transport trough ACM and HM have been studied by using 10 mg L⁻¹ of metal as feed solution in 0.5 M NaCl at pH 2 (Fig. 1). All the membrane transport experiments have been run in a common dialysis cell shown in Fig. 2 during 28 h. For sampling, 1 mL of feed and stripping has been periodically withdrawn, and metal concentration has been determined by means of inductively coupled plasma spectrometric technique.

*Corresponding author.

10 ppm Pt(IV)/Pd(II)	ACM or HM	NaCl 0.5 M NaClO ₄ 0.5 M Thiourea 0.5 M Thiocyanate 0.5 M
NaCl 0.5 M	ALQ336 250 Mm	pH = 2
pH = 2	MEMBRANE	STRIPPING
FEED		

Fig. 1. Transport experimental system.

3. Results and discussion

For ACM membranes, several stripping solutions maintaining the ionic strength equal to the feed solution were tested for single Pt(IV) and Pd(II) membrane separation transport. To recover the extracted metal as anion complex in the receiving phase, we have employed anionic species to be exchanged as sodium salts, i.e. NaClO₄ and NaNO₃, as well as stronger complexing agents such as thiourea and thiocyanate.

From the ACM results, it can be seen that when the stripping phase contains thiocyanate the extraction of Pt(IV) has been totally accomplished, however, the efficiency in the stripping step has been too low as it is for NaNO₃ and thiourea too. Otherwise, when using 0.5 M NaClO₄ as receiving solution, the recovery of Pt(IV) was the highest, even considering that the extraction was not total. Therefore, when using 0.5 M NaClO₄ as stripping phase for ACM and HM membranes, the recovery percentage was about 30 and 84% respectively.

The study of Pd(II) has been also done with ACM membranes. After checking the same stripping phases as with Pt(IV), thiourea has shown the best recovery percentage (36%). The corresponding HM system will be checked for comparison.

Selectivity study has been done involving Pt(IV) and Pd(II) all together in the feed solution, and checking both membrane systems considering the 0.5 M NaClO₄ stripping phase. The obtained results have shown that the Pt(IV)

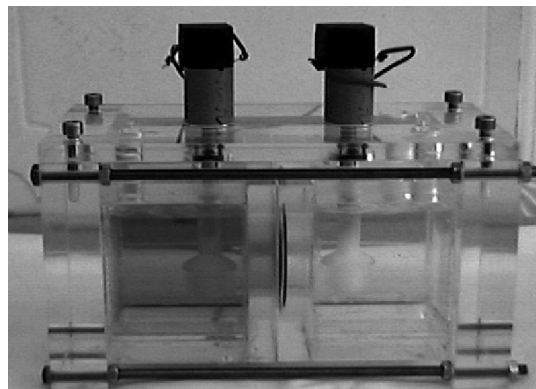


Fig. 2. Transport cell.

recovery percentage was higher than for Pd(II), as expected for both membrane approaches (HM and ACM). The absolute recovery percentage of HM was higher than the corresponding one for ACM.

Some other factors were also studied, as the effect of the temperature into the metals transport or the mixture of some stripping agents. The corresponding recovery percentages were very similar when considering or not these physical and chemical parameters.

Also, a triple dialysis cell configuration will be checked in order to compare simultaneously the performance of both ACM and HM.

4. Conclusions

Considering all, we can conclude that the recovery of Pt is favoured with NaClO₄ for both types of membranes as in liquid–liquid experiments [5], and that thiourea is ideal for Pd recovery.

Hybrid membranes show the highest extraction/recovery profile in all the studied cases.

References

- [1] C. Fontàs, V. Salvadó and 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.
- [2] M. Muñoz, M. Oleinikova, R. García-Valls and M. Valiente, Procedimiento para la obtención de membranas Compuestas para el Transporte de Especies Químicas, Patent no. P2000000536, Spain, 2000.
- [3] P. Lacan, C. Guizard, P. Le Gall, D. Wettling and L. Cot, Facilitated transport of ions through fixed-site carrier membranes derived from hybrid organic–inorganic materials, *J. Membr. Sci.*, 100(2) (1995) 99.
- [4] M. Resina, J. Macanás, J. de Gyves and M. Muñoz, Zn(II), Cd(II) and Cu(II) separation through organic–inorganic hybrid membranes containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid or di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid as a carrier, *J. Membr. Sci.*, 268(1) (2006) 57–64.
- [5] C. Fontàs, V. Salvadó and M. Hidalgo, Solvent extraction of Pt(IV) by Aliquat 336 and its application to a solid supported liquid membrane system, *Solv. Extract. Ion Exch.*, 17(1) (1999) 149–162.

ANNEX IV

Journal of Membrane Science 289 (2007) 150

Development and characterization of hybrid membranes based on an organic matrix modified with silanes for metal separation

M. Resina^a, J. Macanás^a, J. de Gyves^b, M. Muñoz^{a,*}

^a *Departament de Química Analítica, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra E-08193, Barcelona, Spain*

^b *Departamento de Química Analítica, Escuela de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México D.F., México*

Received 11 May 2006; received in revised form 24 November 2006; accepted 28 November 2006

Available online 1 December 2006

Abstract

New hybrid membranes for metal ion transport were synthesized with the aim of improving mechanical and chemical stabilities, mean lifetime and loss of carrier. Hybrid organic–inorganic materials present several advantages with respect to organic and inorganic materials considered independently. Organic–matrix membranes usually have limitations related to chemical and thermal stabilities while organosilicone materials may present serious difficulties for film formation. The new membranes proposed here are based on a mixture of organic (cellulose triacetate, CTA) and organosilicone materials (dichlorodimethylsilane and tetraethoxysilane, DDMS and TEOS, respectively) as membrane support. Membrane preparation was optimized varying the amount of metal carrier (bis(2-ethyl hexyl phosphoric acid), D2EHPA) and plasticizer (2-nitrophenyloctyl ether, NPOE and/or tris(2-butoxyethyl)phosphate), TBEP). Total Reflection Infrared Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, Thermogravimetric Analysis, ²⁹Si Nuclear Magnetic Resonance and X-Ray Diffraction were used to characterize the hybrid membranes and to correlate structural properties with permeability values for zinc metal ions.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Hybrid membranes; D2EHPA; Plasticizer; Cellulose triacetate; Silanes

1. Introduction

Up to now, numerous types of membranes have been developed for selective metal separation processes from aqueous solutions [1] such as liquid membranes used in facilitated transport separations [2]. In this sense, selective metal ions transport has been thoroughly studied with supported liquid membranes (SLMs), which consist in a polymeric porous support that retains by capillary forces an organic solvent and, usually, an extracting agent [3,4]. Their high selectivity, high diffusion rates and the possibility of ion recovery and concentration make them interesting for environmental applications or for the selective recovery of added value substances [5]. Nevertheless, they are not frequently used for practical separation processes because of their low stability due to the loss of solvent and carrier to the water phases. In order to prevent this degradation, several strategies have been performed to increase their stability

[6–8]. As an alternative to SLMs, polymer inclusion membranes (PIMs) [9] and hybrid materials [10,11] have been developed. In PIMs, the carrier is efficiently entrapped in an organic polymeric matrix consisting of a support (cellulose triacetate, CTA or polyvinyl chloride, PVC) and a plasticizer (or a mixture of them) what results in a membrane with improved elasticity and reduced fragility [9,12]. As for, organic–inorganic hybrid materials they have been developed lately as an alternative to overcome those limitations that organic and inorganic materials present independently and their application areas have considerably expanded with current generation of materials used in optoelectronic, ion-conduction, biology, catalysis and membranes [10,13,14]. In this respect, hybrid materials have been used to tailor new materials [15,16] and to prepare a new kind of ion-exchange membranes with great potential [10,17] because they show a positive synergistic effect when compared to the single materials used separately. Organic materials have important limitations associated with mechanical, chemical and thermal stability; however, the flexibility and low cost of polymers make them highly interesting for many applications. On the contrary, although inorganic materials normally do not form films

* Corresponding author.

E-mail address: Maria.Munoz@uab.es (M. Muñoz).

properly, some other desirable membrane properties, such as mechanical or thermal resistances are ensured by the inorganic network formed throughout the material. Additionally, they can correctly work in very corrosive environments [1].

Many hybrid materials synthetic procedures are based on hydrolysis and condensation reactions of silanes by the sol–gel route [18,19]. The organically modified silicates present different physical characteristics depending on their chemical composition and the synthetic conditions [20]. According to Judeinstein and Sanchez the sol–gel process could be defined as the formation of inorganic materials mixed in a solvent through the growth of cross-linked metal-oxo-polymers and this growth can be varied by addition of modifiers [21]. Moreover, Brinker and Scherer expand the definition of ceramics to include organically modified materials [18].

In the present work, continuing our research on membrane preparation and their application in the separation of metal ions, a new family of hybrid membranes has been prepared. These membranes maintain the same polymeric matrix structure of PIMs while an organic–inorganic material is entrapped inside the membrane together with the carrier. We study the effects on membrane performance when varying the amounts of carrier, support and plasticizer (nature and concentration). Several analytical techniques (Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, Thermogravimetric Analysis, ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance and X-Ray Diffraction) were applied in order to obtain information about the structural properties. Permeability values of zinc metal ions using D2EHPA as carrier and membranes with one (NPOE) or two (NPOE + TBEP) plasticizers were determined.

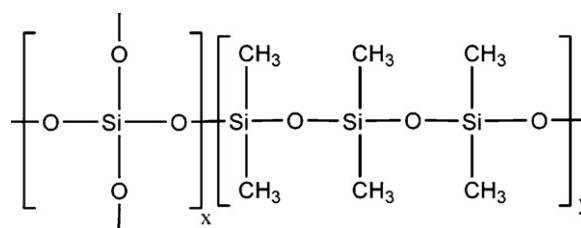
2. Experimental

2.1. Chemicals

Tetraethyl orthosilicate (TEOS) >98% (Merck) and dichlorodimethylsilane (DCDMS) >98% (Merck) were used to obtain the silanes mixture. The plasticizers tested were 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE) (Fluka) and tris(2-butoxyethyl)phosphate (TBEP) 94% (Aldrich). Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) 97% (Aldrich) was used as carrier and cellulose triacetate (CTA) (Aldrich) as organic support.

2.2. Silanes mixture preparation

Silanes fraction was prepared by a multistage synthetic procedure developed in our laboratory [22]. This process involves an accurate control of the hydrolysis–condensation conditions in order to obtain reproducible materials because the species are kinetically unstable [18]. Dichlorodimethylsilane (4 mL) was dissolved in diethyl ether (10 mL); then 1.5 mL of water were added in aliquots of 0.5 mL every 20 min while mixing carefully at 3.33 Hz (200 rpm) in a IKA Yellowline TTS2 vortex during 1 h. At the end, an aqueous phase was distinguishable. Due to the exothermic reaction between DCDMS and water it was necessary to maintain the mixture cold (in an iced water bath) to avoid any undesired reaction that could lead to the production of silica₁₉₂



Scheme 1.

or cyclic tetramer species [18]. Later, both immiscible phases were separated and the leftover water in the organic part was eliminated with Na_2SO_4 . In order to obtain a cross-linked network, 1 mL of TEOS was added to the extracted phase. Finally, the obtained homogeneous sol was kept in a water bath during five days at 50°C . Accordingly to the synthetic procedure here described, the general obtained structure should be that which is presented in Scheme 1.

2.3. Hybrid membranes preparation

For membrane samples preparation, different amounts of CTA, plasticizer or plasticizers and carrier were dissolved in chloroform. The carrier contained in the membrane (D2EHPA) is an organophosphorous derivative with plasticizing properties that shows a high compatibility with cellulose triacetate and good transport properties for zinc ions in both liquid–liquid and membrane extractive procedures [23,24]. After complete dissolution of the components, the silanes mixture prepared as described above was added to obtain the hybrid membrane casting solution. For each membrane sample, the whole mixture was vigorously stirred to merge the components homogeneously and the mixture was poured into a Petri dish to carry out the evaporation at room temperature using a method previously reported for PIM fabrication [25]. Finally, the prepared membranes were cured in an oven at 80°C during 20 h. The side of the membrane exposed to the air during the evaporation was the one used to face the feed solution containing the metal ion in the transport experiences.

2.4. Hybrid membranes characterization

Membrane thickness was measured with an electronic digital micrometer and corroborated with the Scanning Electron Microscopy images obtained with a Jeol JSM-840 instrument. For this technique, the samples were coated at room temperature with graphite by sputtering and fixed to the microscope metal stubs with colloidal silver. A complementary technique (Energy Dispersion Spectroscopy, EDS) was used to identify different elements present in the membrane.

Attenuated Total Reflection spectra were recorded by means of a Bruker Tensor 27 and with a Perkin-Elmer Spectrum GX FTIR spectrometer. Both were used for the acquisition of FTIR spectra using the manufacturer's software together with an ATR accessory (DuraSampl IR II from SensIR Technologies). Measures were taken in a wave number range from 600 to 4000 cm^{-1} and analyzed using commercial software.

Table 1
Weight percentage calculated for all the compounds on the studied membranes

Membrane	%CTA	%NPOE	%TBEP	%NPOE + %TBEP	%D2EHPA	%Silanes
Blank	35.8	18.3	16.1	34.4	0.0	29.7
A	14.8	15.1	0.0	15.1	57.8	12.3
B	10.7	10.9	0.0	10.9	69.6	8.9
C	14.9	7.6	6.7	14.3	58.3	12.4
D	10.8	5.5	4.8	10.3	70.0	8.9

Total membrane weight was in the range 0.27–0.37 g.

Thermograms were obtained with a Perkin-Elmer TGA 7 Thermogravimetric Analyser and with a Mettler-Toledo Star thermal analysis system (DSC 821 differential scanning calorimeter with nitrogen cooling and TGA/SDTA 851e thermogravimetric analyzer) with STAR 610 software was employed for thermal analysis. Thermograms were obtained in the first case under nitrogen atmosphere and at a heating rate of $0.5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. In the second case nitrogen and oxygen were used at a rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

^{29}Si High Performance Decoupling Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (HPDEC MAS NMR) was carried out with a NMR Bruker ASX300 spectrometer. The magic angle spinning (MAS) frequency was 5 kHz and the measurements were run with an acquisition time of 13–16 ms and a number of scans between 2000 and 6000. The repetition time was 10 s and the pulse width was 4 μs . The obtained spectra allowed identifying the main types of Si linkage within the membrane.

Crystallographic data were obtained with an X-ray diffractometer Siemens D 5000 (30 kV and 30 mA) and were used to take information about the possible existence of crystalline structures within the membranes.

Finally, to consider the membrane separation efficiency a transport evaluation was carried out by testing different amounts of carrier and varying the use of one (NPOE) or two (NPOE + TBEP) plasticizers in the membrane composition. The experimental device used for the transport evaluation was a two compartment cell described elsewhere [26]. A solution containing 50 ppm Zn^{2+} in 0.5 M NaCl media was used as the feed phase whereas 0.5 M hydrochloric acid was used as receiving or stripping phase. Samples of feed and stripping solutions were withdrawn periodically and analyzed by ICP atomic emission spectroscopy using an Iris Intrepid II XSP spectrometer from Thermoelectron Company. Extraction and back extraction percentages were calculated as: $(C_t/C_0) \times 100$, where C_t is the concentration of the sample at a given time and C_0 is the initial, both of them expressed in ppm units.

3. Results and discussion

3.1. Membrane preparation

The suitable proportions (weight percentages) of the different components used to prepare membranes with good performance were found to be those presented in Table 1. The considered performance criteria were: stability and mechanical resistance [22]. In all cases the most abundant compound was D2EHPA; fol-

lowed by CTA; and finally, plasticizers and silanes were present in similar amounts. Different quantities of carrier were assayed because of its direct relationship with transport efficiency. However, it was observed that when an excess of transporting agent was added, a sticky and fragile membrane, unable to be used in transport experiences, was formed. When the proportion was adequate, the carrier was appropriately enclosed within the organic matrix avoiding its loss.

Moreover, the addition of a too large quantity of silanes involved the appearance of a kind of a crusty layer on the surface and a non-homogeneous film was obtained. In the right proportions, the organic matrix seems to interact in a compatible way with the inorganic particles awarding the mechanical stability to the membrane.

Experimental results show that it is also necessary to control the evaporation process because the total loss of solvent in a dry environment does not allow peeling off the membrane easily [27].

