



Universitat Autònoma de Barcelona

DEPARTAMENT DE QUÍMICA
UNITAT DE QUÍMICA ANALÍTICA

**NOUS MATERIALS EN TÈCNiques DE
SEPARACIÓ D'ELEMENTS LANTÀNIDS.
MEMBRANES POLIMÈRIQUES ACTIVADES
I MATERIALS INORGÀNICS PER
A CROMATOGRÀFIA.**

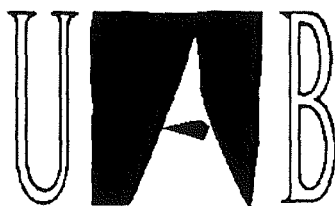
Ricard Garcia i Valls

Octubre 1995

Universitat Autònoma de Barcelona
Servei de Biblioteques



1500491052



Universitat Autònoma de Barcelona
DEPARTAMENT DE QUÍMICA
UNITAT DE QUÍMICA ANALÍTICA

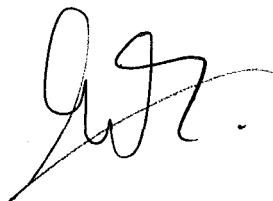
**NOUS MATERIALS EN TÈCNIQUES
DE SEPARACIÓ D'ELEMENTS LANTÀNIDS.
MEMBRANES POLIMÈRIQUES ACTIVADES
I MATERIALS INORGÀNICS PER A CROMATOGRÀFIA.**

Memòria presentada per
Ricard Garcia i Valls
per a optar al Grau de Doctor en Ciències Químiques
Departament de Química
Bellaterra, Octubre 1995


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

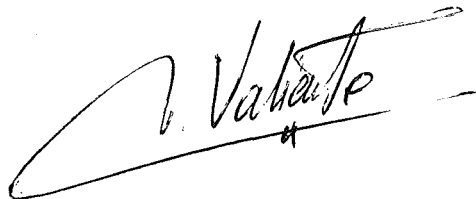
CERTIFICA que els estudis descrits en la present memòria sota el títol, "**Nous Materials en Tècniques de Separació d'Elements Lantànids. Membranes Polimèriques Activades i Materials Inorgànics per a Cromatografia**", que presenta en **Ricard Garcia i Valls**, Llicenciat en Ciències Químiques, han estat realitzats sota la meua direcció, i amb la co-direcció de la Professora **María Muñoz Tapia** (del mateix Departament), i constitueixen la seva Tesi per optar al Grau de Doctor en Ciències Químiques.

I per que així es faci constar, signo la present certificació a Bellaterra a 15 de Setembre de mil nou-cents noranta-cinc,



María Muñoz


Universitat Autònoma de Barcelona
Biblioteca General
E-08193
08193 Bellaterra (Barcelona) Espanya



Manuel Valiente

La present tesi doctoral forma part dels estudis realitzats sota el suport econòmic dels projectes:

"Desarrollo de Nuevos Materiales en Técnicas de Separación. Membranas Líquidas y Materiales Cromatográficos". (Referència MAT-886/90-C02-01 i MAT93-06-21-C03-01). Programa de la Comisión de Investigación Científica y Técnica (CICYT).

Període: 1990-1996

La realització d'aquest treball ha estat possible també gràcies a la concessió per part del *Ministerio de Educación y Ciencia* d'una beca dins del *Plan de Formación de Personal Investigador (FPI)*. (Referència: PN90 33898421)

La realització d'aquest treball no és de cap de les maneres el treball d'una sola persona, és per això que vull agrair a tots aquells que hi tenen alguna relació.

En primer lloc vull donar les gràcies a en Manuel Valiente (Manolo), el meu director de tesi, sense el seu ajut hagués estat del tot impossible la realització del treball. Els seus consells i la seva experiència han estat del tot vitals.

En segon lloc vull agrair també a la Maria Muñoz, co-directora del treball pel seu suport i consells durant aquests anys.

Haig de recordar-me també dels companys de laboratori, tant pel que fa a les discussions científiques que sempre et donen una nova pista, com per les bones estones dins i fora del laboratori. Especialment al Sergi, Dolors, Carlos, Cris i Gabi, exponents més antics dels companys de penes i alegries.

Al Sergi i la Dolors vull agrair de forma molt especial tot el suport i el gran cop de ma a *la nit més llarga*, hauria estat del tot impossible sense vosaltres.

Amb el pas dels anys, nous companys han anat arribant als nostres laboratoris i d'altres han anat marxant. Seria molt llarg anomenar-els a tots: Gerard, Marta, Alejandro, Joan, Andreu, Anna, entre d'altres. Però vull fer un parell de mencions especials a les dues *joves* col·laboradores que han fet una quantitat important dels experiments que s'inclouen en el treball: la Montse i la Sophie. A totes dues els hi vull dir *moltes gràcies*. També penso en els companys i companyes de Girona en fer memòria dels anys passats, així com dels analítics de la Unitat i especialment en el Dani i Paco.

A la Carmina li vull donar les gràcies pel seu ajut, el seu suport i els ànims. Al mateix temps, vull agrair als amics de fora de l'entorn universitari, especialment a l'Anna, la Tere, Emilio, Cristobal, Maria José, Javi, Miskins, etc., els amics de sempre.

Per acabar, a la meva família, sense el suport de la qual no hagués pogut mai dur a terme els meus estudis universitaris.

La realització d'un doctorat m'ha proporcionat, a part de l'enriquiment del bagatge científic, un important enriquiment personal. La possibilitat de viatjar a altres països per estar-hi períodes prou llargs com per a fer-hi coneguts i alguns amics. El conèixer altres cultures m'ha donat una perspectiva diferent de les coses.

ÍNDEX

SUMMARY	7
CAPÍTOL I. INTRODUCCIÓ	15
ELS LANTÀNIDS	15
La determinació dels Lantànids	16
La separació dels lantànids	17
<i>Separacions intra-grup</i>	<i>18</i>
<i>Separacions inter-grup</i>	<i>22</i>
<i>Mètodes comercials per a la separació de terres rares</i>	<i>23</i>
MEMBRANES	26
Membranes líquides	27
<i>Transport facilitat</i>	<i>30</i>
<i>Membranes líquides suportades</i>	<i>37</i>
Membranes polimèriques	39
<i>Els polímers</i>	<i>39</i>
<i>Membranes poroses i no-poroses</i>	<i>43</i>
<i>Preparació de membranes polimèriques</i>	<i>49</i>
<u>Membranes preparades per inversió de fase ..</u>	<u>52</u>
<u>Membranes compòsit</u>	<u>53</u>
MATERIALS CROMATOGRÀFICS	56
Materials inorgànics	56
<i>Aplicació</i>	<i>65</i>
Materials orgànics	68
<i>Aplicacions</i>	<i>71</i>
CROMATOGRAFIA LÍQUIDA	72

OBJECTIUS	83
CAPÍTOL II. SEPARACIÓ DE LANTÀNIDS MITJANÇANT MEMBRANA LÍQUIDA SUPPORTADA DE CYANEX 925	85
INTRODUCCIÓ	87
Estabilitat de les membranes líquides suportades	91
Determinació dels lantànids	95
EXPERIMENTAL	97
Reactius	97
Dissolucions	97
Instrumental	98
Tècniques analítiques	99
PROCEDIMENT	104
Separació de terres rares	104
Selectivitat de l'agent transportador	109
<i>Separació d'una mescla de lantànids</i>	<i>109</i>
RESULTATS I DISCUSSIÓ	111
Estudis de distribució líquid-líquid	111
<i>Determinació del coeficient de permeabilitat</i>	<i>113</i>
Resultats de permeabilitat MLS	116
<i>a) Condicions hidrodinàmiques</i>	<i>116</i>
<i>b) Acidesa de la dissolució carregada</i>	<i>119</i>
<i>c) Acidesa de la dissolució receptora</i>	<i>120</i>
<i>d) Pressió osmòtica</i>	<i>122</i>
<i>e) Concentració salina a la dissolució carregada</i>	<i>123</i>
<i>f) Concentració de l'agent transportador</i>	<i>126</i>
<i>g) Influència de l'anió sulfat sobre la permeabilitat del sistema</i>	<i>127</i>
<i>h) Pre-càrrega de la membrana amb Nd (III)</i>	<i>131</i>

Selectivitat del procés de transport a la membrana líquida . . .	133
CAPÍTOL III. MEMBRANES POLIMÈRIQUES ACTIVADES	139
INTRODUCCIÓ	141
Membranes compòsit	141
<i>Processos de fabricació</i>	<i>143</i>
<i>Activació</i>	<i>145</i>
EXPERIMENTAL	146
Reactius i dissolucions	146
Instrumentació	146
PROCEDIMENT	146
Preparació de les membranes	147
Caracterització	148
RESULTATS	152
1) Estudis estructurals	152
2) Estudis dels processos de transport	158
Conclusions pràctiques	170
CAPÍTOL IV. MATERIALS CROMATOGRÀFICS INORGÀNICS	171
INTRODUCCIÓ	173
Modificació de la sílica-gel	173
<i>Aplicació</i>	<i>178</i>
EXPERIMENTAL	180
Reactius i dissolucions	180
Instrumentació	180
PROCEDIMENT	180
Bescanviadors iònics. ICAB'S	180
1) <i>Extracció sòlid-líquid</i>	<i>181</i>
2) <i>Separació en columna</i>	<i>181</i>
3) <i>Caracterització d'ICAB's</i>	<i>188</i>
4) <i>Aplicació d'ICAB(B) en la detecció de lantànids</i>	<i>190</i>

RESULTATS	194
1) Extracció sòlid-líquid	194
2) Experiments en columna	196
3) Caracterització ICAB's	203
4) Aplicació en la determinació de traces de neodimi en continu	208
CAPÍTOL V. SEPARACIÓ DE LANTÀNIDS PER CROMATOGRÀFIA LÍQUIDA D'ALTA RESOLUCIÓ	213
INTRODUCCIÓ	215
EXPERIMENTAL	218
Reactius i dissolucions	218
Instrumentació	218
Procediment	219
1) <i>Eluents</i>	219
2) <i>Cromatografia líquida</i>	220
3) <i>Cromatografia Líquida d'Alta Resolució (HPLC)</i>	221
4) <i>Observació microscòpica</i>	225
RESULTATS	227
1) Eluents	227
2) Cromatografia líquida	228
3) Aplicació en HPLC	231
4) Estudi microscòpic del material	231
CONCLUSIONS	243
REFERÈNCIES	247

SUMMARY

SUMMARY

The present work deals with fundamental studies on the separation and of lanthanide elements by liquid membranes and solid-liquid extraction techniques. Main objectives were focused on the development and characterization of new materials in both separation techniques. Related applications of the new materials to liquid chromatography and membrane transport of lanthanides were studied and optimized by proper characterization of the parameters determining the corresponding processes. The results obtained can be summarized as follows.

Liquid Membranes

Two different kind of studies were carried out for liquid membranes which include a conventional Supported Liquid Membrane system and a new development to immobilize the carrier in the Membrane. In this case, the carrier is contacting the membrane while the polymer is produced.

Supported Liquid Membranes.

A system based on the ability of Cyanex 925 to extract lanthanide cations was investigated. Cyanex 925 is a mixture of two alkyl phosphine oxides with identical molecular weight. Due to its specific structure, this reagent is expected to present high selectivity. In our research, several chemical and physical parameters were studied systematically to characterize the transport of neodymium: agitation, composition of aqueous feed and stripping solutions, organic solution (membrane phase) and especially the osmotic pressure varying the concentration gradient of the ionic media between the aqueous solutions. Optimum conditions were established in order to obtain the highest value of the permeability coefficient. Experiments with feed solutions containing 5 ppm of Nd(III) at different pH values in the range 2.5 to 4.0 were carried out. The optimum permeability was found at pH 4.0. The effect of osmotic pressure was determined by varying the gradient of ionic strength (ΔI), (increase of NaCl

SUMMARY

concentration in feed solution) in the range 1.0-2.5 which causes an osmotic pressure which effect is observed above 42 atm by the decrease on the permeability of neodymium. (This pressure value corresponds to $\Delta I=1.5$ M)

The selectivity of the system was determined for the elements: lanthanum, neodymium, terbium and ytterbium. Using the optimized conditions established before, the permeabilities obtained for these elements are (in cm/min): La (0.000), Nd (0.044), Tb (0.066) and Yb (0.244). From these values, separation process between lanthanides can be predicted by using Cyanex 925 as carrier in liquid membranes.

Imprinted Liquid Membranes

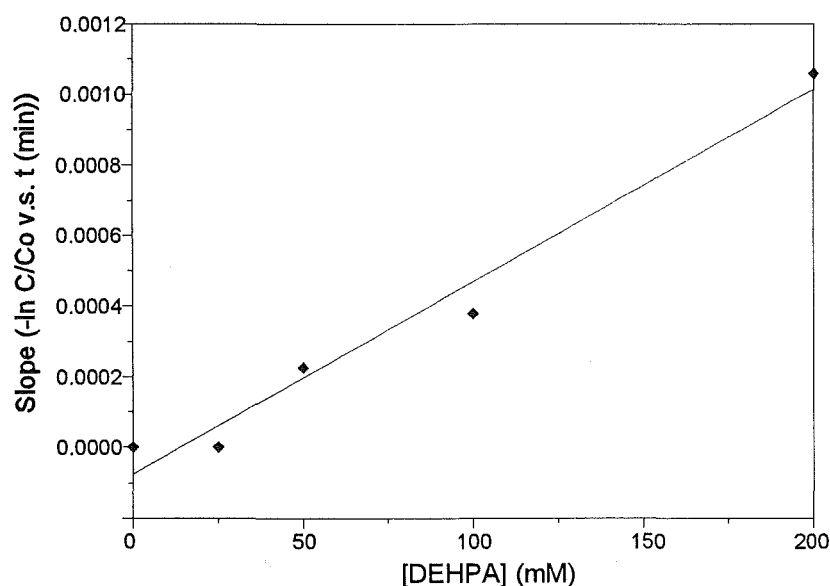
The research in this field was started with the aim to improve the stability of Supported Liquid Membranes (SLM). The main idea was to obtain a new type of carrier immobilization by trapping it into a net structure of the polymeric support and simultaneously keeping the advantages of the facilitated transport in liquid membranes.

In our case, this new type of membranes were prepared as composite membranes based on a porous polymeric support of polysulfone and a dense top layer made of an aromatic polyamide. The active carrier was introduced in the polymerization step to produce the top layer of the polyamide. In this manner, polymerization takes place in presence of the carrier, producing a thin and dense layer with activity for the lanthanoids transport. Such characteristics of the obtained polymer as carrier holder, may be interpreted as a solid imprinted polymer with liquid receptors. Some parameters of the transport of neodymium were determined and a characterization of the membranes was carried out. Results of the structure obtained by Scanning Electronic Microscopy revealed an influence of the presence of DEHPA on the structure of the top layer. Phosphorous analysis of this layer demonstrated the effective presence of DEHPA on the produced membranes.

Table S-1. DEHPA content in Polyamide as a function of DEHPA in hexane polymerization solution

[DEHPA] (mM)	% weight DEHPA
200	2
500	4
1000	9

This content was higher when increasing the DEHPA in the hexane dissolution in the preparation. The effective transport of the lanthanide was achieved when using proper feed and stripping solutions conditions.

**Figure S-1.** Transport of neodymium as a function of DEHPA concentration in hexane solution

In Figure S-1 the transport velocity increases with the concentration of DEHPA. The real transport was demonstrated by determination of the quantitative presence of the lanthanide in stripping phase.

Furthermore, a high stability of these membranes was observed and the main objective of the research was achieved.

Solid phase extraction

A new inorganic material based on silica-gel was tested for the extraction on lanthanides. The materials named as ICAB's (Inorganic Chemically Active Beads), consisted on silica-gel beads bearing phosphorous compounds immobilized whether by covalent chemical bonds or vapor deposited on the surface. Materials with phosphonic and phosphoric acids showed good feasibility to adsorb lanthanide ions being those with phosphonic groups which have the highest stability although the capacity was low. Stability and morphological studies were done on these materials. The stable capacity found for neodymium at the established conditions was determined as 0.1 mg Nd(III)/g ICAB. It was determined that the relatively high concentration of free silanols was still present in the tested material.

Liquid Chromatography

The material based on phosphonic acid which gave positive results in solid phase extraction experiments, was applied to a liquid chromatography of lanthanides. The synthesized ICAB's had wide range of particle size which discrimination is substantial for chromatographic applications (Figure S-6).

A first design of liquid chromatography was attempted by using a material with particle size distribution from 51 to 80 μm . With this system, several mobile phases were tested and α -hydroxyisobutyric acid was chosen as the most effective eluent.

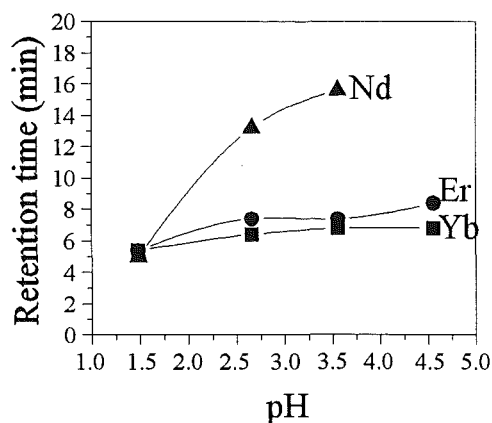


Figure S-2. Effect of mobile phase pH on retention time in LC

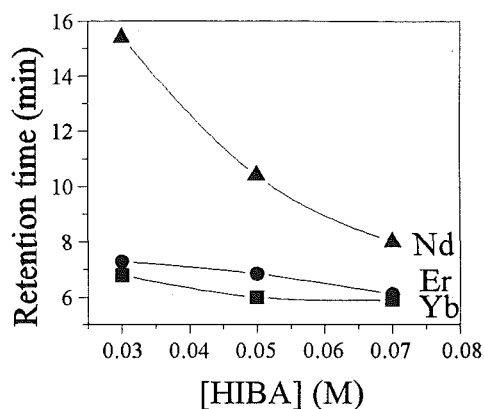


Figure S-3. Effect of HIBA concentration in mobile phase on retention time in LC

This result was improved by decreasing the particle size of the stationary phase (ICAB(B)) to 10 μm .

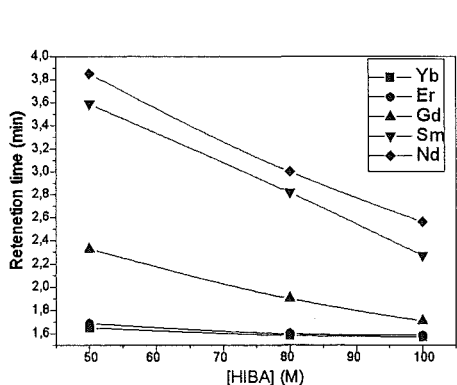


Figure S-4. Effect of HIBA concentration in mobile phase on retention in HPLC

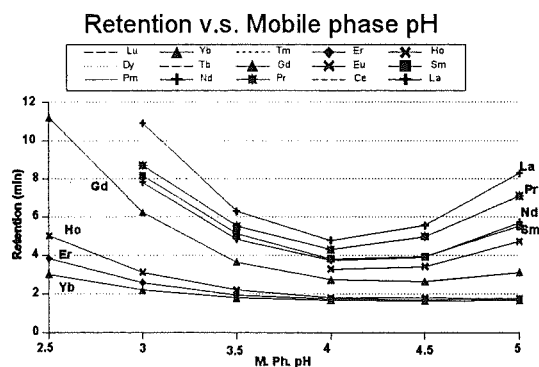


Figure S-5. Effect of mobile phase pH on retention time in HPLC

The resolution and the separation factors obtained with this column is higher than the obtained with the LC ($\alpha(\text{Yb}/\text{Er})=1.26$, $\alpha(\text{Er}/\text{Nd})=3.79$ for LC) column which provided separation of the groups but very low resolution for neighbouring elements, due to the low separation factors and especially peak width ($\alpha(\text{Yb}/\text{Er})=1.52$, $\alpha(\text{Nd}/\text{Yb})=5.69$ for HPLC). With the HPLC column the resolution was quite good providing good

SUMMARY

neighbouring elements separation in most cases and more narrow peaks.

In both chromatographies, a packed column support of 150x3 mm was employed and the experiments carried out by an HPLC instrument. The determination of the lanthanides in the system was carried out thanks to a post-column derivatization with Arsenazo III. Various parameters of the system including flow rate, HIBA concentration, pH, Dodecyl Sodium Sulfate (DDS) concentration and ammonium tetrabutyl bromide in the mobile phase, were studied and partially optimized. Optimized values were: 0.5 mL/min of flow rate, 80 mM HIBA, 5 mM of the ammonium salt and DDS, and pH 3.25 for the heavy elements and 5.0 for the light.

Stationary phase was not completely optimized and this resulted to be the main drawback for the optimum separation.

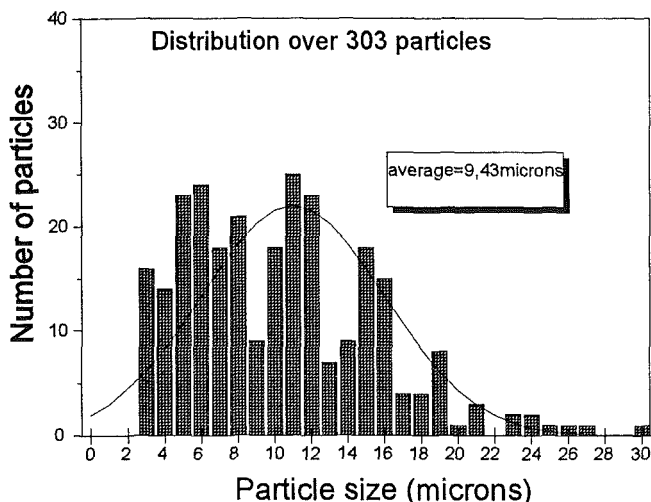


Figure S-6. Particle size distribution of ICAB(B) material based on Grace-Davison silica-gel of 10 μm particle size

Despite the limitations of stationary phase, thirteen pics were obtained when analyzing samples of fourteen lanthanoids.

CAPÍTOL I
INTRODUCCIÓ

INTRODUCCIÓ

El fil conductor del present treball és la separació *d'elements lantànids* i la possible aplicació a la seva recuperació, purificació i/o determinació emprant diferents tècniques de separació.

Per tal de situar el tema objecte d'estudi en aquesta introducció general farem una descripció general dels elements **lantànids**, les seves propietats químiques més rellevants i els aspectes fonamentals i més actuals sobre la separació de lantànids i la seva determinació. D'aquesta manera es pretén facilitar la comprensió dels estudis realitzats dins del context de la separació i determinació dels elements lantànids.

L'interès de l'estudi de les terres rares se centra per un costat en la consecució d'una millor explotació dels recursos existents i per l'altra una purificació més adient d'aquests elements per a poder ésser emprats en nous processos i materials on es fa necessària una elevada puresa dels elements individuals.¹

ELS LANTÀNIDS

Els lantànids són, de manera estricta, els catorze elements que segueixen al *lantà* a la taula periòdica i als que els distingeix la presència dels electrons de la capa *f* que incorporen de forma successiva a partir de la configuració del lantà, amb alguna excepció. Si més no, altres elements amb comportament químic semblant als que ens ocupen, sovint considerats son dins del grup, com ara el propi lantà, l'itri i l'escandi.

Els estats d'oxidació. Els tres primers potencials d'ionització són força baixos, raó per la qual són bastant electropositius i la seva química és essencialment catiònica, essent la forma més comuna i estable M^{3+} , tot i que hi ha alguns casos en els quals es poden presentar les formes +2 i +4, sempre menys estables que la primera. Exemples d'aquests altres estats d'oxidació es presenten als casos de Ce(IV), Pr(IV), Sm(II), Eu(II) i Yb(II). El Ce(IV) és un agent fortament oxidant en medi àcid. Sm(II), Eu(II) i Yb(II) poden reduir l'ió hidrogen a hidrogen molecular en medi aquós. Els casos més estables d'aquests estats d'oxidació són Eu^{2+} i Ce^{4+} , el primer dels quals no és

hidrolitzable en solució mentre que el segon és un oxidant molt fort que s'hidrolitza fàcilment en solució.

Els cations trivalents d'aquests metalls formen espècies insolubles tals com fluorurs, oxalats, halurs bàsics i carbonats també bàsics així com hidròxids.² Degut al gran dimensió dels ions, major de 84 Å, la hidròlisi en solució no té lloc fins a valor prou alt de pH normalment, major de 6.³ Els hidròxids són lleugerament solubles en excés de base, el que indica la presència del complex $M(OH)_4^-$. Altres espècies hidrolítiques que es poden formar són MOH^{2+} , $M_2(OH)_2^{4+}$, $M_3(OH)_5^{4+}$, MOH^{2+} , $M(OH)_3$ i $M(OH)_9^{6+}$. Els lantànids en solució formen complexos febles amb halurs i de més estables amb lligands que porten oxigen com àtom donador, especialment amb agents quelatants.⁴

La contracció lantànida. És la disminució del radi atòmic dels elements en avançar dins la sèrie lantànida, així doncs el radi més gran correspon al lantà i el més petit al luteci. Degut a aquest efecte el radi del hafni és pràcticament igual al del zirconi contràriament al que passa entre el lantà i l'itri, entre els quals hi ha una diferència de 0,18 Å. Aquesta disminució és pràcticament continua dins la sèrie si exceptuem els casos a on la disminució és més important, el primer element amb electrons f i el primer després de la configuració f^7 , o sigui, ceri i terbi.⁵ Aquest fet té conseqüències ben conegudes en el comportament químic dels elements lantànids.

La determinació dels lantànids

La homogeneïtat de les seves propietats químiques els fa difícilment quantificables de forma individualitzada. Tot i això aquesta determinació es pot dur a terme, tant per combinació seqüencial de separació i determinació com per a l'ús de tècniques espectrofotomètriques que es basen en petites diferències espectrals entre ells, com les diferents línies d'emissió, fet que s'aprofita a l'espectroscòpia per emissió en plasma, per exemple.

Generalment tenim mètodes de determinació del contingut total d'elements del grup, així presenten bandes d'absorció dins l'ultraviolat, el visible i l'infraroig, excepte en els casos del lantà i el luteci.⁶ Igualment es poden fer servir mètodes basats en raigs-X per a la seva determinació en concentracions de menys del 0,01 %. Aquestes

tècniques es poden fer selectives acoblant-les a tècniques de separació tals com l'extracció líquid-líquid, sòlid-líquid i cromatografies. Tècniques colorimètriques basades en diferents reactius selectius per als elements del grup s'acoblen a les tècniques de separació per a la determinació individual de lantànids en mesclures.⁷ Els reactius colorimètrics més emprats són Taronja de Xilenol,⁸ Arsenazo I,⁹ Arsenazo III,¹⁰ 4-(2-piridilazo)resorcinol,¹¹ *chrome azurol S*¹² i 5-bromo-2-(2-piridilazo)-5-dietilaminofenol.¹³ El seu ús pot fer-se segons les tècniques clàssiques en discontinu o bé en anàlisis en continu.¹⁴

La separació dels lantànids

La separació dels lantànids per a la seva recuperació, purificació i/o concentració és un dels objectius principals del nostre treball i per aquesta raó comentarem alguns dels treballs realitzats en aquest camp. La informació que es presenta es refereix als processos de separació de lantànids i les tècniques de separació es contemplen com el vehicle d'aplicació dels processos de separació esmentats.

En primer lloc cal distingir entre dos tipus diferents de separació, un intra-grup i l'altre inter-grup.¹⁵ És a dir, la separació dels lantànids entre ells o bé de la separació del grup respecte d'altres grups com pot ser el dels actínids, amb el qual hi ha una gran igualtat de comportament químic, tots ells formen part de les terres rares. Pel que fa a la separació intra-grup s'aprofita principalment les implicacions químiques de les diferències en el radi catiònic, de manera que la disminució d'aquest radi té com a conseqüència l'augment en la força de les interaccions catió-anió, ió-dipol i ió-dipol induït. L'augment de la força en les interaccions ió-dipol al llarg de la sèrie implica que els elements pesants formen enllaços més estables amb les molècules dels soluts en dissolvents apropiats que el que ho fan els elements més lleugers.

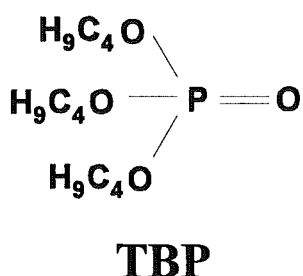
Les millors separacions s'han aconseguit fent servir bescanviadors iònics o bé extraccions amb dissolvent.¹⁶ En tots dos casos la separació consisteix en el pas de l'ió metàl·lic, bé en forma carregada o formant un complex, des d'una fase aquosa cap a una altra immiscible amb la primera i amb una compensació de càrregues per part d'altres espècies presents en el medi. La principal diferència entre els dos mètodes

principals rau en la solvatació del complex hidrofòbic que té lloc a l'extracció en dissolvent i que no té lloc en el cas dels bescanviadors iònics, en aquest cas la resina crea de forma efectiva una segona fase aquosa en la qual una solvatació aquosa i una complexació diferents tenen lloc. Basant-se en els canvis de lipo/hidro afinitats dels complexos es pot explicar per què tenen lloc els processos de separació.

Separacions intra-grup

Els compostos que més han estat emprats per a la separació de lantànids, utilitzant de forma majoritària l'extracció amb dissolvent com a tècnica experimental, encara que també en forma de resina de bescanvi iònic són: organofosforats neutres, amines, extractants àcids i agents quelatants.

Organofosforats neutres. El fosfat de tri-n-butil (TBP)¹⁷ és el reactiu més habitual en el treballs realitzat durant molts anys en el món de la separació de terres rares. Generalment presenta una baixa capacitat per a la seva extracció, capacitat que augmenta amb la salinitat de les dissolucions carregades, així generalment extreu les terres rares en valència +3 de dissolucions d'elevada força iònica.



Als últims anys la recerca ha evolucionat cap a la obtenció d'extractants que permeten treballar a partir de dissolucions aquoses molt àcides. Els més estudiats són el que es mostren a continuació:^{18,19}

- fosfanats de carbamoil (CP's, $(RO)_2PO(CO)N(R')_2$)
- fosfanats de carbamoil metil (CMP's, $(RO)_2POCH_2(CO)N(R')_2$)
- òxids de fosfines de carbamoil metil (CMPO's, $(R)_2POCH_2(CO)N(R')_2$)

Els primers treballs en aquest sentit van ser fets per Siddall.^{18,19} Aquests compostos mostren una gran efectivitat en l'extracció a partir inclús de dissolucions diluïdes d'àcid nítric. La separació intra-grup és en aquest cas factible trobant-se dades a la literatura de separació "intra-lantànida" a partir de dissolucions en medi nitrat.²⁰

Amines. Aquests compostos pateixen en general les mateixes limitacions que els compostos organofosforats neutres, de fet amb més limitacions degut a que els complexos a extreure ara han de ser aniònics, tant pel que fa al cas de l'extracció com per a les resines de bescanvi iònic. De les amines primàries i secundàries, només la octadecilamina (Primene JM-T) i la n-benzil heptadecilamina (BzHp-DA)²⁰ han mostrats resultats a tenir en consideració. En canvi, les amines terciàries, tot i no mostrar una bona extracció de lantànids a partir de medi nitrat diluït, si mostren una molt bona extracció a partir de medis molt concentrats (nitrat o clorur) i valors de pH lleugerament àcids, el que s'anomena com **efecte de solvatació**.²¹ També es troben aplicacions amb resines que contenen grups amoni quaternaris i que permeten la separació de lantànids a partir de dissolucions no massa salines.

Extractants acídics. La separació interna dels lantànids entre ells es porta a terme generalment amb l'ús dels àcids organofosforats. La utilització de derivats d'àcids com el fosfònic i fosfòric, es troben descrits a la literatura.²² Amb l'àcid etilhexil fosfòric es troben factors de separació al voltant de 2-3 quan s'utilitza toluè o kerosè com a dissolvents.^{23,24}

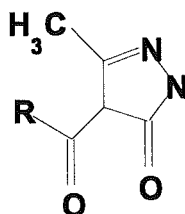
També dins aquest grup hi trobem els *agents quelatants* com les β -dicetones, pirazolones, els extractants organofosforats acídics i finalment i no de forma tant

estesa, les oxines. Alguns treballs es poden trobar respecte de l'ús d'àcids sulfònics però no presenten una elevada selectivitat. Les oxines han estat utilitzades principalment a una escala purament analítica.²³ Pel que fa a les β -dicetones, la Taula I-1 mostra els factors de separació aconseguits segons Stary,²³ pel cas de tenoiltrifluor cetona(TTA) en benzè.

Taula I-1. Factors de separació entre lantànids pel sistema TTA/benzè.²³

	Lu	Yb	Ho	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Pm	Nd	Pr	Ce
	Yb	Tm	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Pm	Nd	Pr	Ce	La
S_x^i	1,77	1,74	0,60	3,03	1,18	1,20	1,05	2,33	3,33	0,81	9,1	12

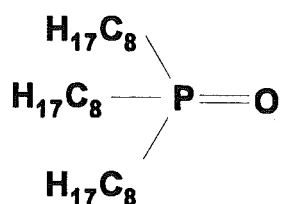
El tipus d'agents quelatants que més atenció han rebut durant els darrers anys són les **pirazolones**.²⁵



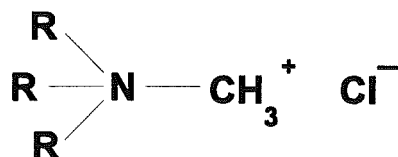
1-fenil-3-metil-4-acil-5-pirazolona

Aquest tipus de compostos presenten millors resultats que les dicetones especialment degut a la seva capacitat per a formar anells de 6 elements front els anells de 5 formats per les dicetones. També presenten possibilitat de separació intra-grup. Una certa selectivitat lleugers/pesants deu ser deguda a la tendència a formar auto-adducts amb els elements lleugers, ME_3HE (M=metall, E=extractant) que presenta una relació 1:4 entre metall i extractant. Així doncs es creu que la selectivitat lleuger/pesant pot ser deguda a la disminució del radi pels més pesants, el que provoca una restricció estèrica.²⁶

Els aspectes sinèrgics han estat també llargament estudiats²⁷ i sembla que els millors sinèrgismes els tenim gràcies a la utilització d'òxids de fosfines alquíliques o aríliques (aromàtiques). Altres treballs amb la utilització de reactius com l'Aliquat336,²⁸ LIX51 o el LIX54 com a extractants²⁹ i amb un sinèrgisme donat per TBP o el TOPO,^{29,30} amb aquestes condicions es troben factors de separació de l'ordre de 2.



