

00582
②



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Extracción y transporte de cadmio(II) y
plomo(II) mediante acarreadores selectivos
en sistemas de membranas líquidas
soportadas

201628

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA ANALITICA)

P R E S E N T A

JULIO CESAR AGUILAR CORDERO



MEXICO, D.F.

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	Dr. Antonio Campero Celis
PRIMER VOCAL	Dr. Richard A. Bartsch
SEGUNDO VOCAL	Dr. Anatoli K. Iatsimirski
TERCER VOCAL	Dr. Juan Manuel Fernández González
SECRETARIO	Dr. Ignacio González Martínez
PRIMER SUPLENTE	Dra. Luz Elena Vera Ávila
SEGUNDO SUPLENTE	Dr. Alejandro Baeza Reyes

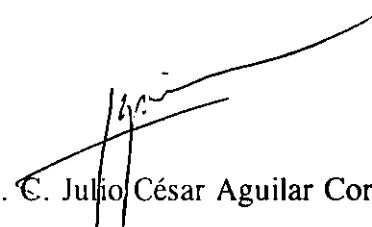
LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TRABAJO:

Laboratorio 113, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM y
Department of Chemistry and Biochemistry, Texas Tech University

ASESOR

Dra. Josefina de Gyves Marciniak

SUSTENTANTE


M. C. Julio César Aguilar Cordero

Partes de este trabajo fueron posibles gracias:

A DGAPA (Dirección General de Asuntos del Personal Académico, UNAM) y DGEP (Dirección General de Estudios de Posgrado, UNAM), que en conjunto concedieron una beca para la realización de estudios de doctorado (1997-2000) y por el apoyo financiero a este estudio (DGAPA proyecto IN106000, DGEP-PAEP)

A DGIA (Dirección General de Intercambio Académico, UNAM) y Fundación UNAM, que permitieron llevar a cabo una estancia de investigación en Texas Tech University (1998)

A CONACyT, que financió los proyectos 28355U y J32490U

A la Dra. Josefina de Gyves, directora del proyecto de tesis

Al Dr. Richard A. Bartsch, quien dirigió el trabajo durante la estancia de investigación realizada en sus laboratorios del Department of Chemistry and Biochemistry de Texas Tech

A David W. Purkiss, de Texas Tech University, quien realizó algunos de los experimentos de MS

Al personal del Departamento de Control Escolar, que hizo más llevaderos los trámites realizados

Al personal de la USAI (FQ, UNAM), que llevó a cabo análisis de IR, RMN y MS (Marisela Gutiérrez Franco, Óscar, Margarita y Ginny)

A Guillermina González Mancera, del Departamento de Metalurgia de la Facultad de Química, UNAM, quien llevó a cabo los estudios de SEM

Agradezco también:

A los miembros del jurado, sus comentarios y correcciones, que ayudaron a mejorar esta tesis

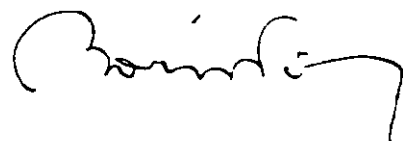
Al Dr. Ignacio González Martínez, quien facilitó el software para el análisis de los espectros de impedancia y siguió todo el trabajo con interés y preocupación

A los compañeros de trabajo, por su paciencia

A mi esposa, por brindarme siempre su apoyo incondicional y compartir conmigo esta difícil etapa de nuestras vidas

Gracias

La question ne se pose pas, il y a trop de vent.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Boris Vian', with a long horizontal stroke extending to the right.

Boris Vian
(1920-1959)