3.2. ATR-FTIR

IR studies were performed to confirm the presence of the main components in the membrane by identifying the most important peaks. The D2EHPA spectrum in Fig. 1 shows a doublet at 1460 and 1380 cm^{-1} due to the C–H deformation vibrations and peaks at the interval 2800–3000 cm^{-1} corresponding to the radical 2-ethylhexyl. The most intense band is the P–O stretching, together with P–O–C between 1050 and 970 cm^{-1} ; other important peaks are P=O stretching at 1250–1210 cm^{-1} and a low intense band around 1680 cm^{-1} confirming the presence of POH. The analysis of this band is very important because the carrier amount (and consequently, the membrane transport capacity) can be easily controlled by this signal.

Since the stretching P=O and P–O and the P–O–C from TBEP, coincide with those of D2EHPA, assignation of bands corresponding to each component was not possible in membranes containing both components. It is important to point out the bands corresponding to the NPOE as the aromatic asymmetrical stretching NO_2 at 1525 cm^{-1} and the bands at 1275 and 1350 cm^{-1} from the symmetrical stretching. These bands permit to identify this compound in the general spectrum.

Regarding the IR spectrum of the silanes mixture in the membrane, the peak at 800 cm^{-1} is identified as Si–C stretching in $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$. The symmetrical deformation vibration at 1260 cm^{-1} of (Si–)CH₃ overlaps with P=O stretching and NO_2 symmetrical stretching. Finally, it should be noticed that the most

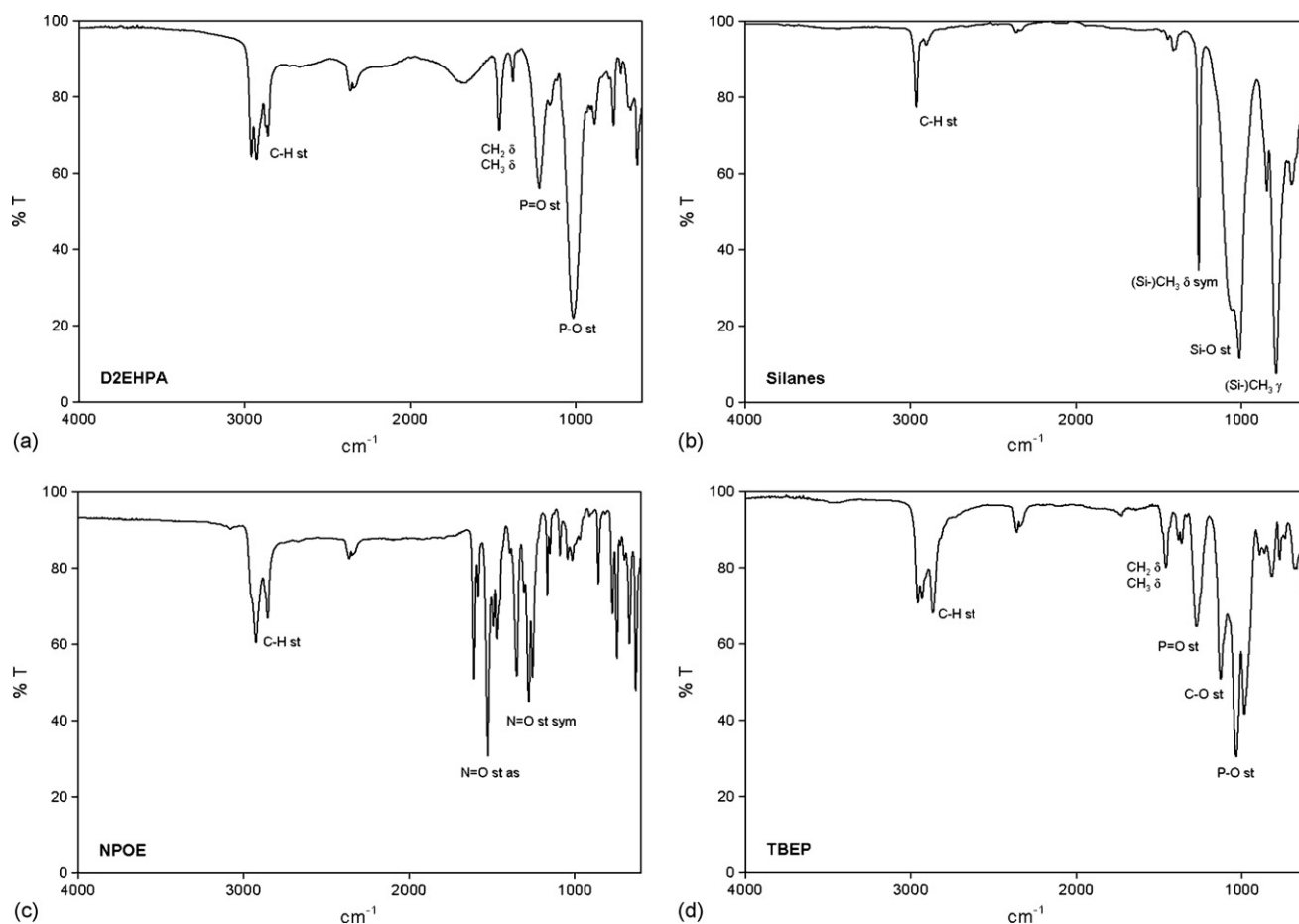


Fig. 1. FTIR-ATR spectra of the different isolated components of the hybrid membrane: di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA), 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE), tris(2-butoxyethyl)phosphate (TBEP) and the spectrum of the silanes mixture (see Section 2.2).

important band, the stretching Si–O–Si found between 1000 and 1110 cm^{-1} can also overlap with P–O–C from D2EHPA or TBEP.

Membrane spectrum shown in Fig. 2 provides the expected bands related to the primary products described above, namely, the main P=O, P–O and P–O–C peaks from D2EHPA and TBEP

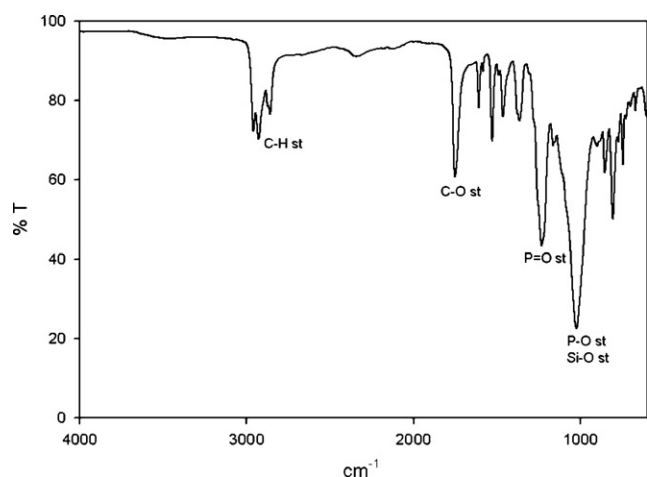


Fig. 2. FTIR-ATR spectrum of a D type hybrid membrane. Characteristic peaks corresponding to membrane precursors can be observed.

and NO_2 of the NPOE or the different Si groups together with the C=O stretching vibration at 1751 cm^{-1} corresponding to the presence of CTA. Strong interactions between membrane components are not observed since vanishing of bands does not occur. Furthermore, ATR/FT-IR spectroscopy demonstrates that within the membrane the carrier maintains its acidic characteristic that allows the transport properties of the metal ion in the membrane system.

3.3. Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM analyses were performed at 2.9 kV by using a low energy electronic microscope. With this technique the membrane cross-section thickness was estimated to be around $100\text{ }\mu\text{m}$ as observed in Fig. 3a (scale bar value is $80\text{ }\mu\text{m}$). The thickness obtained for the membrane is very appropriate for mass transport experiments. It is well known that metal ion transport diminishes due to the major resistance offered by the membrane as thickness increases [28].

Besides, the homogeneity of the hybrid membrane constituted by polymeric cellulose triacetate and silanes was analyzed. In general, for all membranes a uniform crack-free surface was observed. As shown in Fig. 3b the surface appears dense and non-porous (scale bar value is $100\text{ }\mu\text{m}$).

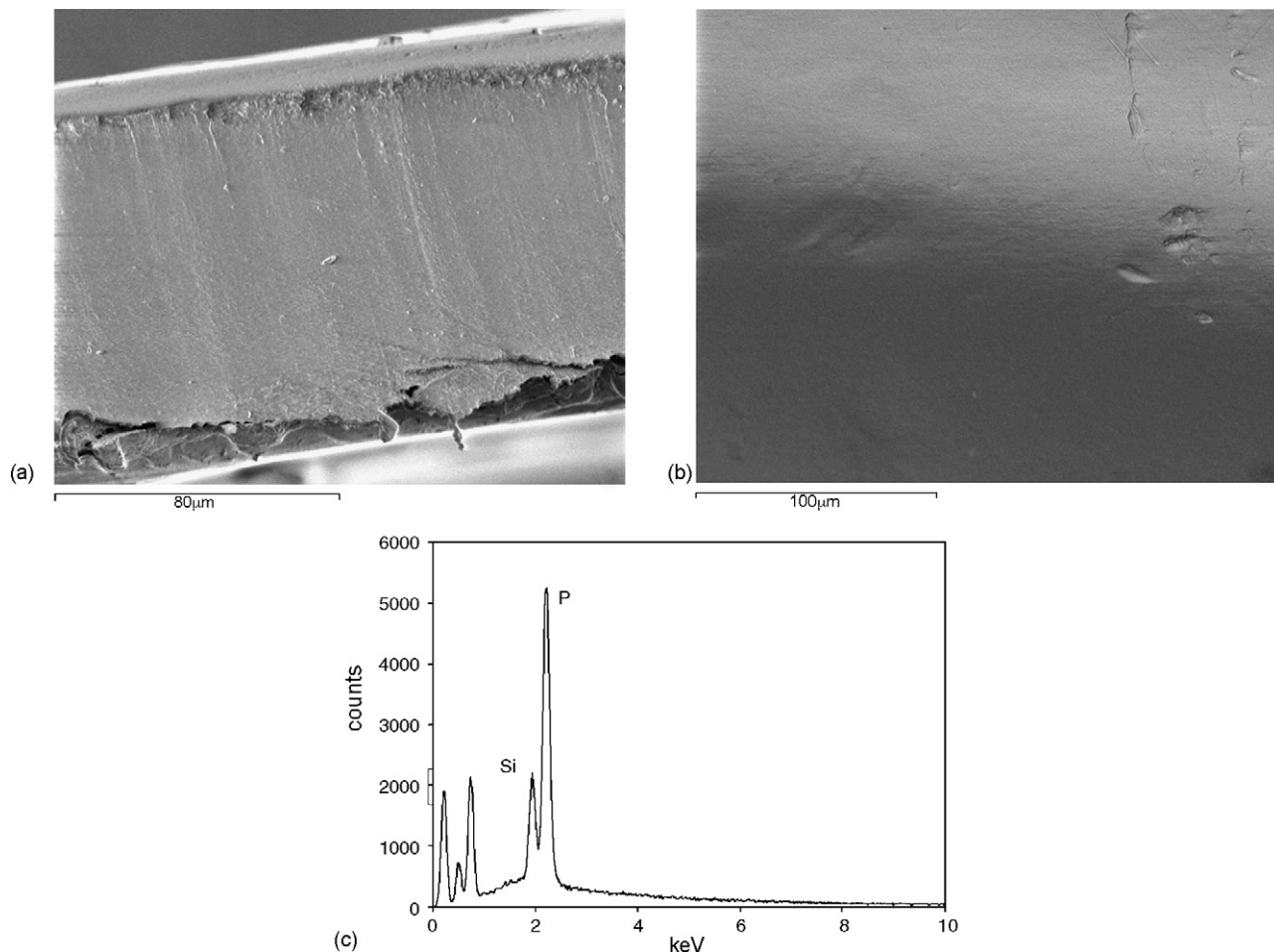


Fig. 3. SEM images of membrane (a) cross-section (scale bar 80 μm) (b) and surface (scale bar 100 μm). EDS microanalysis (c) confirming the presence of Si and P inside the membranes.

By means of EDS technique it was possible to detect the presence of P and Si within the membranes. Peaks with energy lower than 1 keV correspond to the background noise and to non-measurable elements such as C and O. The values for Si and P peaks were 1.72 and 2.00 keV, respectively, as observed in Fig. 3c. This characterization confirms that formed silanes remain inside the polymeric matrix as inorganic domains.

3.4. Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC)

From the thermal degradation, it is possible to link a specific temperature with a molecule fragment confirming the existence of chemical groups of interest. The temperature interval chosen to evaluate the membrane thermal degradation in this case was from 50 to 375 °C, where it is possible to observe the loss of the main membrane components but not the carbonization of the products into ash. Fig. 4 shows the %weight loss versus temperature thermogram (TGA) and its first derivate (DTGA) for some individual compounds present in Hybrid Membranes.

As observed, the main thermal degradation of the CTA chains takes place at about 305 °C whereas the extracting agent (D2EHPA) does it at lower temperature (close to 200 °C).

The thermogram corresponding to the plasticizers mixture in combination with the polymer in the same ratio as in the studied membranes, show a first mass drop between 140 and 170 °C, afterwards, the degradation associated to CTA.

Considering the composition of the membranes it is possible to compare in Fig. 5 the three degradation temperature stretches obtained for membrane A (with a major amount of plasticizer (NPOE and NPOE + TBEP) and CTA) and for membrane D (with the highest amount of D2EHPA).

Between 60 and 170 °C the loss of water and plasticizers is observed and as expected for its composition, is major for membrane A. In the second stretch the carrier is lost in a major proportion for membrane D. Finally, the depart of CTA is observed at 230 °C.

Taking all these facts into account, the interpretation of the A, B, C and D membrane thermograms represented in Fig. 6 can be done. In this case the heating rate is 10 °C/min in an oxygen atmosphere for which the temperature slope is higher than for the TGA mentioned before. It can be seen that the membrane is stable until around 170 °C where the important loss starts. As mentioned before, the losses of the first step are due mainly to the plasticizers but also to the leakage of residual absorbed water. As a preliminary conclusion it is possible to affirm that membrane composition variation does not strongly affect the

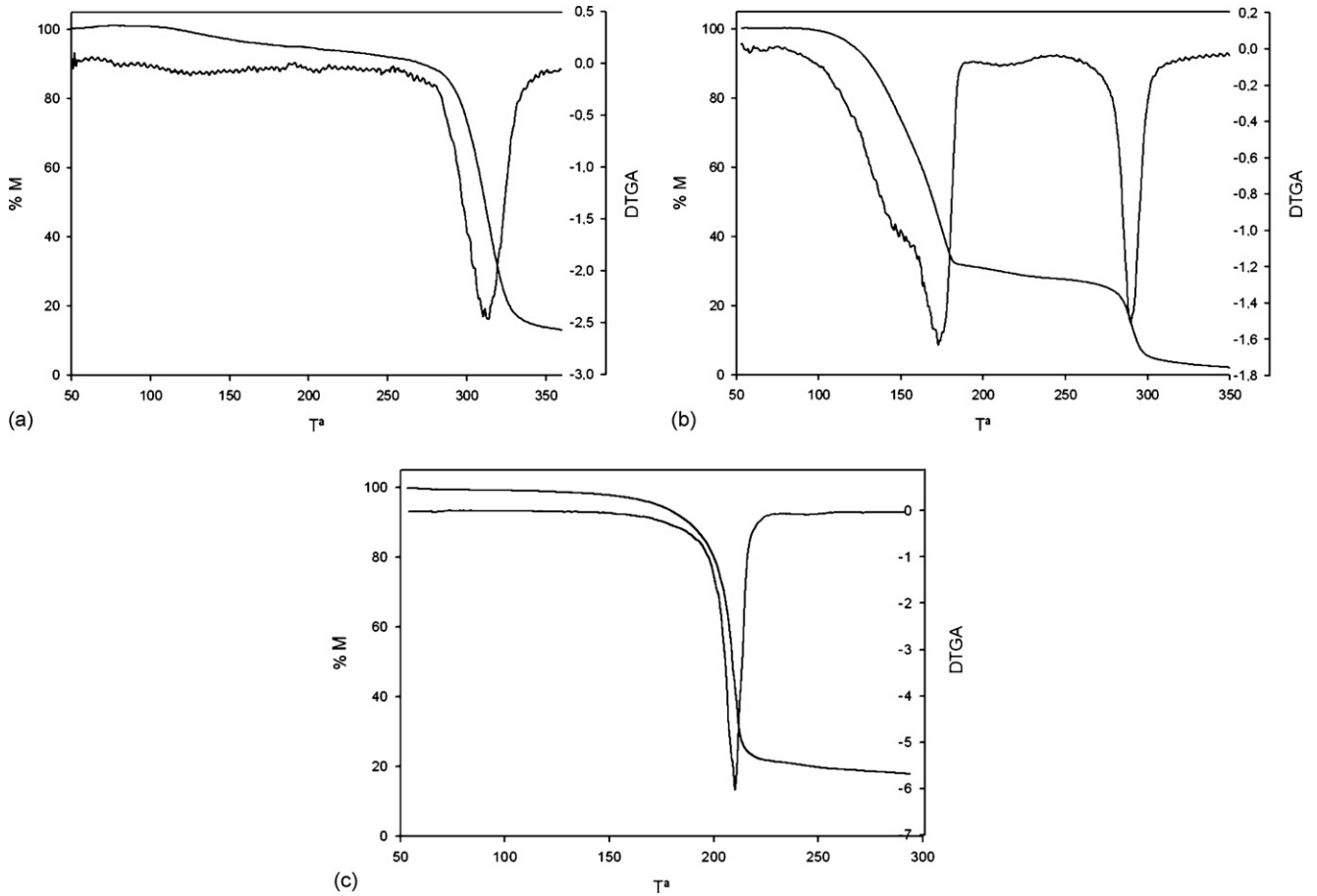


Fig. 4. Plots of %weight loss vs. temperature and its derivative are given: (a) cellulose triacetate (CTA), (b) CTA and di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (weight ratio CTA:D2EHPA was 2:1) and (c) CTA and the addition of 2-nitrophenyloctyl ether (NPOE) and tris(2-butoxyethyl)phosphate (weight ratio CTA:plasticizers was 10:1). Temperature slope was 0.5 °C/min in N₂ atmosphere.

thermal stability of membranes and, therefore, tailored thermally stable membranes can be prepared in different formulations.