TOPO



Aliquat 336

El reconeixement molecular, mitjançant reactius orgànics dissenyats de forma específica és una possibilitat que pot ser explotada. Té els seus orígens el la química dels éters corona, pels quals la selectivitat bé donada per la grandària de la cavitat.³¹ Aquesta és de la mida escaient per als lantànids lleugers quan tenim éters 18-corona-6. Sembla, segons els resultats més recents, que dels sis oxígens presents, només 3 estan lligats fortament amb el catió lantànid quelatat.³² La més gran limitació d'aquest tipus de compost és la seva excessiva solubilitat en medi aquós. En aquest sentit, els últims treballs en síntesi dels reactius tracten d'obtenir compostos menys hidrofílics. Alguns treballs utilitzen una combinació de dos compostos per a la separació de lantànids, així Samy et al.³³ fan servir una mescla d'un Ter corona (18-C-6) juntament amb 1,2-dicloretà i aconseguen factors de separació en alguns casos millor que els aconseguits amb àcids organofosforats, especialment per aquells lantànids compresos entre La i Tb, no essent així per a la resta. Altres mescles utilitzades són 15-C-5/TTA o bé 18-C-6/15-C-5.³⁴

Pel que fa als bescanviadors iònics més utilitzats, el cas més comú és aquell basat en grups àcids benzil-sulfònic. Altres grups com el fosfanat(*) i carboxilat han

estat emprats. Generalment tots aquests bescanviadors són sobre resines orgàniques, mentre que pocs bescanviadors inorgànics es troben investigats.^{35,36} Per altra banda, dins dels bescanviadors, tenim els aniònics. Per a aquests processos cal tenir els cations metàl·lics en un medi f complexant que permeti la formació de complexos aniònics. En el cas de les resines aniòniques, aquestes contenen generalment grups metilpiridina o bé grups amoni quaternari. L'aspecte més important d'aquest tipus de processos és el fet de que tant la complexació com el procés de transferència de massa poden incrementar el poder de separació del mètode estudiat. Hi ha exemples en els que es produeix un augment clar de la selectivitat del procés i per tant un guany en la separació de lantànids, com per exemple la separació d'europi i gadoloni emprant un bescanviador aniònic (Dowex-1x8).³⁷ Finalment cal fer esment dels treballs presents a la bibliografia basats en bescanviadors iònics contenen àcids carboxílics. Es troben treballs que presenten una efectivitat prou elevada en la separació entre els elements lantànids, especialment els casos en els que es treballa en cromatografies, emprant complexants com ara l' α -hidroxibutirat o el seu àcid.³⁸

Separacions inter-grup

Per altra banda, es troben molts treballs que tracten amb la separació inter-grup entre els lantànids i els actínids trivalents. Els més rellevants són basats en els mateixos tipus de compostos exposats per a la separació intra-grup. Així ens trobem amb l'ús d'organofosforats neutres. Generalment es troben millors resultats quan es treballa *cromatogràficament* amb material que contenen grups selectius com ara òxids d'alquilfosfina, TBP o Aliquat 336.^{39,40,41} Treballs fent servir Aliquat 336 i EDTA en la tècnica cromatogràfica han donat bons resultats de separació.⁴² En general s'arriben a obtenir factors de separació entre lantànids i actínids de fins a valors propers a 3 o fins i tot més alts per als millors casos, com al treball de Kappelmann⁴³ a on es fa servir un complexant àcid organofosforat en presència de làctic que només és extret per part de l'àcid fosfòric (HDEHP) en presència de lantà. Un treball similar, emprant una *membrana líquida* suportada basada en HDEHP i amb l'ús de l'àcid dietilè triaminpentaacètic (DTPA), àcid cítric i la sal sòdica d'un heteropoliàcid dóna uns

factors de separació per Am/Cm de 5,0, Eu/Tb de 10,8 i Eu/Am de 100.⁴⁴

Mètodes comercials per a la separació de terres rares

Amb l'ús de compostos ja prou estudiats com alguns dels anomenats en les línies anteriors hi ha una sèrie de mètodes comercials destinats a la purificació de terres rares. Així tenim processos basats en TBP, compostos d'amoni quaternari, àcid Versàtic (àcids carboxílics terciaris) o DEHPA, entre d'altres. En aquests processos se segueix un esquema de treball comú: càrrega del solvent per extracció, separació en contra-corrent, reextracció i finalment purificació de l'extractant per al seu reciclatge. Es treballa generalment en multiplicitat de passos, de l'ordre de 50 o 60 i es poden aconseguir factors de separació de l'ordre de 1,5-2,5 en produccions de quantitats importants.⁴⁵

Procés Lantà-TBP. Amb aquest procés es du a terme la separació de terres rares lleugeres, és a dir del La fins al Sm, utilitzant TBP al 50 % en Shellsol A. Aquest extractant forma compostos del tipus $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}$ i té una capacitat màxima de 100 g/L d'òxids de lantà quan es treballa amb dissolucions de càrrega amb nitrat i amb 200 g/L de l'òxid del metall. S'aconsegueixen factors de separació per a elements veïns de l'ordre: La/Ce 2,0, Ce/Pr 1,5, Pr/Nd 1,5, Nd/Sm 2,0.⁴⁵

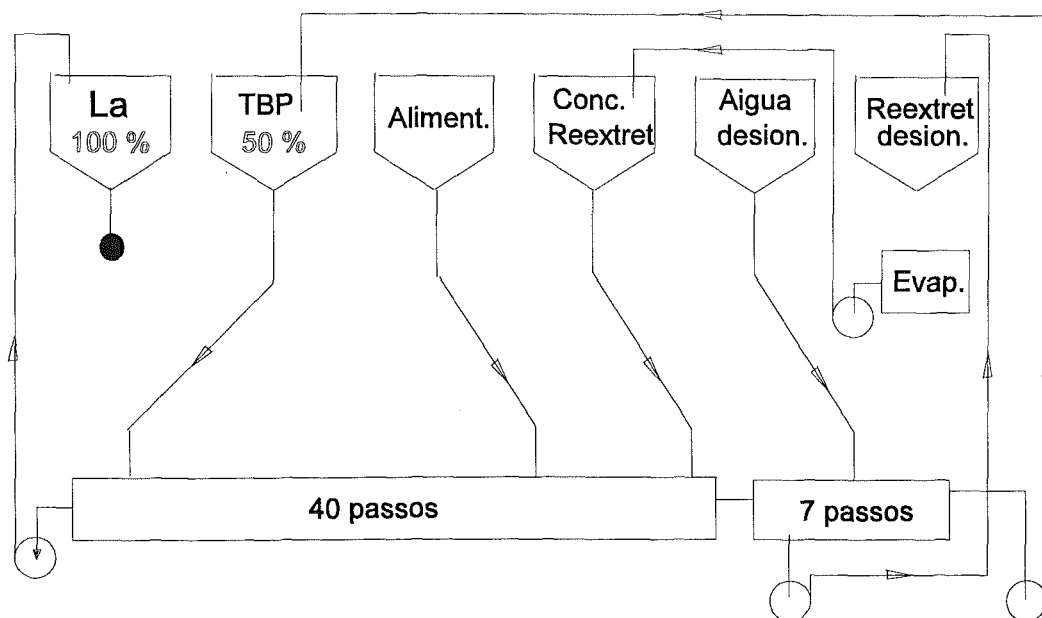


Figura I-0. Esquema del procés industrial Lantà-TBP

Procés Lantà-àcid versàtic. En aquest cas es fa servir una mescla d'àcids carboxílics terciaris d'entre 9 i 11 carbonis que rep el nom comercial d'Àcid Versàtic 911. S'aplica com a extractant en una dissolució al 50 % en Shellsol A i presenta una capacitat de 90 g/L d'òxid de lantànid. Aquest límit no és superable degut a l'aparició de precipitacions. Els factors de separació aconseguits són de 3,0 per La-Ce, 1,8 per Pr-Nd i de l'ordre dels aconseguits en el procés del TBP per a la resta de terres rares.

Separació de Nd/Pr en continu. Els factors de separació per a la majoria d'extractants és d'aproximadament 1,5. La selecció del TBP com a extractant és deguda exclusivament a factors econòmics. A diferència del procés lantà-TBP explicat anteriorment, la separació ara es complica degut a la dificultat de la separació entre aquests dos lantànids. Hi ha una modificació dels cabals d'alimentació (menors) i de reflux (més alt) i l'aplicació d'un equipament especial per a la fase d'extracció en dissolvent. La puresa mínima requerida comercialment és del 95-98 %, pureses més elevades fan augmentar el nombre de passos a fer. El procés es fa en una planta de

60 passos i es basa en uns dispositius de mescla de 300 litres de capacitat. Les dissolucions de treball són de 450 g/L d'òxids de terres rares amb una puresa inicial del 25 % en Pr.

Separació Pr/Nd amb reflux total. El procés es basa en la utilització de TBP. En aquest cas, els cabals de la fase aquosa i orgànica són iguals. Això es manté fins a que els productes obtinguts són de la puresa desitjada obtenint de forma separada cadascun dels lantànids de forma aïllada. L'eficàcia del procés permet la seva utilització per a mostres de més de dos elements de les terres rares en plantes d'extracció líquid-líquid.^{46,47} Aquestes plantes són del mateix tipus que les explicades en el cas de la separació en continu. Les plantes poden obtenir produccions de fins a 770 Kg Pr del 95 %, 1360 Kg de Nd del 99% i 2500 Kg de La del 99 % després d'un processament que comporta 5 dies de treball, partint de mescles de terres rares en les que les riqueses més altes eren del 38 % de La, 10 % Pr, 35 % Nd, 17 % Sm i d'altres en menor concentració.

Processos basats en DEHPA. Aquest és el reactiu que millors factors de separació dóna pels elements de la franja Sm-Lu i el més emprat per la obtenció d'europi en la qual la separació respecte del samari és essencial.⁴⁸ El sistema aplicat és similar al de l'àcid Versàtic. En aquest cas però el reactiu forma dímers en dissolució orgànica del tipus H_2R_2 o bé $M(HR_2)_3$ (essent M=metall de les terres rares). És fortament acídic, fins al punt d'extreure les terres rares de medis 0,2-2,0 M d'àcid clorhídric. La retroextracció es fa amb dissolucions de 5 mols/L HCl per tal d'eliminar els elements més pesants. La separació de Sm i Gd es troba descrita.⁴⁹

Altres mètodes comercials. Els minerals fonts de terres rares són especialment *la monazita i la xenotíma*. Del primer, per exemple, la companyia Rhone-Poulenc en fa un procés de separació basat en la combinació de diferents extractants per a la separació de terres rares. Del segon mineral, la companyia MCI-Megon A/S ha extret itri amb una petita planta per a la producció de 30 tones/any de l'element a nivell altament pur.

MEMBRANES

Les membranes constitueixen un extens i variat grup, tant pel que fa als diferents tipus de membranes que existeixen com per a l'extensa varietat del món de les aplicacions de les membranes en molt diferents camps de la ciència i de la tecnologia. Degut a aquesta multiplicitat de dissenys i aplicacions és difícil de definir de forma molt concreta el que és una membrana. Tot i això es pot trobar una definició que inclogui allò que tenen en comú totes les membranes. Així, definim una membrana com a *una barrera selectiva entre dues fases*. En aquesta definició es troben englobades totes les diferents possibilitats de membranes que les podem classificar des de diferents punts de vista. Tenim membranes primes o gruixudes, d'estructura homogènia o bé heterogènia, que permetin un transport passiu o actiu. El transport passiu pot ésser degut a una diferència de pressió, concentració o de temperatura. Poden ésser membranes naturals o sintètiques, carregades o neutres. Es poden classificar segons la seva naturalesa en membranes biològiques o sintètiques. Les sintètiques poden ser orgàniques o inorgàniques. A la vegada, les orgàniques podem ser líquides o polimèriques. Segons la morfologia, les membranes polimèriques es poden distingir entre simètriques o asimètriques. Les simètriques, segons la seva porositat poden ser: de porus cilíndrics, poroses i homogènies. Les asimètriques, per la seva part poden ser: poroses o poroses amb una capa superior densa. Quan les capes són de diferents materials i tenen capa densa s'anomenen membranes compòsit.

Les membranes polimèriques poroses són les emprades per a ultra i microfiltració, és a dir, la separació es fa en base al mida molecular, tot i que la conformació i càrrega de les molècules afecta al seu pas, d'aquesta forma hi ha macromolècules que pel seu mida no serien retingudes però finalment no són capaces de passar la membrana.⁵⁰ Les no-poroses per la seva banda, separen en funció d'aspectes com la diferència en la difusivitat o solubilitat de diferents components de les mescles. D'aquesta manera, el mida no és determinant. Hi ha membranes, com les utilitzades en processos d'osmosi inversa, que tenen els dos tipus de processos acoblats. La osmosi inversa és en realitat la combinació de dos processos físics, la

osmosi i la repulsió iònica. Finalment, les membranes líquides són en general una fase líquida immiscible en les fases d'alimentació i receptora. En aquest cas, hi pot haver pas al seu través per solubilitat o difusió, però la seva gran aplicació és aquella en la que tenim un agent transportador al seu interior que permeti un transport selectiu, molt més selectiu, generalment, que en el cas de les membranes polimèriques o sòlides en general.

Membranes líquides

Per norma general es tendeix a pensar en una membrana com a un component sòlid, però també un líquid pot conformar una membrana. D'aquesta manera una membrana líquida és una fase líquida que separa a dues fases entre elles i que són immiscibles amb la membrana. Les fases a separar poden ser tant líquids com gasos. El transport d'un a varis components des de la fase d'alimentació o fase carregada, fins a la fase receptora, és degut a l'existència d'una força impulsora, generalment una diferència de potencial químic entre les fases. El cas més comú és una diferència de concentració entre les fases, encara que es troben altres casos en els que la diferència és de temperatura⁵¹ o d'altres factors afectant al potencial químic.

Podem distingir entre tres tipus de membranes líquides: les membranes líquides de volum (MLV),⁵² les membranes líquides emulsionades (MLE)⁵³ i les membranes líquides suportades (MLS).⁵⁴ Les MLV són en general aquelles en les que un volum gran de membrana separa a dues fases immiscibles amb ella. El seu disseny pot ser variat, tal i com es mostra a les Figures I-1 i I-2.

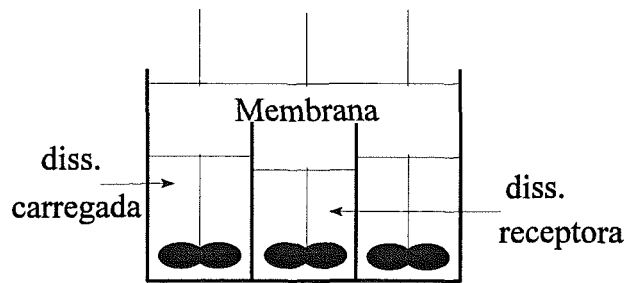


Figura I-1. Membrana líquida de volum

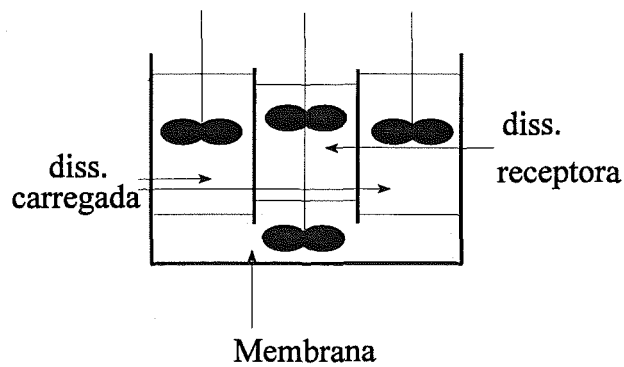


Figura I-2. Membrana líquida de volum

Aquestes membranes acostumen a ser emprades com a pas intermedi en la metodologia d'estudi de recerca de les membranes líquides suportades (MLS) una vegada s'han determinat els processos d'extracció i retroextracció.

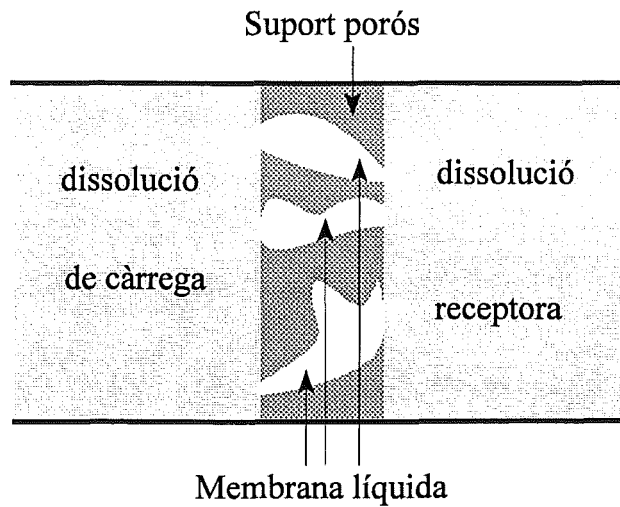


Figura I-3. Esquema de membrana líquida suportada

En les MLS la membrana líquida és immobilitzada per impregnació dins dels porus d'un suport que no és més que una membrana d'ultrafiltració. El cas més comú és el d'una fase líquida orgànica impregnada sobre un suport hidrofòbic. El principal problema d'aquest tipus de membranes és la pèrdua de la fase orgànica dels suports cap a les fases aquoses. Finalment tenim les membranes líquides emulsionades, MLE, o membranes líquides tensoactives, MLT.

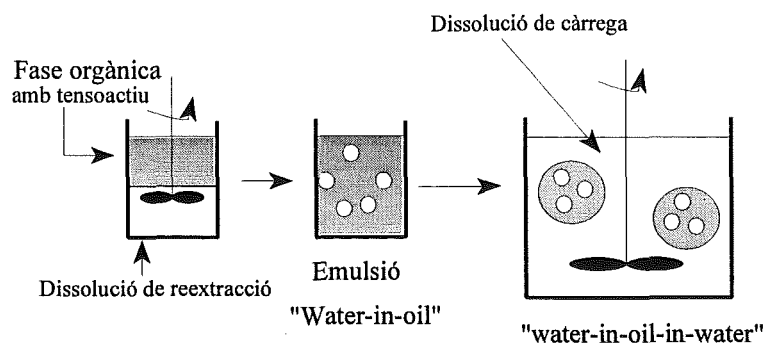


Figura I-4. Representació esquemàtica de la preparació d'una Membrana líquida emulsionada

Aquest tipus de membranes requereixen la preparació prèvia de l'emulsió d'una fase aquosa (normalment de dissolució de retroextracció) en una fase orgànica que conté un tensoactiu adequat ($HLB > 6$) que estabilitza aquesta emulsió (water in oil). L'emulsió així preparada s'afegeix a una segona fase aquosa (normalment la dissolució de càrrega).

Els principals avantatges que s'obtenen amb la utilització de les membranes líquides es refereixen a les característiques dinàmiques i de selectivitat del procés de separació, característiques que superen àmpliament a les corresponents de les membranes sòlides.

Transport facilitat⁵⁶

És aquell que té lloc per la combinació d'una reacció química selectiva entre un compost present a la membrana líquida (transportador) i una o més espècies presents a la fase de càrrega, permet un guany de selectivitat respecte dels altres tipus de transport per difusió, ja que podem dissenyar la membrana líquida de manera que tinguem l'agent transportador més adient per als components a separar. És a dir un disseny de membrana en funció del problema a solucionar. Per altra banda, respecte a la dinàmica del procés, és ben conegut que la difusió d'espècies en líquids es de l'ordre de 10 vegades superior que la corresponent en sòlids, la qual cosa contribueix a un guany molt considerable en velocitat de transport.

Un exemple pràctic important és el de l'eliminació del dicromat de plantes de cromat electrolític, aquest és sens dubte un problema greu de gran impacte ambiental.⁵⁶ El treball d'Smith i col·laboradors tracta el tema mitjançant l'aplicació de membranes líquides suportades amb transport facilitat. En aquest cas es va utilitzar com a agent transportador la trioctilamina (R_3N) diluïda en aproximadament dues parts de dissolvent aromàtic (30% en amina). La formació de l'organocompost soluble $(R_3NH)_2Cr_2O_7$ de la dissolució carregada a pH àcid, gràcies a l'existència de Cr_2O_7 i $2H^+$; permet la extracció del crom cap a la fase orgànica. Aquest complex en la fase membrana es difon fins a la interfase amb la dissolució receptora que conté una baixa concentració de protons i deixa anar el dicromat i els protons (Figura I-5). Finalment l'amina lliure en la dissolució

orgànica pot anar altra vegada cap a l'interfase amb la dissolució de càrrega per a repetir el procés. Les membranes comercials utilitzades com a suport van ser en aquest cas, Celgard® 2400 i Accurel®. En aquest treball es troba una dependència de la velocitat de transport en funció de la concentració de l'agent transportador dins la fase orgànica (membrana).

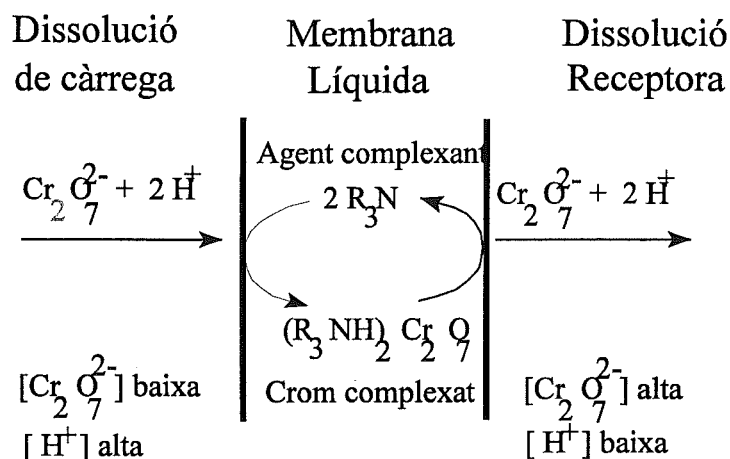


Figura I-5. Esquema del transport facilitat de Cr(VI) mitjançant una membrana líquida

Altres exemples similars es troben per a molts problemes reals, com ara la separació d'uranil respecte de vanadi, ferro i molibdè, la solució del qual és molt similar a l'exemple explicat.⁵⁷

Hi ha de dos tipus de transport en membranes líquides ben diferenciats, el transport facilitat i el no facilitat. Aquest últim es produeix sense reacció química i per simple difusió de les espècies a transportar (Figura I-6). En alguns casos aquests dos transports es donen de forma simultània. Així, un component determinat pot travessar una membrana líquida per simple difusió però al mateix temps el procés és accelerat per l'efecte de la reacció química provocada per un agent transportador present a la membrana.

Tornant al transport facilitat, cal distingir entre diferents possibilitats. La primera distinció es refereix al transport *acoblat* i el *no-acoblat*. Aquesta classificació fa

referència al nombre d'espècies implicades en el transport facilitat. D'aquesta manera quan al transport del solut d'interès s'associa el transport d'una altra espècie en diem *transport facilitat acoblat*, quan només es transporta l'espècie d'interès en diem *transport no-acoblat*.

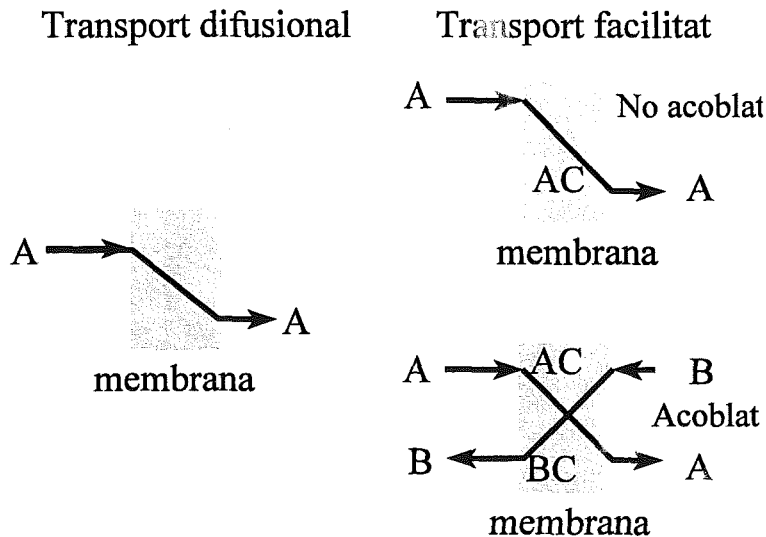


Figura I-6. Representació esquemàtica dels diferents tipus de transport en membrana líquida

Dins del transport acoblat podem distingir entre el *co-transport* (Figura I-7), en el que hi tenim els dos components que es transporten movent-se en la mateixa direcció, és el cas del transport d'un catió i de l'anió satisfà la necessitat d'electronegativitat a la fase orgànica (aquest és el cas típic dels transportadors neutres). Quan tenim un transportador ionitzable se sol produir un *contra-transport*, és a dir, mentre una espècie és transportada cap a la dissolució receptora, una altra és transportada en sentit contrari. Aquest és el cas corresponent al transport de cations metàl·lics amb contra-transport de protons. El gran avantatge del transport facilitat és la possibilitat de treballar en contra del gradient de concentració de l'espècie d'interès.⁵³

El transport facilitat típic té un mecanisme que segueix les etapes:

- 1) reacció química entre l'agent transportador i l'espècie a transportar
- 2) difusió del compost lipofílic resultant a través de la membrana líquida
- 3) alliberament de l'espècie transportada a la interfase membrana/dissolució receptora, quedant l'espècie transportada a la dissolució receptora i l'agent transportador lliure a la membrana
- 4) difusió de l'agent transportador cap a la interfase de la dissolució de càrrega per a tornar a començar el cicle

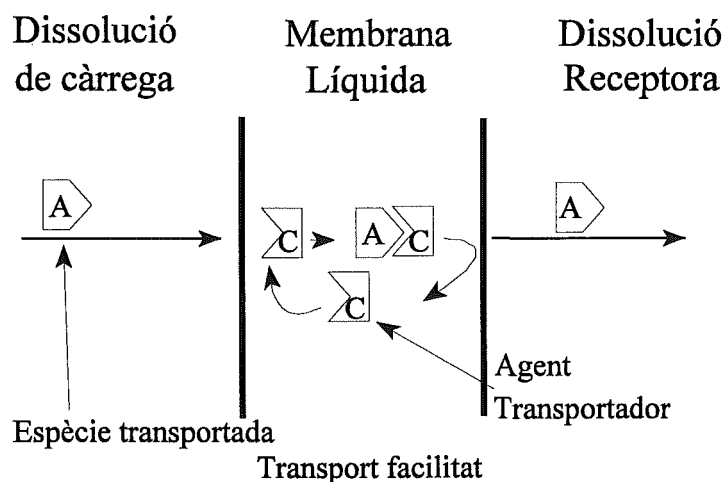


Figura I-7. Esquema del transport facilitat en membranes líquides

El transport és més eficient quan la interacció entre l'analit sigui la més adient. Si la interacció és molt afavorida (per a la formació d'un producte molt estable), aleshores la reacció inversa no serà afavorida i per tant l'alliberament a la fase receptora serà petit, cal doncs identificar sistemes en els que es donen condicions de compromís entre els dos sentits de les reaccions implicades. Per altra banda, els aspectes difusionals són molt limitants, tant pel que fa a la fase membrana com a les

fases aquoses. La difusió d'espècies afecta tant al transport facilitat com al no facilitat i depèn tant de la naturalesa dels medis com de les espècies que es difonen. En aquest sentit, la millora dels processos de difusió es clau per fer augmentar la velocitat del transport.⁵⁸ Un dels paràmetres que poden influir en la difusió d'espècies és la viscositat de la fase orgànica (membrana), tot limitant aquesta difusió. Això passa algunes vegades en augmentar molt la concentració dels agents transportadors a la fase membrana, observant-s'hi una baixada de la velocitat del transport.⁵⁹

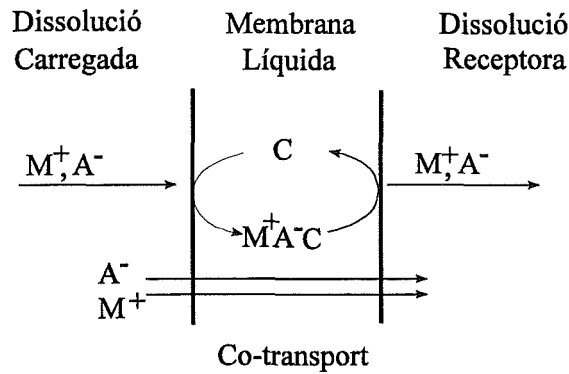


Figura I-7. Representació esquemàtica del co-transport (transport facilitat)

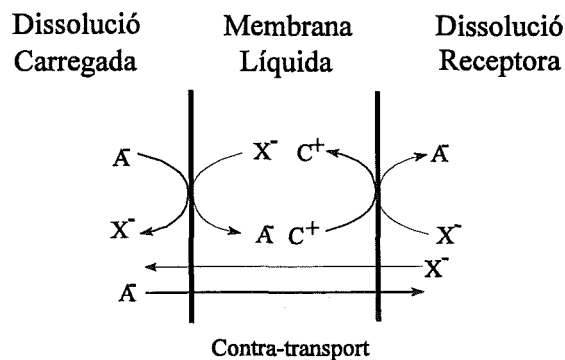


Figura I-8. Representació esquemàtica del contra-transport (transport facilitat)

Per tenir una referència numèrica del tipus de transport que tenim, en el cas genèric de coexistència de transport facilitat i no facilitat, expressem el transport al llarg de la membrana líquida com a contribució de la difusió de les possibles espècies a transportar.

$$J_A = D_A/d (c_{A,o} - c_{A,l}) + D_{AC}/d (c_{AC,o} - c_{AC,l}) \quad (I-1)$$

essent A el component a transportar i AC l'espècie producte de la interacció de l'analit amb l'agent transportador, d el gruix de la membrana, D el coeficient de difusió, C la concentració de les espècies, "o" fa referència a la fase orgànica (membrana) i "l" a la interfase amb la dissolució aquosa de càrrega.

A la Figura I-9 es representa els rangs de predomini dels diferents tipus de transport. La variable *Nombre de Damköler* es defineix com $l^2/(D \cdot t_{0,5})$.

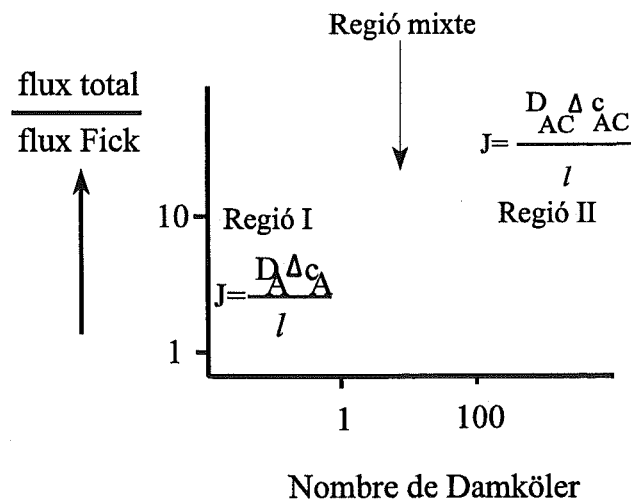


Figura I-9. Relació de la distribució dels diferents tipus de transport

Quan el flux total és de 10 vegades el difusional de Fick diem que tenim realment un transport facilitat.

El coeficient de permeabilitat. Tot tenint en compte els diferents tipus de transport amb corresponents fluxes a la capa de difusió de la dissolució de càrrega (cd), a la interfase (i) i a l'interior de la membrana (m), de forma global podem definir la difusió com a variació de la concentració a la dissolució càrrega en funció del temps.

$$J = -V/Q \frac{d[A]_a}{dt} \quad (I-2)$$

essent V el volum de dissolució carregada i Q l'àrea de la membrana

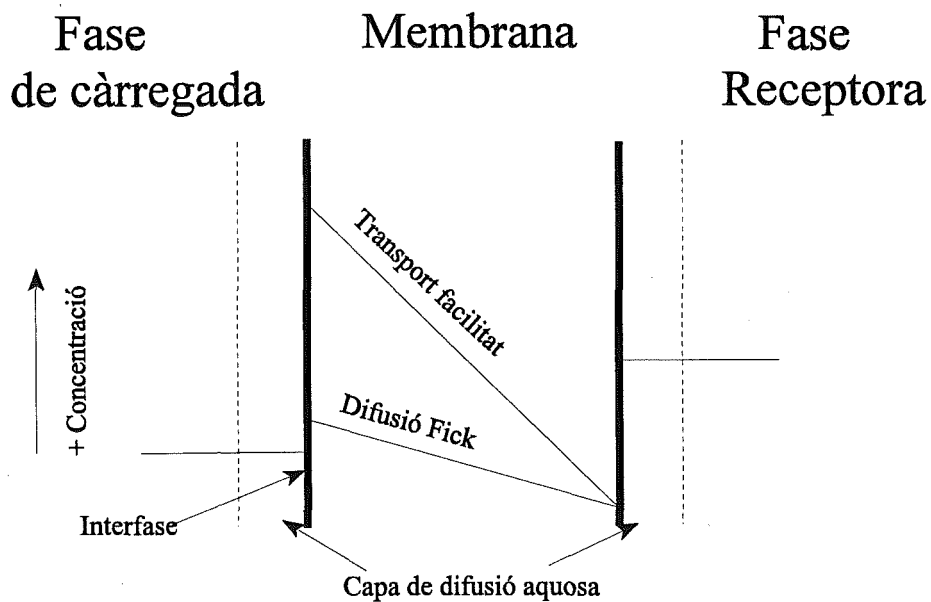


Figura I-10. Model esquemàtic del perfil de concentracions en un procés de transport mitjançant membrana líquida

Si normalitzem el flux respecte de la concentració de l'analit A a la fase de càrrega tenim el coeficient de permeabilitat

$$J/[A]_a = P \quad (I-3)$$

Si combinem l'equació del flux en funció del temps (I-1) amb la darrera obtinguda per la permeabilitat i integrem entre c_0 i c i entre $t=0$ i t , tenim

$$\ln(c/c_0) = - Q/V \cdot P \cdot t \quad (I-4)$$

Equació que ens relaciona el terme P (coeficient de permeabilitat) amb la disminució de la concentració de l'espècie A a la dissolució de càrrega i que em dona una velocitat de transport normalitzada per a l'espècie A .

Membranes líquides suportades

Entre les diferents configuracions de membranes líquides abans esmentades posarem atenció especial en les membranes líquides suportades degut al paper que han tingut en els estudis que ara presentem.

Aquestes membranes consten de tres components essencials: fase orgànica (dissolvent orgànic i/o agent transportador i suport polimèric. L'elecció de cadascun dels tres components determinarà el funcionament del sistema de separació. Pel que fa als dos primers, és a dir, suport polimèric i dissolvent orgànic els podem relacionar en primer lloc a l'estabilitat de la MLS. El suport actua com una xarxa que té atrapat als seus porus a la dissolució orgànica. Aquest atrapament s'explica per les característiques lipofilitat del polímer i de la fase orgànica i per tant les forces que mantenen al sistema són només forces de tipus capilar que són normalment febles. La solubilitat del dissolvent en aigua serà també una limitació ja que quan més alta sigui més fàcilment es perdrà la fase orgànica retinguda als porus. Aquest efecte de solubilitat és aplicable al agent transportador i especialment a les espècies responsables del transport. Altres raons de pèrdua de la fase orgànica dels pors del suport polimèric poden ser les pressions existents, tant les degudes a la pròpia agitació com les degudes a factors osmòtics.⁶⁰

El suport ha de ser d'un gruix òptim, ja que si bé, sembla que quan més prim sigui, més alt serà el transport, això té un límit donat que el nombre de Damköhler es

fa més petit amb la disminució del gruix de la membrana, en cas contrari un valor massa alt incrementa els aspectes difusionals. Cal doncs arribar a una situació de compromís per a cada cas concret.