INDICE

I.	Resumen y abstract	1
II.	Introducción general	5
III.	Antecedentes	
III.1	<i>Separaciones de iones metálicos con membranas líquidas soportadas</i>	
III.1.1	<i>Generalidades</i>	8
III.1.2	<i>Eficiencia de los sistemas de MLS</i>	
III.1.2.1	Estabilidad	12
III.1.2.2	Permeabilidad y su dependencia de otras variables	15
III.1.3	<i>Caracterización de membranas líquidas soportadas mediante espectroscopía de impedancia</i>	19
III.1.3.1	Generalidades de la técnica de espectroscopía de impedancia	21
III.2	<i>Acarreadores selectivos de Pb²⁺</i>	
III.2.1	<i>Introducción</i>	26
III.2.2	<i>Generalidades sobre compuestos macrocíclicos y de su uso como extractantes o acarreadores selectivos</i>	26
III.2.2.1	Clasificación	27
III.2.2.2	Propiedades	29
III.2.2.3	Selectividad	32
III.2.3	<i>Empleo y diseño de ligantes macrocíclicos para el transporte selectivo de cationes metálicos a través de membranas líquidas</i>	
III.2.3.1	Principios del diseño	34
III.2.3.2	Aplicación al caso del Pb(II)	36
IV.	Planteamiento del problema y objetivos	39
V.	Resultados y discusión	
V.1	<i>Extractantes y acarreadores macrocíclicos selectivos para Pb(II)</i>	
V.1.1	<i>Preparación y caracterización de los diazadibenzo L1-L4 y de sus intermediarios sintéticos</i>	
V.1.1.1	Síntesis y caracterización espectroscópicas	41
V.1.1.2	Evaluación de las constantes de reparto y de acidez de los compuestos L1-L4	52
V.1.2	<i>Evaluación de los ligantes L1-L4 como extractantes y acarreadores selectivos de Pb(II) en presencia de Cd(II) y otros cationes metálicos</i>	
V.1.2.1	Estudios de extracción líquido-líquido	56
V.1.2.2	Transporte de Pb(II) a través de membranas líquidas soportadas (MLS) y membranas poliméricas de inclusión (MPI)	61
V.2	<i>Evaluación de Kelex 100, un extractante comercial, como acarreador de Cd(II) y Pb(II) en sistemas de membrana líquidas soportadas y membranas poliméricas de inclusión</i>	

V.2.1	<i>Estudio de los equilibrios de extracción de Cd(II) y Pb(II) con Kelex 100</i>	65
V.2.2	<i>Aplicación del Kelex 100 la separación Cd(II)-Pb(II) usando MLS y MPI</i>	71
V.3	<i>Caracterización de membranas usando espectroscopía de impedancia</i>	
V.3.1	<i>Parámetros experimentales y validación</i>	85
V.3.2	<i>Espectroscopía de impedancia de membranas</i>	
V.3.2.1	<i>Membranas líquidas soportadas</i>	87
VI.	Conclusiones y perspectivas	
VI.1	<i>Conclusiones</i>	105
VI.2	<i>Perspectivas</i>	107
VII.	Parte experimental	
VII.1	<i>Materiales</i>	
VII.1.1	<i>Equipos</i>	109
VII.1.2	<i>Sustancias</i>	110
VII.2	<i>Síntesis de los coronandos</i>	112
VII.3	<i>Evaluación de los acarreadores utilizados (L1-L4 y Kelex 100)</i>	
VII.3.1	<i>Determinación de las constantes de reparto y acidez de los compuestos L1-L4</i>	121
VII.3.2	<i>Extracción líquido-líquido</i>	122
VII.3.3	<i>Transporte a través de membranas</i>	
VII.3.3.1	<i>Membranas líquidas soportadas impregnadas (MLS)</i>	123
VII.3.4	<i>Mediciones de impedancia de membranas</i>	125
VIII.	Anexo 1	127
IX.	Referencias	131

Símbolos y abreviaturas

Símbolos y abreviaturas

<i>a</i>	Radio efectivo del soluto
<i>A</i>	Área efectiva de la membrana (m ²)
<i>A</i>	Absorbancia
CV	Voltamperometría de barrido triangular
<i>D_a</i>	Coefficiente de difusión en fase acuosa (m ² s ⁻¹)
DB18C6	Dibenzo-18-corona-6
DC18C6	Diciclohexano-18-corona-6
<i>D_{M(II)}</i>	Coefficiente de distribución de M(II)
<i>D_{M(II),calc}</i>	Coefficiente de distribución de M(II) calculado
<i>D_{M(II),exp}</i>	Coefficiente de distribución experimental de M(II)
<i>D_o</i>	Coefficiente de difusión en fase orgánica (m ² s ⁻¹)
<i>D_o</i>	Coefficiente de difusión en la membrana (m ² s ⁻¹)
EIS	Espectroscopía de impedancia (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
EMF	Potenciometría
<i>f</i>	Frecuencia (Hz)
FAAS	Espectrometría de absorción atómica de llama
HL	Kelex 100
HOx	8-hidroxiquinoleína
ICP-AES	Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente
IR	Espectroscopía de infrarrojo
<i>J</i>	Flujo total de M(II) (mol m ⁻² s ⁻¹)
<i>J_a</i>	Flujo de M(II) en la interfase alimentación/membrana (mol m ⁻² s ⁻¹)
<i>J_m</i>	Flujo de M(II) en la membrana (mol m ⁻² s ⁻¹)
<i>J_{max}</i>	Flujo máximo de M(II) (mol m ⁻² s ⁻¹)