On the other hand, by DSC it is possible to determine the glass transition temperature (T_g) of each membrane. From the

literature, the T_g of cellulose triacetate is 185 °C [29] while experimental values found for the studied membranes are about 105 °C for membranes A/C and 90 °C for B/D, respectively. The experimental difference between the two couples (A/C and B/D) can be explained best by just considering the influence of plasticizers since the ratio CTA:plasticizers (NPOE, TBEP and

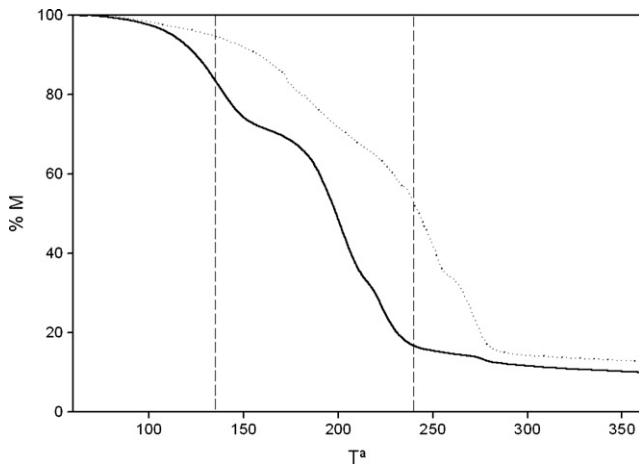


Fig. 5. Plots of %weight loss vs. temperature for the membranes A and D. Temperature slope was 0.5 °C/min in N₂ atmosphere.

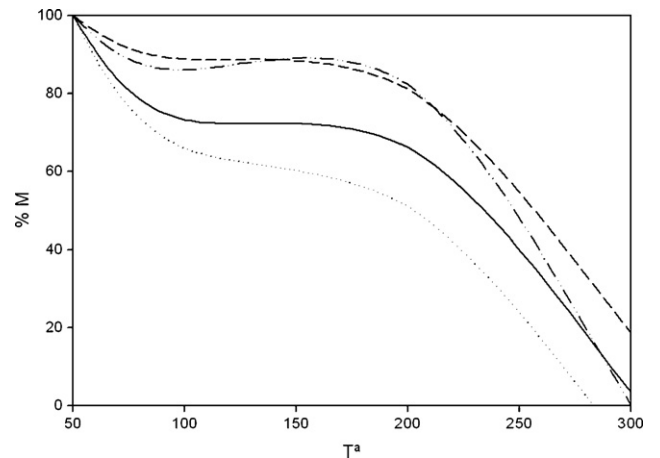


Fig. 6. Plots of %weight loss vs. temperature for the different membranes studies (A, B, C and D). Temperature slope was 10 °C/min in O₂ atmosphere.

D2EHPA, all together) is 1:4.9, for A/C membranes and 1:7.5 for B/D membranes. The role of a plasticizer on a polymer with many points of attachment along the polymer chain is to split the chains, break the attachment and shield the centres of force that bind the chains together by selectively solvating the polymer at these points. However, the plasticizer molecules are not bound lastingly to the polymer chains; they are continuously attached and dislodged from these force centres. Because of the special backbone structure and branching of the plasticizer molecule, these compounds usually bring with them a large amount of free volume [30].

Considering both the T_g difference and the decomposition temperature found by TGA which decreases from pure CTA (305 °C) to CTA-plasticizers mixture (230 °C), it is possible to assume that the higher amount of plasticizers in B/D is the reason why membranes behave in such different way in metal transport experiments. As will be discussed in Section 3.6, membrane T_g values are in agreement with the fact that at higher T_g , higher rigidity of the membrane and less metal transport.

Besides, to check the homogeneity of the membranes, thermal analysis was performed for four different fragments of the same membrane. The obtained results are quite satisfactory (Table 2) since the standard deviations of mass losses for each temperature range are small values.

3.5. ^{29}Si NMR

For the characterization of the organic–inorganic material, ^{29}Si HPDEC MAS NMR for solids was performed in order to characterize the coordination environment of the silicon atoms. In this sense, the silicon chemical shift is very sensitive to the number of attached organic groups. Four distinct peaks of silicon atoms due to different coordination with one to four oxygen atoms are possible (namely M, D, T and Q units). These peaks are approximately centred at -8 , -21 , -61 and -106 ppm, respectively [31]. Experimentally (data in Table 3), we found two clear resonance peaks at -20 and -110 ppm as can be seen in Fig. 7. In Q groups (~ -106 ppm) silicon atoms are bonded to four oxygen atoms that can be bound in turn either to other silicon atoms or to hydrogen atoms in the form of OH groups. In this case it is possible to differentiate between $[\text{Si}(\text{OH})_{4-n}\text{O}_n]$ groups named Q^n , respectively. Signals move progressively upfield as each of the oxygen atoms is replaced with an organic moiety. Thus, the polysilanes (D groups) with structure $[\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_2)_2-\text{O}]$ are observed in the -15 to -35 ppm range [31,32]. In the ^{29}Si NMR spectra obtained for the hybrid membranes these two different types of Si atoms were observed with a general average

Table 2

Weight percentage losses for different fragments (D_i) of the same membrane

T^a (°C)	Mass loss (%)				
	D_1	D_2	D_3	D_4	Mean
75–175	16.8	19.1	23.1	15.9	19 ± 3
175–230	55.7	62	60.8	58.5	59 ± 3
230–350	14	7.4	6.3	11.9	10 ± 4
Rest	13.5	11.5	9.8	13.7	12 ± 2

Temperature slope was 0.5 °C/min in N_2 atmosphere.

ratio D:Q of 4:1. The most interesting signal appears at about -110 ppm indicating the presence of Q^4 groups. Nevertheless, a Q^3 low signal can be also observed in some cases which indicate the presence of one $-\text{OH}$ group that appears at a lower δ value. This free $-\text{OH}$ group can possibly interact with the other constituents of the membrane by hydrogen bonding forces. At about -20 ppm a pair of peaks from the second type of Si (D groups) is observed. They can be attributed to D^2 units in a constrained environment near cross-linking points and to D(Q), between D units of polydimethylsiloxane and Q units of hydrolyzed TEOS, which appears at about -17.5 ppm [33,34]. Thus, the postulated structure for hybrid material (Scheme 1) is compatible with the obtained data considering a major contribution of the siloxane part (D groups) since the proportion of this kind of groups is four times that corresponding to Q units.

Finally, considering these results and the data from X-Ray Diffraction curves, where a single broad amorphous halo at 2θ of 20 is observed, we can assume the presence of a disordered cross-linked structure within the membranes.

3.6. Metal transport

The transport efficiency for zinc ions of some synthesized membranes was studied.

It is important to notice that a blank membrane containing all the compounds except the metal ion transporting agent was also used for the tests but no metal ion transport was observed.

The selected metal was zinc because of its separation and recovery importance from hydrometallurgical, environmental and biological media. Due to this, it has been thoroughly studied using several membrane-based systems [26,35] and allowing the possibility to compare their performance.

The results of the preliminary transport studies are summarized in Fig. 8 where the extraction and back extraction versus time plots corresponding to each membrane are given. From a general point of view, it is observed that all the membranes are

Table 3

 ^{29}Si NMR δ values (in ppm) and relative percentages for D and Q units obtained experimentally

	$-\delta$ D(Q)	D(Q) (%)	$-\delta$ D^2	D^2 (%)	D_{total} (%)	$-\delta$ Q^4	Q (%)
Theoretical [19]	16.3–18.1	–	20.1–22.0	–	–	108.7–110.0	–
Membrane A	17.5	24.6	20.2	55.3	79.9	108.7	20.1
Membrane B	18.1	33.6	20.2	44.9	78.5	108.4	21.5
Membrane C	18.0	28.8	20.6	51.3	80.1	108.7	19.9
Membrane D	17.8	34.2	20.1	44.0	78.2	108.5	21.8

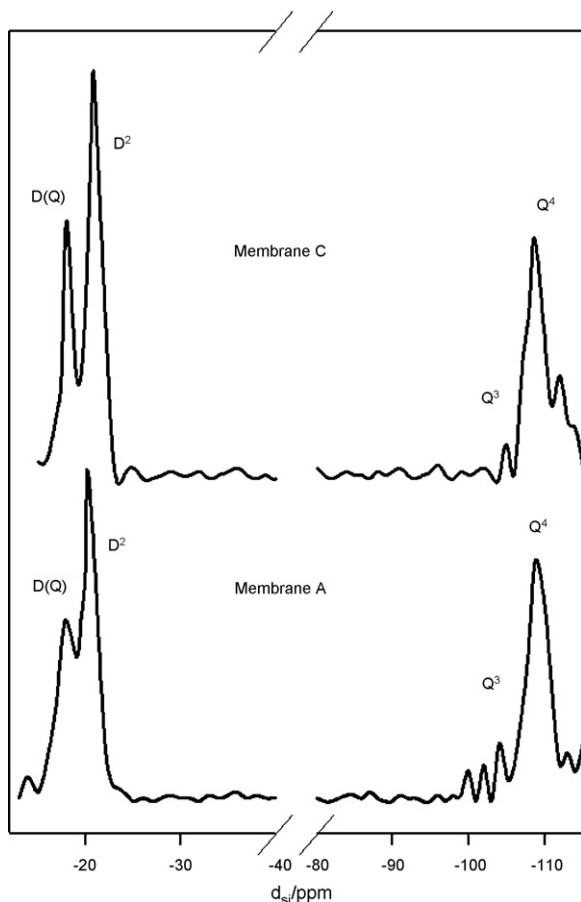


Fig. 7. ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance of hybrid membranes for membrane C (top) and membrane A (bottom).

capable of transporting zinc ions with an almost complete recovery (>80%) in about eight hours. Mass transport efficiency fits the following order: Membrane D > Membrane B > Membrane A \sim Membrane C. As a consequence it is clear to conclude that a

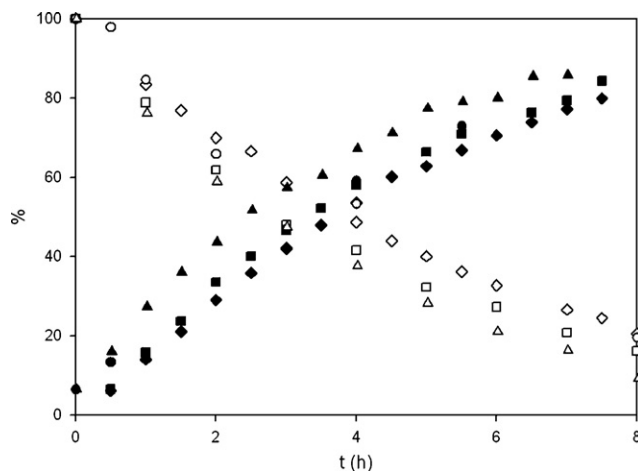


Fig. 8. Transport behaviour of hybrid membranes. Feed solution: 50 ppm Zn^{2+} in 0.5 M NaCl. Stripping solution: 0.5 M HCl. Membrane A, (\diamond) %extraction and (\blacklozenge) %back extraction. Membrane B, (\square) %extraction and (\blacksquare) %back extraction. Membrane C, (\circ) %extraction and (\bullet) %back extraction. Membrane D, (\triangle) %extraction and (\blacktriangle) %back extraction.

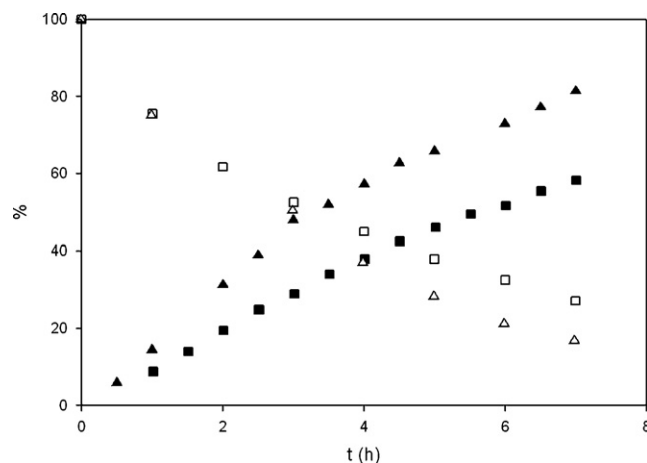


Fig. 9. Transport behaviour of PIM and hybrid membranes. Feed solution: 50 ppm Zn^{2+} in 0.5 M NaCl. Stripping solution: 0.5 M HCl. PIM (\square) %extraction and (\blacksquare) %back extraction. Membrane D, (\triangle) %extraction and (\blacktriangle) %back extraction.

main factor related to transport efficiency is the amount of carrier incorporated into the membrane. The presence of both NPOE and TBEP also has a considerable effect in membranes containing high amount of D2EHPA and, therefore the combination of both plasticizers increases extraction and back extraction rates. Selectivity and stability studies performed with these hybrid membranes have recently been published [24].

Fig. 9 shows the comparison of a D type membrane with a polymeric inclusion membrane prepared by following the same procedure of Hybrid Membranes but without the addition of silanes (noted as PIM), containing both the same plasticizers and amount of carrier under the same experimental conditions. A better performance of the hybrid membrane is observed reinforcing previous results. At a time-lapse of 7 h, it can be seen that zinc recovery is about 58% for a PIM while for hybrid membranes 81% of the metal is recovered, demonstrating the efficiency of this kind of membranes in metal permeance.

4. Conclusions

A series of chemically and physically stable hybrid membranes have been prepared. The carrier di(2-ethylhexyl) phosphoric acid has been immobilized into a modified cellulose acetate matrix. This stabilization in the polymeric support avoids carrier losses during the transport experiments performed. Moreover, the resultant membranes are easy to prepare and to handle. Therefore, they are simple to be applied in metal ions mass transfer systems.

Composition, morphology and thermal stability of the resulting membrane have been analyzed through different characterization techniques leading to the general conclusion that membranes can be prepared only in a narrow range of composition without any dramatic structural change.

The FT-IR/ATR technique confirms the presence of the extracting agent within the membrane, while the NMR spectra show the existence of a cross-linked structure.

The extracting agent has not been affected by the immobilization since preliminary transport evaluation confirms the

membrane stability and ability for carrier facilitated transport of zinc. The T_g values indicate a combined effect of the plasticizers which provides less rigidity to the membrane and the hydrophobic/hydrophilic matrix, allowing the permeance of the metal and better transport values.

Acknowledgements

Appreciation for support of this research is expressed to the Spanish Commission for Science and Technology (CICYT MAT2000-0506-P4-03) and DGAPA-UNAM (Project IN106802) which allowed this investigation. Gratitude is also expressed to Dr. Joan Sola for NMR advice and to the technical services of UAB (Microscopy Service and SAQ), UNAM (Margarita Portilla Bauza and Cecilia Saucedo from USAI-FQ), UAM-Iztapalapa (Atilano Gutiérrez Carrillo and M. Antonio Vera Ramírez from NMR laboratory) and UB (Scientist and Technical Services).