El dissolvent, o millor, la fase orgànica no pot ser tampoc massa viscosa doncs la difusió podria ser molt lenta, de totes maneres caldrà una baixa solubilitat en medi aquós.

Finalment el transportador haurà de ser el més selectiu possible per a cadascun dels casos. Cal que sigui soluble en el medi orgànic, igual que ho han de ser els complexes responsables de la extracció i cal que permeti també la retroextracció, és a dir, que la reacció de complexació cal que sigui reversible. Si bé, com ja hem dit anteriorment, hi haurà un augment del transport amb l'augment de la concentració de l'agent, aquest pot provocar un creixement també de la viscositat de la membrana i per tant una caiguda en la difusió de les espècies al seu través. Caldrà també una concentració de optimitzada per a cada cas.

Els transportadors emprats poden ser de naturalesa molt variada. Pel cas de les terres rares ja han estat breument exposats en aquesta introducció.

Membranes polimèriques

Quan parlem de membranes polimèriques hi incloem tant les de naturalesa orgànica com les inorgàniques, amb una única diferència referida a l'estructura bàsica de la cadena dels *polímers* que constitueixen les membranes.

Donat l'origen de les membranes polimèriques i, l'estreta relació estructura-propietats, és adient conèixer algunes característiques químiques dels polímers que són la base de formació d'aquests polímers.

Els polímers

Els polímers utilitzats per a constituir membranes poden ser molts i molt variats, però cal que presentin unes característiques comunes, cal que tinguin estabilitat química i tèrmica i al mateix temps han de permetre el pas de certes espècies químiques al seu través, han de tenir *permeabilitat i estabilitat*. Aquests dos termes vénen marcats per les propietats dels polímers que les formen.⁶¹

Fem una clara distinció entre dos tipus de membranes per el que fa a la seva morfologia: membranes poroses i no-poroses. En les poroses, la naturalesa del polímer no és de la màxima importància a l'hora de decidir el transport, doncs aquest tindrà lloc segons la mida de partícula a discriminar. Així doncs, serà el mida dels porus i no la constitució química del polímer el que decidirà el grau de selectivitat. Però la naturalesa del polímer seguirà tenint importància en aquest tipus de membrana en quant a la seva estabilitat. Pel contrari, per les membranes no-poroses, la naturalesa química de la membrana, o sigui, el polímer que la constitueix serà l'aspecte fonamental. Tant els aspectes d'estabilitat com de permeabilitat seran funció del polímer. Així doncs, la difusivitat de les espècies dependrà de les característiques del polímer, aspectes estructurals com ara la flexibilitat de la cadena polimèrica, les interaccions inter i intrapolimèriques i el pes molecular. Aspectes aquests que definiran els dos paràmetres més importants per als polímers, la T_g (temperatura de transició vitria) i la cristal·linitat del polímer. A l'estat vitri la permeabilitat és menor que a l'estat de polímer fos o goma, igualment, quan més cristal·lí és el polímer menor és la permeabilitat, de fet només hi

hadifusió en les zones amorfes del polímer.

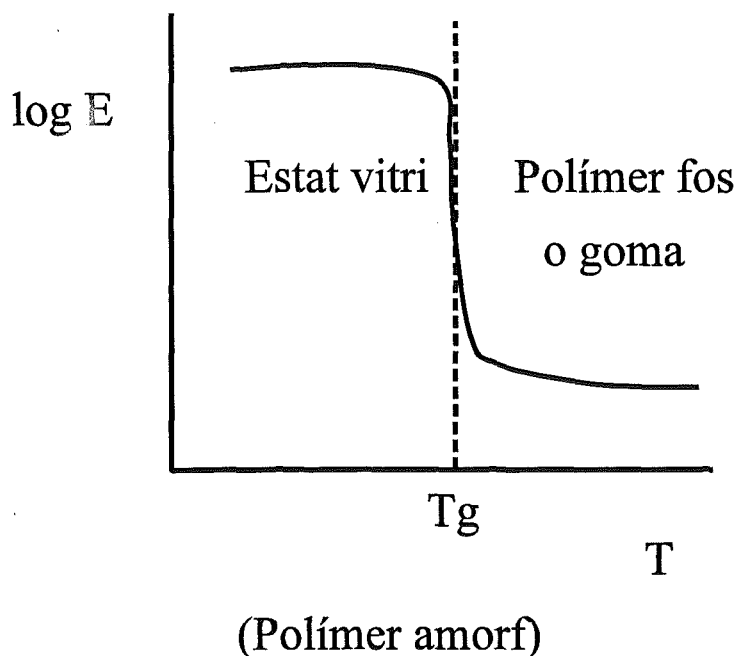


Figura I-11. Estat dels polímers amorfs en funció de la temperatura

A l'estat vítri la mobilitat de les cadenes és menor, a l'augmentar la temperatura augmenta aquesta mobilitat fins a tenir l'estat de polímer fos o goma. Això té lloc gràcies a que l'energia subministrada és suficient com per a fer moure els grups que pengen de la cadena principal o per que s'ha pogut superar l'energia que mantenia les interaccions entre diferents cadenes o diferents parts de la mateixa, forces que fan disminuir la mobilitat del polímer. Augmenta en conseqüència el volum lliure (v_f), que es pot definir com el volum no ocupat per les macromolècules. Aquest es manté constant a l'estat vítri mentre que augmenta linealment un cop superada la T_g segons l'equació següent.⁶²

$$v_f = v_{f,T_g} + \Delta\alpha(T - T_g) \quad (I-5)$$

a on α és el coeficient d'expansió tèrmic definit com

$$\alpha = V^{-1}(dV/dT)_p \quad (I-6)$$

La flexibilitat de la cadena depèn tant d'ella com dels grups que hi pengen. Alguns dels que limiten el moviment de manera més important són les insaturacions, heteroàtoms i grups aromàtics, mentre que elements com el nitrogen i l'oxigen permeten i possibiliten gran mobilitat.

Les forces entre cadenes poden ser secundàries com ponts d'hidrogen (40 kJ/mol), dipolars (20 kJ/mol) o bé de dispersió (2kJ/mol). La força dels ponts d'hidrogen pot ésser tant important com per a impedir la solubilitat del polímer com passa en la cel·lulosa o a les poliamides.

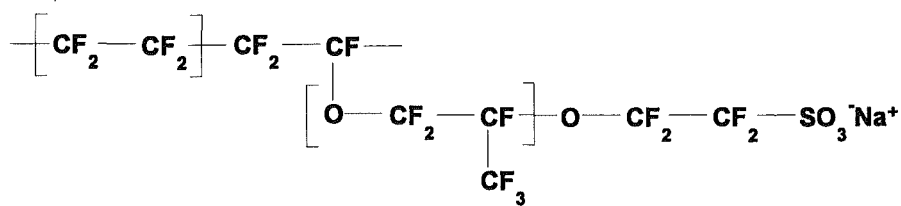
Pel que fa a l'estabilitat dels polímers, les insaturacions, els grups amina i els ésters la fan baixar, mentre que les ressonàncies la fan augmentar. Els factors que fan augmentar els valors de la T_g o T_m (que són respectivament les temperatures de transició i de fusió) fan pujar també l'estabilitat tèrmica igual que fa pujar-la l'estat cristal·lí del polímer (Taula I-2). També les propietats mecàniques són de gran importància en els mòduls de fibra capilar, en funció de la resistència a la deformació que pot presentar un cert polímer. Aquest aspecte no és de tanta importància per a les membranes laminars, ja que generalment ja es troben sobre un suport que els hi confereix aquesta resistència.

Taula I-3. Propietats tèrmiques del Nylon-6 i Nomex.^{61,64} T_g és la temperatura de transició vítria i T_m és la de fusió

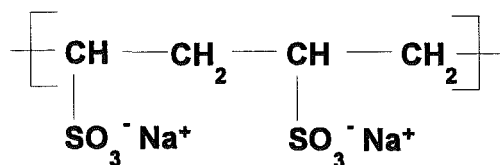
poliamida	T_g (C)	T_m (C)	adsorció H ₂ O(%)
Nylon-6	50	215	10,5
Nomex	273	380	17,0

Els polímers es poden mesclar de manera total o parcial entre ells, així, si tenim una miscibilitat total tindrem una mescla homogènia i una sola T_g . Contràriament, si tenim una mescla heterogènia tindrem la dispersió d'un en l'altre i la presència de dues T_g .

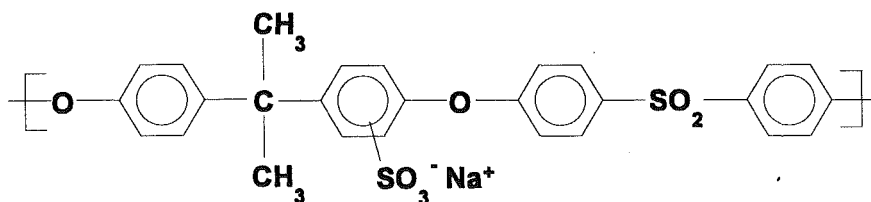
Un últim grup de polímers a destacar són els *polielectròlits*. Aquests polímers contenen grups iònics amb la possibilitat de tenir membranes bescanviadores de cations o bé d'anions. Apareix un potencial de Donnan⁶³ a la interfase membrana/dissolució degut a la presència de les càrregues. El potencial de Donnan és el que apareix a la interfase membrana dissolució degut a la diferència de concentracions entre els dos medis. Un exemple d'aquest tipus de polímer és el Nafion®, politetrafluoretilè amb presència de grups iònics sobre la base de tefló altament inert.



Nafion®



Polietilè sulfonat



Polisulfona sulfonada

Membranes poroses i no-poroses

Les poroses es fan servir per als processos de filtració, dins dels quals hi ha la microfiltració (0,1-10 micres) o la ultrafiltració (2-100 nm).

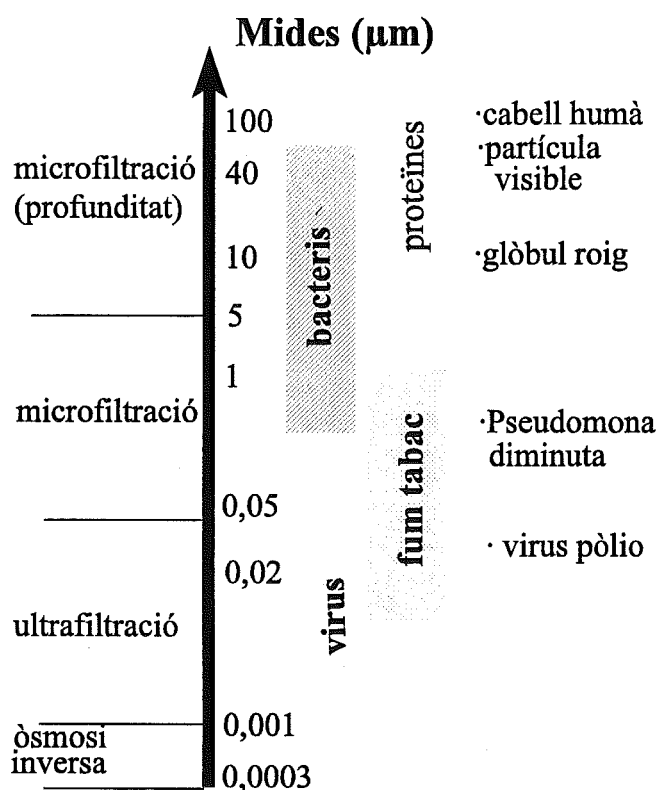
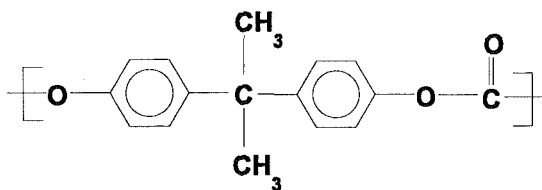


Figura I-12. Processos de membrana en relació a la mida de partícula

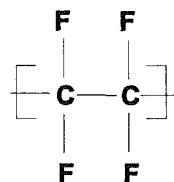
Aquestes membranes han de tenir una certa estabilitat tèrmica i química per al seu tractament després de processos en els que han tingut lloc fenòmens com el d'obturgació dels porus o la polarització per concentració. Per a la seva reutilització han de ser tractades amb un rentat posterior enfront del qual han de presentar una bona estabilitat.

Per a la preparació de membranes per a microfiltració es fan servir materials com el policarbonat, politetrafluoroetilè (PTFE), fluorur de polivinilidè (PVDF) o

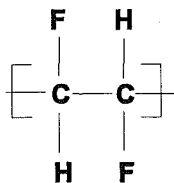
polipropilè (PP) isotàctic.



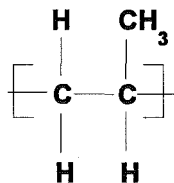
Policarbonat PC



PTFE

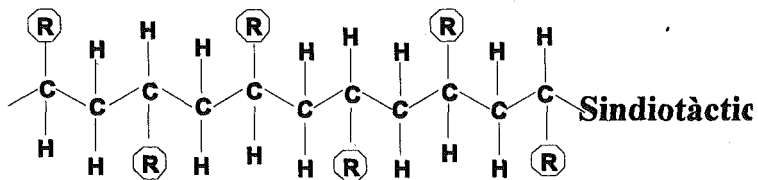
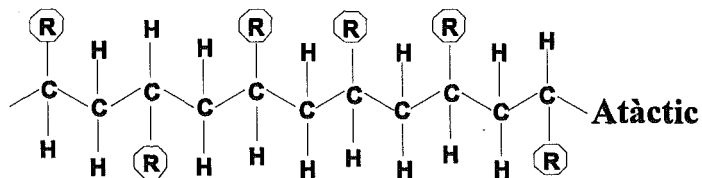
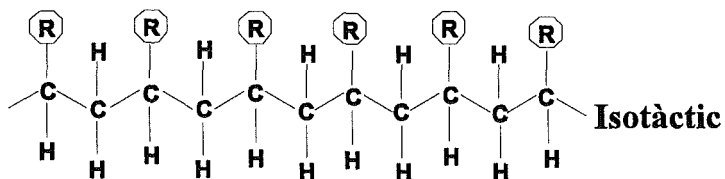


PVDF

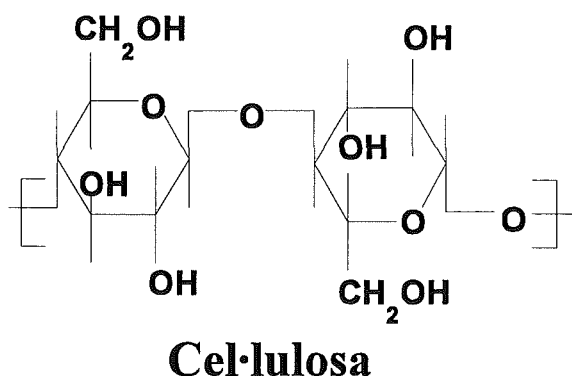


Polipropilè PP

Els polímers poden ser isotàctics, atàctics o sindiotàctics. La diferència entre ells depèn de la situació relativa dels grups que pengen de la cadena principal. Quan tots ells se situen a la mateixa banda s'anomenen isotàctics, quan ho fan de forma alternada a una i l'altra banda tenim els sindiotàctics i finalment si la distribució és aleatòria tenim un polímer atàctic.

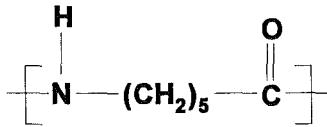


Aquests polímers són tots ells hidrofòbics i l'adsorció de soluts provoca la caiguda en el flux. Per això hi ha una gran tendència a l'ús de membranes hidrofíliques com ara les de cel·lulosa o ésters de la mateixa.

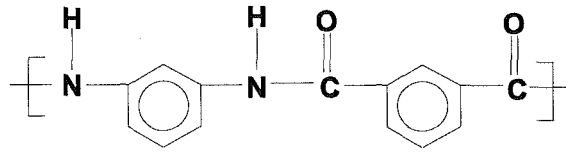


Aquesta últims, poden tenir pesos moleculars que varien entre 500.000 i 1.500.000 g/mol. L'existència de ponts d'hidrogen entre diferents parts de la cadena evita la seva solubilitat en medi aquós mentre es treballi dins un rang de pH entre 4 i 6,5. També la seva cristal·linitat contribueix a la insolubilitat en les condicions esmentades.

Degut a la baixa estabilitat química de les cel·luloses s'utilitzen altres materials que presenten millors característiques per a la microfiltració i ultrafiltració. Aquests poden ser variats: poliamides, poliimides i polisulfones. Les primeres es fan servir per microfiltració. Les poliamides poden ser alifàtiques o aromàtiques i ambdós tipus són utilitzables com a membranes per ultra i microfiltració. Les aromàtiques presenten una estabilitat química, tèrmica i mecànica més alta que les alifàtiques, si més no es troben casos d'aplicació d'unes i d'altres.^{61,64}

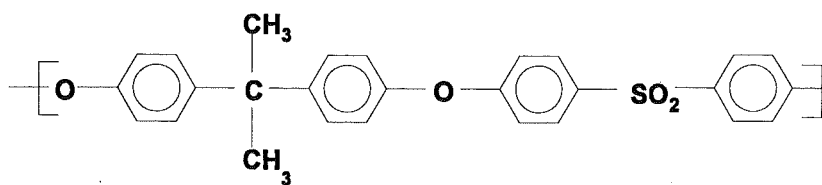
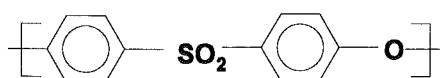
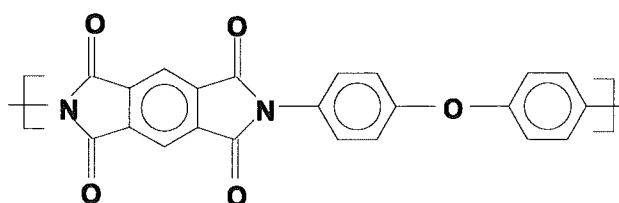
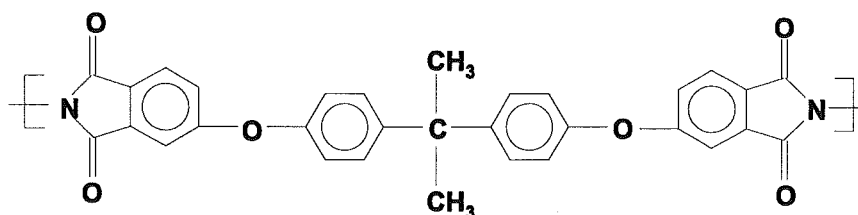


Nylon-6



Nomex

Pel que fa a les membranes preparades per a la seva aplicació en ultrafiltració, les més utilitzades són les fetes de polisulfones (PS), ésters de polisulfones (PES), poliimides (PI) i poliéter imida (PEI). La diferència entre aquestes i les de microfiltració és el mida de porus. Ara aquest és tant petit que no és possible d'obtenir amb els mètodes amb el que preparam les de microfiltració esmentades. La única tècnica aplicable és la d'inversió de fase que es du a terme amb els materials que es mostren a continuació.

**Polisulfona (PS)****Polietersulfona (PES)****Poliimida (PI) (Kapton)****Polieterimida (PEI) (Ultem)**

Un altre tipus de membrana és el de les **no-poroses**. En aquest tipus, el polímer és el que determina el pas de les espècies i no la preparació, com passava als dos últims tipus de membranes esmentats. Generalment utilitzades en separació de gasos i pervaporació o hiperfiltració (també anomenada osmosi inversa). Aquestes membranes tenen la seva aplicació lligada generalment a la obtenció de membranes asimètriques o compòsit, de les que parlarem més endavant.

Membranes inorgàniques. Aquest tipus de membranes polimèriques són aquelles en les que l'àtom central de la cadena no és el carboni i generalment és el silici, però no sempre. Tenen aplicació en ultra i microfiltració i el gran avantatge de la gran resistència tant química, tèrmica com mecànica. Pel que fa als materials, aquestes membranes poden ser de vidre, ceràmiques o bé metàl·liques. Un aspecte important per a les membranes ceràmiques és el doble ús en processos que impliquen separació i reacció. D'aquesta manera al mateix temps que s'utilitzen com a membrana actuen com a catalitzadors.

Membranes biològiques. Aquest tipus de membranes, generalment a nivell cel·lular, tenen aspectes en comú amb les membranes que hem explicat anteriorment. Presenten transport facilitat actiu i/o passiu, amb l'existència de transportadors com ara proteïnes que permeten el pas de substrats de forma selectiva, com per exemple la ATasa que permet l'intercanvi de sodi per potassi amb la degradació d'una molècula d'ATP a ADP.

En general poden presentar co-transport o contra-transport com a les sintètiques. La seva estructura la forma una doble capa de lípids com mostra la Figura I-13.

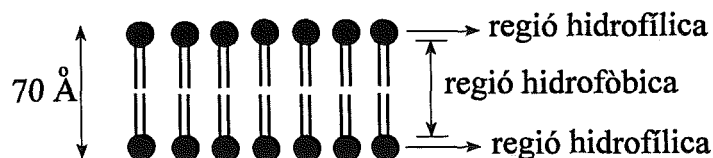


Figura I-13. Doble capa de lípids, base d'una membrana cel·lular

Als últims anys s'ha avançat en la obtenció de membranes biològiques sintètiques.⁶⁵ En realitat no és més que la estabilització dels vesicles existents de forma natural. Això es fa aprofitant la existència de dobles enllaços per la polimerització mitjançant irradiació ($h\nu$) o per iniciadors radicalaris

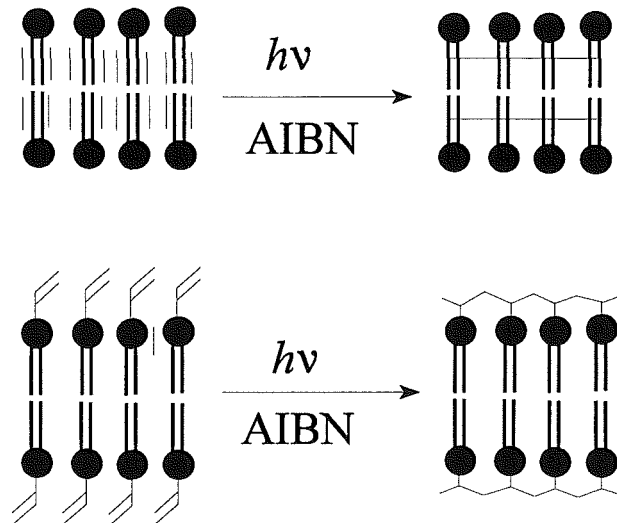


Figura I-14. Polimerització de vesicles. Procés d'obtenció de membranes biològiques sintètiques

Aquest tipus de membranes estan tenint una gran aplicació dins el camp de la dosificació de medicaments amb l'avantatge de l'alliberament lent sense rebuig per part del sistema viu, ja que són de naturalesa biològica.

Preparació de membranes polimèriques

A continuació farem una breu referència a la preparació de les membranes polimèriques. Algunes de les tècniques descrites són aplicables tant a membranes orgàniques com a inorgàniques.

Sinterització. Sobre partícules de polímer s'aplica una pressió que les junta deixant espais entre elles que constitueixen els porus. És aplicable a tota classe de polímers i inclús a metalls. Els porus resultants són de l'ordre de 0,1-10 micres.

Estirament. Sobre un polímer semicristal·lí es fan una extrusió i una tensió de forma perpendicular. Es provoquen petites ruptures a les parts cristal·lines que seran els porus, el mida dels quals se situa entre 0,1-3 micres. La porositat pot arribar a ser del 90 %, molt més alta que per la tècnica anterior que tenia un sostre del 20%.

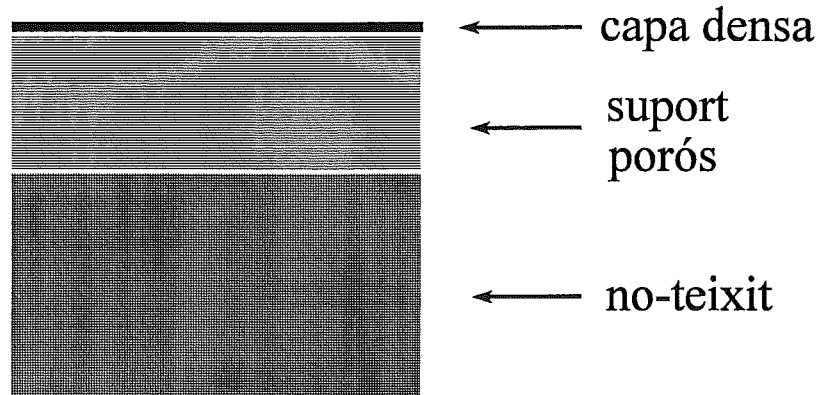
Gravat de porus. Es tracta del bombardeig de radiació sobre un polímer. S'obtenen porus cilíndrics de mida entre 0,02-10 micres. Les zones irradiades amb una radiació altament energètica es retiren per un rentat àcid, deixant els porus cilíndrics esmentats. La radiació es fa perpendicularment a la superfície del polímer. La porositat depèn de la radiació mentre que el mida dels porus depèn del rentat. El mida de porus aconseguit és molt uniforme. Constitueixen un patró per a la cal·ibració en microscopia electrònica d'escombrat ja que el mida dels pors és perfectament definit.⁵⁰

Lixiviació templada. Aquesta tècnica consisteix en la retirada d'algun dels components del polímer deixant al seu lloc els porus de la membrana. Un exemple són les membranes de vidre porós. Els porus que s'obtenen són de 0,05 micres com a mínim.

Inversió de fase. En aquest cas, un polímer es passa de l'estat líquid al sòlid de manera controlada. Aquesta tècnica inclou diferents possibilitats, la més comuna és la precipitació per inversió de fase, en la qual es parteix d'una dissolució del polímer i es substitueix el solvent per un no-solvent amb la resultant precipitació del polímer. D'aquesta manera es poden obtenir tant membranes poroses com no-poroses. És la tècnica per la qual s'obtenen la major part de les membranes comercials.

Recobriments. Aquesta consisteix en el recobriments d'una membrana porosa amb una capa densa i prima, així s'obtenen les membranes compostes. Aquestes membranes consten d'una fina capa densa que confereix una alta selectivitat a sobre d'un suport

que acostuma a ser una membrana porosa d'ultrafiltració. La obtenció de la capa densa es pot fer per diferents mètodes que es descriuran al capítol III.



Esquema Membrana Compòsit

Figura I-15. Membrana compòsit

Membranes preparades per inversió de fase⁶⁶

Com ja hem mencionat en aquest mètode de preparació es fa una solidificació controlada d'un polímer que es troba inicialment en forma líquida. Amb aquest mètode es poden preparar tant membranes poroses com no-poroses. Hi ha diverses formes d'aconseguir-ho:

- 1) precipitació per evaporació del solvent. Sobre un suport es diposita la dissolució del polímer i es fa evaporar el dissolvent per a la obtenció d'una capa densa
- 2) precipitació des de la fase gasosa. Es fa contactar una pel·lícula de dissolució líquida del polímer, amb una fase gasosa que conté un no-solvent que va penetrant per difusió provocant la precipitació del polímer.
- 3) precipitació per evaporació controlada. Una dissolució del polímer en una mescla d'un solvent i un no-solvent es deixa evaporar, de manera que el solvent ha de ser més volàtil i per tant el polímer va precipitant de manera progressiva. Es forma una membrana amb una capa densa a la seva part superior (skinned membrane).
- 4) precipitació tèrmica. Una dissolució del polímer més el solvent es refreda per tal de separar les dues fases. Aquest mètode s'utilitza per a la preparació de membranes de microfiltració. Els mètodes d'evaporació donen membranes amb capa densa a la seva part superior, fet que amb aquest mètode es pot evitar.
- 5) precipitació per immersió. Es diposita la dissolució del polímer sobre un suport adequat i tot se submergeix en un bany de coagulació que és constituït per un no-solvent. Dins aquest últim tipus de membranes podem exposar els diferents paràmetres que afecten a la morfologia final de les membranes preparades. Aquests paràmetres són: pes molecular del polímer, la concentració, la naturalesa del solvent i del no-solvent, el temps d'evaporació, humitat, temperatura i la composició de la dissolució de preparació (possibles additius).

Amb aquesta tècnica es poden obtenir tant membranes planes (per a la seva aplicació en forma plana o d'espiral) o membranes de geometria cilíndrica (de fibra buida, membranes capil·lars o bé membranes tubulars).

Membranes compòsit⁶⁷

Segons hem dit una de les altres tècniques de preparació de membranes és l'anomenada tècnica de recobriment (coating) basada en la obtenció d'una capa densa amb una baixa permeabilitat i de poc gruix que s'obté sobre una altra membrana, generalment d'ultrafiltració. Forma una membrana asimètrica que té les propietats de les dues capes que la conformen. La capa superior, densa, presenta una alta selectivitat i un gruix de 0,1-1 micra. A diferència de les membranes asimètriques, les compòsit tenen les capes constituïdes per diferents polímers que es poden millorar de forma separada per a l'òptim funcionament de la membrana. La capa densa es pot obtenir per diferents mètodes:

-*dip-coating* (recobriment per deposició). Consisteix en la col·locació de la dissolució del polímer i l'evaporació del solvent. Es pot augmentar l'entrecruament per l'aplicació de calor.

-*polimerització interfacial*. Sobre un suport porós té lloc una polimerització deguda a la reacció entre dos compostos altament reactius (monòmers o precursors) a la interfase entre dos solvents immiscibles.

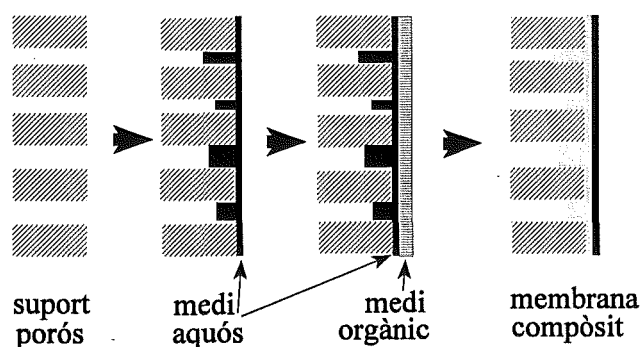


Figura I-16. Procés d'obtenció d'una membrana compòsit

El procediment que se segueix per a aquest tipus de polimerització es troba al capítol III d'aquesta tesi, doncs aquest ha estat el mètode emprat per a la preparació de les membranes compòsit activades que en ell s'hi expliquen.

En general, en la obtenció de la capa densa es tracta de posar en contacte una dissolució aquosa d'una diamina amb una dissolució orgànica d'un clorur d'àcid i la reacció de polimerització té lloc de forma ràpida sobre els porus de la membrana suport.

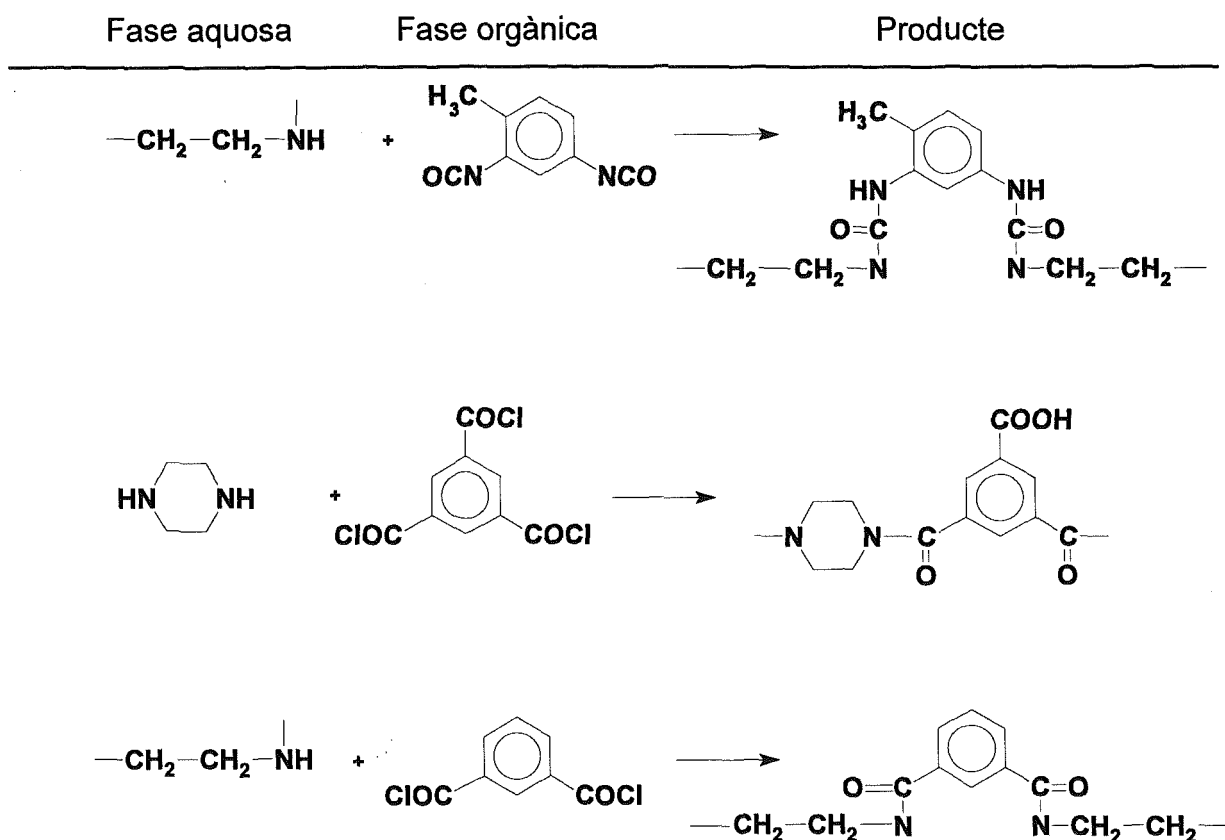


Figura I-17. Obtencions de poliamides comuns per a membranes compòsit

La reacció és tant ràpida que s'autoinhibeix i per tant es forma una capa molt prima però densa i altament selectiva.

-*polimerització in-situ, polimerització per plasma i per grafting* són els tres últims mètodes per a la obtenció de capes primes denses sobre la capa porosa. En la polimerització per plasma es fa servir aquesta tècnica per aconseguir el polímer a partir del monòmer. Les altres dues són tècniques de modificació de la capa densa amb la introducció de nous grups, bé en la fase de polimerització (in situ) o mitjançant l'aplicació de radiacions energèticament fortes ("grafting"). El resultat és la obtenció de capes denses amb característiques que poden ser completament diferents a les inicials. Per exemple, es poden introduir grups iònics amb la conseqüent modificació de les propietats. Aquesta és la idea de l'**activació** per empremta que s'explicarà àmpliament al capítol III de la memòria, i que pretén fer actives les membranes per a aconseguir el transport d'espècies al seu través i de forma selectiva.⁶⁸

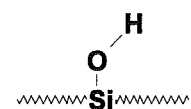
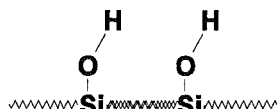
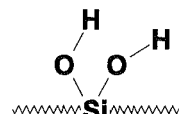
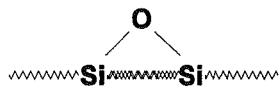
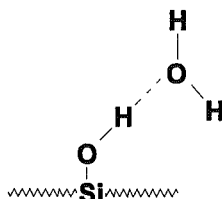
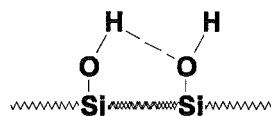
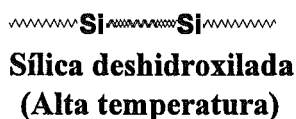
MATERIALS CROMATOGRÀFICS

La separació o recuperació diferenciada d'un o més analits d'una mescla de components mitjançant una partició selectiva dels compostos entre una fase sòlida (adsorbent) i una de líquida (solvent) es coneix com a extracció en fase sòlida.