Símbolos y abreviaturas

K_{Cd}, K_{Pb}	Constantes de extracción de los oxinatos metálicos
K_e	Constante de extracción para Pb(II) (como PbL_2)
K_{e1}	Constante de extracción de Cd(II) ($CdLX$) ($dm^3 mol^{-1}$)
K_{e2}	Constante de extracción de Cd(II) ($CdHL_2X$) ($dm^6 mol^{-2}$)
K_p	Constante de reparto
L	Ligante
L1, L2, etc.	Ligantes macrocíclicos usados
MB	Membrana de bulto
ML	Membrana líquida
MLE	Membrana líquida en emulsión
MLS	Membrana líquida soportada
MPI	Membrana polimérica de inclusión
NPOE	éter o-nitrofenilocílico
P	Coficiente de permeabilidad (permeabilidad) ($m s^{-1}$)
$pH_{1/2}$	Valor de pH de 50% de rendimiento de extracción
Pic^-	Anión picrato
RMN	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear
S	Factor de separación
t	tiempo (min o s)
TAC	Triacetato de celulosa
TBP	Tributilfosfina
TBEP	Fosfato de tris(2-butoxietilo)
Tg	Temperatura de transición vítrea
TOPO	Óxido de trioctilfosfina
V	Volumen de las fases acuosas de alimentación o recuperación

Símbolos y abreviaturas

Z Impedancia

Letras griegas

$\alpha_{M(Cl^-,OH^-)}$ Coeficiente de reacción simultánea de M con los aniones Cl^- y OH^-

δ_a Espesor de la capa de difusión acuosa (m)

δ_o Espesor de la membrana (m)

ϵ Permitividad relativa

ϵ_{H2L} Coeficiente de absortividad molar de los coronandos protonados en agua

θ Porosidad de las membranas

θ Ángulo de fase

τ Tortuosidad de los poros de la membrana

Δ_a Coeficiente de transferencia de masa de la interfase acuosa de alimentación ($s\ m^{-1}$)

Δ_o Coeficiente de transferencia de masa de la membrana ($s\ m^{-1}$)

Φ_{ext} Fracción de M(II) extraída por la fase orgánica

φ Ángulo de fase

ν Viscosidad

ω Frecuencia angular

Subíndices

0 Inicial

a Fase acuosa (alimentación)

b Bulto

i Parte imaginaria

ia Interfase solución de alimentación/membrana

Símbolos y abreviaturas

ir	Interfase solución de recuperación/membrana
f	Fase de alimentación
m	Membrana
max	Máximo
o	Fase orgánica o de membrana
org	Fase orgánica
r	Fase de recuperación
r	Parte real
t	Tiempo

Ia. Resumen

El presente trabajo es un estudio interdisciplinario, abordado desde diferentes perspectivas, de la aplicación a la separación de cadmio(II) y plomo(II) de dos tipos de sistemas de membranas líquidas: las membranas líquidas soportadas y las membranas poliméricas de inclusión.

Para que un sistema de separación con membranas sea útil es necesario que además de ser físicamente estable, sea también selectivo. Puesto que las membranas líquidas soportadas tradicionales presentan muchos problemas de estabilidad inherentes a su naturaleza, se propuso además emplear membranas poliméricas de inclusión para disminuir la pérdida de acarreador e incrementar la vida útil de las membranas preparadas. En esta parte del trabajo experimental se analizó la influencia que tienen las variables de composición de las membranas (concentración de acarreador, de plastificante, cantidad de polímero utilizado) sobre las propiedades de transporte de las mismas.

Respecto a la selectividad, el trabajo se centró en dos vertientes. La primera fue la síntesis y el uso de compuestos macrocíclicos diseñados para interactuar específicamente con el plomo(II), para lo cual se sintetizaron cuatro diazadibenzocoronandos, entre ellos un podando-coronando, haciendo diversas variaciones estructurales que dieron lugar a propiedades químicas distintas para cada coronando. Estos compuestos se evaluaron como extractantes y acarreadores del catión metálico mencionado en experimentos de extracción líquido-líquido y de transporte a través de membranas.