References

- [1] R.W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, second ed., John Wiley & Sons, Chichester, 2004.
- [2] T. Araki, H. Tsukube, *Liquid Membranes: Chemical Applications*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1990.
- [3] J. de Gyves, E. Rodríguez de San Miguel, Metal ion separations by supported liquid membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2182.
- [4] G.O. Yahaya, B.J. Brisdon, R. England, E.Z. Hamad, Analysis of carrier-mediated transport through supported liquid membranes using functionalized polyorganosiloxanes as integrated mobile/fixed-site carrier systems, *J. Membr. Sci.* 172 (1–2) (2000) 253–268.
- [5] C. Fontás, V. Salvadó, M. Hidalgo, Solvent extraction of Pt (IV) by Aliquat 336 and its application to a solid supported liquid membrane system solvent extraction and ion exchange 17 (1) (1999) 149.
- [6] A.J.B. Kemperman, H.H.M. Rolevink, D. Bargeman, Th. Van den Boomgaard, H. Strathmann, Stabilization of supported liquid membranes by interfacial polymerization top layers, *J. Membr. Sci.* 138 (1998) 43.
- [7] X.J. Yang, A.G. Fane, J. Bi, H.J. Griesser, Stabilization of supported liquid membranes by plasma polymerization surface coating, *J. Membr. Sci.* 168 (1–2) (2000) 29.
- [8] 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 (1) (1998) 117.
- [9] 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.
- [10] C. Guizard, A. Bac, M. Barboiu, N. Hovnanian, Hybrid organic-inorganic membranes with specific transport properties: applications in separation and sensors technologies, *Sep. Purif. Technol.* 25 (2001) 167.
- [11] P. Lacan, C. Guizard, P. Le Gall, D. Wettling, L. Cot, Facilitated transport of ions through fixed-site carrier membranes derived from hybrid organic-inorganic materials, *J. Membr. Sci.* 100 (2) (1995) 99.
- [12] G. Salazar-Álvarez, A.N. Bautista-Flores, E. Rodríguez de San Miguel, M. Muhammed, J. de Gyves, Transport characterisation of a PIM system used for the extraction of Pb(II) using D2EHPA as carrier, *J. Membr. Sci.* 250 (2005) 247–257.
- [13] C. Guizard, P. Lacan, Hybrid organic-inorganic materials applied to membrane separation, *New J. Chem.* 18 (1994) 1097.
- [14] K.G. Sharp, Inorganic/organic hybrid materials, *Adv. Mater.* 10 (15) (1998) 1243.
- [15] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Ribot, M. In, Molecular design of sol-gel derived hybrid organic-inorganic nanocomposites, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 19 (2000) 31.
- [16] Aparicio, E. Lecoq, Y. Castro, A. Duran, Proton conducting organic/inorganic sol-gel membranes produced from phenyltriethoxysilane and 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 34 (2005) 233.
- [17] G. Zhang, Y. Chen, H. Li, Y. Xie, Preparation of silica-based inorganic-organic hybrid membrane via the sol-gel route, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 19 (2000) 425.
- [18] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of the Sol-Gel Process*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [19] B.J.J. Zelinski, D.R. Uhlmann, Gel technology in ceramics, *J. Phys. Chem. Solids* 45 (10) (1984) 1069.
- [20] Y. Hoshino, J.D. Mackenzie, Viscosity and structure of Ormosil solutions, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 5 (2) (1995) 83.
- [21] P. Judeinstein, C. Sanchez, Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary, *J. Mater. Chem.* 6 (4) (1996) 511.
- [22] M. Resina, Treball de recerca, Universitat Autònoma de Barcelona, 2003.
- [23] T. Gumí, M. Oleinikova, C. Palet, M. Valiente, M. Muñoz, Facilitated transport of lead(II) and cadmium(II) through novel activated composite membranes containing di-(2-ethyl-hexyl) phosphoric acid as carrier, *Anal. Chim. Acta* 408 (1–2) (2000) 65.
- [24] M. Resina, J. Macanás, J. de Gyves, M. Muñoz, Zn(II), Cd(II) and Cu(II) separation through organic-inorganic hybrid membranes containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid or di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid as a carrier, *J. Membr. Sci.* 268 (2006) 57.
- [25] M. Sugiura, M. Kikkawa, Carrier-mediated transport of rare earth ions through supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.* 24 (9–10) (1989) 685.
- [26] M. Oleinikova, C. González, M. Muñoz, M. Valiente, Selective transport of zinc through activated composite membranes containing di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid as a carrier, *Polyhedron* 18 (25) (1999) 3353.
- [27] B.M. Novak, Hybrid nanocomposite materials-between inorganic glasses and organic polymers, *Adv. Mater.* 5 (1993) 422.
- [28] E.L. Cussler, *Proceedings of Engineering with Membranes*, vol. I, June 3–6, Granada, Spain, 2001, pp. 3–7.
- [29] A. Bos, I.G.M. Pünt, M. Wessling, H. Strathmann, CO₂-induced plasticization phenomena in glassy polymers, *J. Membr. Sci.* 155 (1999) 67.
- [30] L.Y. Heng, E.A.H. Hall, Methacrylic-acrylic polymers in ion-selective membranes, achieving the right polymer recipe, *Anal. Chim. Acta* 403 (2000) 77.
- [31] P.A. Mirau, *A Practical Guide to Understanding the NMR of Polymers*, Wiley-Interscience, New Jersey, 2005.
- [32] R.K. Harris, B.E. Mann, *NMR and The Periodic Table*, Academic Press, 1978.
- [33] R. Peña-Alonso, F. Rubio, J. Rubio, The role of γ -aminopropyltriethoxysilane (γ -APS) on thermal stability of TEOS-PDMS Ormosils, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 36 (2005) 77–85.
- [34] F. Babonneau, NMR characterization of hybrid siloxane-oxide materials, *New J. Chem.* 18 (1994) 1065.
- [35] M. Sugiura, M. Kikkawa, S. Urita, Effect of plasticizer on carrier mediated transport of zinc ion through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.* 22 (1987) 2263.

ANNEX V

Journal of Membrane Science 311 (2008) 235

Comparative study of hybrid and activated composite membranes containing Aliquat 336 for the transport of Pt(IV)

Montse Resina^a, Clàudia Fontàs^{b,*}, Cristina Palet^a, María Muñoz^a

^a Grup de Tècniques de Separació, Unitat de Química Analítica, Dept. de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Catalunya, Spain

^b Dept. de Química, Universitat de Girona, 17071 Girona, Catalunya, Spain

Received 24 July 2007; received in revised form 12 December 2007; accepted 13 December 2007

Available online 23 December 2007

Abstract

This paper describes a comparative study of activated composite (ACM) and hybrid membranes (HM), both incorporating the commercial anion exchanger Aliquat 336 as a carrier, for the transport of Pt(IV) ions in chloride media. The incorporation of the carrier molecules in the polymeric network of both types of membranes is one of the approaches to overcome supported liquid membrane (SLM) instability. ACM are membranes with a bilayer structure: a porous lower polymeric support prepared by phase inversion (polysulfone) and a dense upper layer made by interfacial polymerisation (polyamide). HM are plasticized membranes consisting of a polymeric matrix of cellulose triacetate with a plasticizer and modified by the incorporation of an inorganic material (silanes) prepared by a sol–gel route. The efficiency of both types of membrane for the transport of Pt(IV) ions has been investigated, and several parameters affecting metal transport have been evaluated, such as the composition of the stripping phase and the selectivity of the membranes in the presence of Pd(II) ions. Moreover, comparative studies for both ACM and HM systems have been made by contacting the same feed solution in a triple-compartment cell. Finally, the results of these membrane systems are compared with those previously reported using polymer inclusion membranes (PIM) and SLM for the transport of Pt(IV) under similar experimental conditions. © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Activated composite membranes; Hybrid membranes; Pt(IV); Aliquat 336

1. Introduction

Platinum group metals (PGMs) are of major interest because of their extensive applications such as, among others, in catalysis, electronic devices and biomedical devices [1]. However, the low production rate of these metals due to their low concentration in related ores, and their high production cost from naturally occurring supplies have made the recovery of precious metals a feasible and cost effective alternative. Thus, separation techniques to allow them to be recovered are of major importance.

Membrane technology is one of the currently used techniques to fulfil the main requirements for the common separation processes, such as the minimization of energy consumption

and the minimization of waste. Among the different existing types of membrane, supported liquid membranes (SLM) offer some intrinsic advantages over other separation techniques, such as high fluxes, high selectivity, the possibility of concentrating species and using small amounts of expensive extractants (through the use of an organic solution containing the carrier which is immobilized by capillary forces in the pores of a macroporous support) [2]. However, despite these advantages, it is widely known that SLM are not widely used on an industrial scale nowadays, mainly due to their poor stability and subsequently short lifetime.

Nevertheless, the need for selective metal ion separation, in order to remove it from polluted streams or for recovery, has promoted several investigations into ways of obtaining stable membranes. Recently, Nghiem et al. reviewed the transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIM) [3]. PIM are formed by casting a solution containing an extractant, a plasticizer to provide elasticity, and a

* Corresponding author. Tel.: +34 972418271; fax: +34 972418150.
E-mail address: claudia.fontas@udg.edu (C. Fontàs).

polymer to provide mechanical strength (usually cellulose triacetate, CTA). In this type of membrane, the carrier molecules are entrapped in a polymer matrix of high viscosity, thus inhibiting carrier leaching. As a result, PIM retain most of the advantages of SLM while exhibiting excellent stability.

In our research group, different approaches to PIM have been developed over the last 10 years, such as activated composite membranes (ACM) and, more recently, hybrid membranes (HM). ACM can be described as a way of retaining a selective carrier in a polymeric membrane formed by a thin layer of polyamide filmed onto a highly porous support membrane [4]. In this case, the transporting agent is retained either in both polymeric layers or in one of them, whereas in plasticized membranes the carrier is entrapped in the global polymeric matrix. Such membranes have demonstrated higher selectivity and more stable transport properties for longer periods than the corresponding SLMs [5–9]. The polyamide top layer of the ACM immobilizes a suitable carrier by trapping it in the polymer net during the interfacial polymerization process. For example, ACM containing either di-(2-ethylhexyl)phosphoric and di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acids as carriers have shown some selective transport properties in the separation of metal ions. The dependency of the transport selectivity on the competitiveness of the metal ions for the carriers inside the membranes was properly revealed [5,6].

HM are prepared using sol–gel technology combined with the procedure for making PIM with CTA. For this purpose, CTA matrix containing plasticizers and the extractant is mixed with polysiloxanes in order to improve the stability of PIM (which consists only of an organic matrix). This type of membrane has previously been studied for the transport of Zn, Cd and Cu with organophosphorus acids as carriers, and flux values for the transport of Zn with HM and PIM were compared, obtaining slightly higher fluxes for HM [10]. Moreover, these membranes have been characterized and the role of the polysiloxanes present in the CTA organic matrix as inorganic domains has been confirmed as an improvement in the membrane's chemical properties since its lifetime increases [11].

In previous works, different membrane systems demonstrated their effectiveness in the transport and separation of Pt(IV) contained in chloride media, such as SLM and also PIM (made of CTA and NPOE) [12,13]. The carrier used in those studies was the commercial anionic exchanger Aliquat 336 and it was described that the separation mechanism was governed by an anion-exchange of PtCl_6^{2-} species contained in the feed by the chloride counter-anion of Aliquat 336 molecules.

Recently, Fontàs et al. [14] also detailed the transport mechanism of Pt(IV) ions through polymeric inclusion CTA membranes containing this carrier, indicating that after reaching an appropriate carrier concentration, PIM resembles an SLM, and a similar carrier diffusion mechanism governs the facilitated transport of the metal through both types of membrane.

The aim of the present work is to prepare stabilized membranes and investigate their application to separation systems for the selective recovery of Pt(IV) ions contained in chloride media. A systematic study of the facilitated transport of metal chloro-complexes through both ACM and HM is presented. Different

parameters affecting the efficiency of the separation system have been optimized, such as the membrane composition, the stripping agent for metal recovery and the membrane selectivity in the presence of Pd(II) ions. Moreover, ACM and HM have both been used by contacting the same feed solution in a triple-compartment cell in order to investigate the preference for the metal to be transported through. Finally, the results of this work are compared to those presented in previous works based on SLM and PIM systems, in order to give a wide overview of different membrane systems developed for the transport of Pt(IV) using Aliquat 336 as a carrier, and thus to facilitate the selection process of an efficient membrane system for the separation of Pt(IV) ions.

2. Experimental section

2.1. Reagents and solutions

Reagents used for ACM preparation were Ultrason S polysulfone from BASF (Germany), sodium dodecyl sulfate, piperazine, 1,3-phenylenediamine and benzenetricarbonyl trichloride.

For HM preparation, tetraethyl orthosilicate (TEOS) and dichlorodimethylsilane (DCDMS) from Merck (Germany) were used to obtain the silane mixture. The plasticizers tested were 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE) and tris(2-butoxyethyl)phosphate (TBEP). Cellulose triacetate (CTA), of a molecular weight of 678.6 g mol^{-1} and acetyl weight value of 43–49% was used to provide the polymeric mechanical strength.

Tricaprylmethylammonium chloride (Aliquat 336) was used as a carrier in both types of membrane.

Pt(VI) and Pd(II) 1000 mg L^{-1} stock solutions in 0.1 M HCl were prepared from platinum chloride(IV) and palladium chloride(II) salts, respectively (Aldrich). Sodium chloride from Panreac (Spain) was used to prepare the feed aqueous solutions. Stripping solutions were prepared from sodium perchlorate monohydrate, thiourea, sodium thiocyanate and sodium nitrate, all salts purchased from Panreac (Spain).

All the reagents were from Sigma–Aldrich (Germany) except for those detailed. In all cases, the reagents were of analytical grade, and used as received solutions. Milli-Q water was used to prepare all the aqueous solutions.

2.2. Activated composite membrane preparation

The preparation of ACM was performed following a previously described multi step route [4]. The design of these membranes is based on the addition of the selective carrier molecules to a solid composite membrane formed by a homogeneous hydrophilic stabilizing top layer (polyamide) and a macroporous hydrophobic membrane support layer (polysulfone).

The polysulfone casting solution was prepared by dissolving the polymer (between 10% and 15%, w/w) in dimethylformamide (DMF) as a solvent medium, by vigorous stirring. Then, a film was prepared on a polyester non-woven support by the phase inversion technique in a 4°C water bath (non-solvent

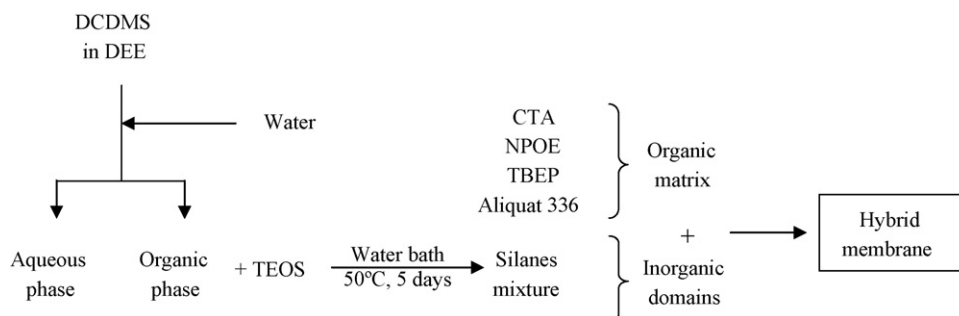


Fig. 1. Schematized procedure for hybrid membrane (HM) preparation (DCDMS: dichlorodimethylsilane, DEE: diethyl ether, TEOS: tetraethoxysilane, CTA: cellulose triacetate, NPOE: 2-nitrophenyl octyl ether and TBEP: tributoxy ethyl phosphate).

medium). The thin top layer of polyamide containing Aliquat 336 was obtained by interfacial polymerization of a diamine (1,3-phenylenediamine or piperazine), and the organic acid chloride (benzenetricarbonyl trichloride), were both dissolved in immiscible solutions [15].

The diamine aqueous solution consisted of 3 g of 1,3-phenylenediamine or 1.2 g of piperazine in 50 mL of Milli-Q water, containing 0.01 g of sodium dodecyl sulfate as an aqueous stabilizing agent. The organic solution contained 0.04 g of benzenetricarbonyl trichloride in 50 mL of hexane and Aliquat 336. After the reaction between the diamine and the triacid, the excess solution was washed off with abundant water, rinsing the surface of the membrane. The membranes were finally dried in an oven at 60 °C for 1 h [4].