Dins d'aquesta definició s'hi inclouen tot tipus de materials adsorbents, de molt variada naturalesa química, tant orgànica com inorgànica. Igualment s'hi inclouen tota classe de mètodes i dissenys experimentals que impliquin la separació entre una fase líquida i una fase sòlida. Així hi tindrem tant l'extracció en discontinu com en continu, i en general, la cromatografia líquida en totes les seves possibles modalitats. Respecte als materials bescanviadors més comuns, són aquells basats en la modificació de sílica-gel, és a dir materials inorgànics amb modificacions. També s'hi troben materials orgànics que cada vegada presenten més aplicacions degut a la consecució de nous polímers que presenten avantatges per a algunes aplicacions, tals com aquelles en les que els valors de pH del medi de treball és incompatible amb els materials basats en sílica-gel.

Materials inorgànics

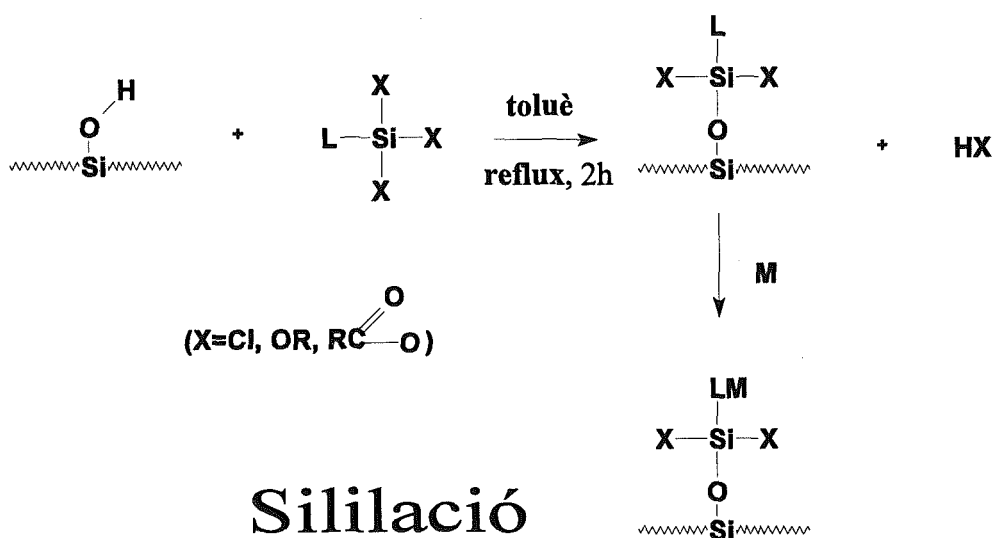
Fins ara, pràcticament la base de tots aquests materials és la sílica-gel, per tant el coneixement de la seva química de superfícies és de principal importància. La sílica pot trobar-se en diferents disposicions especialment pel que fa als grups silanol (SiOH) superficials.

**Silanol individual****Silanols veïnals****Silanols geminals****Siloxà****Silanol hidratat****Ponts d'hidrogen intersilanols**

Hi ha dos casos extrems, en el primer tenim la sílica completament deshidroxilada, és la situació que es troba per sobre de 800 C. L'altre és la situació ideal en la qual tenim completament hidroxilada la superfície de la sílica-gel. En realitat tenim grups silanol en tres situacions diferents. Una és el grup silanol lliure, que té alta força àcida i que és bastant interferent quan les mostres són bàsiques. Excepte en el cas de tenir parcialment hidroxilada la sílica, es troben en una concentració no massa alta. Aquesta presència provoca en la seva aplicació cromatogràfica l'aparició de cues i bandes amples, especialment per a mostres bàsiques, i en algun cas també per a les àcides.

Altres situacions superficials de la sílica són aquelles degudes a la presència de ponts d'hidrogen o de silanols geminals. Les propietats dels materials obtinguts depenen fortament de l'estat de la sílica emprada com a suport de la derivatització. Sembla que la millor situació és aquella en que la sílica ha estat prèviament hidroxilada de forma tota.⁶⁹

Modificació de la superfície. Aquesta modificació es fa per la reacció entre la sílica a nivell superficial i organosilans, que generalment són *clorosilans* o *alcoxisilans*. En el cas més comú de reacció amb els clorosilans, aquesta es pot fer amb monoclorosilans, dicloro o be triclorosilans. Es prefereix la reacció amb monocloro dimetil silà, ja que les fases obtingudes amb ell són més reproduïbles i la seva reacció és ben determinada i per tant previsible el seu resultat. Tot i aquest avantatge, les fases preparades amb di o triclorosilans són més estables, encara que menys reproduïbles. Un o altre factor pot ser preferible segons l'aplicació que del material es pretengui fer.



D'altra banda, la longitud de les cadenes que tinguin els modificadors de la sílica afecten a l'estabilitat del material obtingut, així els materials C8 i C18 tenen més estabilitat que els C3 o C4. Al mateix temps els materials menys polars presenten també més alta estabilitat.

Bloqueig dels silanols lliures (End-capping). A la derivatització explicada fins ara, la modificació de la sílica no té lloc de forma total, de fet mai té lloc en aquest grau, de manera que hi haurà una alta presència de grups silanol de la superfície de la sílica. Aquests grups afectaran als processos de separació de substractes de forma no controlada, així doncs caldrà una eliminació màxima dels silanols romanents. Aquest

procés és anomenat *bloqueig dels grups silanols (end-capping)*, que es pot produir per reacció amb trimetil clorosilà (TMS) o bé amb hexametil disilazà. La limitació més gran del procés és l'eficiència parcial del bloqueig i també la hidròlisi que pateix el TMS una vegada immobilitzat i que fa al material inestable per a un període llarg d'utilització.⁷⁰

El comportament del material obtingut dependrà doncs de varis factors (a part de la sílica gel base triada):

- el silà triat
- el grau de modificació de la superfície
- el bloqueig dels silanols
- l'enllaç responsable de la modificació

En general els millors resultats, per a l'ús cromatogràfic s'obtenen amb materials fets a partir de monoclorosilans, amb reacció complerta i amb bloqueig dels silanols lliures.⁷¹

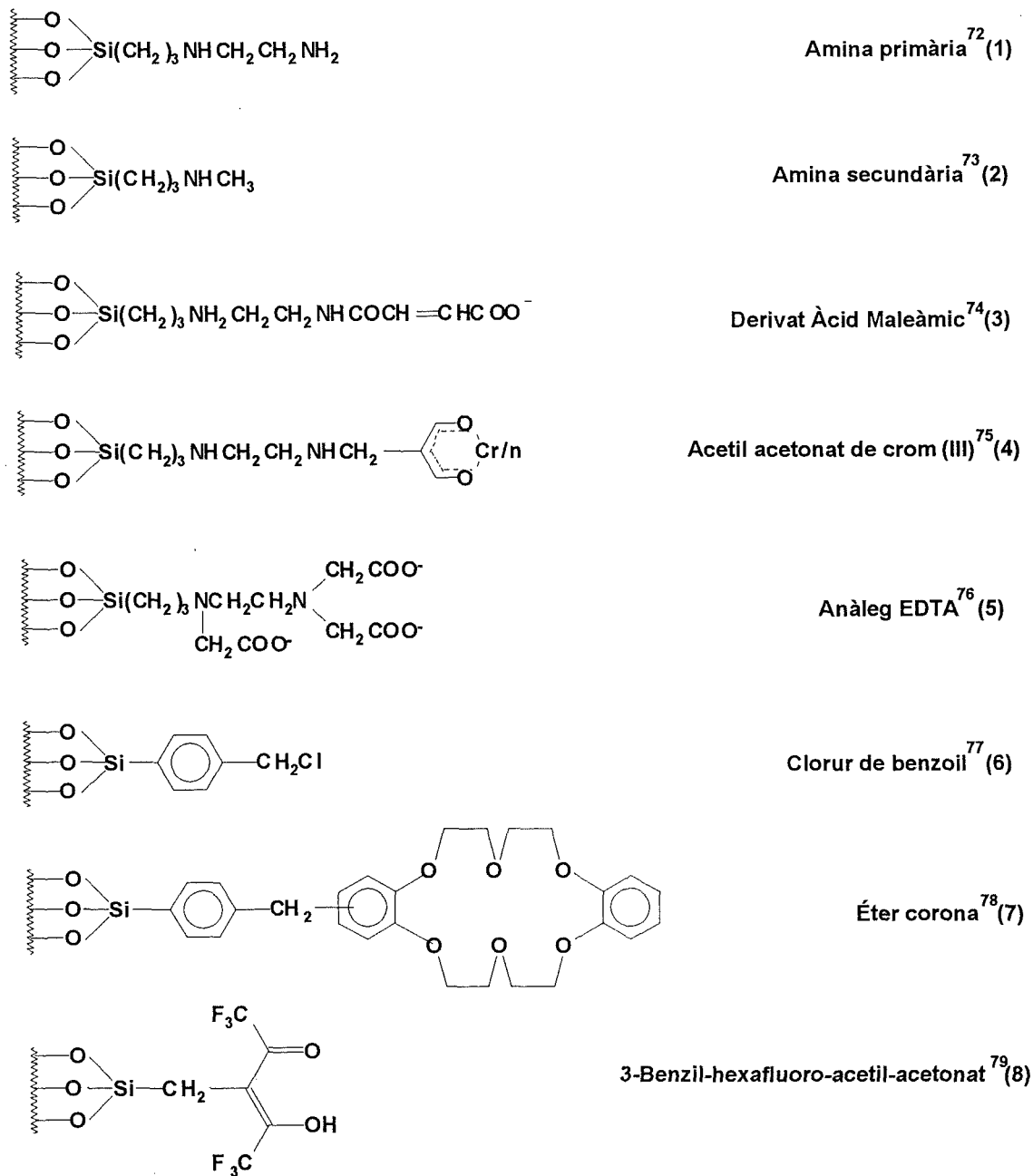
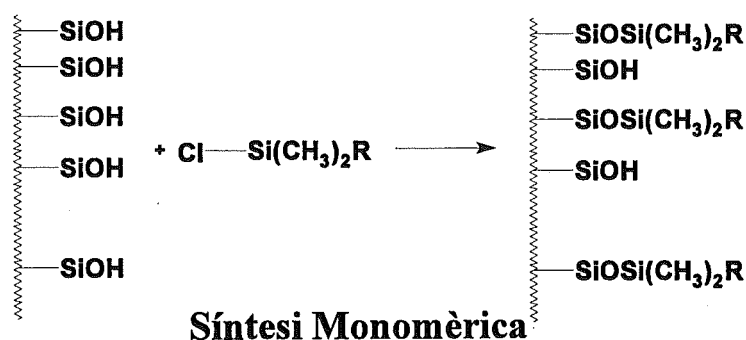
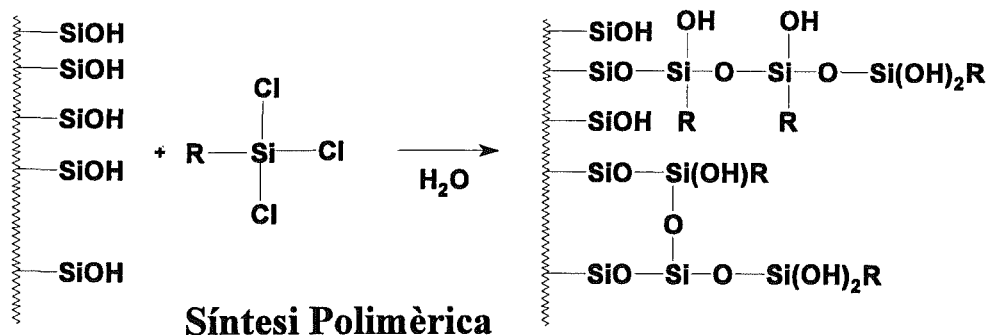


Figura I-18. Diferents grups reactius immobilitzats a la superfície de la sílica gel

Dels diferents exemples de immobilització de grups quelatants⁸⁰ sobre la superfície de sílica gel que es mostren a sobre d'aquestes línies, una de les més novedoses és la que incorpora a l'éter corona dibenzo-18-corona-6,⁸¹ pel que fa al seu reconeixement molecular del que ja hem parlat en aquesta introducció. En el seu procés de preparació es parteix de la immobilització prèvia de clorur de benzoïl sobre sílica gel. La sililació va ser feta en toluè contenint un 5 % v/v en el silà comercial Dow-Corning XZ-8-5058. Sobre aquest material, mostrat a la figura I-18 com a (7), es porta a terme una reacció de Fiedel-Craft amb l'éter corona i clorur d'alumini anhidre en disulfur de carboni. La caracterització del material es va fer amb fluorescència de raigs X per a determinar la immobilització efectiva del quelatant.

En general, pel que fa a la síntesi dels materials, es busca la màxima derivatització de la superfície de la sílica, que conté aproximadament 8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ de grups silanols, dels quals només una part pot arribar a ser derivatitzada degut a problemes estèrics, el màxim és d'aproximadament el 50 % del total. El valor en cada cas dependrà de la naturalesa de la derivatització i del silà utilitzat.



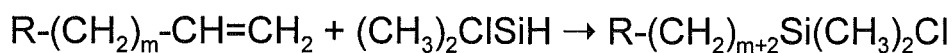


Utilitzant trimetil dimetilamino silà es poden trobar treballs que parlen de una concentració monomèrica sobre la superfície de $4,78 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Generalment, amb la utilització de dimetil monocloro silans aquest valor és d'aproximadament 3,9, tot i que hi ha variacions depenent del grups funcionals que contingui el silà.

Taula I-3. Recobriments superficials dels materials obtinguts amb les respectives derivatitzacions. $N(\text{grups}/\text{nm}^2) = 0,6 \cdot N(\mu\text{mols}/\text{m}^2)$.⁸²

grup funcional	% C	Recobriments superficial	
		$\mu\text{mols}/\text{m}^2$	grups/ nm^2
NH ₃	4,63	2,35	1,41
N(CH ₃) ₂	6,89	3,11	1,87
CN	6,43	3,32	2,00
Cl	5,49	3,49	2,10
H	5,48	3,36	2,03
C=C	7,32	3,27	1,97
ciclohexil	10,66	3,17	1,91
fenil	10,81	3,20	1,93

Els silans utilitzats es poden preparar a partir d'altres silans i la reacció amb algun altre molècula per a la obtenció del silà requerit. Un exemple és l'addició d'un hidroxisilà a un alquè terminal.⁸³



Altres treballs inclouen una silanització "in situ", en la que es genera el silà desitjat en el mateix moment de la modificació de la superfície.⁸⁴ Aquests mètodes són d'especial importància quan els silans a obtenir són cars o bé de síntesi complicada, amb la metodologia in situ es poden conservar i estalviar.

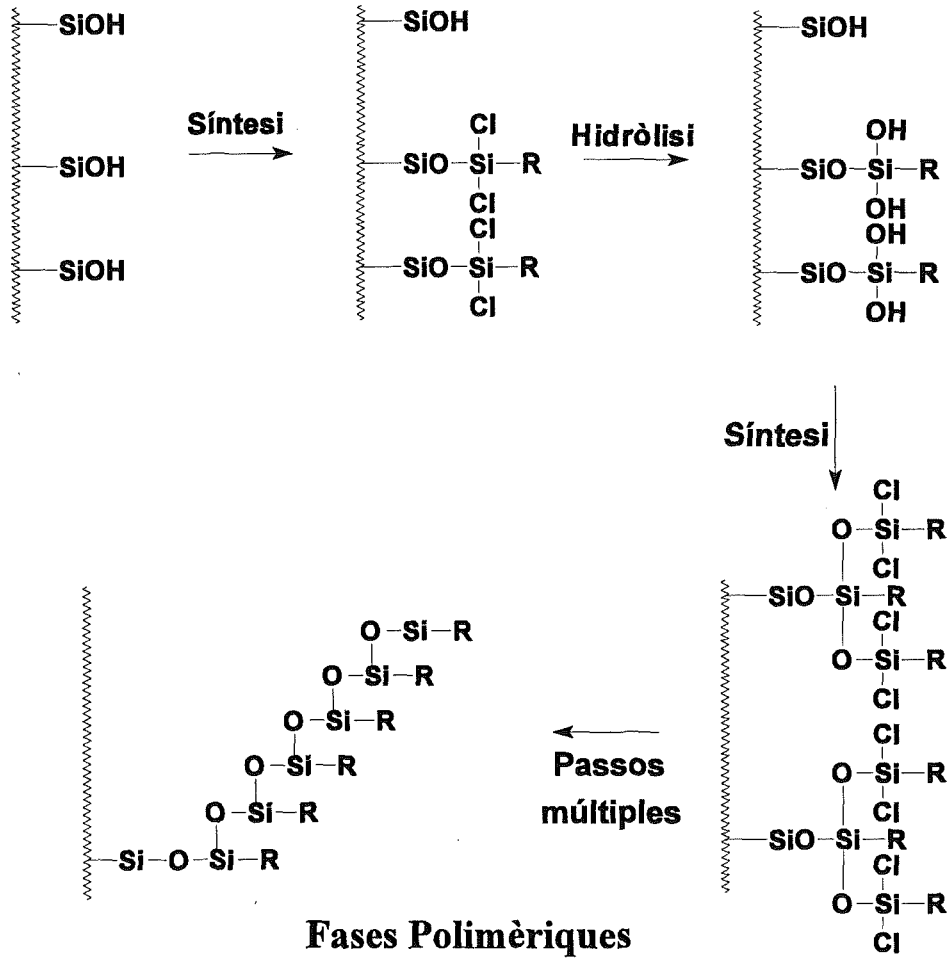
L'efectivitat de la modificació de la sílica en la síntesi de fases C18 es discuteix en un treball de Roumeliotis i Unger.⁸⁵ Quan s'empra mono-, di- o tricloro dodecil silans s'observen uns resultats similars a tots tres casos pel que fa a la concentració a la superfície. En tots tres casos es va tenir un valor de 2,35-2,40 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Però l'anàlisi de silanols lliures demostrava una concentració creixent al passar del mono al bi i al trifuncional.⁸⁶ Aquest resultat implica que els clors que no han reaccionat poden hidrolitzar-se per a donar silanols actius que se sumen a aquells provinents de la sílica.

En relació al bloqueig del silanols lliures ("end-capping"), hi ha estudis en els que troben poc efectiu aquest procés per a aquells materials que han estat modificats en un grau molt elevat. Aquests resultats fan referència només a l'aplicació del material per a cromatografia en fase reversa.⁸⁷

L'estabilitat tèrmica dels materials es determina per termogravimetria i l'estabilitat de fases alquíliques per espectrometria de masses.⁸⁷ Es va determinar que en presència d'aire els materials cremaven a 205 C.

Als materials monomèrics descrits fins ara, la fase immobilitzada no presenta cap formació polimèrica tret de la pròpia sílica. Però hi ha la possibilitat d'enllaçar grups que polimeritzin. Aquestes fases poden arribar a ser tant diferents de les monomèriques que tinguin fins i tot aspecte de goma (rubbery). La diferència de polaritat amb les noves fases és gran, doncs ara aquestes tenen poca polaritat, si bé, els resultats en cromatografia són molt similars entre les fases polimèriques amb bloqueig "end-capping" i les monomèriques. Les diferències més grans són degudes especialment al

diferent estat de la sílica més que al tipus de modificació, degut sobretot a les diferències en àrea superficial de les diferents síliques.



Caracterització

La caracterització de les fases obtingudes es pot fer per diferents mètodes com ara cromatografies,^{88,89} RMN,⁹⁰ UV,⁹¹ IR⁹² i fluorescències.⁹³

Aplicació

Una vegada caracteritzats els materials descrit, aquests s'apliquen en la separació d'espècies d'interès amb diferents metodologies: l'extracció en fase sòlida i la cromatografia. Ens centrarem en la extracció mentre que la cromatografia líquida serà tractada de forma separada.

Extracció en fase sòlida. Excepte en aquelles ocasions en les que s'especifiqui, quan parlem d'aquest tipus d'extracció estarem parlant de fases sòlides inorgàniques, tot i que és possible la utilització de fases orgàniques. L'avantatge principal de les fases inorgàniques és la facilitat d'obtenció de les fases específiques que desitgem, tot depenent de l'aplicació que vulguem portar a terme. Aquesta versatilitat encara no és possible amb les orgàniques.

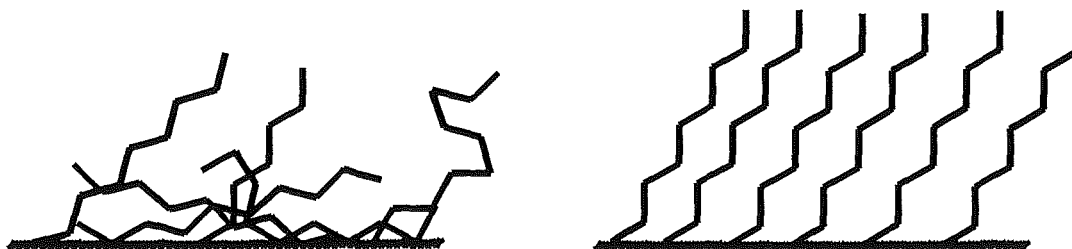
Les aplicacions es centraran en la separació de components d'una mescla, per tant voldrem que un bon procediment porti a extractes de puresa prou elevada i d'eficiència suficientment reproduïble. Els avantatges característiques d'aquest tipus d'extracció són la clara diferenciació entre el adsorbent (sòlid) i la dissolució a tractar en la qual és inmiscible la fase sòlida, la presència d'una varietat àmplia de grups funcionals, la no formació d'emulsions (en front del que passa a l'extracció en dissolvent), petits volums de dissolvent emprats i el poder de preconcentració de les mostres.

Un procés típic consisteix en varies etapes:

- 1) pretractament de la mostra
- 2) solvatació de la fase sòlida
- 3) preequilibració de la fase sòlida
- 4) posta en contacte amb la mostra
- 5) elució de possibles interferències
- 6) elució de l'analit

El primer dels punts implica l'acondicionament de la mostra el que pot implicar una adequació de la concentració, la força iònica, el valor del pH, eliminació d'algun interferent o la seva filtració per a l'eliminació de les partícules sòlides.

L'acondicionament de la fase sòlida implica els passos 2 i 3. En primer lloc el material ha d'estar ben solvatat en funció del procés a fer. Amb això es permet una bona disposició dels centres actius del material abans del seu ús (solvents polars o no polars).



Acondicionament de l'adsorbent per solvatació

Posteriorment cal una "preequilibració" que també té diferents aspectes com ara l'eliminació de l'excés de solvent i la preparació del medi per a l'adsorció de l'analit, composició del medi líquid, força iònica i pH. Un cop acondicionat el material sòlid ja es pot passar a l'aplicació de la mostra a un cabal adequat. El pas posterior és el de l'eliminació d'interferències al mateix temps que es retira el medi líquid de l'adsorció. Aquest pas s'ha de fer sense eluir l'analit de la columna i per tal les seves condicions

també hauran de ser optimitzades. Finalment hem de fer l'elució de l'analit, aquesta s'ha de fer amb una quantitat no massa elevada de fase eluent, no més de 20 volums de llit. Per tant l'eluent cal que sigui prou selectiu i el cabal l'idoni per a permetre suficient temps de contacte entre les dues fases. Quan menor sigui el volum necessari d'aquesta fase líquida, més alta serà la concentració aconseguida i per tant millor el procés de concentració aconseguït.

Diferents paràmetres directament lligats al material obtingut afecten a la idoneïtat del procés aconseguït. Un dels més importants és el que fa referència a la mida de partícula de la fase sòlida. En aquest sentit, es preferible la obtenció de materials amb un petit mida de partícula però dins uns límits ja que quant més petit sigui la partícula més alta serà la pressió requerida si treballem en columna. Així doncs tenim una situació compromís depenent del disseny experimental. Un aspecte de màxima importància és el de la homogeneïtat en la dimensió de partícules del mateix material. Si el material no té ben definit aquest paràmetre i la variació és molt gran, hi haurà problemes en l'efectivitat del procés. Si es treballa en columna, cas més habitual, la dispersió de l'analit en l'elució serà gran degut a les diferents velocitats en passar al llarg del material.

Especialment molestes són les partícules més petites anomenades "fines". Aquestes partícules poden arribar a fer un procés inoperant degut a l'increment de la resistència al flux dels líquids i a la gran dispersió provocada.

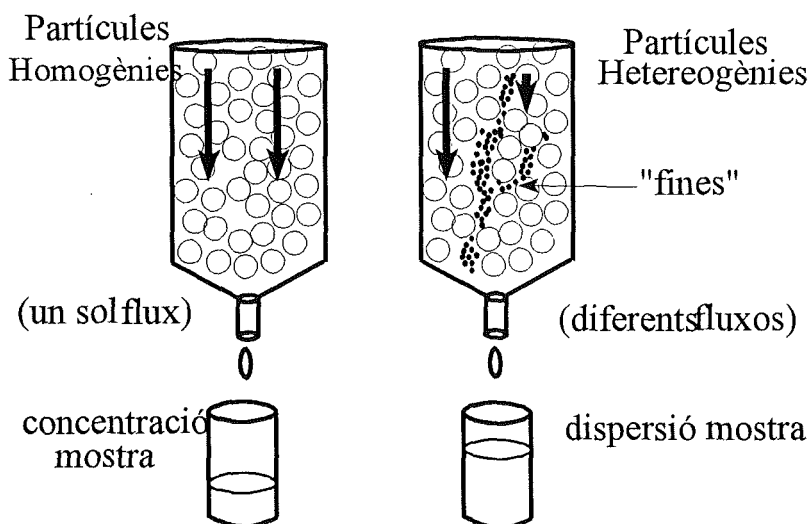
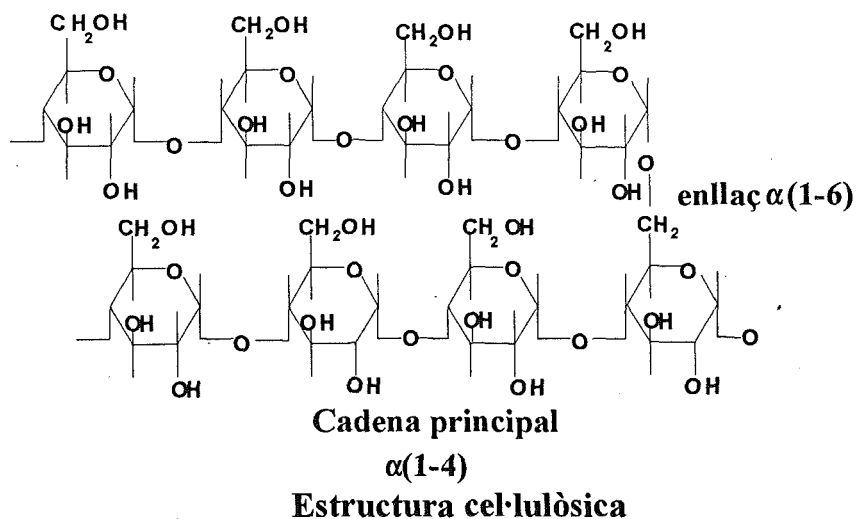


Figura I-19. Efecte de la homogeneïtat de les partícules en el procés d'extracció en fase sòlida en columna

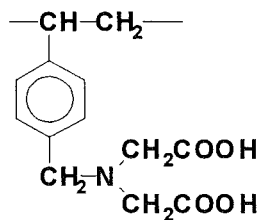
Materials orgànics

Aquests materials corresponen a les resines bescanviadores de ions. Dins la generalitat de les resines cal dir que només les portadores de grups quelatants mostren propietats adients com per a la separació selectiva d'espècies químiques. En aquest sentit les primeres resines eren naturals, comercialitzades als anys 50, eren les tipus cel·lulosa, dextrans i d'altres polisacàrids.⁹⁶

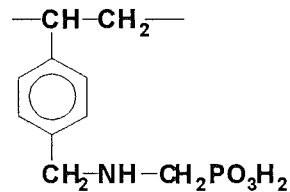


També dins les resines naturals cal apuntar les característiques de selectivitat de les proteïnes en la especificitat en la complexació de diferents substractes, així la seva immobilització portarà a materials bescanviadors molt específics, aplicables a camps, però restringits, degut a la seva estabilitat.^{94,95}

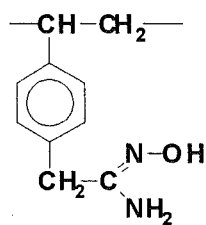
Les resines polimèriques més importants des del nostre punt de vista són aquelles sintètiques que contenen grups quelatants immobilitzats. Els grups quelatants més emprats són els d'àcid iminodiacètic, aminofosfònic, amidoxima i tiol,⁹⁶ sobre matrius polimèriques que acostumen a ser de poliestirè, estructures acríliques i metaacríliques. Els fabricants més importants són: Rohm and Haas, Bayer, Dow i Mitsubishi.



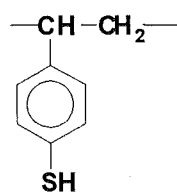
Àcid Iminodiacètic



Àcid aminofosfònic



Amidoxima



Tiol

Per tal d'aconseguir un comportament de bescanvi adient, la naturalesa de les resines ha de proporcionar unes característiques bàsiques com són:

- capacitat d'adsorció elevada cap a l'analít
- alta selectivitat
- cinètica de complexació ràpida
- alta resistència mecànica i tèrmica (10-100 C)

Segons la preparació dels materials orgànics es poden aconseguir diferents tipus de resines com els que es relacionen a continuació:⁹⁷

- compostos atrapats
- resines de condensació incorporant lligants quelatants
- resines de condensació convertides químicament en resines quelatants
- polimerització de derivats vinílics de compostos formadors (precursors) de quelats
- polímers lineals convertits químicament en quelatants amb el posterior entrecreuament

La immobilització del grup quelatant sobre un polímer vinílic és potser la via més habitualment seguida per a la síntesi d'aquests materials. Així l'estirè divinil benzè (DVB) és un copolímer emprat com a base per a la síntesi de moltes resines quelatants.^{98,99,100}

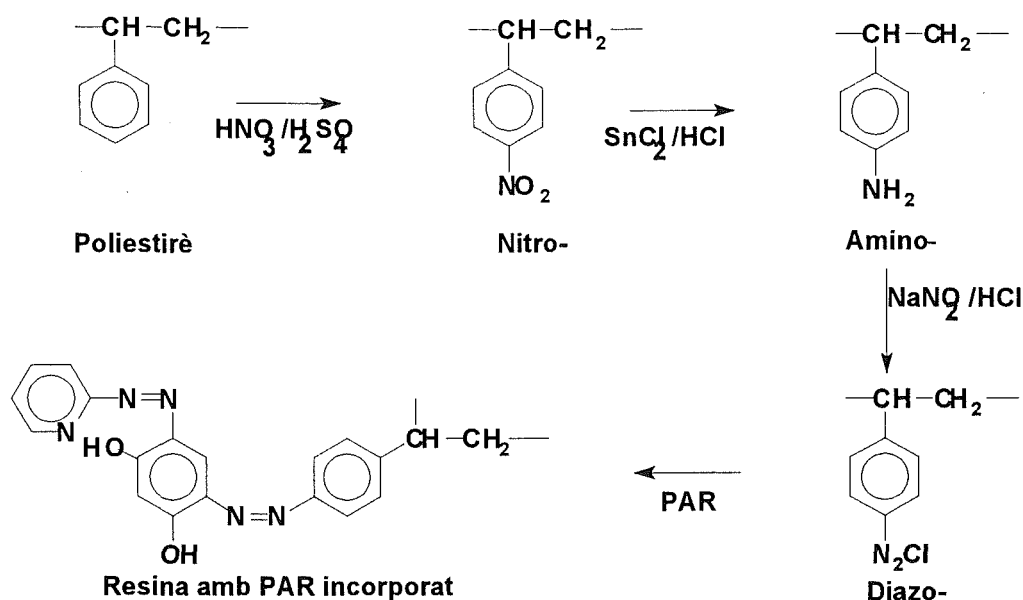


Figura I-20. Procés de síntesi d'una resina quelatant basada en poliestirè

Aplicacions

Degut a la gran varietat de resines, també la varietat de les aplicacions és molt àmplia. Algunes de les aplicacions més importants són les de les resines comercials més conegudes. La resina Duolite GT73, que conté un grup quelatant tiol s'ha aplicat al tractament d'aigües residuals per a l'eliminació de mercuri. La resina Duolite C467, amb un grup quelatant aminofosfònic ha estat aplicada per a l'eliminació de Ca i Mg d'aigües residuals i també, més recentment per a l'eliminació d'actínids de licors àcids.^{101,102} La resina Amberlite IRC-718, amb un grup quelatant iminodiacètic ha estat aplicada a la determinació de traces de metalls,¹⁰³ utilitzant la resina per a la separació i preconcentració dels elements d'interès a partir d'aigua de mar. Així mateix, la resina Lewatit 207 també amb grups iminodiacètic s'ha estudiat per part del nostre grup de recerca tant en la separació com en la recuperació de metalls en aigües de mina¹⁰⁴ com en processos de dependència amb la temperatura.¹⁰⁵

CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

"Actualment el terme *cromatografia* es fa servir per a descriure la separació de qualsevol tipus de substància per distribució entre dues fases".¹⁰⁶

Aquesta és una definició molt general de la cromatografia, es pot concretar més com a procés de *separació* o com a procés de separació seguit de *determinació*. D'aquesta forma es poden distingir els dos possibles objectius de la cromatografia, el preparatiu i el de determinació de components.

La idea de la separació és molt antiga tot i el recent desenvolupament real de la majoria de les tècniques, especialment aplicades a problemes pràctics. Ja en temps d'Aristòtil hi va mostrar la idea de la desalinització d'aigua de mar mitjançant la utilització de sorra o terra. No va ser fins 1850 que Thompson i Way^{107,108} van reobrir el tema.