La segunda vertiente elegida para alcanzar la selectividad química de los sistemas de membrana fue el empleo de un compuesto comercial, una 8-hidroxiquinoleína modificada (Kelex 100), como extractante y acarreador de Cd(II) y Pb(II) en membranas líquidas

Resumen

soportadas y en membranas poliméricas de inclusión, siendo este es el primer reporte del empleo de un extractante quelatante comercial en las segundas. En este caso la selectividad se consiguió variando los valores de pH y, en general, modificando la composición de los medios de alimentación y de recuperación. Como parte de esta sección del trabajo se desarrolló un modelo de transporte de Cd(II) y Pb(II) que incluye, en el caso de la extracción de cadmio(II) con Kelex 100 en membranas líquidas soportadas y poliméricas de inclusión, la consideración de dos especies diferentes de cadmio(II) que migran de una interfase a otra a través de la membrana. El modelo describe el flujo de los cationes metálicos a través de la membrana en función de las constantes de extracción de los mismos con el acarreador y de las concentraciones de H^+ y acarreador presentes en la fase de alimentación y en la membrana, respectivamente.

Los dos acercamientos seleccionados para alcanzar la selectividad de las membranas estudiadas permitieron llevar a cabo la separación buscada con buenos resultados.

Finalmente, debido a que existen pocas opciones para estudiar las propiedades y el comportamiento de los sistemas de membranas líquidas *in situ* y de forma no destructiva, se propuso aplicar una técnica electroquímica, la espectroscopía de impedancia, para relacionar directamente propiedades de transporte con la estructura o composición de la membrana. En esta tesis se demuestra que la caracterización por espectroscopía de impedancia permite efectivamente correlacionar la composición y la estructura de las membranas líquidas soportadas y poliméricas de inclusión con algunas de sus propiedades estructurales y de transporte tales como el espesor y la permeabilidad, dando lugar a un método de caracterización de membranas de naturaleza no destructiva.

Ib. Abstract

This work is an interdisciplinary study of two different types of liquid membranes: supported liquid membranes and polymer inclusion membranes. These membrane systems were studied from diverse angles to apply them to the separation of cadmium(II) and lead(II).

A useful membrane-based separation system must show both good stability and a high selectivity. Traditional supported liquid membranes are inherently unstable, so the use of polymer inclusion membranes was proposed with the aim of increasing membrane lifetimes and reducing carrier loss. In this part of the experimental work the influence of polymer amount and of carrier and plasticizer concentrations on the transport properties of the membranes prepared were evaluated.

Regarding selectivity, the work was carried out in two different directions. The first approach was the synthesis and use of macrocyclic compounds expressly designed in order to interact specifically with the lead(II) ion. Four different diazadibenzocoronands were prepared, having precise structural variations which provided them with different chemical and binding properties. These compounds were evaluated as extractants and carriers of lead(II) in solvent extraction and membrane transport experiments.

The second approach employed to attain the required chemical selectivity was the use of a commercial product, an alkylated 8-hydroxyquinoline (Kelex 100), as cadmium(II) and lead(II) extractant and carrier. In this case, the chemical selectivity was achieved by varying the pH values and the chemical composition of the feed and strip aqueous phases. As a part of this section of the work, a transport model was developed considering the migration of two different cadmium(II) species across the Kelex 100 supported or polymeric inclusion liquid membranes. The model describes metal cation fluxes across the

Abstract

membrane as a function of the corresponding extraction constant values and of feed pH values and carrier concentration in the membrane.

Finally, since there are only a few options to study the behavior and properties of liquid membranes under operating conditions in a non-destructive manner, the use of impedance spectroscopy was proposed and evaluated as to relate the transport properties of the liquid membrane with its structure and composition. This work established that it is possible to characterize the membranes studied by impedance spectroscopy as a non-destructive membrane characterization method, directly relating their electrical response to some structural features and transport properties such as membrane thickness and permeability.