2.3. Hybrid membrane preparation

The procedure to obtain the HM is schematized in Fig. 1. First, the organic part of the membrane was prepared by mixing the chloroform solutions of CTA (0.04 g), the plasticizers NPOE and TBEP (0.02–0.04 g) [16] and Aliquat 336 as a carrier (0.08–0.20 g). The inorganic part of the membrane consisted of a silane mixture prepared by a multistage procedure previously developed in our laboratory [11]. In this case, dichlorodimethylsilane (DCDMS) was dissolved in diethyl ether and then water was added and mixed for 1 h in an iced water bath. In order to obtain a cross-linked network, TEOS was added to the organic extracted phase, and finally, the homogeneous sol–gel mixture was kept in a water bath for 5 days at 50 °C.

The obtained silane mixture (0.03 g) was added to the organic solution, and all the components were vigorously stirred in order to mix them homogeneously, and the resulting mixture was poured onto a Petri dish for solvent evaporation at room temperature [17–19]. The membranes were cured in an oven at 80 °C for 20 h. The side of the membrane exposed to the air during the evaporation was the one used to face the initial aqueous solution containing the metal ion in the membrane transport experiments.

2.4. Transport experiments

Transport experiments were carried out using two different permeation cells (with two or three compartments as presented in Fig. 2) in which the membrane films were clamped between

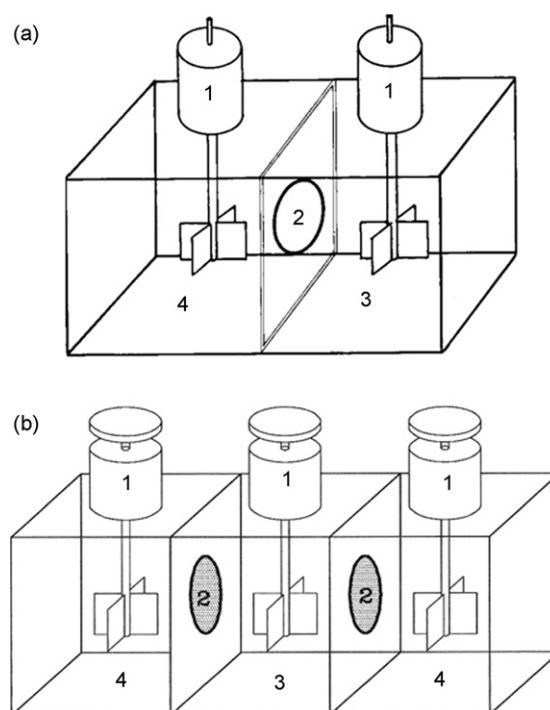


Fig. 2. Schematic diagram of (a) two and (b) three-compartment cells used in these experiments. Where (1) stirring motors; (2) membrane; (3) feed compartments and (4) stripping compartments.

the compartments. In all cases, the membrane working area was 12 cm², and 200 mL of both feed and stripping aqueous solutions were stirred at 2600 rpm to minimize the aqueous diffusion layers. The standard operating system consisted of a feed phase containing 10 mg L⁻¹ of Pt(IV) prepared by dilution of the stock solution in 0.5 M NaCl at pH 2. In all the experiments, feed and stripping ionic strengths were equilibrated. Different stripping solutions were evaluated.

For sampling, 1 mL of feed and stripping solutions were periodically withdrawn, and metal ion concentration was determined by means of the inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) technique, using an Iris Intrepid II XSP spectrometer from the Thermoelectron Company. The results of the analysis were used to determine the extraction and recovery time histories for both feed and stripping phases.

Initial flux (J) can be calculated from the slope of the obtained plot when representing the metal concentration, in either the

feed or the stripping phase, as a function of time, considering the general Eq. (1) proposed by Danesi [2]:

$$J = \left(\frac{V}{S} \right) \left(\frac{dC}{dt} \right) \quad (1)$$

where V is the volume of the aqueous phase, S the effective membrane area (corrected by the porosity), and C the metal concentration in the aqueous phase at elapsed times.

Metal extraction (E) and recovery (R) percentages are also calculated from the metal concentration data as expressed in Eqs. (2) and (3):

$$\%E = \left(1 - \frac{C_{t,f}}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$\%R = \frac{C_{t,s}}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

where $C_{t,f}$ is the metal concentration in the feed solution at a certain time (t), C_0 the initial metal concentration in the feed phase, and $C_{t,s}$ the concentration of metal in the stripping solution at a certain time (t).

In the selectivity studies, the selectivity coefficient (α) can be defined as the relationship between Pt(IV) and Pd(II) flux parameters, as shown in Eq. (4):

$$\alpha = \frac{J_{\text{Pt}}}{J_{\text{Pd}}} \quad (4)$$

To compare different membrane systems, the experimental flux obtained for each membrane ($J_{\text{EXP},M}$) was normalized (J_N) considering the SLM system as the reference, and calculated as indicated in Eq. (5):

$$J_N = J_{\text{EXP},M} \times \frac{\delta_M}{\delta_{\text{SLM}}} \quad (5)$$

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

2.5. Characterization of ACM and HM

The analysis of HM by scanning electron microscopy (SEM) was performed using a Jeol JSM-840 low energy electronic

microscope at 2.9 kV (higher energies damage the membrane). Samples were coated at room temperature with graphite by sputtering, and were fixed to the microscope metal stubs with colloidal silver.

In the case of ACM, micrographs were performed at 15 kV using a Hitachi S-570 microscope. The samples were coated at room temperature with gold by sputtering, and were fixed to the metal stubs of the microscope with carbon tape. To take pictures properly, the sample was tilted 60° which meant that the membrane thickness could not be directly obtained, so it was necessary to recalculate it with the proper Eq. (6), where y is the real thickness while a corresponds to the observed one:

$$y = a \sin 60^\circ \quad (6)$$

Moreover, the water uptake capacity for each membrane was also evaluated by putting several samples of weighted and dry membranes into contact with Milli-Q water at room temperature for 24 h. After this time, the pieces of membrane were taken out, and were accurately weighed again, and the water uptake was calculated based on the difference in the weights.

3. Results and discussion

3.1. ACM and HM characterization

From the micrographs shown in Fig. 3, it can be observed that HM constituted by CTA and polysiloxanes are completely homogeneous, dense, and have a uniform crack-free surface (Fig. 3a). The HM cross-section thickness was estimated to be around $90 \mu\text{m}$ as observed (scale bar value is $80 \mu\text{m}$ in Fig. 3a).

On the other hand, ACM containing polysulfone are porous and contain numerous macrovoids all along the membrane (except in the thin superficial polyamide layer) (Fig. 3b). In this case, SEM micrographs showed that the average thickness of the membrane cross-section was estimated to be around $65 \mu\text{m}$, after the recalculation of the obtained thickness with Eq. (6).

The prepared membranes showed a suitable medium thickness for mass transport experiments [20,21].

From the experiments on water uptake capacity, it was revealed that ACM have a greater facility for swelling than HM, since the water content in the membranes was about 10 times higher in ACM than in HM.

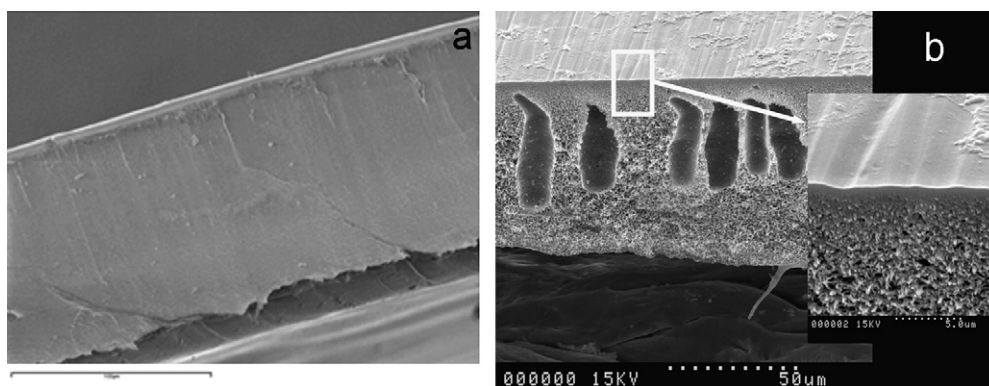


Fig. 3. SEM cross-section images from (a) HM and (b) ACM. The thin superficial polyamide layer is also detailed for ACM (b).

3.2. Activated composite membranes: effect of the membrane composition

Some studies concerning the effect of the nature of polyamide on membrane stability were performed. As is well known, polyamide membrane oxidation involves a decrease in membrane performance, so some attempts to avoid the degradation of this membrane have been suggested in the literature [22–24]. One possibility is to replace the traditionally used aromatic primary diamines with piperazine [25], since it was previously reported that when 1,3-phenylenediamine was used, the membrane surface was clearly more oxidized than in the case of piperazine [26–28]. In the present study, and taking into account the high oxidant trend of the PGM chlorocomplexes, there is a need for more oxidation resistant membranes in order to avoid membrane degradation during metal transport experiments. For this purpose, both 1,3-phenylenediamine and piperazine were tested in order to confirm their effect on the performance of ACMs containing Aliquat 336. Comparable results were obtained in both cases in terms of metal extraction (about 90% in each case) and also the recovery in a 0.5 M NaClO₄ stripping phase was similar (80% in both cases). Hence, considering the different stability of both diamines towards oxidation, the aromatic polyamide was discarded for the current application due to it being so easily oxidizable.

The effect of the polysulfone (PS) content on ACMs was also investigated. To do this, a commercial polysulfone membrane (casted on a non-woven support) has been compared with another two membranes prepared in our laboratory, casting a polysulfone solution by the phase inversion technique, following the procedure described in the experimental section (note that those membranes were also cast on a non-woven support, like the commercial one). The studied percentages of PS in the precursor casting solution were 10% and 15%, the latter corresponding to the same PS content in the commercial membrane. Some attempts were also made with 7.5% of PS, but with such a low percentage it was not possible to maintain the carrier within the membrane, so it was discarded. In all cases, a polyamide layer of piperazine was synthesized onto the polysulfone layer. The obtained results are shown in Table 1, after 24 h of experimentation, in terms of metal extraction and recovery in a 0.5 M NaClO₄ solution. It was found that when using the commercial polysulfone, the membrane showed a high extraction percentage (about 98%) but without any metal recovery in the stripping solution. In contrast, for the synthesized membranes containing the

same polysulfone percentage (15%), the extraction decreased by 10%, but the metal could be stripped. A possible explanation for this different behaviour may be related to the industrial post-treatment performed on the commercial polysulfone layer, probably causing the pores to close, which could prevent the metal from transporting to the receiving phase. On the other hand, ACM containing only 10% PS led to similar results to those obtained with synthesized membranes with 15% PS. Hence, as it offers easier membrane handling, 10% PS content was chosen for the following experiments.

The effect of the carrier content on metal transport was also investigated by preparing different membranes with 10% of PS in the casting solution, piperazine and varying the carrier content in the casting solution as follows: 0, 250, 500 and 800 mM of Aliquat 336. The obtained membranes were used in the corresponding transport experiments for Pt(IV). As expected, blank membranes (without a carrier) did not allow mass transfer through them, indicating that facilitated transport of Pt(IV) was due to the presence of Aliquat 336. Moreover, using 800 mM of carrier as a casting solution leads to the formation of non-homogeneous membranes, mainly due to the high viscosity of the final Aliquat 336 solution. Among the intermediate Aliquat 336 concentrations tested, the best results were obtained using 250 mM of carrier. Consequently, this concentration was fixed to carry out the next series of transport experiments.

3.3. Activated composite membranes: recovery efficiency for Pt(IV) and Pd(II) in individual studies

ACM were investigated for the transport of both Pt(IV) and Pd(II) in chloride media, and the stripping efficiency was evaluated using different stripping agents, such as anionic species (ClO₄⁻, NO₃⁻) to be exchanged with chloride metal complexes, and complexing agents such as thiourea and thiocyanate (which can also behave like an anion to be exchanged). All the experiments were undertaken for 28 h. The obtained results for both metals in terms of recovering percentages in the stripping compartment are shown in Table 2. It can be observed that in the case of Pt(IV), better results were obtained when using a 0.5 M NaClO₄ solution. It is believed that perchlorate anion can be exchanged for PtCl₆²⁻ complex extracted by Aliquat 336 in the organic solution due to the higher lipophilicity of this anion. [12,13]. The use of nitrate solutions or complexing agents was not effective in this case. In the case of Pd(II), the efficiency of the separation system was lower than in the case of Pt(IV),

Table 1
Effect of the polysulfone content on Pt(IV) transport through ACM containing piperazine

Polysulfone content (%)	Membrane type	Pt extraction (%)	Pt recovery (%)
15	Commercial	98	0
	Synthesized	88	81
10	Synthesized	93	77

Feed phase: 10 mg L⁻¹ Pt(IV) in 0.5 M NaCl, pH 2. Stripping phase: 0.5 M NaClO₄, pH 2.

Table 2
Pt(IV) and Pd(II) recovery efficiency by using ACM (28 h)

Stripping agent	Recovery efficiency (%)	
	Pt(IV)	Pd(II)
NaNO ₃	6	10
Thiourea	12	36
NaSCN	6	8
NaClO ₄	77	35

Feed solution: 10 mg L⁻¹ of individual Pt(IV) or Pd(II) in 0.5 M NaCl, pH 2. Stripping agent: 0.5 M, pH 2.

Table 3
Effect of carrier content in HM on Pt(IV) fluxes

Membrane	Aliquat 336 (mg cm^{-2})	$-J_{\text{feed}}$ ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
Blank	0	0
HM1	0.49	1.1×10^{-10}
HM2	1.41	3.0×10^{-10}
HM3	8.84	5.4×10^{-10}

Feed phase: 10 mg L^{-1} Pt(IV) in 0.5 M NaCl , pH 2. Stripping phase: 0.5 M NaClO_4 , pH 2.

and the limiting step was the metal extraction. However, it was possible to strip all the metal extracted using perchlorate as a stripping solution. To do this, a 0.5 M NaClO_4 at pH 2 solution was fixed as the stripping phase.

3.4. Hybrid membranes: effect of the carrier content

Hybrid membranes formed by a CTA organic matrix activated with Aliquat 336 and with a silane mixture as the inorganic part were also investigated for the transport of Pt(IV) from acidic solutions.

The optimization of this type of membrane was previously performed and explained elsewhere [11]. In this work, we investigated the effect of the carrier content on metal flux, and, for this purpose, different membranes were prepared varying the carrier concentration from 0 to 8.84 mg cm^{-2} . The experimental conditions were fixed as for the ACM experiments; *i.e.* a feed solution containing 10 mg L^{-1} Pt(IV) in 0.5 M NaCl at pH 2, and a stripping solution of 0.5 M NaClO_4 at pH 2. The obtained results in terms of Pt flux from the feed solution are presented in Table 3 where a dependence of the Pt flux on the carrier weight per unit of membrane area can be seen. The highest flux appears when high amounts of carrier concentration are present in the membrane. Moreover, as expected, in the absence of the carrier no transport of Pt(IV) was observed.

It is worth pointing out that membrane HM2 with 1.41 g cm^{-2} of Aliquat 336 corresponds to the optimal carrier content in the ACM experiments. So, comparing the results of both types of membrane with the same carrier concentration, it was observed that the percentage of metal transported through ACM was 77% while for HM it is 30%. This difference is probably due to the higher diffusion resistance across the HM than for the ACM [10].

3.5. Activated composite membranes vs. hybrid membranes for Pt(IV) transport

To evaluate the preference of PtCl_6^{2-} species present in the feed solution for the different membranes, an experiment was performed using a triple cell (see Fig. 1b) which contained the feed phase (placed in the central compartment) contacting each type of membrane (HM or ACM) simultaneously. To perform this experiment, we chose the previously optimized carrier concentration for each type of membrane in order to work under the best conditions in terms of metal transport. Hence, ACM contained 1.41 mg of Aliquat 336 per cm^2 , while the carrier content

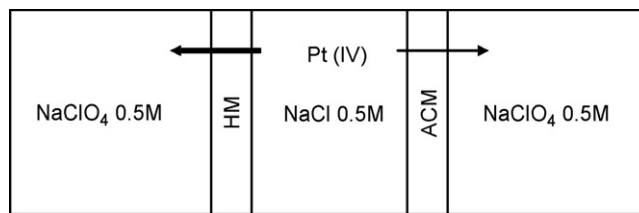


Fig. 4. Scheme of the operation mode for membrane competence study, by using a three-compartment cell configuration.