Al 1903 l'investigador rus Tswett¹⁰⁹ va dur a terme uns experiments en els que separà els colorants (d'aquí el terme cromatografia) d'un extracte de fulles utilitzant una columna de polisacàrids amb un disseny experimental que ja tenia totes les característiques de la cromatografia moderna: fase estacionària sòlida, volum de mostra petit, fase líquida contenint la mostra passava al llarg de la fase estacionària i la presència d'un sistema de detecció per a seguir la separació. Aquests experiments però no van ser seguits fins 25 anys més tard, quan Kuhn, Winterstein i Lederer¹¹⁰ van dur a terme la separació de xantofila sobre una columna de carbonat càlcic segons el mètode de Tswett i amb la obtenció dels components separats fent una extracció després de desmuntar la columna responsable de la separació. A l'any 1938 es va publicar el primer treball fet en cromatografia de capa fina realitzat pels russos Ismailov i Šrajber.¹¹¹ Al 1941 Martin i Synge¹¹² van fer uns treballs en els que un líquid immiscible en aigua (fase mòbil) es feia passar per una columna de sílica mullada amb aigua (fase estacionària) aconseguint una bona separació d'aminoàcids, era el primer treball en cromatografia de partició. En aquest s'apuntava la possibilitat de treballar amb fases mòbils gasoses, primer indici de la cromatografia de gasos.¹¹³ La cromatografia en paper com a tècnica analítica ja es mostra en treballs datats a 1949,¹¹⁴ emprant com a fase estacionària una cel·lulosa, que es presentava com a molt inert i amb la qual es

feia la separació de 22 aminoàcids. La determinació es feia amb ninhidrina fent visibles les taques sobre el paper. El primer treball en cromatografia de gasos sobre una columna sòlida és datat a 1951.¹¹⁵ Al mateix temps, el desenvolupament dels aspectes teòrics dels processos cromatogràfics van experimentar un gran avanç. Així, es va posar de manifest alguns aspectes que milloraven els resultats, com ara la mida de partícula, que havia d'ésser petit i amb una baixa dispersió per a tenir una eficàcia adient en les cromatografies, primeres referències de la Cromatografia Líquida d'Alta Resolució (HPLC).^{116,117} Els sistemes de detecció també van haver d'evolucionar, no tant pel que fa a les cromatografies sobre paper o en capa fina com en les de gasos o en les líquides. És especialment en aquest últim tipus a on la tècnica millora sensiblement amb els detectors sensibles d'índex de refracció, de les cel·les per a detecció a la zona de l'ultraviolat de petit volum i en sistemes de espectrometria de masses.¹¹⁸

Els bescanviadors iònics van ser emprats ja de bon principi per a les columnes cromatogràfiques,^{119,120} així es van fer servir les resines Ambertile IR-1 i IR-4 per a la separació de productes de fissió de l'urani. També per a la separació de terres rares, a on s'aconseguien pureses de fins al 99,9 % per a un quilogram d'element.^{121,122} Igualment es van separar compostos neutres mitjançant la formació de complexes i fent la cromatografia amb bescanviadors iònics.^{123,124}

Però al llarg dels anys han nascut nous tipus de cromatografies segons el mètode seguit. Ens detindrem en la cromatografia líquida donat el nostre interès en els estudis que presentem. Dins d'aquesta tècnica hi ha diversos mètodes cromatogràfics entre els que hi cal destacar: cromatografia líquida en fase reversa, en fase normal i la cromatografia de parell iònic.

La *cromatografia en fase reversa* es caracteritza per les fortes interaccions entre la fase mòbil polar i els soluts a separar, mentre que la interacció de les molècules de les mostres i les fases estacionàries és feble. És per això que la retenció relativa dels components de les mostres és funció de la interacció entre aquests i les molècules del solvent o mescla d'ells a la fase mòbil. Les interaccions solut-solvent són essencialment degudes a atracció dipolar i als ponts d'hidrogen i per tant la selectivitat del solvent és determinada per el moment dipolar i la basicitat o acidesa del solvent (donador o

acceptor de protons). Els solvents utilitzats han de ser totalment miscibles amb l'aigua i compatibles amb els sistemes de detecció, com ara sistemes de detecció a l'ultraviolat. Els més utilitzats són el metanol, l'acetoneitril i el tetrahidrofurà. La selecció correcta dels solvents defineix una òptima obtenció dels factors de separació dels components a separar.

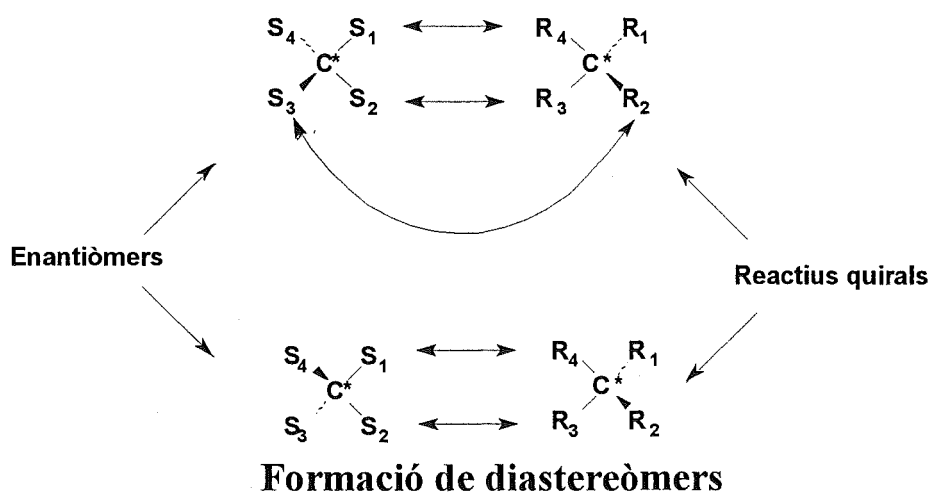
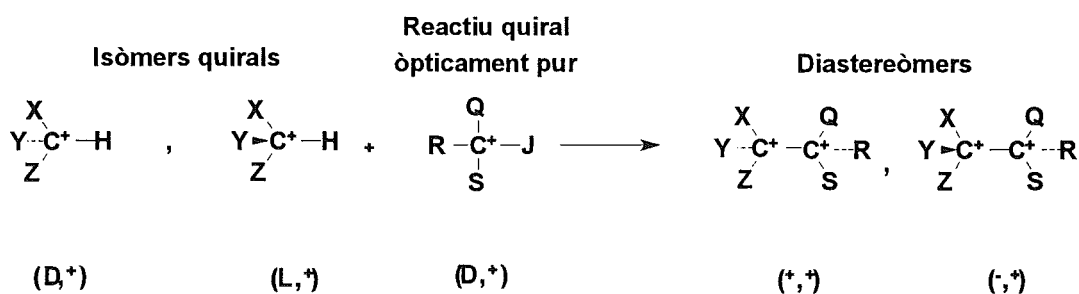
La *cromatografia en fase normal* és aquella en la que la fase mòbil és menys polar (que en la reversa) i la fase estacionària és més polar, a vegades referida com a cromatografia d'adsorció. Les fases estacionàries són generalment síliques covalents amb grups polars enllaçats com ara ciano, diol o amino. La interacció mostra-adsorbent és ara forta i els solvents emprats ara seran completament diferents als de la fase reversa. Els solvents més utilitzats en aquest cas són hexà, freó FC-113 amb mescles amb éter de metil-t-butil, clorur de metilè, etc.

La *cromatografia de parell iònic* requereix que algun o tots els components a determinar de la mostra siguin iònics i per tant poden interaccionar amb agents formadors de parells iònics. Així doncs, la selectivitat vindrà definida per les característiques de la fase mòbil com ara el pH, l'agent formador, la seva concentració i la força iònica del medi.^{119,125} Els factors més importants i amb el control dels quals podem optimitzar aquest tipus de cromatografia són el pH i la concentració de l'agent formador.

Com a altres factors a tenir en comte en la cromatografia líquida tenim l'addició d'agents complexants a la fase mòbil. Aquests casos no s'on generalitzables però en casos particulars, l'addició de complexants pot fer millorar de manera espectacular la resolució d'un procés cromatogràfic. Un exemple és la separació d'amines mitjançant cromatografia en fase reversa a on la mescla de 9 components només es pot resoldre si a la fase mòbil s'hi afegeix una certa concentració d'un éter corona. En absència d'aquest éter corona, la resolució correspon només a 6 pics sobre els nou components.¹²⁶

Per a la resolució de mostres especials hi ha tècniques cromatogràfiques especials: cromatografia iònica (ions inorgànics), cromatografia d'exclusió,

cromatografia d'afinitat, separació enantiomèrica i anàlisi de traces. La cromatografia de bescanvi iònic és similar a la de fase reversa en HPLC, ara però no hi ha la formació del parell iònic. En aquest cas l'ió analit desplaça al contra-íó de la columna. La d'exclusió es basa en la separació en funció del mida molecular i es porta a terme gràcies als porós de la fase estacionària. Per a que es doni la separació enantiomèrica cal formar complexos diastereomèrics o diastereòmers utilitzant un reactiu quiralment pur.



Recentment, també es troben columnes quirals per a dur a terme.¹²⁷ En quant a l'anàlisi de traces aquesta consisteix essencialment en la obtenció d'un sol pic, per a un analit procedent d'una mostra complexa que s'ha preconcentrat.¹²⁸

Especificacions de la columna. En tota separació cromatogràfica en columna el resultat final del procés ve marcat per l'operativitat de la columna i per tant les especificacions de la mateixa són determinats. Ens referim a la cromatografia líquida d'alta resolució. En aquesta cromatografia líquida les columnes tenen una llargària que oscil·la entre els 5 i els 25 cm, reblertes amb material sòlid de mida de partícula d'entre 3 i 10 micres. Els tipus de columnes existent és molt ampli, tant en el tipus de material (de rebliment i de columna) com en el disseny (longitud, diàmetre intern, connexions, etc...), però hi ha uns paràmetres comuns a totes elles que cal tenir en consideració:

- 1) màxim nombre de plats teòrics (N) per a un valor donat de capacitat
- 2) màxim valor del factor d'asimetria de pic
- 3) reproducibilitat de la capacitat
- 4) valors típics per al paràmetre de pressió P(caiguda de pressió)
- 5) concentració de la fase modificada

1) Nombre de plats teòrics (N)

Aquest és el factor numèric més important per a la definició del funcionament d'una columna. Expressa la capacitat de la columna per a la obtenció de pics estrets que permetin la bona resolució de dues bandes amb valors similars de factors de separació α . Generalment les columnes de 15-25 cm i 5 micres de mida de partícula acostumen a presentar un N prou bo. Factors com la interacció dels silanols o una dispersió excessivament alta de la mida de partícula provoquen l'aparició d'un eixamplament de bandes indesitjat que farà empitjorar el valor d'N. El primer efecte es pot disminuir amb additius a la fase mòbil. La utilització de columnes amb partícules menors a 5 micres no és aconsellable per a les anàlisis de rutina ja que provoquen major problemes de mostreig (determinacions molt més lentes), més dependència de l'operador en el resultat i major influència dels efectes instrumentals en l'eixamplament de les bandes.

2) Asimetria de pic (As)

Aquest és un altre factor que indica la idoneïtat del mètode seguit. Es prefereixen

aquells procediments que proporcionen pics amb simetria gaussiana, quan això no té lloc i els pics són asimètrics (en gran part dels casos), podem tenir imprecisions altes en la quantificació imprecisa, mala resolució amb bandes amagades a les cues dels pics i finalment problemes de reproduïbilitat dels temps de retenció. La simetria dels pics es mesura amb el *Factor d'asimetria* A_s que es defineix com

$$A_s = CB/AC$$

essent A, B i C els valors que es mostren a la Figura I-18.

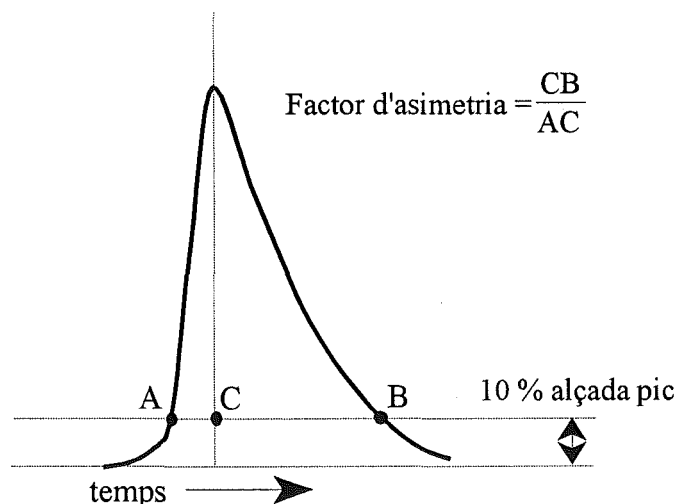


Figura I-18. Determinació factor d'asimetria

El valor corresponent a la simetria perfecta seria 1,0 i es consideren bons valors aquells compresos entre 0,9 i 1,1, tot i que valors de 1,2 són acceptables. En la realitat s'accepten valors de fins a 1,5 per a alguns casos particulars, però mai més alts.

Hi ha un gran nombre de possibles factors que poden provocar l'asimetria dels pics mitjançant l'aparició de llargues cues a les bandes cromatogràfiques. La primera de les raons és la utilització de "columnes dolentes", és a dir, columnes mal empaquetades o bé empaquetades amb un material no adequat, ja sigui per la seva

naturalesa química com per el seu mida o forma. També es pot anar obtenint bandes cada vegada més amples degut a l'acumulació de brossa a l'interior de la columna. Una sobrecàrrega de mostra dins la columna provoca també l'aparició de cues, com ho fa també l'elecció d'una fase mòbil inadequada per a la mostra degut a la dissolució del material del que és feta la columna per l'acció de fases mòbils agressives. Finalment, hi ha efectes externs a la naturalesa de la columna instrumentals com ara, massa volum de mostra, eixamplaments de diàmetre o volums massa gran a la cel·la del detector.

3) Reproducibilitat de la retenció i en la resolució

Aquest és un factor de gran importància per a la reproducció dels resultats amb noves columnes o en diferents laboratoris. Per a la bona reproducibilitat cal que les columnes siguin estables amb els usos acumulats i repetits i cal tenir una sèrie de consideracions per a assegurar la repetició dels resultats: conèixer la naturalesa química de la columna i adequar la seva elecció amb el procediment que aplicarem, minimitzar l'asimetria deguda als silanols lliures amb l'addició de components a la fase mòbil, treball sistemàtic de fàcil repetició, disposar de vàries columnes similars (teòricament iguals) de funcionament comprovat per a poder fer una reposició sense variació incontrolada dels resultats obtinguts i finalment fer una recollida de dades que permeti la predicció de la retenció i la correcció quan sigui necessària del procediment seguit.

4) L'estabilitat de la columna

Aquí hem de diferenciar entre diferents casos. Les cromatografies de mostres no massa brutes fetes en fase normal permeten la vida de les columnes de fins a tres anys. Igualment, les columnes polimèriques o de sílica sense modificar tenen una gran estabilitat i per tant un llarg temps de vida, similar a les primeres. Però les columnes de sílica modificada, utilitzades per a cromatografies en fase reversa, de parell iònic o en cromatografia iònica tenen una vida més limitada, tot i que els millors casos de materials molt estables permeten la seva utilització per a fins i tot milers de mostres. Hi ha una sèrie de factors que afecten clarament a la vida de les columnes. Així cal evitar

qualsevol tipus de canvi brusca en les pressions degudes a canvis de cabal en la fase mòbil. L'embrutament de la columna amb components de difícil extracció per part de les fases mòbils provoca el progressiu deteriorament de la columna, igualment la seva possible neteja amb fases agressives també afecta negativament. Aquests fets es poden minimitzar mitjançant la utilització de precolumnes petites que eviten la contaminació de la columna anilítica. Les precolumnes són de material de 5 micres i d'uns 5 cm de longitud. Igualment el pretractament de les mostres minimitza aquests efectes. Igualment cal filtrar les mostres i les fases líquides per tal d'evitar el bloqueig de la columna o dels altres materials de conducció de fluids en el sistema. En relació a l'estabilitat de les fases estacionàries, les síliques modificades tenen limitacions que cal considerar. Així doncs, les modificades amb silans de cadena curta són menys estables i amb fases mòbils relativament agressives (pH entre 2,5 i 7,0) poden perdre la seva activitat en poques hores. Inclús les columnes de cadena alquílica més llarga (C8 o C18) poden perdre gran part de la fase orgànica si es fan treballar en condicions massa agressives com ara en medis massa àcids (pH 2) o massa bàsics (pH >8-9). En aquests casos s'aprecia un clar descens del temps de retenció dels analits degut a la pèrdua de la fase orgànica de sobre la superfície de la sílica-gel. Aquests tipus de columnes però poden tenir una estabilitat molt bona si es treballa en medis escaients.^{129,130} Estudis recents mostren que l'estabilitat és més gran per a síliques completament hidroxilades i en síliques amb acidesa superficial més baixa (pH més elevat), sempre en fases modificades. La temperatura elevada és un altre factor en contra de la seva estabilitat, mai s'ha de treballar per sobre de 60 C. Igualment cal evitar el creixement de microorganismes al seu interior amb l'addició d'acetonitril per al seu magatzematge entre diferents dies i cal també evitar l'assecat del material, per la qual cosa només es necessita tancar correctament els extrems de la columna.

5) Concentració a la fase modificada

Les columnes més eficaces són les que tenen una alta concentració de grups actius a la superfície, aquesta concentració pot tenir relació amb el mida dels grups. Degut als impediments estèrics els grups més grans tindran un màxim de concentració possiblement més baix que els grups petits. Les columnes amb menor concentració

sobre la superfície donaran menor reproducibilitat en les aplicacions, així com temps de vida més curts.

Taula I-5. Concentració dels diferents modificadors de la sílica-gel en la seva immobilització¹³¹

Silà	Concentració ($\mu\text{mols}/\text{m}^2$)
TMS (trimetilsilà)	4,0-4,5
C8	3,0-3,3
C18	2,5-2,8

OBJECTIUS

OBJECTIUS

L'objectiu general que es persegueix és la separació dels lantànids tant per a la concentració dels elements com per a la seva purificació i/o determinació, amb diferents tècniques. Segons aquestes podem especificar els objectius en els següents:

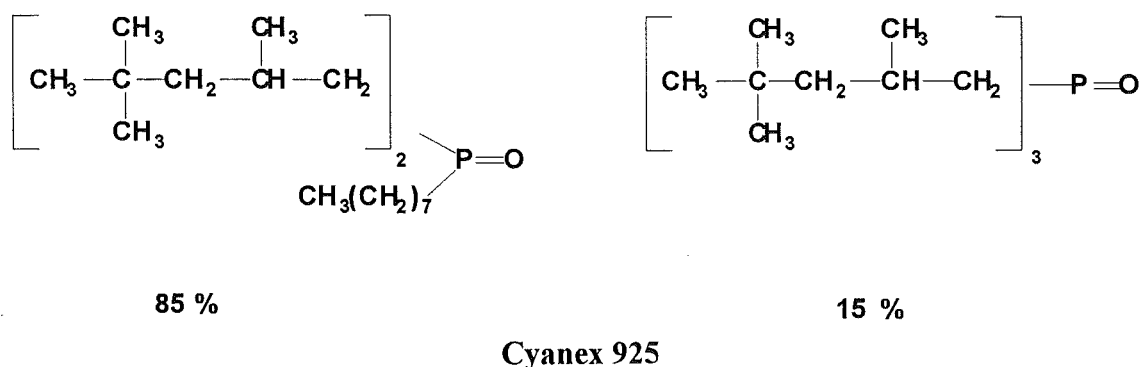
- 1) Disseny d'un sistema de membrana líquida suportada per a la separació de lantànids, fent servir com a agent transportador organofosforat neutre
- 2) Estudiar la influència de la pressió osmòtica sobre el transport i la vida de la membrana líquida
- 3) Obtenció d'un nou tipus d'immobilització dels agents transportadors en suports polimèrics i la seva aplicació a la separació de lantànids
- 4) Determinació de les característiques físico-químiques del nou sistema d'immobilització
- 5) Caracterització de materials cromatogràfics inorgànics obtinguts per derivatització de la sílica gel per a la seva aplicació en la separació i determinació de terres rares
- 6) Optimització d'un sistema de cromatografia líquida d'alta resolució per a la separació de mostres complexes dels elements lantànids basat en els materials inorgànics prèviament caracteritzats

CAPÍTOL II

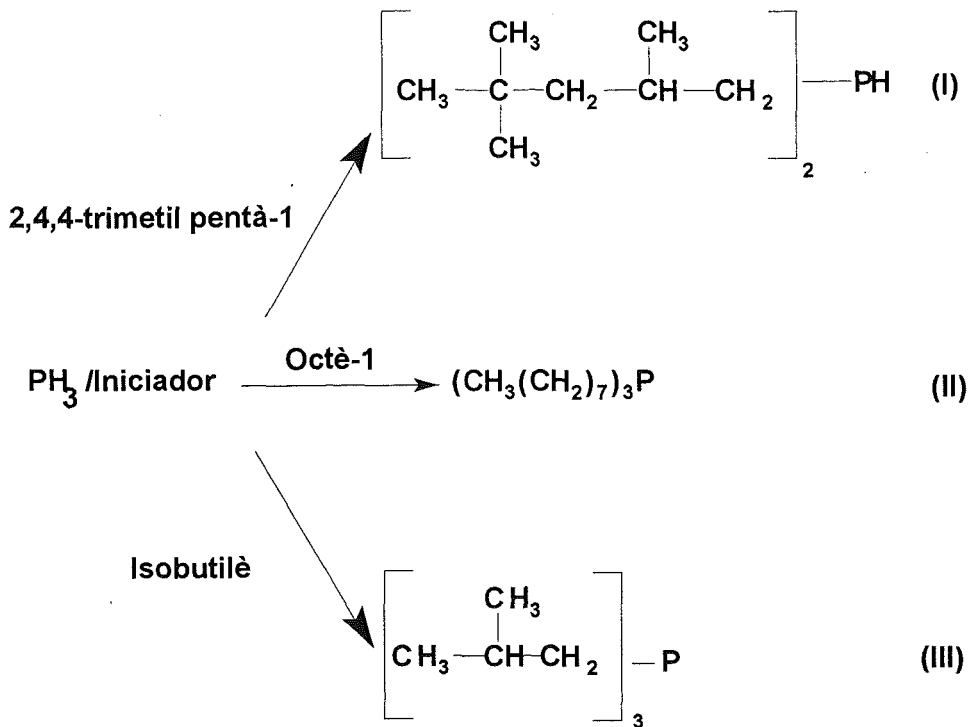
SEPARACIÓ DE LANTÀNIDS MITJANÇANT MEMBRANA LÍQUIDA SUPORTADA DE CYANEX 925

INTRODUCCIÓ

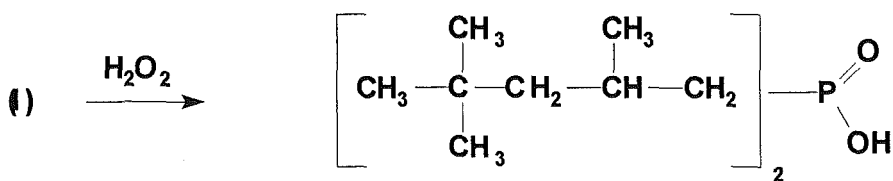
Com ja hem comentat, una de les principals característiques de les membranes líquides és la possibilitat d'incorporar-hi agents transportadors prou selectius com per a accelerar el transport al seu través d'alguna o algunes de les espècies presents en mostres complexes que cal separar. En el cas dels lantànids entre els agents transportadors hi destaquen els de tipus acídic com ara l'àcid dietil-hexil-fosfòric⁵⁴ o del tipus solvatant com el fosfat de tributil,¹³² les amines o sals d'amoni quaternari o els quelatants com els éters corona.¹³³ El Cyanex 925 és un nou agent extractant de la casa Cyanamid del tipus solvatant i format per una mescla de dos components amb la mateixa fórmula empírica i per tant del mateix pes molecular. És la mescla dels òxids de fosfines¹³⁴ alquíliques que es mostren a continuació.



L'agent transportador és subministrat per la companyia que el comercialitza Cyanamid Ltd. Co., la qual porta treballant en la síntesi satisfactòria d'aquest tipus de compostos des de 1955. Les fosfines es generen per reacció del fòsfor vermell amb vapor a altes pressions, amb la obtenció simultània d'àcids fosfòrics. Les fosfines (PH₃) es fan reaccionar amb olefines i posteriorment es fan els seus òxids, sulfurs i àcids. La preparació dels productes de la companyia Cyanamid es mostren a continuació. Es veu com a partir de la fosfina i per reacció amb alquens es formen els productes I, II i III, fosfines alquíliques.



El fòsfor que té valència +3 pot oxidar-se a +5 per reacció amb agents oxidants com ara el peròxid d'hidrogen per a formar el corresponent àcid fosfínic (a partir de (I)) o l'òxid de fosfina (a partir de (II)).

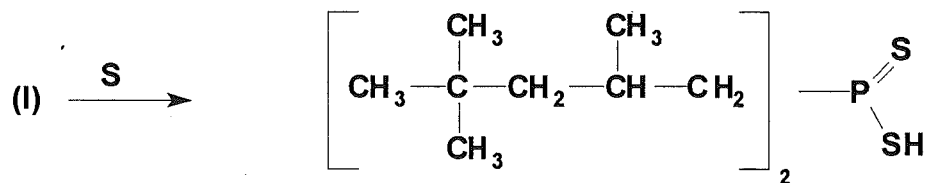


Cyanex 272



Cyanex 921

Quan el mateix tipus de procés es fa amb sofre enlloc del peròxid obtenim els corresponents tioàcid o sulfur de fosfina.

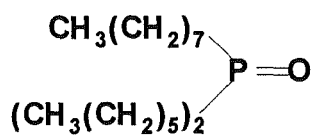


Cyanex 301

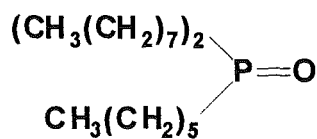


Cyanex 471x

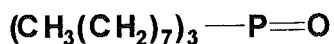
Igualment, per reacció entre fosfina i olefines alfa s'obté una mescla de fosfines trialquíliques que es poden oxidar per a donar la mescla d'òxids corresponents. Un exemple es pot veure a la figura següent, a on es fa reaccionar una mescla de 60 % 1-octè i 40 % 1-hexè, oxidant els productes fins a la corresponent mescla d'òxids.



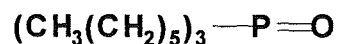
31 %



42 %



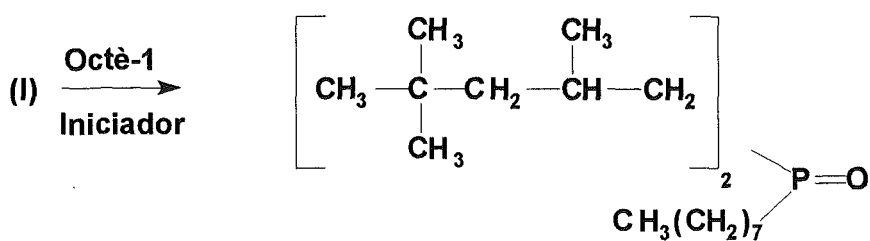
14 %



8 %

Cyanex 923

Finalment, la obtenció del Cyanex 925 es fa per reacció entre el compost (I) i 1-octè donant per posterior oxidació l'òxid de fosfina alquílica trisubstituïda, o més correctament, la mescla que anomenem Cyanex 925.



Cyanex 925

De tots els compostos anomenats només el Cyanex 272 ha tingut una aplicació clara per a la extracció en dissolvent de lantànids. Hi ha una patent feta per part de la companyia Rhone-Poulenc en la que es fa servir aquest compost per a la separació de terres rares a partir de mostres en medi nitrat. Altres treballs en els quals hi ha l'addició d'aquest compost per a la separació de lantànids es poden trobar a la literatura.¹³⁵

Tanmateix, no hi ha cap referència en la utilització de Cyanex 925 per a lantànids. Hi ha comparacions amb el Cyanex 272 en quant a la selectivitat dels dos compostos, remarcant que és molt més gran per part del 925 degut a la presència d'impediments estèrics deguts a les grans branques que conté aquest compost. Hi ha alguns resultats pel que fa a l'extracció de cations trivalents com ara In(III) i Ga(III), a part de diferents estudis per a divalents. Aquests resultats dels trivalents ens van fer pensar en la possibilitat del seu ús per a l'extracció de lantànids.

El mecanisme de l'extracció es produeix mitjançant la solvatació¹³⁶ i per tant caldrà que en les dissolucions de càrrega hi hagi un alt contingut iònic, o sigui una força iònica elevada, mentre que a la dissolució de descàrrega aquesta força cal que sigui baixa. Aquestes condicions no imposen cap problema en el disseny d'experiments d'extracció en dissolvent, però provoquen dificultats en el disseny de sistemes de membrana líquida suportada, com veurem a continuació.

Estabilitat de les membranes líquides suportades

Tot i els avantatges que la separació mitjançant membranes líquides suportades presenta sobre altres tipus de membranes i sobre l'extracció en dissolvent (menor despesa tant energètica com dels components químics i alts valors de concentració), aquest tipus de membranes presenten com a principal desavantatge la seva manca d'estabilitat en certes condicions. Les raons de la inestabilitat són:¹³⁷

- 1) pèrdua de l'agent transportador per solubilització en les fases aquoses
- 2) humectació progressiva de la membrana en aigua degut a efectes de tensió interfacial
- 3) diferències de pressió a les dues cares de la membrana

Pel que fa al primer problema, la solució es troba en l'elecció de transportadors de baixa solubilitat en medi aquós. En referència al segon punt, hi ha treballs que aporten algunes dades de les tensions interfacials dels dissolvents, hem de triar aquells que presentin valors de tensió més elevats. En aquest sentit, els dissolvents aromàtics presenten valors de tensió superficial menor que els alifàtics i per tant els primers seran menys indicats.¹³⁸ Però per alguns casos s'ha trobat que la mescla d'aromàtics i alifàtics és el més adient. La dada de tensió superficial no és l'únic paràmetre per a l'elecció del solvent, ja que dependrà també del transportador que hi tinguem.

D'altra banda, les pressions poden ser aplicades, tant per l'agitació com per l'acció de bombes mecàniques, però poden ser també degudes a *efectes osmòtics*. Quan es treballa amb dissolucions de diferent força iònica es genera doncs una **pressió osmòtica** (π) que ens afectarà també a l'estabilitat de la membrana. La pressió osmòtica "és aquella pressió que cal aplicar per aturar el flux de dissolvent a través d'una membrana semipermeable que separa dues dissolucions de diferent concentració de solut".¹³⁹ El pas del dissolvent (generalment aigua) és des de la dissolució diluïda cap a la concentrada i amb l'objectiu d'igualar les concentracions.

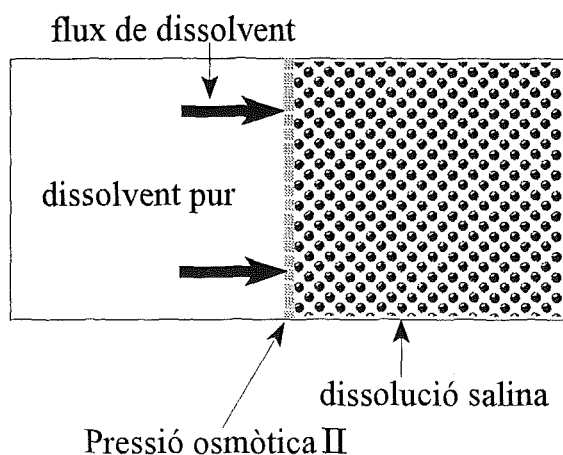


Figura II-1. Procés d'osmosi

De la definició se'n desprèn que només tindrem aquest efecte quan treballem amb sistemes de força iònica diferent entre dissolucions carregades i receptores. En segon lloc cal veure si les membranes líquides suportades es comporten com a membranes semipermeables respecte de soluts i dissolvents. En general tenim una fase orgànica com a membrana, impregnada sobre un suport polimèric hidrofòbic. Sembla doncs que no tinguem les condicions per el pas d'aigua i per tant per a l'aparició d'una pressió osmòtica. Però en realitat la pressió osmòtica apareix, tal com es reflexa en diferents estudis que es poden trobar a la literatura.^{138,140,141,142} Així en aquests estudis s'han fet mesures de pas d'aigua a través de la membrana, inclús per a temps curts de poques hores.¹⁴¹ Es parla d'una pressió crítica a partir de la qual hi ha una influència osmòtica,¹⁴² aquesta pressió crítica no és extrapolable d'unes condicions a les altres, dependrà de les dissolucions emprades per a dissenyar el sistema.

La pressió osmòtica es pot determinar segons l'equació de Van't Hoff per a dissolucions diluïdes

$$\Pi = c \cdot R \cdot T \quad (\text{II-1})$$

a on "c" és la concentració de la dissolució, "R" la constant universal dels gasos ($\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) i "T" la temperatura (Kelvin).

Aquesta és la pressió que rep una dissolució d'una concentració *c* quan està separada per una membrana ideal d'un volum de dissolvent pur. En el cas de tenir dues dissolucions de diferents concentracions tindrem una diferència de pressions osmòtiques per a obtenir la pressió osmòtica resultant sobre la membrana.

$$\Delta\Pi = \Delta c \cdot R \cdot T \quad (\text{II-2})$$

La presència de la pressió osmòtica per sobre del valor crític provocarà la tendència de l'aigua a entrar dins la fase orgànica i fins i tot a expulsar-la fora dels porus del suport polimèric. Sembla que el pas d'aigua en aquest cas és molt més gran tot i la hidrofobicitat del polímer.

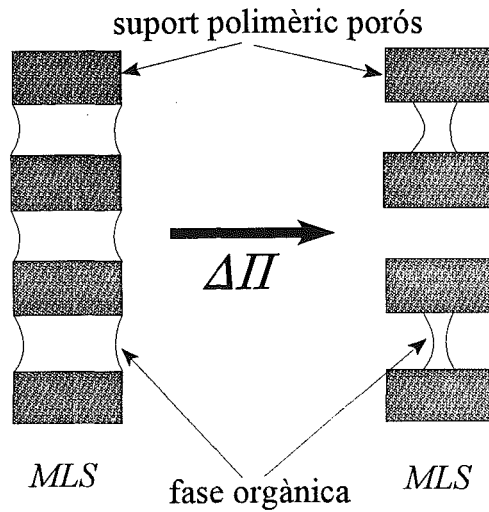


Figura II-2. Pèrdua de la fase orgànica dels porus del suport per efecte de la pressió osmòtica $\Delta\Pi$

El desplaçament de la fase orgànica no sembla que tingui lloc en tots el porus al mateix temps, és per aquesta raó que la permeabilitat cau però no es perd completament el transport i per tant l'activitat de la membrana, fins que no s'arriba a condicions extremes.

Per a minimitzar aquests efectes caldrà treballar en condicions de força iònica igualada sempre que es pugui, triar suports polimèrics de màxima hidrofobicitat i solvents el mínim miscibles amb aigua.

Determinació dels lantànids

Per al seguiment dels experiments, tant d'extracció com de transport de lantànids, cal determinar la seva , tant en discontinu com periòdicament en els experiments de transport. Aquesta determinació pot ser d'un sol element o d'una mescla. En el primer cas no fa falta un mètode selectiu, mentre que el segon cas cal un mètode que discrimini els diferents elements de la sèrie.

Mostres d'un sol element. En el nostre cas, en la major part dels experiments es va treballar amb un sol element, per tant un sistema no-selectiu era suficient per a l'anàlisi. Per aquesta tasca es va emprar un sistema de detecció d'anàlisi amb injecció en flux (FIA). Els avantatges d'aquest tipus de mètodes són especialment l'estalvi de reactius químics, la menyspreable pèrdua de volum de les mostres i la facilitat de fer una monitorització.

Mostres mescla. Per a aquestes mostres calen mètodes més sofisticats com les espectrometries d'emissió o les cromatografies. En el nostre cas els dos tipus de mesures es van fer però especialment per cromatografia amb el mètode desenvolupat que presentem al capítol V.