II. Introducción general

En los años sesenta se demostró que algunas sustancias influyen en la migración de iones de metales alcalinos y alcalinotérreos a través de membranas biológicas y que su actividad y propiedades de transporte están relacionadas con sus propiedades complejantes. Estos hallazgos condujeron a la aplicación técnica del fenómeno⁰ y desde entonces han aparecido en la literatura especializada un gran número de trabajos relacionados con el transporte diferenciado y selectivo de iones metálicos a través de membranas artificiales, debido al potencial y a la versatilidad de estos sistemas.¹

Uno de los tipos de membranas artificiales más útiles para separar iones metálicos de medios acuosos es el de las membranas líquidas (ML, formadas por una película de líquido que separa dos fases distintas inmiscibles con ella). Con éstas se han desarrollado tecnologías de separación eficientes, ya que dichas membranas son en general muy selectivas y ofrecen menores resistencias a la transferencia de masa entre fases que las membranas sólidas. Sin embargo, su falta de estabilidad física ha hecho que la investigación abocada al desarrollo de separaciones con ML se centre en crear membranas selectivas que sean al mismo tiempo suficientemente estables.¹

En este trabajo de tesis se presenta un estudio de la extracción y del transporte de cadmio y plomo, dos elementos bien conocidos por su alta toxicidad, realizado para obtener sistemas de separación basados en el uso de las ML que sean aceptablemente estables y que permitan separar selectivamente Pb^{2+} de Cd^{2+} y de otros cationes metálicos de los que puede ser difícil separarlo (Na^+ , K^+ , Zn^{2+}) en medios acuosos. Para llevar a cabo este estudio se usaron dos tipos de ML: las membranas líquidas soportadas (MLS), que aunque son poco estables permiten estudiar fácilmente el transporte a través de membranas; y las

Introducción general

membranas poliméricas de inclusión (MPI), que son más persistentes que las primeras y tienen ya aplicación práctica. Las separaciones propuestas pueden usarse en áreas tales como la fabricación de electrodos selectivos de iones, el análisis de los metales a niveles de trazas y ultratrazas en matrices complejas y la recuperación y reutilización de los mismos.

Para lograr que un sistema de separación sea selectivo hacia un ion metálico en particular puede utilizarse un acarreador específico para el ion que se desea separar, haciendo que la membrana pueda discriminar dicho ion por sí sola. También es posible emplear un acarreador poco selectivo, manteniendo en el conjunto del sistema condiciones de operación (pH, fuerza iónica, agentes complejantes, temperatura) tales que sólo un ion metálico pueda atravesar la membrana. La primera estrategia conduce a separaciones más controladas, pero incrementa el costo de la separación al involucrar la preparación generalmente onerosa de acarreadores selectivos con propiedades químicas particulares. En el segundo caso, para tener un acarreador genérico (no selectivo) no se requieren síntesis químicas complejas, pero para alcanzar la selectividad deseada es necesario controlar un mayor número de variables. Como acarreadores selectivos de iones metálicos se han empleado diversos tipos de compuestos orgánicos tales como la valinomicina y otros ionóforos naturales,⁶⁴ además de compuestos macrocíclicos sintéticos, como coronandos, criptandos y calixarenos, entre otros.⁶³ En cualquier caso, la mayoría de los estudios de selectividad de estos compuestos en ML se ha realizado para cationes de metales alcalinos y alcalinotérreos. Es sorprendente que a pesar de que existen numerosos trabajos descritos sobre la síntesis de complejos entre iones de metales de transición y representativos y numerosos compuestos macrocíclicos, el desarrollo y el empleo de compuestos selectivos para la separación de metales de transición y representativos con ML hayan sido relegados por tanto tiempo, particularmente cuando muchos de los elementos metálicos de transición

Introducción general

o representativos son tóxicos o tienen alto valor comercial. Por otro lado, entre los acarreadores no selectivos empleados en sistemas de separación con membranas se cuentan diferentes extractantes comerciales usados previamente en extracción líquido-líquido, aunque no hay trabajos que empleen extractantes quelatantes comerciales en las MPI, aunque éstos son baratos y fácilmente asequibles.

Considerando lo antes mencionado, para desarrollar los sistemas de separación de este trabajo se siguieron dos caminos experimentales: el primero fue el diseño, la preparación *ex profeso* y el uso de compuestos macrocíclicos nitrogenados selectivos para Pb^{2+} frente a otros iones metálicos (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Na^+ y K^+) para afinar las separaciones; el segundo fue la aplicación de un extractante quelatante comercial, para proponer una alternativa más barata al uso de compuestos macrocíclicos para llevar a cabo las separaciones deseadas en membranas.