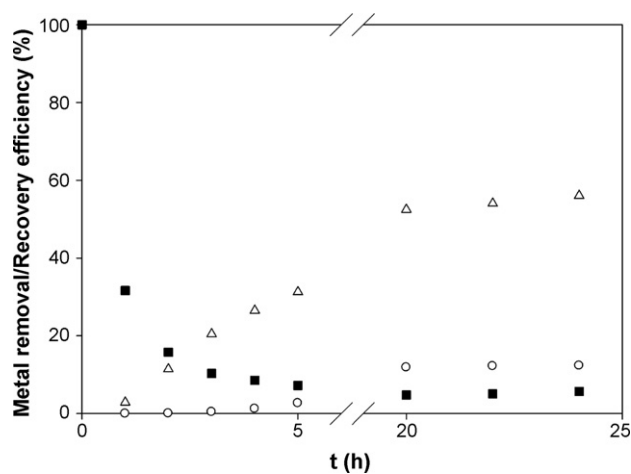


Fig. 5. Competitive transport of Pt(IV) ions through HM and ACM. Where (■) %Pt extraction in feed phase, (△) %Pt recovered in the stripping phase of HM system and (○) %Pt recovery in the stripping phase of an ACM system.

in the case of HM was 8.84 mg cm^{-2} . The two stripping compartments were filled with 0.5 M NaClO_4 at pH 2 solution (see scheme in Fig. 4).

The results of this experiment are shown in Fig. 5 in terms of Pt(IV) extraction and recovery for each membrane system. As can be seen, the transport of Pt(IV) is clearly favoured through the HM (56% of metal transported), and only 12% of metal is recovered in the stripping phase contacting the ACM, after 24 h of experimentation. Taking into account the results described in Section 3.4 when using both membranes containing the same amount of carrier, where it can be observed that ACM allow faster metal transport than HM, it is demonstrated that the possibility of immobilizing higher amounts of Aliquat 336 in the organic/inorganic matrix considerably increases the efficiency of the hybrid membranes' performance, as expected.

Table 4
Comparison the efficiency and selectivity of ACM and HM systems for the transport of Pt(IV) and Pd(II) contained in a mixture

Membrane	$-J_{\text{feed Pt}}$ ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	$-J_{\text{feed Pd}}$ ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	α
ACM	5.2×10^{-10}	1.7×10^{-10}	3.0
HM	3.0×10^{-10}	0.47×10^{-10}	6.4

Feed phase: 10 mg L^{-1} of both Pt(IV) and Pd(II) in 0.5 M NaCl , pH 2. Stripping phase: 0.5 M NaClO_4 , pH 2.

Table 5
Comparison of different membrane systems containing Aliquat 336 for Pt(IV) transport

Membrane type	Aliquat 336 (mg cm ⁻²)	Organic matrix	Inorganic matrix	Thickness (μm)	-J _{feed} (mol cm ⁻² s ⁻¹)	-J _N (mol cm ⁻² s ⁻¹)
ACM	1.41	Polysulfone/piperazine	None	70 ± 5	5.2 × 10 ⁻¹⁰	2.9 × 10 ⁻¹⁰
HM	1.41	CTA/NPOE	Silanes	90 ± 7	3.0 × 10 ⁻¹⁰	2.2 × 10 ⁻¹⁰
PIM	1.41	CTA/NPOE	None	55 ± 5	4.5 × 10 ⁻¹⁰	2.0 × 10 ⁻¹⁰
SLM	0.6–1.6	NPOE	None	125	5.8 × 10 ⁻¹⁰	5.8 × 10 ⁻¹⁰

Feed phase: 10 mg L⁻¹ Pt(IV) in 0.5 M NaCl, pH 2. Stripping phase: 0.5 M NaClO₄, pH 2.

3.6. ACM and HM for selectivity studies: Pt(IV) and Pd(II)

Selectivity studies were carried out using both types of membrane in a two-compartment cell. In this case, the feed phase contained 10 mg L⁻¹ of both Pt(IV) and Pd(II) metal ions in 0.5 M NaCl solution at pH 2 and using ACM and HM with the same carrier content (1.41 mg cm⁻²). Results in terms of metal flux are listed in Table 4, where it can be observed that in both membrane systems the transport of Pt is more favoured than the transport of Pd. Similar results were obtained when using a PIM system for simultaneous transport of Pt(IV) and Pd(II) [13], and it was assumed that the restricted diffusion process, for which the lipophilicity of the complex has a greater influence than in a real liquid, explained the higher affinity of the membranes towards Pt(IV). In this sense, platinum (IV) has a larger ionic radius and higher oxidation state than palladium (II) and, therefore, the higher number of ligands and the larger size of the complex make platinum species much more hydrophobic than those of palladium. Consequently, the extraction into the membrane phase is much faster for PtCl₆²⁻ than PdCl₄²⁻.

Moreover, when comparing the two membrane systems, it is interesting to note that a better selectivity coefficient was obtained when using HM, showing that these organic/inorganic membranes are an attractive possibility when dealing with PGM separation.

3.7. Comparison of different membrane systems for Pt(IV) transport

In this section, ACM, HM, PIM and SLM membrane systems are compared. Table 5 shows a description of these membrane systems, considering the amount of carrier included in the membrane, the composition of the organic matrix, the presence or not of inorganic matrix, and the metal flux values, as well as the membrane thickness.

Using Aliquat 336 as a carrier and considering Pt(IV) transport, flux values were calculated for each membrane system from the initial slope of the feed profile, as indicated in Section 2. Taking into account the fact that each kind of membrane was different and of a different thickness, we decided to normalize the flux parameter with the SLM thickness which is used as a reference. Therefore, a new parameter (J_N) as previously defined in Section 2.4 (see Eq. (5)) was calculated for each membrane case to directly compare the different membrane systems.

From this table, it can be observed that although SLM have low stability and a short lifetime, this type of membrane shows the highest metal fluxes of the four studied systems. On the other

hand, as expected, PIM and HM offer similar behaviour regarding Pt(IV) transport. Considering the calculated J_N value, it can be observed that metal transport using HM is slightly favourable in comparison with PIM, as previously described in other carrier/metal systems [10]. These kinds of dense membranes permit the transport of metals mainly by diffusion in a dense matrix, and consequently they have lower transport rates.

Likewise, metal transport is faster for ACM in terms of flux, which confirms the fact that porous membranes favour the mobility of the solvent, and, hence, the mobility of the aqueous species, in comparison to the dense ones (PIM and HM) [10].

4. Conclusions

In this work we have described two different types of stabilized membranes for the transport of Pt(IV) species contained in chloride media: ACM and HM. Several parameters affecting their performance have been optimized, and in the case of ACM it has been demonstrated that piperazine gave efficient transport properties that were close to high chemical stability towards membrane surface oxidation. Moreover, 10% of polysulfone and 250 mM Aliquat 336 content in the casting solution resulted in a better membrane composition in terms of Pt(IV) transport. In the case of HM, the highest amount that could be immobilized in the membrane structure was set as the optimal (8.84 mg cm⁻²).

When comparing the efficiency of both membranes for the transport of Pt(IV) it is noteworthy that even though ACM allow faster metal transport than HM when both contain the same amount of carrier (1.41 mg cm⁻²), the possibility of immobilizing higher amounts of carrier in the HM matrix clearly considerably increases the efficiency per membrane area and, therefore, the membrane performance.

Moreover, these membranes present higher selectivity towards Pt(IV) than Pd(II), showing promising results in view of PGMs separation.

Acknowledgements

Appreciation for support for this research is expressed to the Spanish Commission for Science and Technology under CICYT MAT2000-0506-P4-03 and CTQ2005-09430-C05-01 research projects, which made it possible to carry out this investigation. Gratitude is also expressed to Ph.D. Jorge Macanás of the UAB, for general advice.

References

- [1] F.R. Hartlwy, *Chemistry of the Platinum Group Metals, Recent Developments*, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [2] P.R. Danesi, Separation of metal species by supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.* 19 (1984) 857.
- [3] 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.
- [4] M. Muñoz, M. Oleinikova, R. García-Vall, M. Valiente, Procedimiento para la obtención de membranas Compuestas para el Transporte de Especies Químicas, Patent no. P2000000536, Spain (2000).
- [5] M. Oleinikova, C. González, M. Muñoz, M. Valiente, Selective transport of zinc through activated composite membranes containing di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid as a carrier, *Polyhedron* 18 (25) (1999) 3353.
- [6] T. Gumí, M. Oleinikova, C. Palet, M. Valiente, M. Muñoz, Facilitated transport of lead(II) and cadmium(II) through novel activated composite membranes containing di-(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid as carrier, *Anal. Chim. Acta* 408 (2000) 65.
- [7] J. Macanás, M. Muñoz, Mass transfer determining parameter in facilitated transport through di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid activated composite membranes, *Anal. Chim. Acta* 534 (2005) 101.
- [8] J. Macanás, D.N. Muraviev, M. Oleinikova, M. Muñoz, Separation of zinc and bismuth by facilitated transport through activated composite membranes, *Solvent Extr. Ion Exch.* 24 (2006) 565.
- [9] J.A. Calzado, Separació de compostos aniònics i neutres amb membranes de transport facilitat. Millors en la selectivitat, PhD Thesis, Autonomous University of Barcelona (Bellaterra, Barcelona), 2001.
- [10] M. Resina, J. Macanás, J. de Gyves, M. Muñoz, Zn(II), Cd(II) and Cu(II) separation through organic-inorganic hybrid membranes containing di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid as a carrier, *J. Membr. Sci.* 268 (2006) 57.
- [11] M. Resina, J. Macanás, J. de Gyves, M. Muñoz, Development and characterization of hybrid membranes based on an organic matrix modified with silanes for metal separation, *J. Membr. Sci.* 289 (2007) 150.
- [12] 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.
- [13] C. Fontàs, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo, P. Seta, Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane systems (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPMs), *J. Membr. Sci.* 263 (2005) 96.
- [14] 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.
- [15] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
- [16] M. Sugiura, M. Kikkawa, Effect of plasticizer on carrier-mediated transport zinc ion through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.* 22 (11) (1987) 2263.
- [17] M. Sugiura, Effect of polyoxyethylene *n*-alkyl ethers on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.* 27 (2) (1992) 269.
- [18] 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.
- [19] A.J. Show, R.T. Peterson, J.D. Lamb, Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations, *J. Membr. Sci.* 111 (1996) 291.
- [20] E.L. Cussler, in: *Proceedings of Engineering with Membranes*, Granada, Spain, June 3–6, I, 2001, p. 3.
- [21] A. Conesa, T. Gumí, C. Palet, Membrane thickness and preparation temperature as key parameters for controlling the macrovoid structure of chiral activated membranes (CAM), *J. Membr. Sci.* 287 (1) (2007) 29.
- [22] F. Ramon, Síntesi i avaluació de les propietats de transport de membranes comportes activades per a l'extracció de Cr(VI), Research project, Autonomous University of Barcelona (Bellaterra, Barcelona), 2004.
- [23] A. Hafiane, D. Lemordant, M. Dhahbi, Removal of hexavalent chromium by nanofiltration, *Desalination* 130 (2000) 305.
- [24] R. Singh, Characteristics of a chlorine-resistant reverse osmosis membrane, *Desalination* 95 (1994) 27.
- [25] R. Singh, Polyamide polymer solution behaviour under chlorination conditions, *J. Membr. Sci.* 88 (1994) 285.
- [26] T. Kawaguchi, H. Tamura, Chlorine-resistant membrane for reverse osmosis. I. Correlation between chemical structures and chlorine resistance of polyamides, *J. Appl. Polym. Sci.* 29 (1984) 3359.
- [27] J. Glater, S.K. Hong, M. Elimelech, The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane, *Desalination* 95 (1994) 325.
- [28] S. Konagaya, H. Kuzumoto, O. Watanabe, New reverse osmosis membrane materials with higher resistance to chlorine, *J. Appl. Polym. Sci.* 75 (2000) 1357.

ANNEX VI

Desalination. Acceptat.

A comparative study of the selective transport of Zn/Cd and Pt/Pd couples with activated composite membranes and hybrid membranes

M. Resina¹, J. Macanás², C. Fontàs³, C. Palet¹, M. Muñoz^{1*}

¹ Grup de Tècniques de Separació, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, Spain

² Laboratoire de Génie Chimique, Université Paul Sabatier, Toulouse, France

³ Dept. de Química, Universitat de Girona, Girona, Spain

* Corresponding author: Dept. de Química Campus UAB s/n 08193 Bellaterra, Spain, phone: +34935812123, FAX: +34935812379, maria.munoz@uab.es

Abstract

Supported Liquid Membranes (SLMs) have demonstrated all along the years very high selectivity in facilitated transport of metal ions, however, they have some well known limitations, such as the gradual loss of the organic phase to the aqueous solutions. This paper describes two different types of novel membranes developed for the general purpose of separating and concentrating metal ions of interest in order to improve SLM physical and chemical characteristics. Both hybrid (organic-inorganic) membranes and activated composite membranes have been tested for the selective transport of Zn/Cd and Pt/Pd mixtures. For this purpose, different carriers have been used: 2-ethylhexyldithiophosphoric acid and 2-ethylhexylphosphoric acid for the separation of Zn and Cd whereas Aliquat 336 for Pt/Pd mixtures. The choice of these metal couples is related to environmental detoxification and catalyst recovery respectively.

Keywords: Selective transport, hybrid membranes, activated composite membranes, Zn/Cd and Pt/Pd.

1. Introduction

Selective metal ions recovery has attracted great interest of scientist and technologists in many different fields. For instance, it is necessary to recycle toxic metals ions such as zinc and cadmium ions from water streams of galvanic coating processes [1]. Moreover, Platinum Group Metals (PGM) based catalysts must be recovered due their high cost [2].

Among the existing separation technologies, Supported Liquid Membranes (SLMs) have demonstrated very high selectivity in facilitated transport of metal ions when they are found in low concentrations [3,4]. In SLMs, an organic liquid containing a solvent extraction reagent is held by capillary forces in the pores of a microporous film or support. This strategy allows the incorporation of expensive carriers due to the high performance of the membrane separation even when a low amount of these substances is incorporated into the membrane. Nevertheless, the main shortcoming of SLMs is the gradual loss of the organic phase to the aqueous feed and stripping solutions due to emulsification at the membrane/aqueous interfaces, and to the osmotic pressure difference across the membrane, among other causes [4]. Along the years, many attempts have been done to overcome SLMs limitations [5,6]. In this sense, two different types of novel membranes have been developed in our laboratory for the general purpose of separate and concentrate metal ions of interest. The main objective was to succeed in improving SLMs physical and chemical properties and overall performance.

On the one hand, Activated Composite Membranes (ACMs) consisting of a multilayer structure that includes a non-woven support, a macroporous layer of polysulfone and a thin dense layer of polyamide were prepared, it is to say, a common structure of membranes used for reverse osmosis [7]. Likewise to SLMs, a selective carrier agent was incorporated inside the polyamide layer of ACMs [8-10]. Usually, the carrier agent is selected from the well-known liquid-liquid extractants [11] and liquid membrane carriers what allows to take profit of SLMs previous experience [4,12,13]. Up to now, ACMs have been tested for the selective recovery of a wide range of cations [14-16] (including toxic ones such as mercury and rare earths) and aminoacids [17]. Depending on the species of interest to be separated, different carrier agents have been previously tested. In this case, di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) and di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid (D2EHDTPA) were used for the selective separation of zinc and cadmium ions, whereas tricaprilylmethylammonium chloride (also known as Aliquat 336) was used in the case of platinum and palladium ions recovery in the ACM systems.

On the other hand, by using the same extracting agents in a cellulose triacetate matrix, new Hybrid Membranes (HMs) were also developed. These membranes are based in plasticized polymeric membranes [18,19] but modified by a sol-gel route that leads to the incorporation of inorganic moieties of polysiloxanes [20]. This strategy was firstly thought as a way to increase mechanical

strength of PIMs but, as it has been already demonstrated, the stability and transport properties of HMs are also enhanced by the presence of the inorganic material [21].

In this work we try to evaluate and compare the transport efficiency and the selectivity, among other characteristic parameters of both types of membranes considering the mentioned applications, the zinc recovery and the PGM ions separation.