EXPERIMENTAL**Reactius**

- Nitrat de Nd(III) hexahidratat, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, p.a. Fluka AG, Suïssa.
- Arsenazo III per a determinació, Fluka AG, Suïssa.
- Clorur sòdic, NaCl, p.a. Panreac, Espanya.
- Formiat sòdic, HCOONa, 99,5%, Fluka AG, Suïssa.
- Sulfat sòdic anhidre, Na_2SO_4 , r.a. Probus, Espanya.
- Àcid tartàric, $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_6$, q.p. Probus, Espanya.
- Kerosè, Fluka AG, Suïssa.
- Àcid etilendiamintetracètic, sal dissòdica, sòlid p.a. Panreac, Espanya.
- Àcid acètic, $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_4$, 96%, p.a. Panreac, Espanya.
- Àcid nítric, HNO_3 , 60%, p.a. Panreac, Espanya.
- Àcid clorhídric, HCl, 37,5%, p.a. Panreac, Espanya.
- Hidròxid sòdic, NaOH, 97%, p.a. Panreac, Espanya.
- Cyanex 925, Cyanamïd, Canada Inc. Cedit amablement per l'empresa canadenca.

Dissolucions

- La dissolució estoc de Nd(III) va ser preparada a una concentració de 2,5 mM en un medi nítric 0,1M i després contrastada per valoració complexomètrica amb EDTA fent servir taronja de xilenol (XO) com a indicador en medi tampó acètic / acetat a pH = 5,4.
- Dissolució EDTA 4,97 mM estandaritzada amb PbCl_2 recristal·litzat (patró primari) i XO com a indicador.
- Dissolucions reguladores d'àcid acètic ajustant el seu pH amb NH_4OH purificat per destil·lació isotèrmica.
- Dissolucions carregades amb una concentració de $2,8 \cdot 10^{-5}$ M en Nd(III).
El medi iònic es varia entre 1,0 M i 2,5 M en NaCl i el pH (ajustat amb NaOH i HCl diluïts (0,1M)) entre els valors de 2,0 i 4,0.

Experimental

- Dissolució receptora que ha estat preparada amb mescles de HCl/NaCl o H₂SO₄/Na₂SO₄ a concentracions variables entre 0,25 M i 1,0 M.
- Dissolucions entre 0,171 i 1,710 M de Cyanex 925 en kerosè.
- Dissolució d'Arsenazo III de concentració $2,0 \cdot 10^{-3}$ M en un medi NaCl 1,0-2,5, format sòdic 0,2 M i ajustant el pH a 3,2.
- Dissolució tamponada de format sòdic 0,2 M en un medi salí de NaCl 1,0-2,5 M depenent dels casos.

Instrumental

- Espectrofotòmetre VIS Novaspec II, LKB, Pharmacia, Suècia.
- Bomba peristàltica M312, Gilson, França.
- Tubs de Tygon per a bomba peristàltica de diàmetre interior de 1,14mm, Insmatre S.A..
- Vàlvula d'injecció Type 50, Rheodyne, E.U.A..
- pH-metre model 506, Crison, Espanya.
- Elèctrode combinat Ag/AgCl U455-S7 Ingold, Suïssa.
- Cel·la de flux de 80 µl i 10 mm de pas de llum, Helma ref. 178.010-QS, Alemanya.
- Agitador rotatori Cenco, Holanda.
- Font d'alimentació MBT S.A. (Espanya) per als motors d'agitació de la cel·la d'extracció.
- Tacòmetre òptic, IKA-tron, DZM 1, 5/2000, Schott, Alemanya.
- Capil·lar tefló de d.i.= 0.7 mm.
- Membranes GVMP 04700, 0,2 µm de mida de porus i 75 % de porositat, Millipore, E.U.A..
- Osmòmetre per pressió de vapor Wescor 5500, E.U.A..
- Espectrofotòmetre d'emissió en plasma d'acoblament induït (ICP), model 3410, (minitorch), ARL, E.U.A..
- Cromatògraf Líquid d'Alta Resolució Shimadzu

Tècniques analítiques

Per a la detecció de terres rares s'han desenvolupat mètodes espectrofotomètrics basats en la reacció selectiva que té lloc entre el metall i un reactiu colorimètric.

Aquest tipus de determinació, quan es realitza en continu, mitjançant la tècnica d'injecció en flux, FIA, té una sèrie d'avantatges, com són: petits volums de mostra i de reactiu emprats, la rapidesa en la determinació, l'alta freqüència de mostreig i, la possibilitat d'automatització.

El procediment experimental de determinació seguit es basa en la reacció colorimètrica entre les terres rares i l'Arsenazo III.

El sistema de determinació amb Arsenazo III és el més sensible quan dins de les terres rares es vol determinar la concentració de les primeres de la sèrie (La, Ce, Nd).

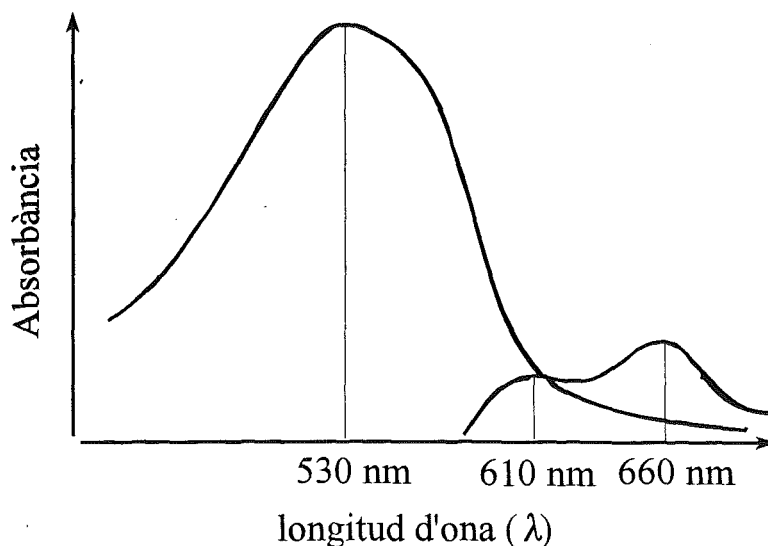
Un avantatge important d'aquest mètode, sobre d'altres basats en diferents reactius colorimètrics, és que encara que tinguem la mostra i el reactiu en un medi de concentració salina elevada, el coeficient d'absortivitat molar i, per tant, la sensibilitat del mètode, és prou elevat. Es per això que ha estat escollit com a reactiu colorimètric, ja que a l'estudi present s'han hagut de determinar els lantànids en medis al voltant de 2M en clorur sòdic.

Aquest mètode s'ha optimitzat primer en discontinu i, posteriorment, aplicat i optimitzat en continu.

A la determinació de Nd(III) amb Arsenazo III s'observen dos pics de màxima absorbància a les longituds d'ona de 610 i 660 nm. La presència de dos pics és deguda a l'existència de dos complexos metall-Arsenazo III diferents. A la longitud d'ona més baixa té la màxima absorció el complex ML_2 que presenta però un soroll de fons més important que el corresponent a 660 nm del complex ML. És per aquesta raó que es tria la longitud d'ona de 660 per a la determinació. A aquesta longitud d'ona les condicions idònies de treball són a pH entre 3,0 i 3,3, utilitzant una solució tampó de formiat sòdic 0,1 M quan es treballa en discontinu i una concentració $20 \cdot 10^{-6}$ M d'Arsenazo III. S'obseva un seguiment de la llei de Beer entre $1 - 8 \cdot 10^{-6}$ M de concentració total de terres rares.

Experimental

L'absortivitat molar a 660 nm i a pH = 3,0 amb una concentració de reactiu 0,020 mM, és de $4,98 \cdot 10^{-4}$ L/mol·cm.



Com es pot veure a l'espectre del reactiu i del complex, entre el pic de màxima absorció del reactiu i el del complex ML hi ha una distància de 130 nm, la qual cosa fa que l'absorció del reactiu no interfereixi en la determinació.

El sistema d'anàlisi per injecció en flux, FIA, desenvolupat va ser en un primer moment de dos canals tal i com indica l'esquema de la Figura II-3.

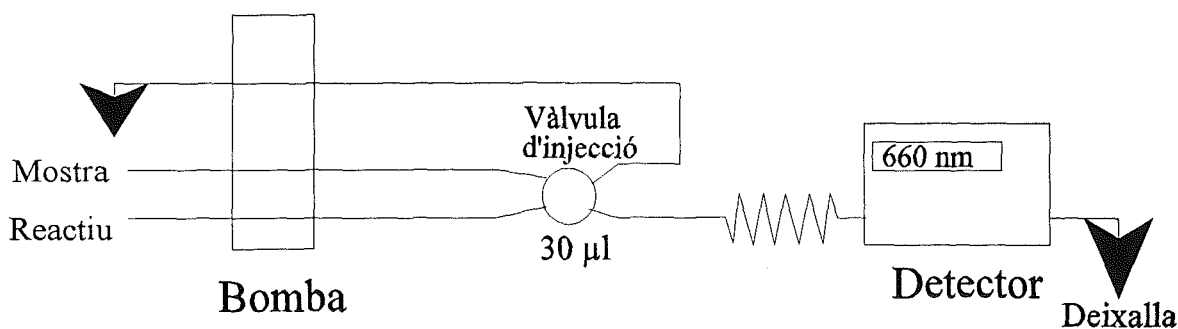


Figura II-3. Sistema FIA per a l'anàlisi de lantànids

Amb aquest sistema es va aconseguir fer calibracions per a concentracions petites de neodimi (1-4 ppm). Tot i això, aquest sistema tenia un desavantatge que era la petita però significativa contaminació de les dissolucions de presa de mostra, a part de la excessiva influència del pH de les mostres en la determinació. Per aquesta raó, disseny va ser millorat segons l'esquema mostrat a la Figura II-4.

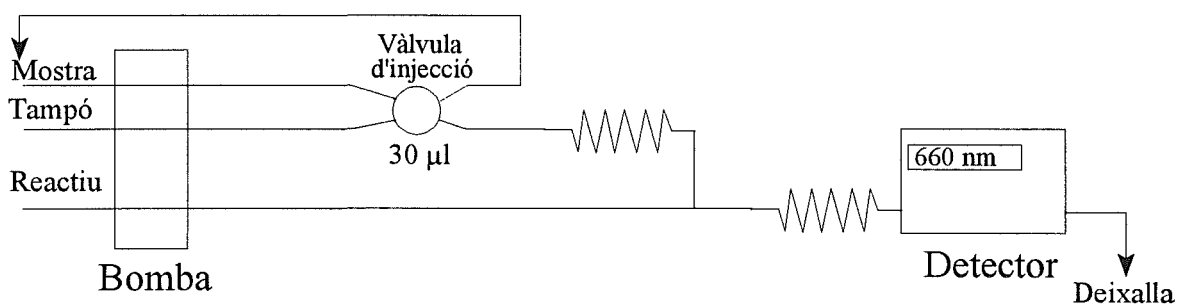


Figura II-4. Sistema FIA de 3 canals per a la determinació de lantànids

Com es pot veure, hem afegit un tercer canal que arrossega una solució de clorur sòdic i formiat sòdic, amb la finalitat d'estabilitzar el senyal obtingut mitjançant un millor tamponament i homogeneïtzació del medi. Sota aquestes condicions aconseguim una major repetitivitat del senyal obtingut.

El seguiment del transport de Nd(III) a través de la membrana es va portar a terme amb aquest sistema d'injecció en flux optimitzat. Les condicions optimitzades del sistema FIA són l'injecció 30 µL i la solució tampó 0,2M, fent servir un cabal de 1 mL/s. En aquestes condicions la llei de Beer es compleix dins d'un rang de **4 a $20 \cdot 10^{-6}$ M de Nd(III)** i s'aconsegueixen límits de detecció de **10^{-7} M**.

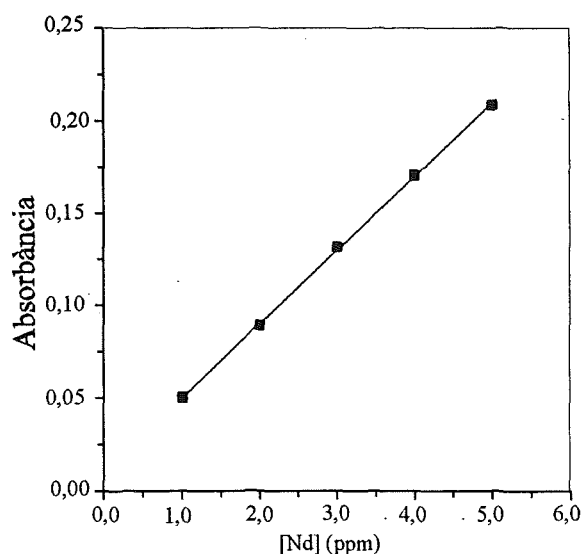


Figura II-5. Recta de calibració

Podem observar una bona linealitat, $r^2 = 0,9997$.

El límit de detecció determinat sota aquestes condicions, a partir de la desviació estàndard de la recta de calibrat és $7,6 \cdot 10^{-7}$ M en Nd(III).

Aquest valor ha estat calculat a partir de l'expressió

$$3 \cdot S_a / \text{pendent} \quad (\text{II-3})$$

$$\text{essent } S_a = S_{xy} \cdot \left\{ \frac{\sum_i x_i^2}{n \cdot \sum_i (x_i - x_{\text{mig}})^2} \right\}^{1/2} \quad (\text{II-4})$$

$$i \quad S_{xy} = \left\{ \frac{\sum_i (y_i - y_{\text{reg}})^2}{(n-2)} \right\}^{1/2} \quad (\text{II-5})$$

S_{xy} i S_a són respectivament, la desviació estàndard de la regressió i la desviació estàndard del punt de tall amb l'eix de les ordenades (y).

La repetitivitat del senyal obtingut es pot veure a la Figura II-6, en la que es mostra el resultat de la injecció repetida d'una mostra i s'obté el senyal corresponent amb una molt bona repetitivitat.

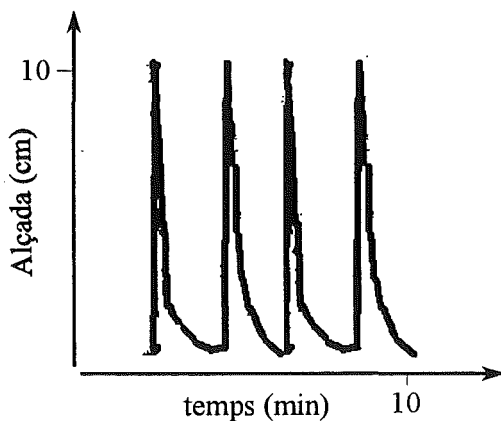


Figura II-6. Pics FIA resultants d'injeccions successives

Determinació de mesclures. Per a la determinació de les mesclures es va utilitzar el sistema de cromatografia líquida desenvolupat en aquesta tesi i que es presenta al capítol V. Els seus paràmetres principals van ser la utilització d'una columna de 150x3 mm de diàmetre intern, una fase mòbil composta per HIBA 90 mM a pH 4,0 i un cabal de 0,5 mL/min per canal. Per a la derivatització colorimètrica es va emprar una dissolució d'Arsenazo III en tampó acètic acetat i la determinació es va fer a 660 nm.

El control dels sistemes de determinació, es va realitzar mitjançant el contrast analític de mostres seleccionades tot utilitzant un equip d'ICP (acoblament en plasma induït).

PROCEDIMENT

Separació de terres rares.

Elecció de l'extractant, Cyanex 925. Com ja hem assenyalat abans, dins dels reactius extractants per a terres rares els organofosforats constitueixen el grup més estudiat. Malgrat això, els **òxids de fosfines alquíliques** han rebut poca atenció per a l'extracció de les terres rares. Fa uns anys la companyia canadenca Cyanamid va desenvolupar un monòxid de fosfina que anomenà Cyanex 925, en el que a part de les característiques d'extractant pròpies d'aquests compostos s'afegeix una major selectivitat determinada per l'efecte estèric de les cadenes alifàtiques incorporades.

La selectivitat és una propietat important per al transport facilitat d'una espècie determinada, de manera que el procés presenti les mínimes interferències. D'altra banda el Cyanex 925 es troba encara en fase experimental, i la seva aplicació a les terres rares és una innovació interessant.

Els dos components del Cyanex 925 tenen un pes molecular de 386 g/mol. Una característica important és la dependència que presenta la seva viscositat amb la temperatura.

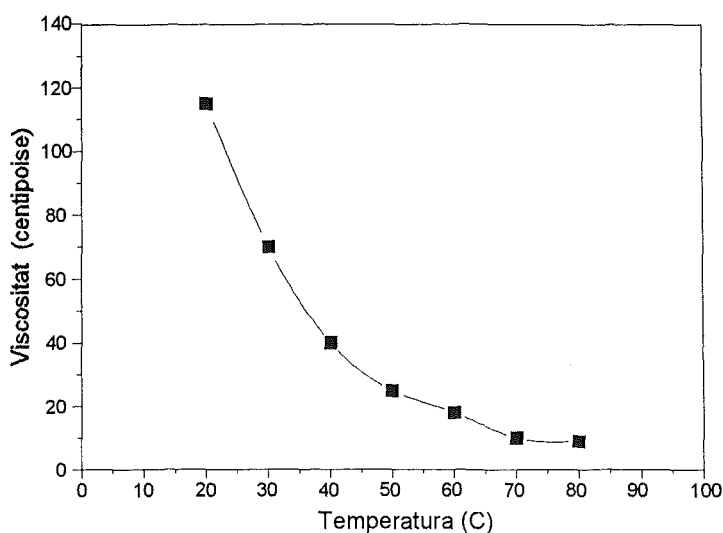


Figura II-6. Dependència de la viscositat amb la temperatura

Degut a aquesta dependència, així com a les reaccions químiques en les que participa, convé treballar a temperatura constant per a poder controlar sistemàticament, tant els processos de difusió com les reaccions químiques de distribució líquid-líquid.

El reactiu és del tipus **solvatant** i per tant l'extracció del metall vindrà acompanyada per la co-extracció dels anions corresponents (al nostre cas el clorur).

Disseny del sistema de separació líquid-líquid. En primer lloc s'han estudiat els processos d'extracció i retroextracció en discontinu que posteriorment, s'implementaran en membranes líquides suportades fent servir suports polimèrics microporosos. Aquest procés s'esquematitza a la figura següent.

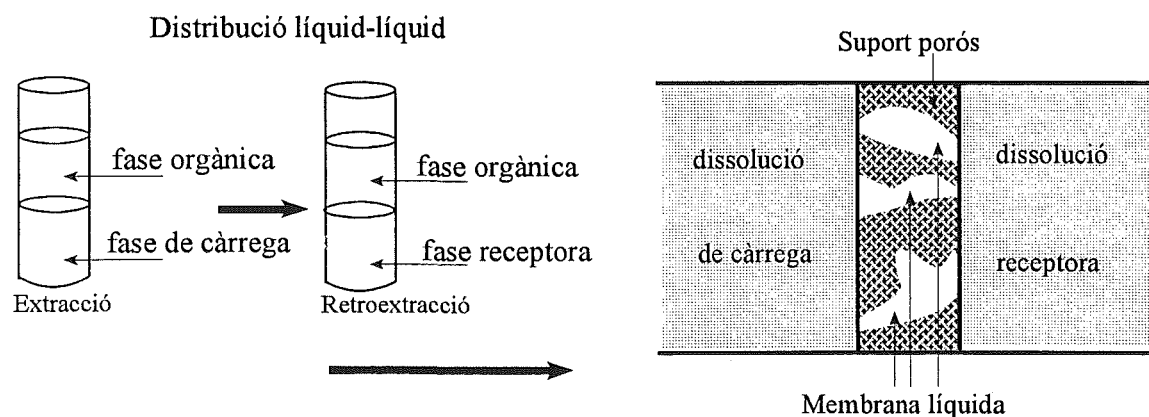


Figura II-8. Implementació del sistema MLS

Les proves d'extracció en discontinu varen ser dutes a terme en tubs de vidre de 25 mL de volum i provistos d'un tap. Es van posar en contacte volums iguals (5 mL) de la fase carregada i la fase orgànica de membrana. Les concentracions de la fase carregada eren de l'ordre de les parts per milió en neodimi (10^{-5} M) i d'1 a 2,5 M en NaCl. Per a la dissolució receptora es van provar diferents concentracions d'àcid clorhídric dins el rang 0,5-2,0 M. La fase orgànica assajada va oscil·lar dins les concentracions 0,5-2,0 M de Cyanex 925 en kerosè. El temps d'agitació necessari per tal d'assolir l'equilibri entre les fases va ser determinat inferior als 10 minuts.

Experimental

Un cop produïda l'extracció, la fase orgànica va ser separada i posada en contacte amb la fase aquosa receptora, per a procedir a la retroextracció del metall. Les anàlisis del contingut de metall de les fases es va fer determinant el metall a la fase aquosa mitjançant reacció colorimètrica amb Arsenazo III.

Separació mitjançant membrana líquida suportada

Tot seguit es va passar a l'estudi en membrana líquida suportada utilitzant les condicions optimitzades en l'estudi anterior. El suport utilitzat va ser una làmina a base d'un polímer de-fluoropolivinidè (Millipore, GVMP04700) amb 0,20 micres de mida mitja de porus, 75 % de porositat i gruix de 125 μm . Aquest suport s'impregna amb la fase orgànica per simple imbibició i sota agitació amb bany ultrasònic (5 min). El suport impregnat es fa servir a la cel·la de permeabilitat situant-el a la finestra circular que separa als dos compartiments d'aquesta.

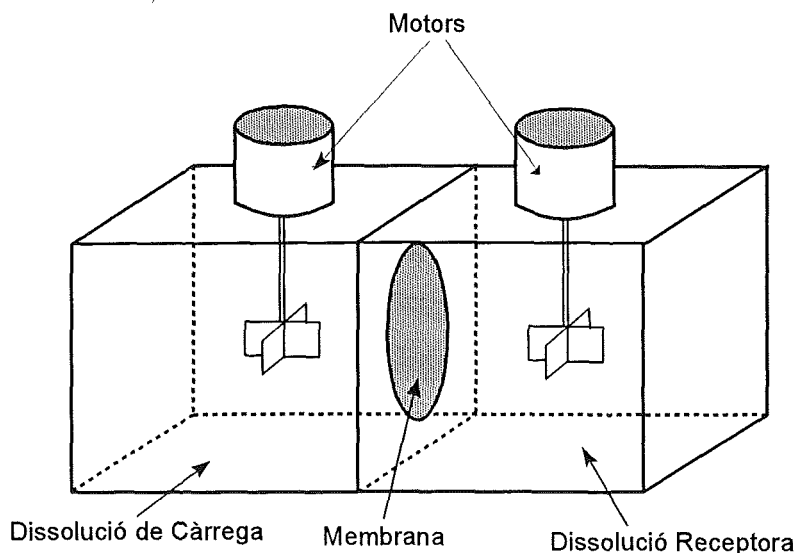


Figura II-9. Cel·la de membrana

A cadascun dels compartiments es col·loquen les dissolucions carregada i receptora respectivament, que seran agitadaes sota control òptic de la velocitat dels motors corresponents.

Un *experiment tipus* consistia en els següents passos:

En primer lloc es preparaven les solucions carregada i receptora, segons les condicions en les que es volia determinar la permeabilitat del sistema. Tot seguit, es procedia a l'impregnació del suport sòlid amb la fase orgànica que constitueix la membrana líquida. Es prepara la cel·la i s'omplen els compartiments amb 200 mL de les solucions receptora i carregada respectivament, es tanca la cel·la per la seva part superior i s'inicia l'agitació.

A partir del moment en el qual els motors que provoquen l'agitació han estat posats en funcionament es controla el temps de l'experiment. La permeabilitat de Nd es determina mitjançant l'anàlisi temporal del seu contingut a la fase carregada.

La determinació de la concentració del metall es realitza mitjançant la tècnica FIA explicada anteriorment. D'aquesta manera tenim una monitorització adient de la transferència de Nd, sense una despesa significativa de solució carregada. Les concentracions trobades amb aquesta tècnica calorimètrica d'anàlisi en continu varen ser comprovades i verificades mitjançant anàlisis per ICP, amb una concordància superior al 98 %. El volum de mostra que pren el sistema en continu és de 30 microlitres, el qual és negligible front dels 200 mL de dissolució total. Això fa que a l'hora de calcular la permeabilitat es pugui suposar un volum de dissolució de càrrega constant.

Experimental

Amb aquest mètode es va realitzar l'estudi de les diferents variables que afecten a la permeabilitat de Nd(III) a través de la membrana suportada. Aquestes variables són:

- 1.- Condicions hidrodinàmiques (agitació de les dissolucions)
- 2.- pH de la dissolució de càrrega
- 3.- Concentració d'àcid a la dissolució receptora
- 4.- Pressió osmòtica sobre la membrana
- 5.- Concentració de l'agent extractant
- 6.- Concentració de metall a la fase membrana
- 7.- Concentració de NaCl a la dissolució carregada

Per a l'estudi sistemàtic de cadacuna de les variables, mantenim constant la resta de paràmetres del sistema, tal que podem observar en cada cas l'efecte de cada variable sobre el comportament del sistema de membrana líquida.

Selectivitat de l'agent transportador

Per a aquests experiments s'ha utilitzat el disseny experimental explicat a l'apartat anterior a on es duïen a terme els experiments de transport de neodimi. En el cas present, la solució de càrrega contenia una mescla de quatre lantànids, Iterbi, Terbi, Neodimi i Lantà. Les condicions de pH i concentració salina eren les ja utilitzades anteriorment: pH 3,0 i 2,5 M NaCl. Al mateix temps, també la dissolució receptora és la mateixa que al cas del transport de neodimi.

En primer lloc es varen dur a terme experiments de transport individual de cadascun dels lantànids triats, és a dir, es van fer experiments per a cadascun dels ions metàl·lics a separar de la mescla final. Així doncs, es van fer experiments per a iterbi, terbi, neodimi i lantà, de forma separada. Per al seguiment del transport es va fer servir el sistema d'anàlisi per injecció en flux ja explicat en aquest capítol. Per això va caldre fer una calibració diferent per a cadascun dels ions metàl·lics, obtenint-se lleugeres diferències.

Els resultats d'aquests experiments serviran per a determinar el grau de selectivitat de l'agent transportador en front dels diferents lantànids i han d'ésser correlacionats amb la mescla i la seva separació.

Separació d'una mescla de lantànids.

Es va preparar una dissolució carregada que contenia 5 ppm de cadascun dels lantànids iterbi, terbi, neodimi i lantà, mantenint constants totes les variables, tant físiques com químiques, ja optimitzades. En aquest cas, el seguiment del transport no es va poder fer mitjançant el sistema FIA mostrat anteriorment. Aquest no presenta prou selectivitat respecte dels ions en estudi. Així doncs, es fa necessari el desenvolupament d'un nou sistema de determinació de les concentracions dels ions tant en la dissolució de càrrega com en la receptora. Es va aplicar un sistema cromatogràfic basat en una nova columna, no comercial, el rebliment de la qual ha estat desenvolupat en col·laboració amb el grup del professor L.L. Tavlarides de la Universitat de Syracuse, NY, als Estats Units.

Utilitzant el disseny de la Cromatografia Líquida d'Alta Resolució, es varen preparar columnes apropiades i es van optimitzar les condicions físiques i químiques per a la determinació de les mescles lantànides. Aquest procediment es troba explicat al *Capítol V*. La millor fase mòbil per a dur a terme el seguiment del transport dels quatre ions metàl·lics, la que inclou un pretractament de la columna amb Bromur de tetrabutil amoni durant 24 hores, seguit d'un rentat amb aigua durant 4 hores i finalment l'aplicació d'una fase mòbil que contenia àcid α -hidroxi-isobutíric en una concentració de 90 mM a pH 3,1 i amb un cabal de 0,5 mL/min.

La detecció cromatogràfica dels diferents lantànids es basa en la reacció colorimètrica amb Arsenazo III tal i com s'explica en el *Capítol V*. Les condicions utilitzades en aquest cas són detallades a la literatura.²⁰⁰

Un cop preparada la dissolució de càrrega, mescla dels quatre lantànids, es posa en marxa el sistema de transport per membrana líquida suportada, utilitzant una dissolució orgànica 0,684 M de Cyanex 925 en kerosè. Es van treure mostres de forma periòdica mitjançant una micropipeta Micropipette Gilson, prenent-hi 500 μ L tant de dissolució carregada com de la receptora cada 30 minuts a partir de l'inici. Aquestes mostres són emmagatzemades per al seu posterior processament per cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC). Per altra banda, i de forma simultània es determina el total de lantànids present emprant el sistema FIA.

Els cromatogrames resultants de la injecció de les mostres problema han d'ésser interpretats mitjançant la comparació amb els patrons i els resultats que n'obtidrem poden ser expressats en velocitats de separació relatives d'uns amb els altres, o bé obtenir-ne els valors de permeabilitat, tant emprant les mostres de la dissolució carregada com les de la receptora.

RESULTATS I DISCUSSIÓ**Estudis de distribució líquid-líquid.**

Amb el mètode experimental descrit s'han estudiat diferents condicions químiques per a la extracció i retroextracció de Nd(III), emprant com a reactiu extractant Cyanex 925.

Encara que la membrana és un sistema dinàmic de transferència de massa, depèn si més no, de les variables que afecten les reaccions de distribució líquid-líquid. Donat que el reactiu extractant és del tipus solvatant, la força impulsora de transferència del metall pot aconseguir-se amb la diferència de concentració entre la dissolució carregada i la receptora, de l'anió clorur (co-ió) que acompanya al Nd(III).

Es van estudiar diferents solucions carregades i receptores variant-se sistemàticament a totes dues els medis salins presents, fins a tenir un rendiment apropiat als processos d'extracció i retroextracció. Els millors resultats es van obtenir utilitzant una dissolució carregada de concentració $3,47 \cdot 10^{-5}$ M en Nd i dissolucions carregades d'una concentració de 2,0 a 2,5 M en NaCl a un pH de 3,5 a 4,0. D'altra banda es va determinar que la retroextracció ve afavorida per la disminució en la concentració de clorurs i per l'augment en l'acidesa, condicions aquestes que lògicament són les contràries a les del procés d'extracció.

També va ser estudiada la influència de la concentració de Cyanex 925 i va quedar determinada en 0,684 M com a valor òptim. Amb els valors anteriors i en un temps d'equilibri no superior als 10 minuts, s'obtenen extraccions de l'ordre del 100 % del Nd present a la solució carregada.

A continuació mostrem el percentatge d'extracció en funció del pH de la dissolució de càrrega (Figura II-9).

Aquests percentatges són obtinguts per diferència entre les concentracions de Nd(III) inicial i la romanent a la dissolució de càrrega després de l'extracció. La representació de les dades és la següent:

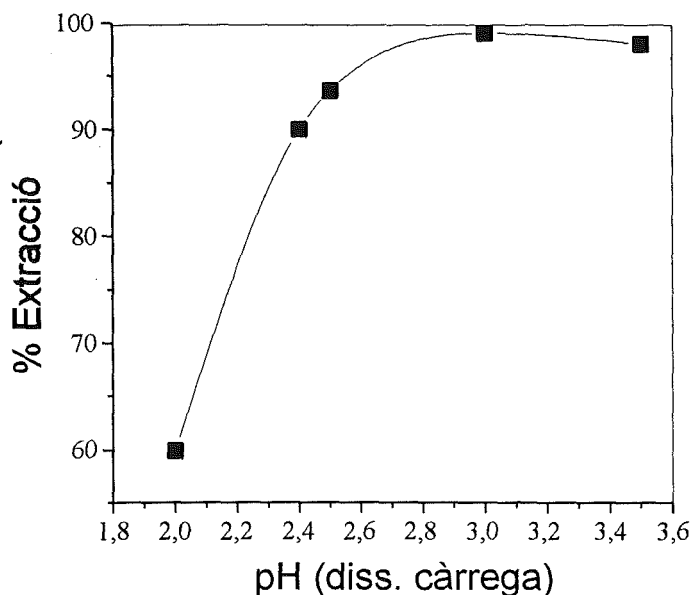
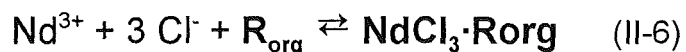


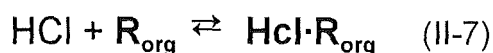
Figura II-9. Influència del pH en la extracció, $3,45 \cdot 10^{-5}$ M de Nd(III) a la dissolució de càrrega i 0,648 M de Cyanex 925 en kerosè com a dissolució extractant

Com s'observa al gràfic, la extracció de Nd(III) augmenta en augmentar el pH de la dissolució de càrrega, fins a pH = 2,75 a partir del qual, el Nd(III) és pràcticament tot a la fase orgànica.

Aquest fet podrà interpretar-se per la formació d'un aducte a la fase orgànica segons la reacció



Aquesta reacció seria competitiva amb la d'extracció de HCl com aducte corresponent:



Determinació del coeficient de Permeabilitat

Els resultats corresponents als experiments amb membranes líquides suportades s'han presentat en forma de **coeficient de Permeabilitat** (cm/min) en front de la variable corresponent.

El coeficient de permeabilitat es defineix com segueix:

El flux d'un solut a través d'una membrana líquida es defineix com:

$$J = (-dC_F/dt) \cdot V_F / Q \quad (\text{II-8})$$

essent C_F la concentració molar de Nd a la solució carregada

- t el temps en minuts
- V_F el volum de la solució carregada en ml
- Q l'àrea efectiva de la membrana en cm^2

definim el coeficient de permeabilitat, P, com

$$P = J / C_F \quad (\text{II-9})$$

i per tant,

$$P = -(1/C_F)(dC_F/dt)(V_F/Q) \quad (\text{II-10})$$

integrant l'equació (II-10) i reordenant ens queda

$$-\ln(C_F/C_0) = (Q/V_F) \cdot P \cdot T \quad (\text{II-11})$$

Expressió que ja havia estat introduïda al primer capítol.

Resultats

Les dades obtingudes per a cada experiment són tractades de manera que es representa la variació del valor del $-\ln(C/C_0)$ en funció del temps, expressant les concentracions en molaritat o en parts per milió de Nd i el temps en minuts. Seguidament se'n mostra un exemple.

Taula II-2. Experiment tipus determinant la concentració de neodimi a la dissolució de càrrega

temps (min)	$-\ln(C/C_0)$
4	0,020
15	0,041
30	0,073
45	0,105
60	0,174
75	0,211
90	0,248
105	0,301
120	0,329

La representació corresponent a una experiència tipus es mostra a la Figura II-10.

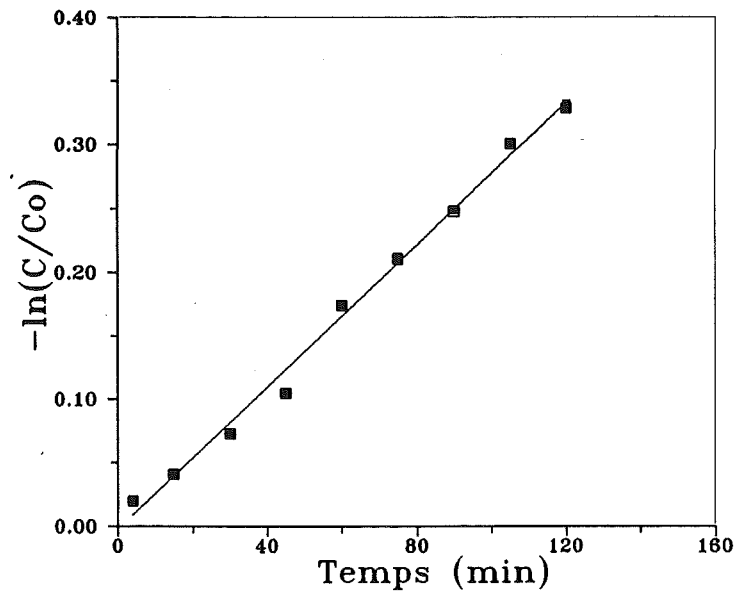


Figura II-10. Seguiment de la permeació de Nd(III) a una experiència tipus.