El trabajo se completó con la caracterización de algunas propiedades fisicoquímicas de las membranas preparadas por espectroscopia de impedancia (EIS). Las propiedades y el comportamiento de las ML se han estudiado usando numerosas técnicas de análisis,⁵³ pero sólo algunas técnicas electroquímicas permiten relacionar directamente las propiedades de transporte con la estructura o la composición de la membrana, pudiendo ser usadas para medir estas relaciones *in situ* y de forma no destructiva. Para realizar parte del presente estudio se requería una técnica de análisis de estas características y la EIS es una de las pocas existentes. Además, con ella es posible llevar a cabo mediciones en condiciones de operación. En este trabajo se demuestra que la caracterización por EIS permite ligar la composición y la estructura de las membranas con sus propiedades de transporte, y se aporta un método no destructivo que puede estandarizarse para determinar algunas propiedades fisicoquímicas de diversos sistemas de separación con membranas.

III. Antecedentes

III.1. *Separaciones de iones metálicos con membranas líquidas soportadas*¹

III.1.1. *Generalidades*

Los sistemas de extracción con membranas líquidas soportadas (MLS) son una opción técnica que permite desarrollar separaciones limpias (hablando de sus efectos sobre el medio ambiente) y selectivas de especies iónicas metálicas en soluciones acuosas con un bajo costo energético y altas tasas de transferencia de masa.²⁻⁶

Las membranas líquidas (ML) pueden clasificarse en tres distintos tipos en función de su diseño, a saber: membranas de bulto -interfases entre dos líquidos inmiscibles- (MB), membranas líquidas en emulsión (MLE) y membranas líquidas soportadas (MLS), y cada uno de éstos presenta ventajas y desventajas que deben ponderarse para seleccionar la mejor para efectuar una separación dada.⁷

Actualmente, los sistemas de ML más usados en separaciones analíticas son los de MLE y los de MLS. Las MB, si bien son de gran utilidad dentro del trabajo en el laboratorio⁸ como sistemas para probar propiedades de acarreadores, son difícilmente escalables por naturaleza y tienen un diseño que no es posible modificar. Las MLE son emulsiones de una fase acuosa de recuperación en una solución orgánica del acarreador, que se mezclan suavemente con la fase acuosa de alimentación. Algunas de las ventajas que presentan estos sistemas son la extensa superficie de contacto entre las fases y las reducidas dimensiones de las membranas -que agilizan el transporte de especies hacia el interior de las vesículas creadas-. Sin embargo es necesario formar o romper las emulsiones y éstas son inestables, tienen tiempos de vida limitados y la operación de un sistema de MLE debe hacerse por

Antecedentes

lotes.⁹ La complejidad del sistema se refleja en la dificultad de su tratamiento teórico,¹⁰ limitado por la dificultad que implica la descripción fisicoquímica de las emulsiones.

Por otro lado, en los sistemas de MLS una solución orgánica del acarreador se embebe en los intersticios de un polímero poroso que puede tener forma de hoja plana o de fibra hueca. La barrera así preparada (membrana plana o de fibra hueca) se dispone de modo que separe las fases acuosas de alimentación y de recuperación. Con esto se minimizan las cantidades de disolvente y acarreador necesarias para realizar la separación, su pérdida por volatilización y, por lo tanto, el costo global del proceso, aun cuando se hacen necesarios aditamentos tales como agitadores o bombas para mover las fases acuosas o cartuchos de fibras huecas, los que, por otra parte, dan oportunidad de realizar separaciones en continuo.⁵ Sin embargo, estas membranas resultan inestables debido a que no hay muchas restricciones para la salida de la solución orgánica de los poros del soporte.

La simplicidad de la geometría de estas membranas, en particular de las membranas planas, y la consiguiente comodidad para seguir el avance de las separaciones permiten concebir y desarrollar modelos matemáticos del transporte con relativa facilidad.^{11, 12} Estos modelos ayudan a entender más profundamente la forma en la que se lleva a cabo el transporte a través de las membranas al comparar sus resultados con los obtenidos experimentalmente. Con la ayuda de modelos también es posible predecir la capacidad de transporte de un sistema incluso en condiciones experimentales distintas a las usadas para validarlos, así como escalar los sistemas de MLS.

El transporte a través de las MLS puede ser debido a difusión simple o facilitada. En el segundo caso se requiere un acarreador para que el transporte se lleve a cabo. Además, puede ser pasivo o activo, dependiendo de si es debido al gradiente de potencial químico de la especie transportada o de otra diferente. En el caso del transporte de iones metálicos a

Antecedentes

través de MLS, el tipo de transporte más utilizado es el transporte activo facilitado.¹³ En este tipo de transporte, el flujo se debe a la presencia del acarreador y a la existencia de un gradiente de potencial químico para una especie química en el sistema, diferente a la de interés.