2. Experimental

2.1. Reagents and solutions

Reagents used for the ACMs preparation were Ultrason S polysulfone from BASF (Germany), sodium dodecylsulfate, piperazine or 1,3-phenylenediamine, and benzenetricarbonyl trichloride. For HMs preparation, tetraethyl orthosilicate (TEOS) and dichlorodimethylsilane (DCDMS) from Merck (Germany) were used to obtain the silanes mixture. The plasticizers tested were 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE) and tris(2-butoxyethyl)phosphate (TBEP). Cellulose triacetate (CTA) was used to provide the polymeric mechanical strength. The carriers, D2EHPA, D2EHDTPA and Aliquat 336 were used as carriers for both types of membranes. Since D2EHDTPA is not a commercial compound, it was synthesized by the methodology described elsewhere [22].

Platinum (IV), palladium (II), zinc (II) and cadmium (II) 1000 mg L⁻¹ stock solution in 0.1M HCl were prepared from platinum (IV) chloride, palladium (II) chloride, zinc (II) acetate hydrate (all from Merck, Germany), and cadmium (II) sulfate hydrate (Panreac, Spain), respectively. Also, zinc chloride, boric acid, sodium saccharine and sodium dodecyl sulfate were used to prepare a synthetic solution similar to that of exhausted galvanic coating liqueurs.

All the reagents were from Sigma-Aldrich (Germany) except the detailed ones; all them were analytical grade and used as received.

2.2. Activated Composite Membrane preparation

The preparation of ACMs was performed following a multi step route previously described [23]. Polysulfone (Ultrason S from BASF) casting solution was prepared by dissolving the polymer in dimethylformamide (DMF) by vigorous stirring. Then, a film was prepared onto a polyester non-woven support by phase inversion technique. The thin top layer of polyamide containing the carrier (DEHPA, D2EHDTPA or Aliquat 336) in a suitable concentration was obtained by interfacial

polymerization of the diamine (piperazine or 1,3-phenylenediamine) and benzenetricarbonyl trichloride both dissolved in water and hexane respectively [7,9]. The excess of solution was rinsed and finally dried in an oven at 60°C during 1h.

2.3. Hybrid membranes preparation

To obtain the HMs casting solution, a dissolution was prepared by mixing together CTA, plasticizers NPOE and TBEP, and the suitable carrier [24] in chloroform. When the solution was homogeneous, a silanes mixture was added and, afterwards, everything was poured into a Petri dish to carry out the solvent evaporation [25,26]. This silanes mixture was prepared by mixing TEOS and DCDMS by following a multistage procedure developed in our laboratory [21,24]. The membranes were cured in an oven at 80 °C during 20 h. The same procedure was followed for Polymeric Inclusion Membranes (PIMs) preparation but without the silanes mixture addition.

2.4. Carrier content

The amount of carrier in each HM was the entire carrier amount contained in the casting solution which was retained in the final membrane after solvent evaporation. Conversely, for ACMs it was necessary to determine the real carrier content after the membrane preparation, since only a part of the carrier used is retained during the interfacial polymerization procedure. For ACMs containing organophosphoric acids a calibration curve of phosphorous content was done by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) [27]. Contrary, for Aliquat 336 concentration determination, a weighted amount of ACMs was treated overnight with an extracting solution, consisting on a methanolic-aqueous solution of NaOH 0.001M. Then, the extracted chloride ion was quantified by using an ion selective electrode (ISE). The chloride anion content is directly related to the Aliquat 336 content on the membrane (the ratio between chloride anion and tricaprilylmethylammonium cation in the commercial salt is 1:1).

2.5 Membrane characterization

Synthesized membranes were characterised by some techniques to better understand their structure and morphology. In this sense, the inorganic part of HMs structure was analysed by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) with a Bruker ASX300 300MHz High Power Dipolar Decoupling-Magic Angle Spinning (^{29}S HPDEC MAS NMR).

Moreover, Confocal Laser Microscopy (CLM) was used to identify both organic and inorganic parts of HMs. For that purpose a Leica TCS SP2 AOBS microscope was used. Scanning rate was 400Hz and all the measurements were carried out with an argon laser ($\lambda = 488$ nm). Firstly, membrane samples were treated with a dye (acridine orange) which can adhere to the membrane matrix and which gives a fluorescent signal (between 505 and 568nm) when the sample is irradiated. Contrary, the inorganic was observed by laser light reflection (between 479 and 498nm) [28]. Both measures can be done simultaneously identifying and locating the different membrane components.

Besides, ACMs morphology was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) images obtained with a Jeol JSM-840 instrument. Samples were frozen with liquid N₂ before cutting in order to avoid undesired deformations in the case of the cross-section images.

2.6. Transport experiments

Transport experiments were carried out by using a permeation cell with two compartments of 200 mL, which are separated by the membrane with an area of 12 cm² [8]. So, metal ions of interest diffused from a feed sodium chloride solution to a receiving phase which composition was varied depending on the studied system. Feed and stripping ionic strengths were equilibrated. However, a more complex artificial solution, similar to that used in galvanic coating industry, was also tested.

For sampling, 1 mL of feed and stripping solutions were withdrawn periodically and analysed by ICP-AES technique. Metal ion extraction (E) and recovery (R) percentages were calculated by considering the instantaneous ion concentration in feed ($C_{t,f}$) and stripping ($C_{t,s}$), as well as the initial feed concentration ($C_{0,f}$) as it is shown in Equations (1) and (2).

$$\%E = 100 \cdot \left(\frac{C_{0,f} - C_{t,f}}{C_{0,f}} \right) \quad (1)$$

$$\%R = 100 \cdot \left(\frac{C_{t,s}}{C_{0,f}} \right) \quad (2)$$

In order to consider the efficiency of metal selective separation, the ratio (r) of metal ions concentration in the feed phase ($C_{m1,f}$ and $C_{m2,f}$) was followed simultaneously along the time Equation (3).

$$r = \frac{C_{m1,f}}{C_{m2,f}} \quad (3)$$

3. Results

3.1. Membrane characterization

Along the years, different types of polyamides have been tested in our research group. Initially, 1,3-phenylenediamine, a very well-know precursor for preparing aromatic polyamides for reverse osmosis membranes, was used for ACM preparation (i.e. used in Zn(II) transport experiments [8,9]). However, for the transport of oxidant species such as Fe(III), Cr(VI) and Pt(IV) 1,3-phenylenediamine is not a suitable precursor for the polyamide layer because its oxidation induces the loss of membrane transport properties [9,10,29]. As a consequence, for this work piperazine was chosen to prepare ACMs for Pt(IV) recovery, since this heterocyclic amine has the advantage of being more stable towards oxidation [30]. The typical cross section of an Activated Composite Membrane containing Aliquat 336 observed by Scanning Electron Microscopy is shown in Figure 1. Briefly, two different zones can be identified: on the bottom (Figure 1, c) there is an asymmetric microporous support containing macrovoids that corresponds to the polysulfone layer and, on the top, a thin layer of polyamide can be observed (more detailed in Figure 1a and 1b). Note that although the SEM images in Figure 1 correspond to an ACM prepared with piperazine based polyamide and Aliquat 336 as carrier agent, it is very similar to previous membranes obtained with 1,3-phenylenediamine and D2EHDTPA [31]. Furthermore, the thickness range was also comprised between 70 and 100 μm (without considering the non-woven support).

Figure 1

On the other hand, since Hybrid Membranes can be considered as a plasticized polymeric membranes modified by the addition of an inorganic moiety, it is relevant to evaluate the effect of the variation of membrane components in the membrane structure. With this in mind, different types of HMs were prepared by varying the proportion of reagents in order to optimize the membrane formulation. Some membrane compositions are listed in Table 1 which also includes the carrier content.

Table 1

It is important to consider that, due to the different interactions of membrane components inside the final matrix, only some right combinations of components do form suitable membranes. For

instance, either an excess or a shortage of plasticizers give as a result brittle or shrinking membranes, respectively, which can not be used as desired.

For all the suitable membranes, although their composition was quite different, the membrane thickness was always between 90-100 μm because the CTA amount was kept constant, at 0.02g in all cases.

As stated before, Laser Confocal Microscopy (LCM) allows us to identify organic and inorganic matrices that are present together in a composite material. As it can be seen in Figure 2 (right images), although the membrane surface is properly dyed, the fluorescent dye only penetrates partially into the membrane matrix (less than 10 microns depth). Anyway, by this technique it is possible to observe the dense film of CTA in both HM and PIM. Simple examination demonstrates that both membranes have different morphologies: the CTA layer of PIM looks more homogeneous while the HM surface shows a kind of porosity. At the same time, the inorganic part observed by light reflection of HMs (Figure 2, left images) coincides with the gaps of the organic part, so it is possible to affirm that HMs are also dense membranes with separated domains. Moreover, it is important to notice that siloxanes derivatives are only located close to the membrane surface which was in contact with air during the solvent evaporation. This side is also the side of membrane which is in contact with the feed solution in transport experiments and, therefore, some interactions are expected.

In order to complete the information drawn from LCM observation, ^{29}Si NMR was used to characterise the coordination of the silicon atoms [32,33]. ^{29}Si NMR spectra showing signals in the -20 to -120 ppm range are represented in Figure 3. As before [24**Error! No s'ha definit l'adreça d'interès.**], it is possible to distinguish different coordination environments such as $[\text{Si}(\text{OH})_{4-n}\text{O}_n]$ and $[\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_2)_2-\text{O}]$ which clearly reveal that the inorganic part of HMs is not composed by SiO_2 which might have been produced by a complete hydrolysis of TEOS. The Q_3 signals corresponding to a $[\text{Si}(\text{OH})_1\text{O}_3]$ coordination can be observed in some cases which indicate the presence of -OH groups. This free -OH groups might interact with the other components of the membrane by hydrogen bonding forces.

Summarizing, it is possible to affirm that the addition of inorganic components causes the formation of asymmetric membranes which may behave in a different way if compared with corresponding PIMs. The presence of the inorganic solid can affect the membrane transport in different ways. On the one hand, this presence can increase the free volume of the membrane

resulting in an asymmetric membrane with higher porosity or, at least, a different structure. On the other hand, the OH groups corresponding to Q₃ units might provide the formation of hydrogen bonds between the inorganic and the organic components.

Figure 2

Figure 3

3.2. Selective transport evaluation

The main purpose of the developed membranes is the facilitated transport of metal ions. The compositions of both feed and stripping solutions for each transport experiment are shown in Table 2. First, the results of zinc facilitated transport corresponding to two hybrid membranes (HM-A and HM-D) with very different amount of extracting agent are illustrated in Figure 4. It can be seen that the higher the carrier amount the faster the transport and, consequently, higher recovery percentage after eight hours, despite the fact that they are not proportional. So, a high increase in carrier content does not improve transport so much while it could increase the membrane cost. To explain that fact, the saturation of the complexing sites which are close to the feed solution is predicted [8,14].

Fontàs et al. have recently stated a possible explanation for transport differences between with PIMs and SLMs postulating that the intern structure of PIMs varies in function of the transport agent concentration and that a carrier concentration threshold exists at which both types of membranes behave in the same way [19]. Taking into account that HMs are comparable to PIMs, it is possible to assume a similar situation and, therefore, a similar transport mechanism. However, our investigations prove that the morphology of HMs depends on its composition and they can only be prepared in a quite narrow range of formulations. Probably, the low increase in transport efficiency when using a higher carrier concentration is related to the fact that the carrier content inside the membrane is already too high, and it is no longer the transport controlling factor. This fact implies that it is still necessary to find a minimal carrier concentration which provides acceptable transport efficiency and appropriate mechanical stability.

Table 2.

Figure 4

Besides, in order to evaluate the degree of separation that can be achieved by the developed membranes it is possible to measure the variation of the metal ions ratio in the feed solution during a separation experiment. Considering the Zn/Cd system for the most performing membranes of both HMs and ACMs types, only little separation of Zn can be obtained when both metal ions are present in the feed initial solution at the same concentration (Figure 5). Contrary, as it can be seen in the same figure, the higher the difference between the species, the higher is the metal ion ratio that can be reached. Thus, for an initial ratio of 5:1 it is possible to get a 14:1 final solution. Again, a possible explanation could be the saturation of the active sites of the carrier which are close to the aqueous phase by Cd ions which are found in a relative too high concentration (Cd has a higher complexing equilibrium constant). On the opposite, with a lower concentration of cadmium, ions are not highly retained and they do preferably cross the membrane to the stripping phase liberating some active sites, increasing the separation factor.

Figure 5

Figure 6

Different results can be found for ACMs and HMs when the system Pt/Pd is considered (Figure 6). In this case, ACMs do purify Pd in the feed phase because Pt ions are transported rapidly to the stripping. Nevertheless, the separation efficiency is reduced along the time because Pd ions are also transported. So, for a practical application of this kind of membranes the separation system designed would be stopped at certain time when separation would reach the maximum separation performance. Conversely, for HMs, a constant rising in the metal ratio is found. This different behaviour can not be easily explained since the same extracting agent (Aliquat 336) is used for both ACMs and HMs. As before [34] the different membrane structure might be the main reason for these differences.

4. Conclusions

Summarizing, new developed membranes capable to separate metal ions with different efficiency have been prepared. From the obtained results, it is possible to say that the presented hybrid and activated composite membranes can perform separations during several hours without losing their transport properties, which can be an advantage compared with traditional SLMs. A close relation between membrane morphology, membrane composition and transport efficiency is considered.

Moreover, the following trends can be foreseen: transport selectivity depends on metal ion–carrier stability constants whereas separation performance mainly depends on metal ion initial ratio.

Acknowledgments

Gratitude is expressed to the Spanish Commission for Science and Technology for the economical support (CICYT MAT2000-0506-P4-03, and CTQ2005-09430-C05-01 projects). Dr. J. Macanás also acknowledges Departament d'Educació i Universitats of Generalitat de Catalunya for a postdoctoral grant.

References

- [1] J.E. Fergusson, *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, Pergamon Press, New York, 1990.
- [2] F. Zereini, F. Alt (Eds.), *Anthropogenic Platinum – Group Element Emissions – Their Impact on Man and Environment*, Springer-Verlag, Berlin, 2000.
- [3] W.W.S. Ho, K.K. Sirkar, *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- [4] J. de Gyves, E. Rodríguez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2182-2202.
- [5] Y. Wang, Y.S. Thio, F.M. Doyle, *J. Membr. Sci.*, 147 (1998) 109-116.
- [6] A.M. Neplenbroek, D. Bargeman, C.A. Smolders, *J. Membr. Sci.* 67 (1992) 147-165.
- [7] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer, Dordrecht, 1992.
- [8] J. Macanás, M. Muñoz, *Anal. Chim. Acta* 534 (2005) 101-108.
- [9] M. Oleinikova, C. González, M. Valiente, M. Muñoz, *Polyhedron* 18 (1999) 3353-3359.
- [10] M. Resina, C. Fontàs, C. Palet, M. Muñoz, *Desalination* 200 (2006) 100–102
- [11] T. Araki, H. Tsukube, *Liquid Membranes: Chemical Applications*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1990.
- [12] E.L. Cussler, Membrane which pump, *J. AIChE* 17 (1971) 1300-1303.
- [13] S. Schlosser, E. Sabolová, R. Kertész, L. Kubisová, *J. Sep. Sci.* 24 (2001) 509-518.
- [14] J. Macanás, D.N. Muraviev, M. Oleinikova, M. Muñoz, *Solvent Extr. Ion Exc.* 24 (2006) 565-587.
- [15] M.E. Paez-Hernandez, K. Aguilar-Arteaga, M. Valiente, M.T. Ramirez-Silva, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardave, *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 690-697.
- [16] M. Oleinikova, M. Muñoz, *Solvent Extr. Ion Exc.* 8 (2000) 401-419.
- [17] J.A. Calzado, C. Palet, M. Valiente, *Anal. Chim. Acta* 431 (2001) 59-67.
- [18] L.D. Nghiem, P. Mornane, I.D. Potter, et al. *J. Membr. Sci.*, 281 (2006) 7-41.
- [19] 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, *J. Membr. Sci.*, 290 (2007) 62-72.
- [20] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of the Sol-Gel Process*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [21] M. Resina, J. Macanás, J. de Gyves, M. Muñoz, *J. Membr. Sci.* 268 (2006) 57-64.