De la recta obtinguda se'n determina el pendent, que en aquest cas és de $7,22 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$. Amb aquesta dada s'obté el valor de la permeabilitat d'acord amb l'equació (II-11) i els valors dels paràmetres que s'expliquen a continuació.

Per a l'exemple que hem posat, els valors dels paràmetres del sistema són:

$$Q = 8,51 \text{ cm}^2$$

$$V_F = 200 \text{ ml}$$

$$T = 296 \text{ K}$$

Com el pendent és igual a

$$(Q/V_F) \cdot P \quad (\text{II-12})$$

la permeabilitat serà

$$P = \text{pendent} \cdot V_F / Q \quad (\text{II-13})$$

D'aquesta manera \dot{P} vindrà expressada en cm/min.

L'error associat a aquests valors de permeabilitat, provinents de l'ajust per mínims quadrats de les dades experimentals, es calculen segons s'explica a continuació.

De l'ajust de les dades experimentals se'n calculen els valors teòrics per a $-\ln(C/C_0)$, els quals són els y_{reg} . Essent n el nombre de punts de la recta i x_{mig} el valor mig de les dades de temps, podem calcular S_{xy} tal i com s'expressa a l'equació corresponent (II-3). Amb aquest valor podem calcular la desviació estàndar del pendent S_b segons

$$S_b = S_{xy} \left\{ 1 / \sum_i (x_i - x_{\text{mig}})^2 \right\}^{1/2} \quad (\text{II-14})$$

Un cop obtingut aquest valor calculem l'insertesa seguint el criteri següent

$$I = t \cdot S_b / N^{1/2} \quad (\text{II-15})$$

essent N el nombre de graus de llibertat i t el valor corresponent de la funció d'*student*. La insertesa associada al valor de la permeabilitat, es calcula tenint en compte l'expressió de la permeabilitat en funció del pendent (II-13).

Resultats de Permeabilitat de MLS

A continuació es mostren els resultats obtinguts per a l'estudi de l'efecte de cadascuna de les variables individuals sobre el valor de permeabilitat obtingut en el transport de neodimi.

a) *Condicions hidrodinàmiques. Variació de la velocitat d'agitació de les solucions aquoses*

En primer lloc es va portar a terme l'estudi de l'efecte de l'agitació de les dissolucions aquoses sobre el sistema de separació, tot variant simultàniament la velocitat dels motors d'agitació corresponents. Aquesta velocitat es controla exteriorment amb un tacòmetre òptic. L'agitació es mantenia igual als dos costats de la cel.la de permeabilitat, per tal d'evitar la presència de pressions externes sobre la membrana, que serien degudes a una diferent velocitat de gir dels propulsors de l'agitació.

L'estudi s'ha portat a terme, mantenint totes les variables del sistema fixades i variant només la velocitat dels motors responsables de l'agitació de les solucions carregada i receptora.

Els valors de permeabilitat obtinguts es mostren a la taula següent:

Taula II-11. Permeabilitat en funció de l'agitació a les dissolucions aquoses

agitació (rpm)	P (cm/min)
300	0,048±0,003
500	0,060±0,002
800	0,061±0,002
1200	0,066±0,001
1400	0,066±0,002

La representació gràfica de les dades corresponents és a la figura següent:

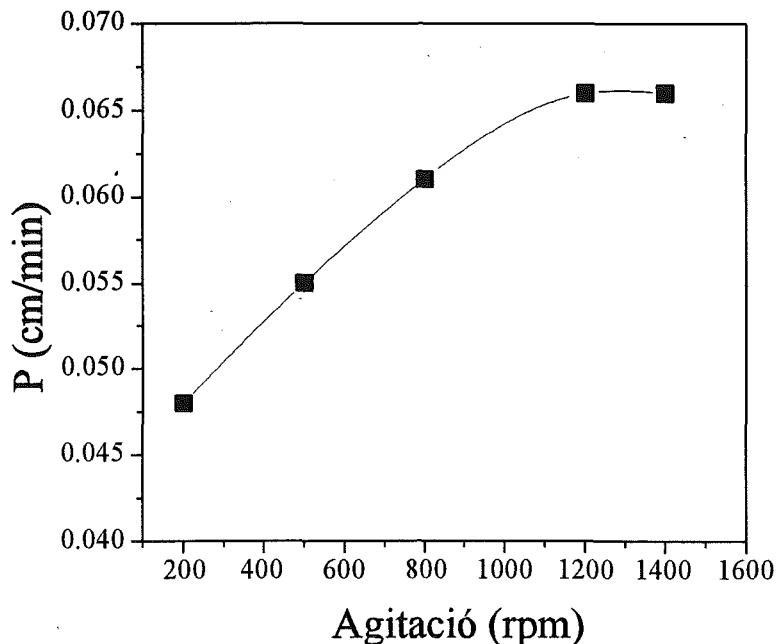


Figura II-13. Permeabilitat en funció de l'agitació a les dissolucions aquoses

Segons s'observa al gràfic, la permeabilitat de Nd(III) és lleugerament millorada per l'agitació arribant a una zona en la qual és pràcticament independent de l'agitació. Aquest comportament s'interpreta com l'establiment d'una capa mínima i constant de difusió a la zona aquosa. Sota aquestes condicions les variacions en la permeabilitat només seràn funció dels paràmetres químics en estudi.

Si bé s'observa que l'amplada de la capa de difusió afecta al valor de la permeabilitat obtinguda, el processus de separació estudiats tenen com a pas limitant el de la formació del complex a la fase orgànica, o bé el seu transport a través de la membrana suportada.

Per les raons anteriors vàrem fixar 1200 rpm com a agitació adient per a l'estudi de les variables químiques.

b) Acidesa de la dissolució de càrrega

En aquest cas, preparant dissolucions carregades a pH diferents i amb la resta de paràmetres d'interès, constants a totes elles, estudiem la influència de la variable pH. El control de pH es realitza mitjançant un pH-metre provist d'un elèctrode de vidre combinat i amb referència de Ag/AgCl.

Les dades experimentals obtingudes es mostren a la taula següent:

Taula II-5. Permeabilitat en funció del pH de la dissolució de càrrega

pH (càrrega)	P (cm/min)
2,6	0,0117±0,0004
3,0	0,031±0,002
3,5	0,045±0,002
4,0	0,062±0,002

La representació d'aquestes dades es pot veure a la Figura II-14:

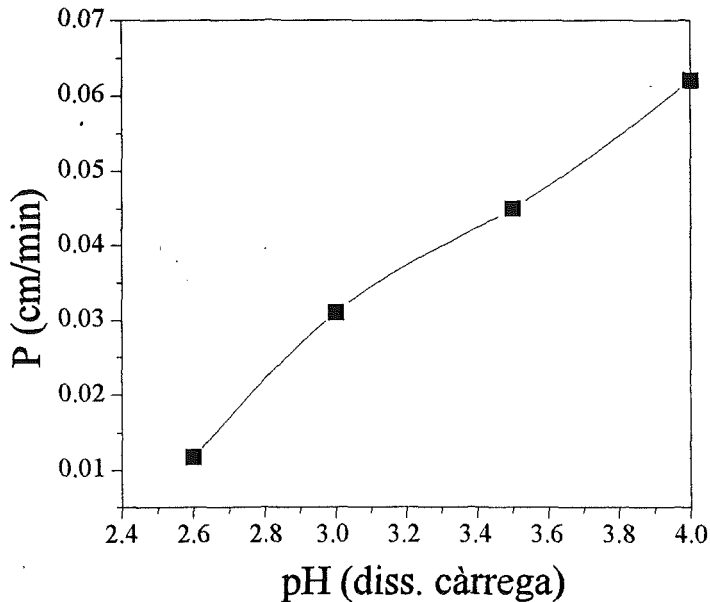


Figura II-14. Representació de la Permeabilitat front el pH de la dissolució de càrrega

A la zona estudiada s'ha vist que la permeabilitat augmenta dràsticament en augmentar el pH de la dissolució carregada. Així doncs un petit canvi en el valor del pH portaria a un important canvi del valor de la permeabilitat del sistema.

Aquest fet es pot explicar per una competència important, entre el protó i el metall en la reacció d'extracció segons hem indicat anteriorment.

c) Acidesa de la dissolució receptora

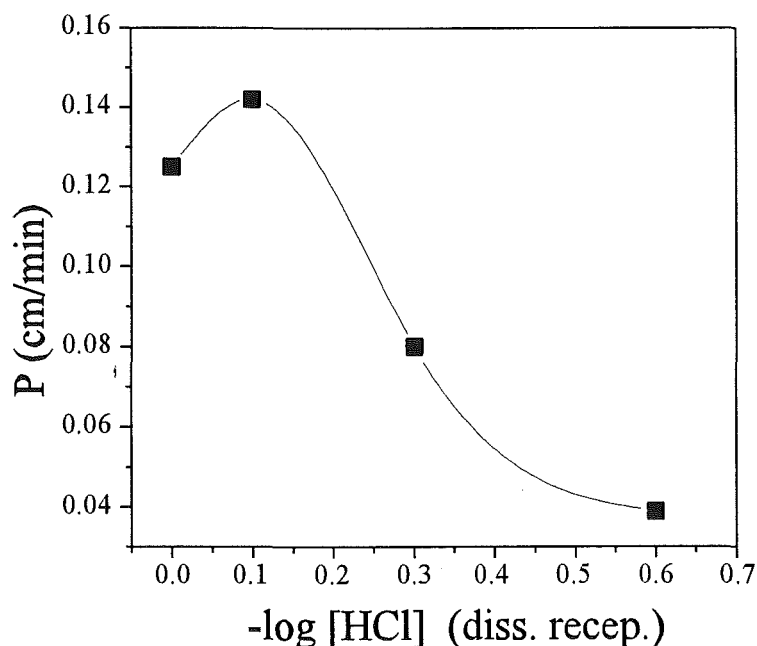
L'estudi d'aquesta variable es va dur a terme mitjançant la preparació de dissolucions receptores de força iònica constant, a les que s'hi variava la relació entre la concentració d'àcid (HCl) i la de la sal (NaCl). Això es va fer així per tal d'evitar l'efecte de la pressió osmòtica.

Els valors de permeabilitat trobats experimentalment es mostren a la Taula següent.

Taula II-6. Influència del pH de la dissolució receptora sobre la permeabilitat

pH (receptora)	P (cm/min)
0,0	0,125±0,003
0,1	0,142±0,006
0,3	0,080±0,003
0,6	0,039±0,001

La seva representació gràfica és la següent:

**Figura II-15.** Permeabilitat de Nd(III) en funció del pH de la dissolució receptora

A la figura anterior es pot veure que el valor de la permeabilitat augmenta amb l'acidesa de la dissolució receptora. Aquest resultat era d'esperar ja que, és l'efecte invers al que trobem quan variem el pH de la dissolució de càrrega. Així doncs les condicions que afavoreixen el pas del Nd(III) cap a la fase orgànica (membrana) són les contràries de les que afavoreixen la sortida del metall de la membrana, en ambdós casos la reacció que controla aquest pas és el mateix.

Resultats

d) Pressió osmòtica

L'efecte de la pressió osmòtica es va seguir amb solucions de càrrega de diferent força iònica, les quals es van preparar variant la concentració de clorur sòdic i mantenint constant el pH d'aquestes dissolucions. Es va determinar l'osmolalitat de les solucions preparades, mitjançant un osmòmetre de pressió de vapor. Per altra banda, es determinà també l'osmolalitat de la solució receptora, de manera que coneixem la pressió osmòtica (diferència de pressions) existent sobre la membrana.

Els resultats experimentals obtinguts per a la permeabilitat de Nd(III) a través de membranes amb diferents pressions osmòtiques es representen a la taula següent:

Taula II-7. Influència de la pressió osmòtica

Π (atm)	P (cm/min)
24	0,059±0,003
30	0,063±0,002
36	0,043±0,003
42	0,022±0,001

La representació gràfica d'aquestes dades es mostra a la Figura II-16.

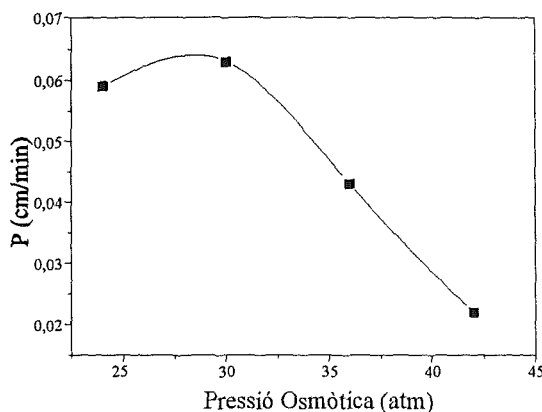


Figura II-16. Representació de la permeabilitat de Nd(III) en funció de la pressió osmòtica sobre la membrana líquida

Al gràfic es pot veure l'efecte que produeix en el sistema el fet de tenir una diferència d'osmolalitat (i per tant, de *potencial químic*) entre els dos costats de la membrana líquida suportada. Aquest estudi s'ha fet mantenint el pH de la solució receptora constant i variant la concentració de NaCl en aquesta solució. La resta de paràmetres s'han mantingut constants.

També s'hi pot observar com a partir d'un cert valor de la pressió osmòtica, el sistema comença a proporcionar valors més baixos de permeabilitat. Igualment és clara l'existència d'una zona inicial en la qual, malgrat l'existència d'una pressió (calculada) considerable, aquesta no és suficient com per a modificar les condicions de la membrana líquida i per tant és possible el treball amb membrana líquida sota una certa pressió osmòtica.

La disminució observada en l'eficiència del transport de neodimi es pot atribuir a dos fenòmens diferents. Per un costat, a la competència del transport d'aigua. Aquest transport, és més important quan més alta sigui la pressió osmòtica del sistema. D'altra banda, pot existir un desplaçament del líquid orgànic i com a conseqüència un decreixement en el transport de Nd(III). Cal assenyalar que l'efecte de la pressió osmòtica és fins i tot més fort que el de la força impulsora deguda als clorurs. Així, s'observa que a l'augmentar la diferència de clorurs (força impulsora) entre les dues solucions aquoses, l'eficàcia del transport baixa enlloc d'augmentar, com a conseqüència de l'augment simultani de la pressió osmòtica. Aquest fet pot donar un fonament definitiu a l'existència d'un efecte osmòtic, efecte amb el que, com hem mencionat, coincideixen diferents autors.

e) Concentració salina a la dissolució de càrrega

S'ha estudiat el valor de la permeabilitat del sistema de separació al variar el valor de la concentració salina (NaCl) en la dissolució carregada. Aquest és un aspecte important ja que, tal i com s'ha esmentat anteriorment el transportador és del tipus solvatant i el transport facilitat que proporciona, implica el co-transport de clorurs i per tant hi ha una dependència de la formació del complex neutre que travessa la membrana, respecte de la concentració d'aquest anió. Aquest estudi es va dur a terme

Resultats

preparant dissolucions carregades de diferent concentració en clorurs. Per tal de compensar el valor de la pressió osmòtica s'ha de variar convenientment la concentració de la sal (NaCl) a la dissolució receptora. Aquest darrer punt pot implicar també una variació a la permeabilitat degut a la dependència de la relació sal/àcid, que també es mostra al present treball.

Els resultats obtinguts experimentalment per a la variació d'aquest paràmetre es recullen a la Taula II-8.

Taula II-8. Influència de la concentració salina a la dissolució de càrrega sobre el coeficient de permeabilitat de Nd(III)

[NaCl] (M)	P (cm/min)
2,0	0,066±0,002
2,5	0,097±0,009
3,0	0,094±0,003
3,5	0,090±0,003

La representació gràfica de les dades es mostra a la figura següent.

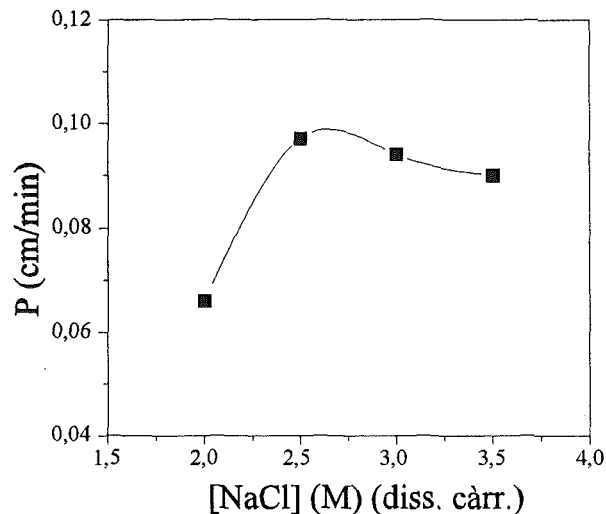


Figura II-17. Representació de la permeabilitat enfront de la concentració de NaCl a la dissolució de càrrega

A la figura anterior s'observa un augment de la permeabilitat quan augmentem la concentració de la sal fins a 2,5 M, degut, possiblement a la naturalesa solvatant de l'extractant. A partir d'aquest punt s'observa una lleugera disminució de la permeabilitat atribuïble al canvi de la relació acid/sal de la dissolució receptora que s'ha anat variant per tal de mantenir la pressió constant en variar la concentració salina a la solució carregada.

És important de parar especial atenció als diferents resultats obtinguts en els casos de l'estudi de l'efecte osmòtic i al de la concentració salina a la fase o dissolució carregada. En els dos casos hi ha un augment de la concentració salina a la dissolució carregada, però amb la diferència de que en un cas hi ha una compensació de la força iònica a la dissolució receptora, mentre que en el cas de l'efecte osmòtic aquesta compensació no tenia lloc. Com a conseqüència del no-ajust de la força iònica el transport esperat hauria de ser igual o més gran que aquell obtingut en augmentar la concentració salina a la fase carregada, ja que a aquest efecte s'hi sumaria el de l'augment de la força impulsora, o sigui, la diferència de concentració de clorurs. Però com ja s'ha dit, la tendència es la contrària, fet que només ens podem explicar pel fort efecte dels efectes derivats de la tendència a l'osmosi, efectes que són clars quan hi tenim una membrana semipermeable clàssica però no tant evidents en un cas com el nostre.

f) Concentració d'agent transportador, Cyanex 925

En aquest cas l'estudi es va dur a terme preparant dissolucions orgàniques de Cyanex 925 en querosè, de diferent concentració, mantenint constants les característiques tant de la dissolució de càrrega com les de la receptora. D'aquesta forma es va estudiar l'efecte de la concentració del transportador sobre el coeficient de permeabilitat del sistema.

Les dades experimentals obtingudes en forma de permeabilitat es mostren a la taula següent:

Taula II-9. Influència de la concentració de l'agent extractant sobre el valor del coeficient de permeabilitat

[Cyanex 925] (M)	P (cm/min)
0,342	0,032±0,003
0,680	0,066±0,002
1,026	0,081±0,003
1,720	0,065±0,004

La representació gràfica corresponent es mostra a la Figura II-19.

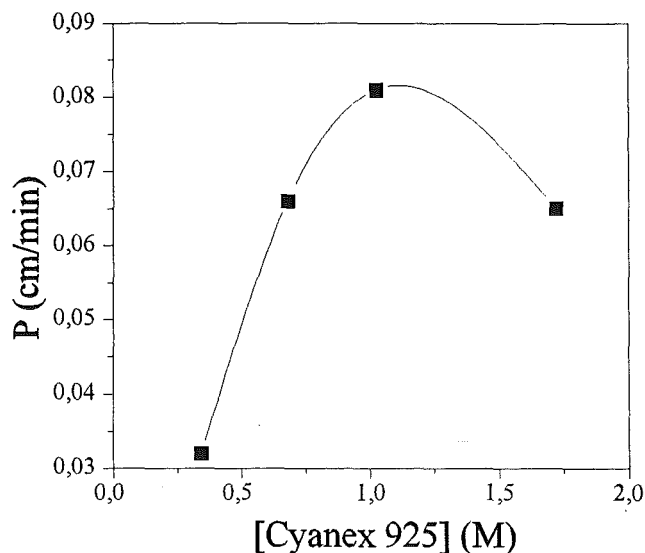


Figura II-19. Variació del coeficient de permeabilitat en funció de la concentració de Cyanex 925 a la membrana

Com s'observa a la figura, hi ha una zona inicial fins a 1,026 M, en la qual la permeabilitat va augmentant mentre augmenta la concentració de Cyanex 925 a la fase orgànica per tornar a disminuir a partir d'aquest valor.

Es pot afirmar que per a un funcionament efectiu de la membrana líquida, cal una concentració relativament elevada de l'agent transportador, si ho comparem al que passa amb altres agents transportadors. Això es pot atribuir a una estabilitat relativament baixa del corresponent solvat Nd(III)-Cyanex 925. Al mateix temps la disminució del transport, a partir d'un cert valor de la concentració de Cyanex 925, es podria explicar per l'augment en la viscositat de la fase orgànica, el que fa baixar la mobilitat de les espècies i per tant la seva difusió a través de la membrana.

g) Influència de l'anió sulfat sobre la permeabilitat del sistema

Per tal de determinar l'efecte d'altres anions al transport de Nd(III), s'ha assajat l'efecte del sulfat, que sovint és present. Això s'ha fet tenint aquest anió tant a la dissolució de càrrega com a la receptora i observant el seu efecte sobre la permeabilitat. A la solució receptora ha estat utilitzat sense presència de clorur, mentre que a la dissolució de càrrega ha estat emprat el sulfat en presència majoritària de clorur. Igualment s'ha estudiat l'efecte de l'acidesa del medi, variant les relacions molars entre el sulfat i l'àcid sulfúric presents.

En primer lloc es va comparar amb el sistema que contenia només clorurs a la dissolució receptora. Es pretenia veure l'efecte de la concentració d'extractant, quan la solució receptora era d'àcid sulfúric.

Els resultats experimentals es mostren a continuació:

Taula II-10. Coeficient de permeabilitat en funció de la concentració de Cyanex 925 a la fase membrana. Dissolució carregada 1,5 M NaCl i 1,0 M H₂SO₄. Dissolució receptora 1,0 M H₂SO₄

[Cyanex 925] (M)	P (cm/min)
0,171	0,008±0,001
0,342	0,044±0,004
0,680	0,097±0,005
1,026	0,172±0,004
1,720	0,123±0,005

La representació gràfica de les dades és a la Figura següent.

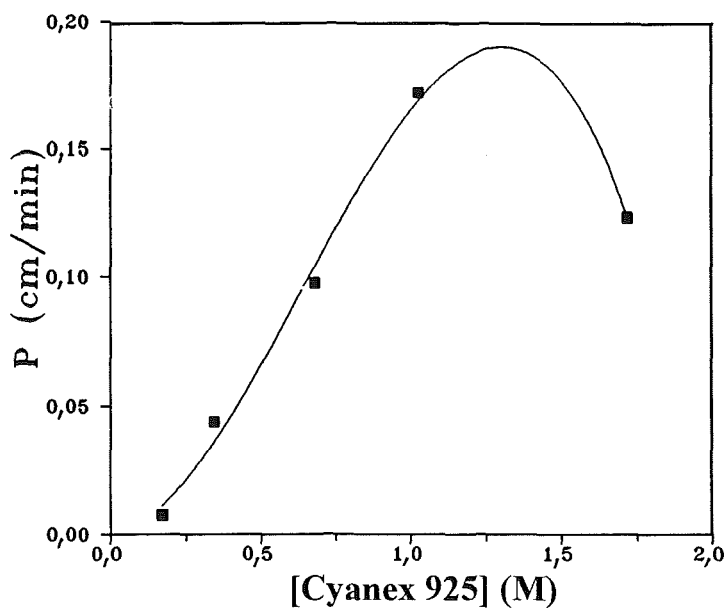


Figura II-20. Coeficient de permeabilitat en funció de la concentració de Cyanex 925 en presència de sulfat a la dissolució receptora

Es pot veure que la forma és molt semblant a la obtinguda en el cas que fèiem àcid clorhídric com a dissolució receptora, però els valors de permeabilitat obtinguts són més alts ara. Aquest fet podria fer pensar que la utilització del l'àcid sulfúric com a dissolució receptora seria més adequada. Per tal de tenir una certesa dels resultats de transport obtinguts, com en tots els casos anteriors, es va dur a terme una anàlisi del contingut de Nd(III) a la dissolució receptora. Aquest es feia per espectroscòpia d'emissió en plasma (ICP) i va determinar que la retroextracció en aquestes condicions no procedeix. Com a conseqüències, la totalitat del catió metàl·lic desaparegut de la fase carregada, lluny d'ésser transportat fins a la fase receptora, és retingut en la membrana.

Per a aprofundir en la influència de l'anió sulfat sobre el transport es va fer un segon estudi, en el que es variava l'acidesa de la dissolució receptora. Aquest es va fer variant les relacions molars entre el sulfat de sodi i l'àcid sulfúric, les permeabilitats obtingudes són les presents a la Taula II-11.

Taula II-11. Influència de la relació $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_4$ sobre el valor del coeficient de permeabilitat

X (H_2SO_4)	P (cm/min)
0,20	0,049±0,004
0,80	0,151±0,009
1,00	0,310±0,20

La seva representació gràfica és:

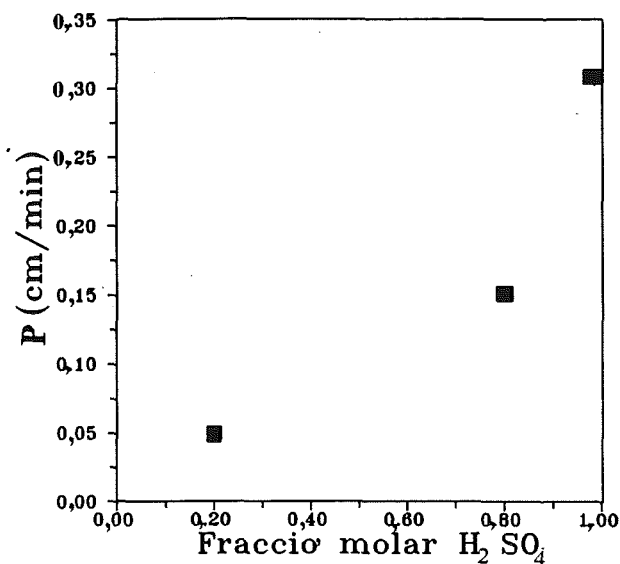


Figura II-21. Efecte de l'acidesa a la dissolució receptora sobre el coeficient de permeabilitat en presència de sulfat.

Al gràfic s'observa clarament com la presència de l'àcid afavoreix l'augment de la permeabilitat del sistema, podent afirmar que el sulfat com a tal no té un efecte important, si bé és el sulfúric el que té un efecte sinèrgic sobre l'extracció (no de la retroextracció).

Això es pot interpretar com que el sulfúric provoca l'extracció de complexos mixtos d'aquest àcid i Nd(III), que serien molt estables en fase orgànica i que per tant tindrien una fàcil extracció i difícil retroextracció.

El sulfúric tot i ésser present en la dissolució receptora i no a la de càrrega, fa que s'obtinguin majors valors de permeabilitat aparents, o sigui, fa que a la interfase dissolució carregada-membrana es produeixi un afavoriment de la formació del complex que és difós cap la fase orgànica. Això és així ja que l'àcid sulfúric és ben extret pel Cyanex 925²⁰¹, i un cop present a la fase membrana facilita la formació del complex esmentat a la interfase amb la dissolució que conté neodimi. Aquest complex tindria una estabilitat prou gran com per ésser format ràpidament però de difícil destrucció per a dur a terme el pas del catió cap a la fase aquosa receptora.

h) Pre-càrrega de la membrana amb Nd(III)

S'ha estudiat el sistema de separació utilitzant una fase orgànica carregada de Nd(III), mitjançant una extracció líquid-líquid prèvia, i comparant amb els sistemes en els quals inicialment no hi ha metall en aquesta fase. Els resultats de permeabilitat trobats són pràcticament iguals, tal i com es pot observar en la taula següent:

Taula II-12. Influència de la precàrrega de la fase orgànica amb Nd(III)

Fase de càrrega	P (cm/min)
Carregada Nd(III)	0,0123±0,0007
No Carregada Nd(III)	0,0117±0,0002

En canvi s'ha determinat una diferència en els valors obtinguts de concentració de Nd a la solució receptora. S'observa que quan treballem amb la fase orgànica carregada, la quantitat de Na que es rastre és pràcticament igual a la que s'ha extret. Això no és així quan la membrana és descarregada de metall. En aquest cas el valor de la quantitat de Na que s'extreu és més alta que la que es troba per retroextracció a la solució receptora.

Això s'explica pel fet que una part del metall extret per la membrana queda retingut en ella, fins a arribar a un equilibri entre les concentracions del catió present en les respectives fases orgànica i l'aquosa carregada. Si la membrana és carregada prèviament, arribant a una pre-equilibració en neodimi, no retindrà més metall i per tant aquest serà desplaçat per tal de restablir les condicions, permeten així la seva retroextracció ràpida, és a dir el seu transport.

Finalment hem de destacar la optimització de les condicions de treball, mitjançant l'estudi sistemàtic de les variables ens ha permès observar, sobre la permeabilitat del sistema: una baixa influència de l'agitació, així com un efecte notable de la concentració de l'agent transportador, de la concentració salina de la solució carregada, i de la relació molar d'àcid sulfúric/sulfat a la solució receptora.

Com a variables més determinants del procés de transferència, cal remarcar l'acidesa, tant de la dissolució de càrrega com de la receptora i la pressió osmòtica.

Resultats

Aquestes variables tenen una gran influència sobre el transport de Na(III) estudiat. Són especialment importants els resultats de l'estudi sobre l'efecte que la pressió osmòtica exerceix sobre el valor del coeficient de permeabilitat, que suposen la contribució més innovadora del present estudi.

Selectivitat del procés de transport a la membrana líquida

Per a aquest estudi es van triar quatre lantànids: iterbi, terbi, neodimi i lantà, és a dir, dos lantànids pesants i dos de lleugers. Els resultats en forma de coeficient de permeabilitat dels elements a partir de mostres d'un sol lantànid es presenten a la Taula II-13. En cadascun dels experiments la dissolució de càrrega es va ajustar a pH 4,0 en un medi 2,5 M NaCl i contenint una concentració de 5 ppm en l'element a transportar. La dissolució receptora, per la seva banda, era una dissolució 1,0 M en HCl.

Taula II-13. Permeabilitats corresponents a mostres individuals mitjançant Cyanex 925

catió	lantà	neodimi	terbi	iterbi
P(cm/min)	0	0,0439	0,0658	0,2444

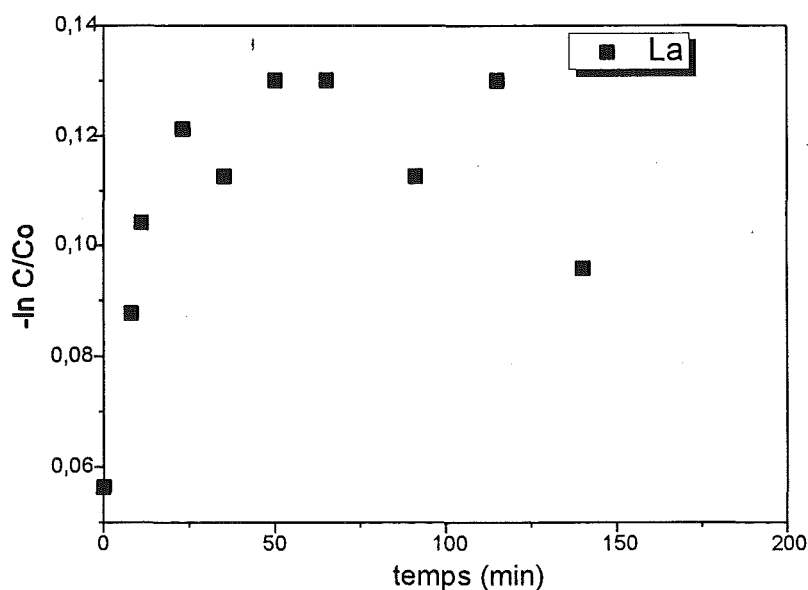


Figura II-22. Dades sobre el transport de lantà a través de la membrana líquida suportada de Cyanex 925

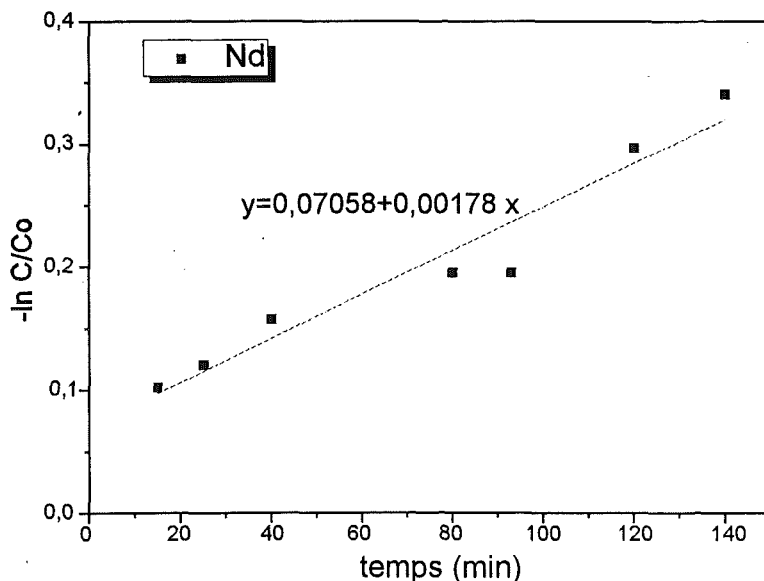


Figura II-23. Dades sobre el transport de neodimi a través de la membrana líquida suportada de Cyanex 925

Com es pot veure a la taula i al corresponent gràfic, hi ha una diferència en la permeabilitat corresponent als diferents lantànids i es pot veure una clara tendència que demostra que en les mateixes condicions, com més pesant és el catió, més gran és el transport per part del Cyanex 925.

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	-----------	----	----	----	----	-----------	----	----	----	----	-----------	----

Podem veure que l'iterbi presenta el coeficient de permeabilitat més alt, seguit del terbi, el neodimi i que finalment el lantà no presenta un transport detectable en les presents condicions, com es pot veure a la Figura II-22.

A partir dels resultats anteriors es van dissenyar experiments de transport en els quals la dissolució carregada era una mescla sintètica dels quatre lantànids estudiats prèviament i de forma individual. Així doncs, tindrem com a dissolució carregada amb 5 ppm de cadascun dels cations (Yb(III), Er(III), Nd(III) i La(III)), NaCl 2,5 M a un pH de 3,5. La dissolució receptora es mantindrà igual que en els anteriors experiments, 1M

HCl.

El seguiment del transport s'ha portat a terme per cromatografia d'alta resolució amb les condicions optimitzades en aquesta tesi i que es detallen al Capítol V. Un cop s'han posat en funcionament els motors d'agitació es prenen mostres de 0,5 mL mitjançant una micropipeta. Això es fa tant per a la dissolució carregada com per a la receptora. Les mostres obtingudes varen ésser injectades al sistema de cromatografia per tal de determinar la seva composició. Els resultats obtinguts en formes d'àrea ens posen de manifest l'evolució de cadascuna de les espècies dins el sistema de transport.