En general, para desarrollar un modelo de transporte facilitado es necesario conocer qué parámetros (concentración de las especies químicas reactivas presentes en el sistema, constantes de velocidad de las reacciones involucradas en el transporte, espesor de la membrana, coeficientes de difusión o constantes de transferencia de masa de las especies que migran a través de la membrana, etc.) controlan el paso de una especie de un lado al otro de la membrana. Para reconocer estos factores, habitualmente es útil considerar la siguiente secuencia de eventos (ver figura III.1):

1. Transporte del catión metálico desde el seno de la fase de alimentación hacia la interfase alimentación / membrana.
2. Difusión del metal a través de la capa de difusión de la interfase de alimentación del sistema.
3. Reacción química (complejación) entre el acarreador, el metal y las especies transportadas en la interfase alimentación / membrana.
4. Difusión del complejo formado hacia la interfase membrana / recuperación
5. Liberación del metal en la interfase. Disociación del complejo acarreador / catión metálico y difusión del acarreador hacia la interfase de alimentación
6. Difusión del metal a través de la capa de difusión de la interfase de recuperación del sistema
7. Difusión del metal hacia el seno de la fase de recuperación

Antecedentes

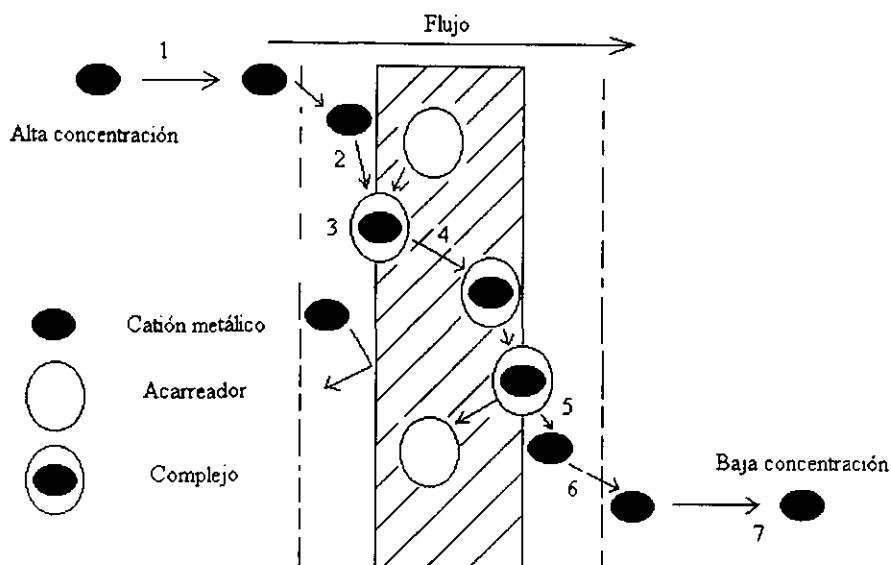


Figura III.1. Mecanismo simplificado de transporte facilitado

En la figura III.1 se muestra un diagrama del mecanismo del transporte facilitado. En él se señala que el transporte se lleva a cabo hacia una región de baja concentración de catión metálico, aunque es posible que el flujo se dé en contra del gradiente de concentración del catión metálico si el transporte facilitado es también activo.

Puesto que considerar todos los pasos mencionados arriba da lugar a modelos demasiado complicados como para entender fácilmente las implicaciones fisicoquímicas de cambios en las variables controlables experimentalmente,¹⁴ es común despreciar algunas contribuciones y obtener soluciones aproximadas. Tales son los casos de los modelos concebidos por Cussler,^{15, 16} Baker y colaboradores,² y Danesi,¹¹ los que a pesar de las simplificaciones han servido para explicar satisfactoriamente un gran número de observaciones empíricas.