- [22] L. Bromberg, I. Lewin, H. Gottlieb, A. Warshawsky. *Inorg. Chim. Acta* 197 (1992) 95-99.
- [23] M. Muñoz, M. Oleinikova, R. Garcia, M. Valiente, *Procedimiento para la Obtención de Membranas Compuestas para el Transporte de Especies Químicas*, Patent Inscription 200,000,536 (2000).
- [24] M. Resina J. Macanás, J. de Gyves, M. Muñoz, *J. Membr. Sci.* 289 (2007) 150–158.
- [25] M. Sugiura, M. Kikkawa, *Sep. Sci. & Tech.*, 24 (9-10), (1989).
- [26] A.J. Show, R.T. Peterson, J.D. Lamb, *J. Memb. Sci.* 111 (1996) 291.
- [27] M.Oleinikova, M. Muñoz, J. Benavente, M. Valiente. *Langmuir* 16(2), (2000), 716-721.
- [28] J.B. Pawley, *Handbook of Biological Confocal Microscopy*, Plenum Press, New Cork, 1995.
- [29] F. Ramon, Síntesi i avaluació de les propietats de transport de membranes comportes activades per a l'extracció de Cr(VI), Universitat Autònoma de Barcelona, 2004.
- [30] N.P. Soice, A.C. Maladono, D.Y. Takigawa, A.D. Norman, W.B. Krantz, A.R. Greenberg; *J. Appl. Polym. Sci.* 90, (2003) 1173-1184.
- [31] J. Macanás, L. Palacio, P. Prádanos, A. Hernández, M. Muñoz, *Applied Physics A: Materials* 84 (2006) 277-284.
- [32] P.A. Mirau. *A Practical guide to understanding the NMR of polymers*, Wiley-Interscience, New Jersey, 2005.
- [33] R.K. Harris, B.E. Mann; *NMR and the periodic table*, Academic Press, 1978.
- [34] M. Resina, C. Fontàs, C. Palet, M. Muñoz, *J. Memb. Sci.* In Press .

Figure 1: Different parts of an Aliquat 336-ACM can be observed by SEM: (a) interface between thin polyamide layer (made of piperazine) and porous polysulfone layer (prepared by phase inversion of a 15% casting solution) in the cross-section image, (b) thin polyamide layer surface image, and (c) polysulfone layer containing macrovoids .

Figure 2: Confocal microscopy images of both HM-D (up) and PIM (bottom). Reflection images (left) and fluorescence images (right) permit to identify and locate the inorganic moieties in HM.

Figure 3. ^{29}Si NMR spectra corroborating the presence of the two types of silicon atoms into the hybrid membranes HM-A to HM-D.

Figure 4: Zn^{2+} transport plots for the extraction and recovery of membranes HM-A and HM-D. The feed phase consisted of 50ppm Zn^{2+} in 0.5M NaCl and the stripping phase was 0.5M HCl. (\blacktriangle) %Zn extraction HM-A, (\blacksquare) %Zn extraction HM-D, (\triangle) %Zn recovery HM-A and (\square) %Zn recovery HM-D.

Figure 5: Evolution of Zn:Cd ratio in feed solution along the time for ACM and HM. For experimental conditions see Table 2.

Figure 6: Evolution of Pd:Pt ratio in feed solution along the time for both ACMs and HMs. For experimental conditions see Table 2.

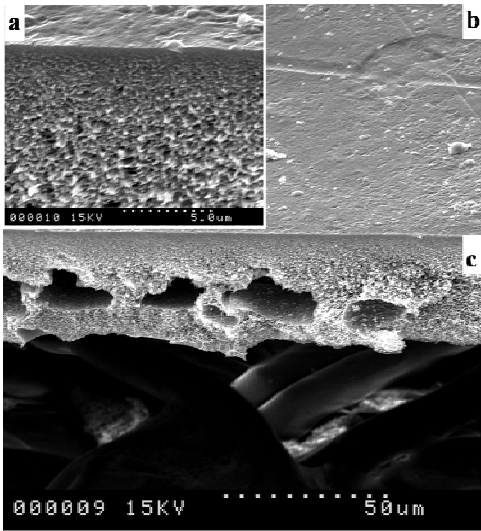


Figura 1.

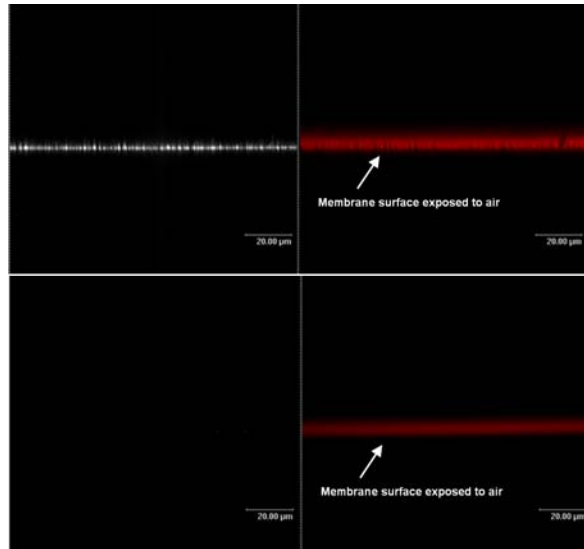


Figura 2.

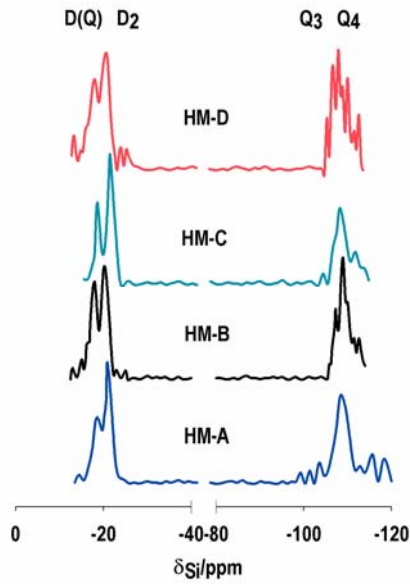


Figura 3.

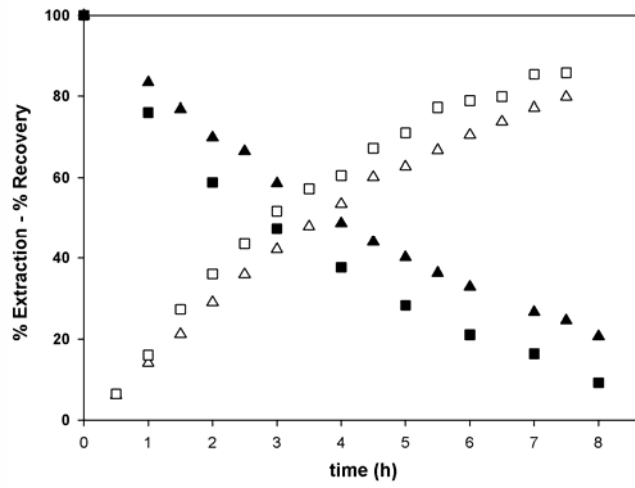


Figura 4.

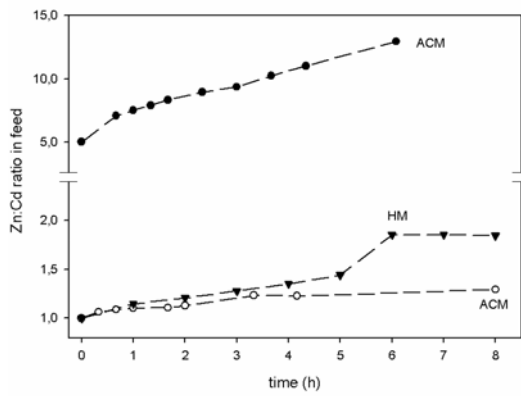


Figura 5.

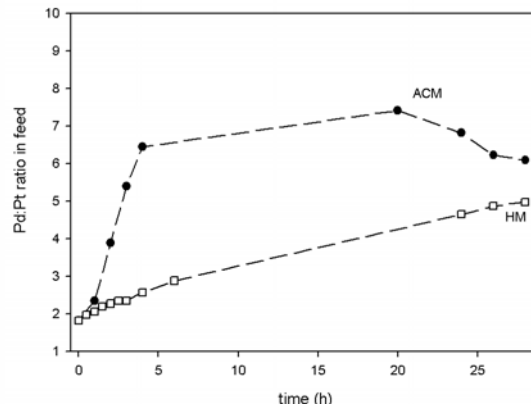


Figura 6.

Table 1: Weight percentages of HMs components calculated for a basis of 0.04 g of CTA, except for membrane HM-G (0.2g of CTA).

Membrane	%CTA	% NPOE	% TBEP	% silanes	carrier	% carrier	carrier (mg·cm ⁻²)
HM-blank	36.0	18.0	16.2	29.7	none	0	0
HM-A	20.7	20.7	0	17.1	D2EHPA	41.5	2.8
HM-B	12.8	12.8	0	10.5	D2EHPA	63.9	7.1
HM-C	20.9	10.5	9.4	17.3	D2EHPA	41.9	2.8
HM-D	12.9	6.4	5.8	10.6	D2EHPA	64.3	7.1
HM-E	7.4	3.7	3.3	6.1	D2EHDTPA	79.5	15.2
HM-F	26.5	13.2	11.9	21.9	Aliquat 336	26.5	1.4
HM-G	18.2	9.5	0	1.0	D2EHPA	71.4	-

Table 2. Experimental conditions of selective transport experiments.

Membrane type	Carrier	Feed composition	Stripping composition	Figure
HM-A	D2EHPA	50 ppm Zn NaCl 0.5 M	HCl 0.5 M	4
HM-D	D2EHPA	50 ppm Zn NaCl 0.5 M	HCl 0.5 M	4
ACM [8]	D2EHDTPA	50 ppm Zn 86 ppm Cd NaCl 2.2 M	HCl 2.2 M	5
HM-D [21]	D2EHPA	50 ppm Zn 86 ppm Cd NaCl 0.5 M	HCl 0.5 M	5
ACM	Aliquat 336	10 ppm Pt 10 ppm Pd NaCl 0.5 M	NaClO ₄ 0.5 M	6
HM-F	Aliquat 336	10 ppm Pt 10 ppm Pd NaCl 0.5 M	NaClO ₄ 0.5 M	6



Dedicatòries especials...



mon

Perquè som un grup!!



Maria

Gracias por abrimme las puertas de GTS y de la UAB. Gracias por apostar por mí y darme la oportunidad de realizar una Tesis Doctoral cuando nadie más lo hubiera hecho. Gracias por ser siempre positiva y ver algo bueno incluso en el peor de los resultados y las situaciones (si algo no sale, ya es algo).

Podría decir que has sido un director de tesis genial, un compañero de laboratorio valiosísimo o el "chico para todo" al que todos acudimos; pero lo mejor que puedo decir es que has sido unos de mis mejores amigos y un apoyo incondicional durante todos estos años y espero que sea así para siempre.



Jordy



Amanda

Ays Amandita, qué te voy a contar que no sepas. Gracias por escucharme cada día en el mandarina's time y por tus sabios consejos (aunque no te haga mucho caso). Es genial compartir el tiempo con una persona que siempre tiene apunto un abrazo, una palabra amable y una sonrisa en los labios.

Durant els darrers anys ets l'únic amb qui he pogut compartir la pena i la glòria, les victòries i les derrotes, la incomprensió i la soledat que suposa ser merengue en aquest grup de culés. Però, si hi ha alguna cosa que et fa realment genvi són els teus acudits, la teva forma de riure que fa tanta gràcia i com no, "las palpas" i "los garronchos".



Agus



Marta

Durant aquests anys ens ho hem passat molt bé, hem muntat festes, dinars i activitats esportives, hem fet pòsters, power points i el que calgués...no hi ha cap acte paral·lel que se li resisteixi a la Comissió de Festes... Espero que puguem continuar animant l'esperit social de GTS que tan bona fama ens dóna entre els grups de la torre...Perquè som un grup!

Yo cuando sea grande quiero ser como tú. Creo que no conozco a una persona más noble, dulce, tierna y agradecida que tú. Siempre amable, con una sonrisa en la cara, con una palabra de aliento. Gracias por ser como eres, no cambien nunca por favor. Brindemos por ello, pero con un buen tinto por supuesto. (Salúdame a chinito!).



(Como me gusta llamarte para abreviar) **Angélica María Candela Soto**



Aleix o Aleju

En tots aquests anys hem compartit moltíssimes coses, moltes bones i alguna no tant, però sempre hem estat junts i recolzant-nos els uns als altres. Ja t'ho vaig dir una vegada, però ho torno a repetir, ets una gran persona, sensible, dolç i amb un cor que no t'hi cap de tant gran que és, per això i per moltes altres motius, sé que seràs molt feliç. Una abraçada enorme.

Cuando nos dijeron que vendría un chico cubano, no esperábamos conocerlo oculto dentro de un anorak y con el gorro calado hasta las cejas...

Afortunadamente, el lado más cálido apareció al poco tiempo y pudimos descubrir a ese chico dulce y salsero que llevas dentro. Le das un color especial a este grupo, espero que así sea durante mucho tiempo.



Johannes



Bea

Beatriu!! Oye, que siento mucho haberte dado la tabarra con la tesis...cuando la escribas tú, prometo aguantar tus malos ratos ; p. Gracias por estar ahí y hacerme reír en los momentos difíciles, dicen que un día en el que no se ríe no merece la pena...a tu lado merecen la pena todos, porque mira que tienes una chispa!

Cuando llegaste al grupo lo pasamos realmente bien porque eras la primera que venía de Staaaaaanford jeje! Y fue muy emocionante saber que estabas embarazada, reconoce que a pesar de todo, petita Beyoncé era un nombre genial! Gracias por los momentos tan agradables que hemos compartido y por los que tienen que llegar.



Montse



Maria Dolors

Maria Dolors reina, vull que sàpigues que ets una persona encantadora i que em fas riure molt. A més, sempre ens animes amb els teus "què guapes i joves que sou!", "nenes avui esteu molt maques!" o "moltes gràcies bonica, ets molt llesta!". Sabem que sempre que hi ets, ens treus un somriure i sortim del despatx amb molta energia. Tu si que ets la nostra reina de GTS. Una abraçada ben gran.

Pili, Pili, Pilimitas...que sí mujer! Que todos sabemos quien eres...y se te quiere mucho. ¿Que eres una freaky? Po zi, y lo bien que nos lo pasamos nosotras con nuestras cosas de emos, nuestros youtubes y nuestros mails de admiración a famosos? Esos momentos no tienen precio...Compartir el tiempo contigo es darle un toque de color a la vida. Gracias por acompañarme en algunas locuras.



Pili



Jaime

Querido Jaime, desde aquí quiero darte ánimos...se puede acabar una tesis!! Gracias por las risas que nos hemos echado estos años, incluso en la distancia siempre has estado con nosotros. Pero si hay algo que agradezco con fervor son esos masajes tan estupendos que das (Aviso a las nenas...este chico es una joya!!).

Tots aquests anys hem compartit molts moments, hem rigut, hem patit amb la feina, hem anat a congressos...però sempre ho hem passat bé i hem connectat a la perfecció. Espero que aquest "Quality team" que formem sigui tant bo durant molts anys. Una abraçada ben forta!



Cristina



Elena

Hace poco tiempo que estás en el grupo, pero el suficiente como para saber que lo pasaremos muy bien y que compartiremos muy buenos momentos. Poco a poco te acostumbrarás a nuestras locuras, no te asustes, en el fondo somos muy majos jeje!

Ays Gus...nos hacemos mayores...venga pasar pipiolos por el grupo y nosotros aquí, que no nos vamos ni con agua caliente! Gracias por estar ahí, por el apoyo que supone siempre tener a una persona como tú (buena y generosa) ayudando siempre que hace falta. Sin duda eres un gran apoyo para mí, una pata de mi banco en el grupo, un padre en el laboratorio y un amigo fuera de él.



Gustavo



Patri

He descubierto en ti a una persona muy cariñosa, siempre con un abrazo, con un beso, con palabras de ánimo. Gracias por tus palabras en ciertos momentos, aunque no lo parezca, ayudan mucho y calan hondo. Creo que aún hay mucha Patri por descubrir y yo quiero estar ahí para conocerla. Muchos besos.

Vinga va, si algun dia et presentes a la Gene et voto (i ja saps que sóc molt fidel als meus). I per què? Doncs perquè ets un "tio" gran en tots els sentits, sempre oferint-te a ajudar, a escoltar, sempre animant i amb una abraçada apunt. No puc oblidar la teva llenguota que tant ens fa riure ;P



Lluís



Manolo

Gracias por darme la oportunidad de formar parte del mejor grupo de toda la torre. Trabajar contigo es toda una película de acción y no hay forma de aburrirse: mails que se envían en blanco misteriosamente, carreras desesperadas en el último momento, informes imprescindibles para clientes... Por cierto y aprovechando, "Deadlines doesn't amuse me". Pero todo está Ok Ok Ok!



Anna B, Marc, Àngels, Susana (Casi GTS), Laia, Quique, Amàlia...gràcies!