Taula II-14. Determinació de la concentració en la mescla de lantànids en els experiments de separació amb MLS contenint Cyanex 925

temps (min)	A(Nd)/A(La)	A(Tb)/A(La)	A(Yb)/A(La)
8	1,285	2,288	2,185
33	1,01	1,373	0,918
52	0,958	1,299	0,713
70	0,779	1,063	0,456

S'assumeix que el lantà es manté constant tal i com és de preveure pels resultats obtinguts anteriorment, en les experiències de transport pels elements individuals, en els que no hi havia evidència de transport de lantà. Tanmateix, les diferències de transport entre les altres espècies és la corresponent als estudis individualitzats. D'aquesta forma podem veure la disminució en la concentració d'iterbi més ràpida que la corresponent al terbi i aquesta més ràpida que la corresponent al neodimi.

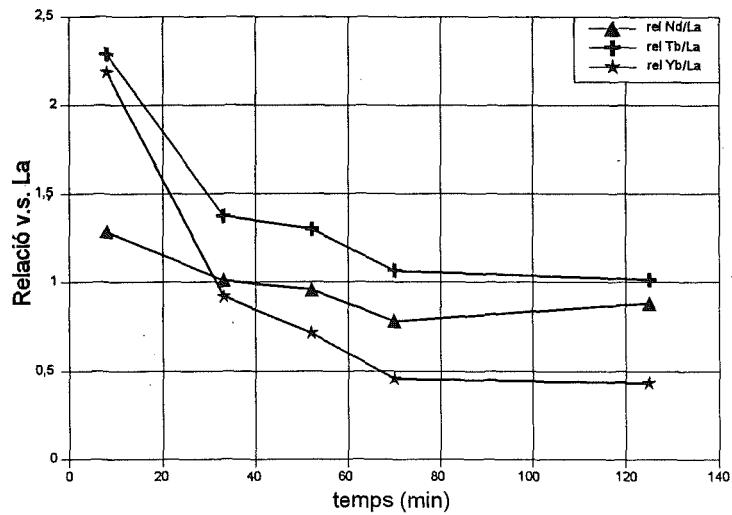


Figura II-24. Evolució de la mescla de lantànids en la seva separació amb la MLS de Cyanex 925

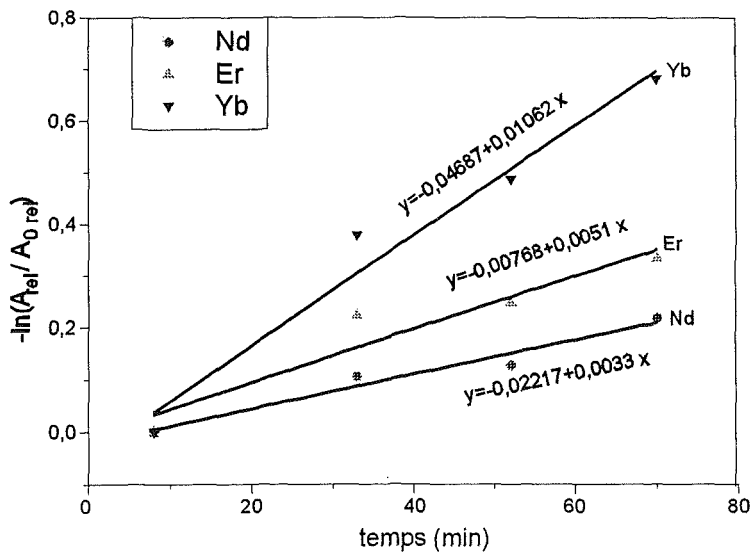


Figura II-25. Representació de les dades de transport dels elements lantànids de la mescla

Els resultats mostrats expressen en primer lloc una molt bona separació de

l'iterbi respecte de la resta dels elements. Per altra banda, els altres lantànids mostren diferents velocitats de transport i per tant la seva separació és també possible.

Per a cadascun dels elements podem determinar els *factors de separació* que ens indiquin el grau de selectivitat del mètode. Per això podem definir el factor de separació α_A^B com al quocient entre les permeabilitats d'A i de B, essent A i B dos elements a separar.

$$\alpha_A^B = P_B/P_A$$

Dels resultats de transport individual podem calcular diferents factors de separació per a diferents parelles de lantànids (Taula II-15).

Taula II-15. Factors de separació per a parelles de lantànids

	Tb/Nd	Yb/Nd	Yb/Tb
α (fact. sep)	1,5	5,6	3,7

Pel que fa a la dissolució receptora en els experiments fets amb mescla de lantànids es va determinar el contingut dels lantànids en funció del temps. La determinació es va fer amb el mateix mètode cromatogràfic. El resultat va ser la detecció d'iterbi a partir dels 33 minuts d'experiència i cap altre element va ser detectat en les dues primeres hores (Taula II-16).

Taula II-16. Evolució de l'Yb(III) a la dissolució receptora a partir d'una mescla

	33 min	52 min	70 min	95 min	125 min
Yb (ppm)	0,24	0,34	0,67	0,76	1,07

El càlcul del coeficient de permeabilitat, ens dona un transport més lent a aquell que s'obtenia a l'experiment individualitzat, realitzant les determinacions a la dissolució de càrrega (Figura II-25).

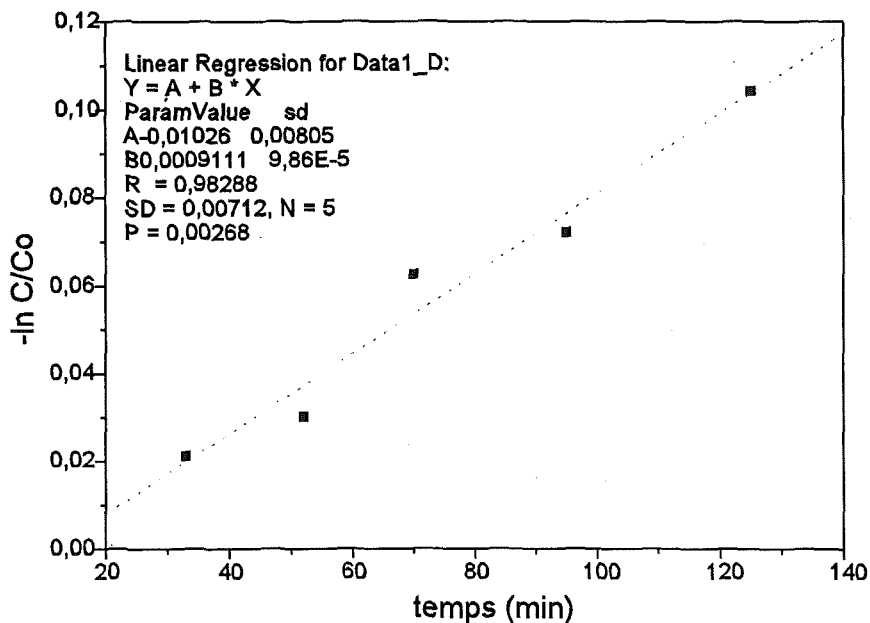


Figura II-25. Recta de transport per a les dades de la dissolució receptora (Yb)

Per altra banda, cap altre dels cations lantànids present a la dissolució de càrrega ha estat detectat dins de l'interval de les dues primeres hores a la dissolució receptora.

De les dades esmentades de l'estudi de la mescla sintètica en podem treure la conclusió de que l'agent transportador presenta una bona selectivitat respecte d'un dels cations estudiats, fins al punt de proporcionar una dissolució receptora en la qual només hi detectem la presència d'iterbi enlloc dels quatre lantànids de la situació inicial.

CAPÍTOL III

MEMBRANES POLIMÈRIQUES ACTIVADES

INTRODUCCIÓ

El treball que presentem s'inscriu dins d'un projecte de recerca que té com a objectiu el desenvolupament de nous mètodes d'immobilització d'agents transportadors en membranes líquides per al bombeig selectiu d'espècies químiques.

La idea original és la de produir el suport polimèric en presència de l'agent transportador, el que donarà propietats particulars i diferenciades a la membrana resultant.

Donades les característiques del mètode emprat, passem a descriure el procés de preparació de les membranes compòsit que estan en estreta relació amb l'estudi que presentem.

Membranes compòsit

Una membrana compòsit és el resultat de la combinació de dos o més membranes, essent cadascuna de diferent naturalesa. La situació més habitual és aquella corresponent a les membranes d'osmosi inversa, de separació de gasos i de pervaporació, en les quals tenim una capa densa de 0,02-2 micres no porosa, dipositada sobre una capa porosa d'espessor de l'ordre del centenar de micres.

Dels diferents mètodes, ja esmentats, per a la preparació de membranes compòsit ens centrarem en les preparades per precipitació interfacial, ja que és el mètode emprat en el nostre treball experimental i és també el mètode més estès en la preparació de membranes comercials. En la preparació d'aquestes membranes hi ha paràmetres que són determinants de les propietats de les membranes: suport microporós emprat, concentració dels reactius de la polimerització, el mètode d'aplicació dels precursors polimèrics, el procés d'assecat, (incloent-hi el temps i la temperatura d'assecat) els possibles post-tractaments i finalment el procés de rentat de les membranes una vegada finalitzada la preparació.

El material microporós pot ser una membrana d'ultrafiltració. La més comuna de les membranes emprades es la constituïda per polisulfona. Sobre aquesta capa

microporosa es du a terme la polimerització interfacial. En el nostre cas, aquesta polimerització representa la formació d'una capa densa de poliamida. Els precursors de la qual són un compost amínic (1,3-fenilendiamina) i un clorur d'àcid (1,3,5-triclorur de tricarbonil benzè). L'amina pot ser de naturalesa variada entre les quals a la literatura es troben treballs en els que s'usen: la polietilenimina, diamines aromàtiques i alifàtiques, entre d'altres.^{143,144}

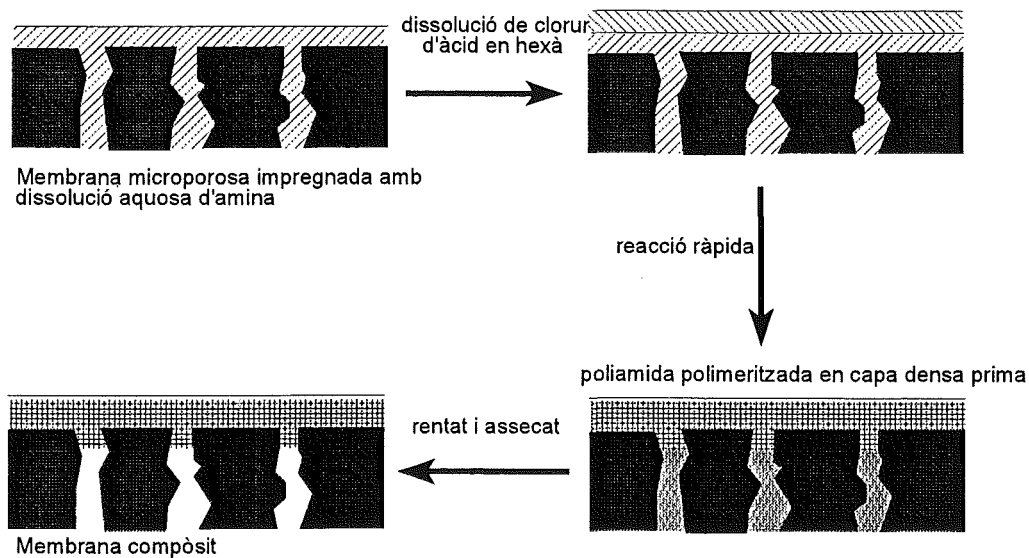


Figura III-1. Polimerització interfacial per a la capa de poliamida

La polimerització té lloc a la interfase entre la fase aquosa de l'amina i la fase orgànica (freó o hexà) del clorur d'àcid amb lleuger desplaçament cap a l'interior de la fase orgànica ja que la solubilitat de l'amina en aquesta fase es més alta que la del clorur d'àcid en l'aquosa. Així doncs, la polimerització tindrà lloc de forma molt superficial, mentre que als porus de la capa porosa hi romandrà un excés de l'amina precursora. En un pas posterior a la polimerització apliquem calor per tal d'assecar i d'augmentar l'entrecruament de la poliamida formada.¹⁴⁵ En alguns casos, la utilització

d'una poliamina (p.e. polietilenimina), com a amina en la formació de la poliamida, té com a conseqüència la formació d'una capa de poliamina dins els porus de la membrana porosa. En aquest cas s'obtenen 3 capes, ja que a part del material porós i la poliamida, tindrem una capa de la poliamina en els porus de la membrana porosa. Altres treballs com el realitzat per Cadotte¹⁴⁶ mostren la preparació de membranes compòsit emprant com a amina precursora una diamina aromàtica, les membranes obtingudes contenen una capa porosa de polisulfona sobre la qual es va polimeritzar una poliamida aromàtica per precipitació interfacial.

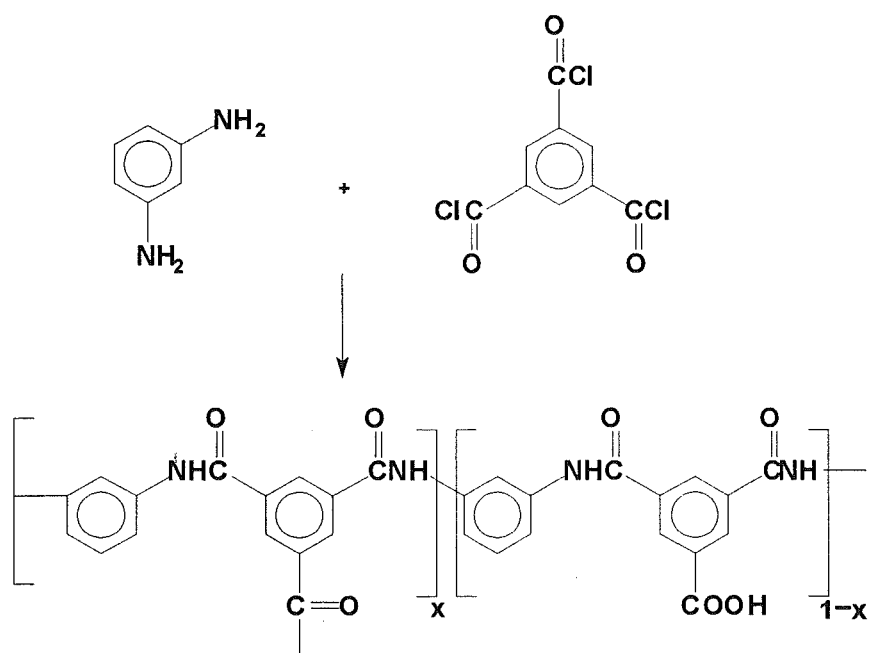


Figura III-2. Poliamida formada a les membranes polimèriques FT-30

Processos de fabricació

Un desenvolupament industrial important ha estat la possibilitat de la fabricació en continu de membranes compòsit, amb la qual cosa s'obtenen quantitats grans de membrana amb característiques bastant homogènies. Un esquema clàssic del sistema de preparació es mostra en la Figura III-3, per a la obtenció de la polimerització interfacial. La obtenció de la capa porosa es pot també dur a terme de forma contínua (Figura III-4).

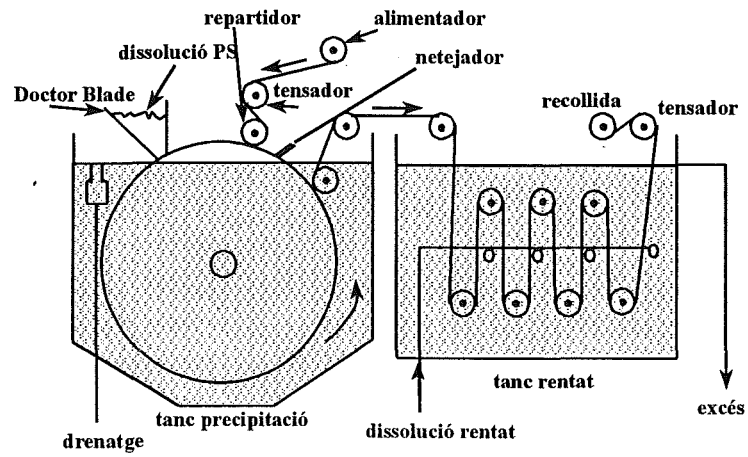


Figura III-3. Procés en continu per a fabricació de membranes de polisulfona emprant un disseny de Loeb-Sourirajan ¹⁴⁷

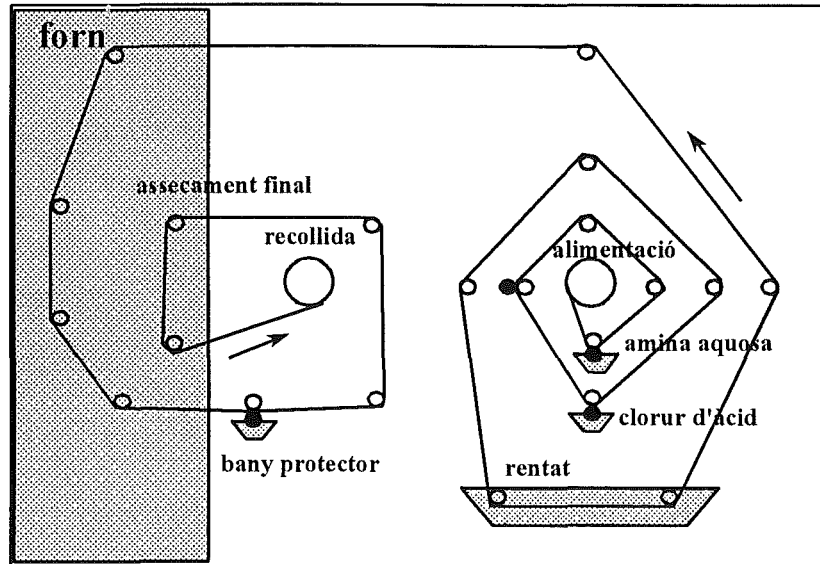


Figura III-4. Esquema d'una unitat de fabricació en continu de membranes compòsit

Activació¹⁵⁷

En la descripció de les membranes compòsit es posa èmfasi en la diferenciació entre la manca de selectivitat de la capa microporosa enfront del la important selectivitat de la capa densa. En el cas de les membranes activades aquesta selectivitat serà encara més gran ja que incorporarem un reactiu amb un grup amb selectivitat vers unes determinades espècies. La novetat més important és la possibilitat d'obtenir una membrana compòsit activada que transporti de forma *facilitada* un cert nombre de components, i al mateix temps poder discriminar els lantànids aplicant-hi una diferència de velocitat en aquest transport, tal i com s'ha fet amb les membranes líquides suportades estudiades en el capítol anterior. Així, incorporarem un agent transportador a la membrana, que ara, a diferència del que passava amb les MLS, l'agent transportador estarà molt més integrat en el suport polimèric. Aquesta integració hauria de fer augmentar l'estabilitat de les membranes líquides, encara que com a desavantatge s'espera un transport més lent que pel cas de les membranes líquides.

La idea de l'activació es remunta als anys 50. Pertanyents a aquest temps es troben treballs sobre la modificació de cel·luloses per a l'obtenció de membranes bescanviadores de ions. En aquest cas, les membranes es prepararen per a la seva utilització en la separació de proteïnes.^{149,150} Amb aquests objectius de separació selectiva amb membranes s'han desenvolupat diferents treballs dins el camp de la bioquímica.^{151,152}

Són de remarcar els primers treballs realitzats en la immobilització sobre membranes microporoses de Nylon-6 (poliamida). En aquests casos es feia la immobilització d'enzims sobre la membrana de Nylon-6 per tal d'aconseguir la separació de components biològics amb una alta selectivitat.¹⁵³ Amb aquest objectiu de selectivitat s'han desenvolupat altres metodologies de preparació de membranes.^{154,155}

Com hem dit anteriorment, en el present estudi, aprofitant la tècnica de preparació de membranes compòsit, inclourem com a agent transportador el reactiu extractant àcid di-2-til-hexilfosfòric.¹⁵⁶ En aquest apartat es determinarà el funcionament de les membranes amb aquestes característiques, de les que s'esbrinarà la relació entre la quantitat de complexant (DEHPA) utilitzat i la permeabilitat obtinguda. Igualment es presenten alguns resultats de caracterització de les membranes, incloent-hi la determinació del contingut total de fòsfor de la capa de poliamida.¹⁵⁷

EXPERIMENTAL

Reactius i dissolucions

- N,N-Dimetil Formamida, p.a., Fluka, Suïssa
- 1,3-Fenilendiamina, Merck, Alemanya
- 1,3,5-Triclorur de tricarbonil benzè, Aldrich, E.U.A.
- Àcid di-2-etil-hexilfosfòric (DEHPA), 96%, PDH, Anglaterra
- Hexà, p.a., Carlo Erba, Itàlia
- Nitrat de neodimi, Fluka, Suïssa
- Polisulfona U-3500, Union Carbide, E.U.A.

Les dissolucions de càrrega es van preparar amb nitrat de neodimi (p.a. Fluka), ajustant el valor de pH amb dissolució d'àcid nítric (p.a. Fluka). Les dissolucions receptores consistien en àcid clorhídric (p.a. Fluka) de concentracions variables segons el cas.

Instrumentació

- Agitador de pales mecànic, Heidof, Alemanya
- Barres pel·liculadores de 150 i 200 micres.

PROCEDIMENT

L'estudi que presentem inclou tant la preparació de les membranes polimèriques amb el transportador líquid incorporat, com la caracterització.

Preparació de les membranes

La preparació d'aquestes membranes comporta la obtenció de dues formes polimèriques que estaran en íntim contacte. Aquestes són les característiques principals i també la dificultat més gran per a la seva preparació.

Tal com s'ha mencionat anteriorment, les membranes compòsit tenen en primer lloc un **suport polimèric microporós**, en el nostre cas, aquest ha estat un polímer de polisulfona. Per a la seva obtenció cal preparar una dissolució orgànica de polisulfona, per això es pesa una quantitat de polisulfona U-3500 Union Carbide i es posa en un matràs de tres boques al qual s'hi afegeix una quantitat de dissolvent orgànic, hexà. Degut a la lenta solubilitat dels components, es munta un sistema d'agitació prou robust que permeti aquest procés per agitació durant unes 12 hores. Passat aquest temps, s'obté una perfecta dissolució de polisulfona en hexà. Aquesta dissolució ara és llesta per a ser pel·liculada sobre un suport no-teixit, controlant l'espessor de la pel·lícula i posteriorment es fa precipitar el polímer de polisulfona mitjançant *una inversió de fase*, posant la pel·lícula en contacte amb aigua. Obtenim d'aquesta forma una fina capa de polímer de polisulfona.

Sobre el polímer obtingut, que no és més que una membrana per a ultrafiltració de característiques hidrofíliques, hi hem de col·locar una capa de polímer actiu per a la separació de lantànids. El polímer que hi formarem serà basat en una poliamida. El mètode clàssic d'obtenció de poliamides s'ha modificat lleugerament. De forma genèrica, el procés es basa en la reacció que té lloc entre una diamina i un clorur d'àcid per a formar una poliamida. En el moment de la polimerització s'hi incorpora una certa quantitat l'agent transportador que queda atrapat en el polímer. En el nostre cas s'ha triat l'àcid 2-etil-hexilfosfòric (DEHPA). Aquest va ser triat pel coneixement s'en té al nostre grup de recerca, tant de l'extracció líquid-líquid de lantànids com del seu comportament en membranes líquides suportades.⁵⁴

Caracterització

Per a caracteritzar el funcionament de les membranes preparades anteriorment s'han fet els següents estudis:

- 1) estudis estructurals
- 2) estudis sobre els processos de transport:
 - fenòmens d'osmosi
 - transport dels ions metàl·lics

1) *Estudis estructurals.*

A partir dels estudis fets mitjançant Microscopia d'Escombrat Electrònic (*Scanning Electronic Microscopy, SEM*) determinarem l'estructura microscòpica en cadascuna de les dues capes que conformen la membrana. Per a aquest motiu es varen fer escombrats amb SEM de les diferents membranes preparades en els nostres laboratoris.

La Microscopia d'Escombrat Electrònic requereix per a la preparació de les mostres a determinar, un assecament previ de les mateixes. Les mostres són col·locades en un porta-objectes especial i introduïdes en un ambient buit dins el qual se'ls hi farà una metal·lització, és a dir, sobre la seva superfície se'ls hi dipositarà una fina pols d'or. Així les mostres són llestes per a la realització de la microscopia.

La tècnica SEM es basa en la incidència d'un feix d'electrons sobre les superfícies en estudi. La incidència sobre les partícules d'or dipositades fa que s'emetin electrons que són captats per una pantalla sensible obtenint-se finalment la imatge de la superfície de la mostra amb una sensibilitat que ens permet tenir detalls de la dècima de micra. La mostra pot ésser enfocada sobre diferents parts, superfícies, talls i cantonades, detalls amb els que podrem veure tant l'estructura interna com la superfície de la membrana de manera que els podem correlacionar amb les característiques de la seva preparació.

És especialment important la informació que s'obté tant dels gruixos de les membranes com en la uniformitat en la mida i forma dels porus obtinguts.

També s'ha fet la determinació del contingut en fòsfor mitjançant espectroscòpia d'acoblament inductiu (ICP). El procediment ha consistit, en primer lloc en la digestió de la membrana per l'acció d'alcohols.¹⁵⁷ Així doncs, es pesa una porció de membrana que es posa en contacte amb el dissolvent orgànic que farà l'extracció de l'àcid fosfòric de la poliamida. Per aquest procediment s'obté un extracte que es porta a sequedat. Finalment es dissol amb aigua fins a un volum de 25 mL. El contingut de fòsfor determinarà el nivell de l'agent transportador ja incorporat a la capa de poliamida.

2) *Estudi sobre els processos de transport*

- *fenòmens d'osmosi*. Les membranes compòsit són emprades per a diferents processos que impliquen osmosi, així doncs és d'esperar que les membranes compòsit activades permetin el flux d'aigua al seu través com a conseqüència dels processos d'osmosi, sempre que s'hi donin les condicions oportunes, és a dir l'existència d'una diferència contingut salí entre les dissolucions que separa la membrana. Així, s'han preparat experiments per a l'estudi del pas d'aigua a través de la membrana. Per això, s'han imposat condicions prou dràstiques a fi d'aconseguir un resultat esclaridor. S'ha emprat una membrana compòsit que no contenia agent transportador i s'ha col·locat entre dues dissolucions entre les quals hi havia una diferència de força iònica gran: 2,0 M NaCl i aigua bidestil·lada. El descens del volum de la dissolució pura indicarà el pas de dissolvent cap a la dissolució d'alt contingut salí. També s'ha determinat el pas d'aigua a través de les membranes preparades amb la incorporació de DEHPA.

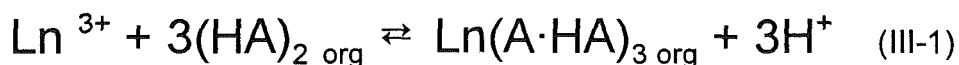
Transport de ions metàl·lics. Amb l'objecte de determinar el transport de ions metàl·lics mitjançant les membranes activades i de realitzar un estudi comparatiu amb d'altres possibles situacions,, es van realitzar experiments de transport utilitzant com a dissolució de càrrega una que contenia 5 ppm de neodimi a pH 3,0. Com a dissolució receptora es va emprar una d'àcid nítric 0,1 M o bé dissolucions d'àcid clorhídric a

concentracions de 2,0-2,5 M. Entre aquestes dissolucions s'hi col·locaven els diferents tipus de membranes, emprant la cel·la de transport mostrada per als experiments amb membranes líquides suportades (Figura II-8).

En primer lloc es van estudiar membranes de polisulfona. Amb aquests experiments es pretenia veure la possible difusió de l'ió metàl·lic a través d'una membrana que és hidrofílica. A continuació es va fer el mateix tipus d'experiment amb membranes compòsit que no contenien agent transportador. Tots aquests experiments varen ser repetits un nombre suficient de vegades. Les membranes compòsit a base de poliamida/polisulfona es van impregnar amb kerosè o bé amb una dissolució 20 mM de DEHPA per tal de determinar el transport en condicions iguals a les que duen a terme amb MLS. La impregnació es va fer per imbibició usant un bany d'ultrasons durant 5 minuts.

Finalment es van emprar les membranes activades preparades amb diferents composicions pel que fa a la fase orgànica emprada per a la polimerització de la poliamida amb concentracions de 25, 50, 100, 200, 400, 500 i 700 mM en DEHPA.

Es van fer servir dissolucions de càrrega amb 5 ppm Nd(III) a pH 3,0, iguals a les emprades per a l'estudi amb les MLS, mentre que la dissolució receptora va ser 0,1 o 1,0 M en àcid nítric o bé 2,0-2,5 M en clorhídric. La concentració de la dissolució receptora és crítica pel que fa al transport facilitat amb DEHPA doncs la reacció de bescanvi és la resultant de la competència entre el protó i el catió metàl·lic (Ln^{3+}).¹⁵⁸



Es van dur a terme experiments de transport de neodimi utilitzant les membranes preparades en les que es va estudiar l'efecte de la concentració de l'agent transportador sobre el transport de neodimi. Tots els experiments van ser repetits un mínim de dues vegades.

Per a l'obtenció de les dades analítiques de transport es va fer servir el sistema FIA basat en Arsenazo III explicat al segon capítol d'aquesta tesi. Si més no, per a la

determinació de les concentracions de neodimi en la dissolució receptora es va fer servir el sistema de cromatografia HPLC explicat al capítol V. També es va fer servir el mètode de cromatografia per a comprovar algunes mostres de les dissolucions de càrrega.

L'anàlisi de les mostres de la dissolució receptora és determinant per a la comprovació de l'existència d'un transport efectiu ja que la permeabilitat s'ha obtingut amb l'anàlisi de les mostres de la dissolució carregada, que es prenen in situ gràcies al sistema d'anàlisi en continu.

Per tal de tenir més informació de caire comparatiu sobre el transport que s'estudia, es van realitzar experiments separats amb membranes compòsit preparades amb DEHPA 500 mM es van impregnar amb kerosè, una dissolució 500 mM de DEHPA en kerosè i amb 500 mM de DEHPA en hexà, utilitzant el bany d'ultrasons durant 5, tot determinant-ne la seva capacitat de transport de neodimi.

També es va determinar el temps de vida de les membranes, tant durant el seu temps de treball com de magatzematge. Pel que fa al primer cas, es va determinar periòdicament la capacitat de les membranes per a seguir transportant neodimi. En l'altre cas, s'ha comparat els resultats de transport per a diferents membranes preparades conjuntament i utilitzades en moments molt diversos després d'un temps d'emmagatzemament. D'aquesta manera es pot determinar l'estabilitat de les membranes en els diferents estats en els quals es poden trobar.

RESULTATS

D'acord amb la metodologia de l'estudi realitzat, els resultats obtinguts corresponen a la caracterització tant de l'estructura de les membranes preparades, com dels processos de transport en aquestes membranes.

1) Estudis estructurals

En la preparació de les membranes activades cal diferenciar dues parts ben diferenciades, l'obtenció d'un suport porós (polisulfona) i la d'una capa densa basada en poliamida que en el nostre cas presenta la immobilització de l'àcid di-2-etil-hexilfosfòric (DEHPA).

Els resultats obtinguts amb aquest tipus d'estudis han estat tant del tipus químic com purament morfològics, és a dir, de l'aparença física de les membranes. Aquest últim aspecte és el que s'ha posat de manifest amb els estudis de *Microscopia d'Escombrat Electrònic* (SEM).

Amb les fotografies obtingudes s'ha aconseguit informació de la porositat de la polisulfona, tant superficial com transversalment, del grau de compactament de la capa densa de poliamida, mostrant-se la influència de la concentració de DEHPA en aquest aspecte.

Capa de polisulfona. Les fotografies obtingudes ens donen informació de l'ordre de les micres. A aquesta escala es pot apreciar perfectament les porus en totes les polisulfones analitzades. A la Figura III-5 es pot veure una imatge superficial d'una polisulfona obtinguda per inversió de fase en aigua destil·lada.

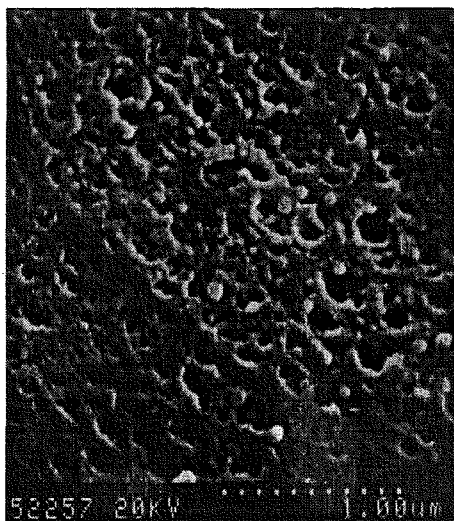


Figura III-5. Imatge de la superfície d'una membrana de polisulfona, obtinguda mitjançant microscopia d'escombrat electrònic

L'escala és de la micra i es pot veure perfectament la porositat de la mostra, que no presenta gran dispersió aparent en la mida dels porus. La porositat d'aquest tipus de membrana es pot comparar amb la que presenta una membrana comercial Millipore de PVDF, utilitzades com a suport sòlid als experiments de membranes líquides suportades (Figura III-6).

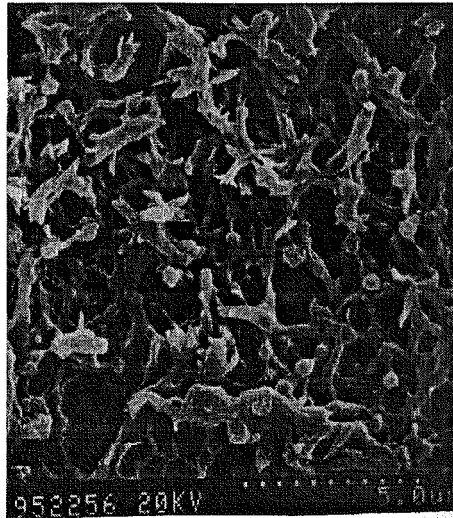


Figura III-6. Membrana de PVDF (Millipore GVMP 04700) usada en MLS. Imatge obtinguda per microscopia d'escombrat electrònic

Aquesta fotografia ens mostra una gran porositat, tot i que l'escala és de 5 micres, menys ampliada que en el cas de la Figura III-5.

Una altra informació sobre la polisulfona es pot obtenir amb les mostres detalls transversals, molt importants ja que ens donen informació sobre la forma del porus al llarg de la membrana. Si bé la forma ideal és la corresponent a uns porus cilíndrics i llargs a través de la membrana, al nostre cas hem obtingut la geometria que es pot observar a la Figura III-7. Els porus obtinguts a les membranes preparades per nosaltres, si bé no tenen la forma ideal, si ens permeten la utilització per al nostre objectiu, el d'obtenir membranes actives per al transport selectiu d'ions. En possibles treballs posteriors la geometria dels porus serà un aspecte a optimitzar, optimitzant els banys de coagulació de la polisulfona. En el present treball hem centrat els esforços en la immobilització del transportador a la capa densa i en la determinació del transport associat dels lantànids.