De los estudios y modelos de transporte hechos hasta ahora puede establecerse de manera general que son tres los factores que deben tomarse en cuenta al diseñar un sistema de

separación de MLS y que definen la eficiencia de éste: la estabilidad (química y física), la permeabilidad y la selectividad de las membranas.¹

III.1.2. *Eficiencia de los sistemas de MLS*

III.1.2.1. *Estabilidad*

Como se mencionó antes, las MLS son naturalmente inestables desde un punto de vista fisicoquímico. Esto acarrea problemas que se reflejan en la disminución de la permeabilidad de la membrana y pueden hacer que se pierda la selectividad de la misma. La inestabilidad de las MLS se ha explicado a través de diferentes mecanismos,^{17, 18} y ha sido relacionada con un gran número de variables, siendo las más importantes de entre éstas: el espesor del soporte, el diámetro de sus poros, la viscosidad del disolvente y su miscibilidad con agua, el valor de la constante de reparto del acarreador, el régimen convectivo del sistema, la tensión interfacial y los gradientes de presión osmótica.

Al comparar diferentes soportes, se ha notado que aquéllos con poros más pequeños y mayores espesores disminuyen la pérdida de la fase orgánica,¹⁹ lo cual se atribuye a la mayor cantidad de solución orgánica contenida en el soporte. Por otra parte, se ha probado que la viscosidad de la ML influye de manera importante en el tiempo de vida y en la permeabilidad de la membrana. La mayor viscosidad, ν , de una ML disminuye su permeabilidad, aunque incrementa su estabilidad. Se ha visto que el coeficiente de permeabilidad, P , se reduce como $P \propto \nu^{-0.84}$, y que la vida útil de la membrana, L , aumenta según $L \propto \nu^{0.64}$.²⁰ Asimismo, mientras mayor sea la solubilidad del disolvente usado en agua, mayor será la inestabilidad de la membrana. En este sentido, también es claro que para que una MLS sea estable, el acarreador que contiene debe mantenerse en ella, por lo

Antecedentes

que el valor de su constante de reparto entre la fase de la membrana y las fases acuosas debe ser grande.²¹

En cuanto a los efectos de la velocidad de las fases acuosas sobre la estabilidad de las MLS, se ha comprobado que existe un aumento en la tasa de pérdida de la membrana cuando se incrementa la velocidad de agitación de las fases acuosas.^{17, 22} Para aumentar el tiempo de vida de una MLS, por otro lado, conviene usar fases orgánicas que den lugar a altos valores de tensión interfacial entre la membrana y las fases acuosas.²³ Por último, existen divergencias entre diferentes grupos de investigación respecto a la influencia de los gradientes de presión osmótica a través de la MLS sobre la estabilidad de la misma. Danesi y otros investigadores^{24, 25} argumentan a favor de la posibilidad de que altos gradientes de presión osmótica faciliten el desgaste de la membrana, mientras que Neplenbroek y su grupo descartan esto, frente a una mayor influencia de la naturaleza del disolvente y del acarreador y de la velocidad de agitación o de flujo de las fases acuosas sobre la estabilidad de los sistemas de MLS.^{26, 27}

Las razones descritas anteriormente hacen que la durabilidad de las MLS diste aún de ser la ideal para fines prácticos,^{28, 29} y aunque es ya suficientemente buena como para pensar en las MLS como una tecnología atractiva para el desarrollo de aplicaciones a nivel laboratorio e industrial, aún hacen falta estudios que ayuden a resolver los problemas de estabilidad de estos sistemas.

Entre las opciones posibles para mejorar la estabilidad de los sistemas de MLS se han mencionado el uso de disolventes menos volátiles y más inmiscibles con agua, la síntesis y el empleo de acarreadores más hidrofóbicos, el uso de gradientes de presión a través de la membrana para contener la salida de la fase orgánica del soporte poroso, la modificación de

Antecedentes

la superficie de la MLS (gelificación), y alguna forma de unión química entre el acarreador y otro elemento de la membrana.¹

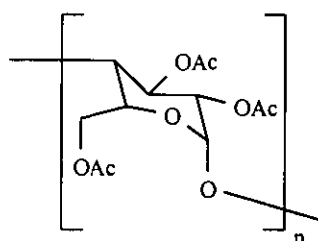
De entre todas estas propuestas, una de las que más atención ha recibido es la preparación de membranas poliméricas de inclusión (MPI), que son MLS preparadas por un método de inversión de fase,³⁰ precipitando un polímero por evaporación de una solución orgánica del mismo que contiene al acarreador y un plastificante que funciona al mismo tiempo como el disolvente de la MLS. La plastificación disminuye la temperatura de transición vítrea del sistema polimérico, T_g , y aumenta la movilidad de las cadenas de polímero, haciéndolo más suave a temperaturas más bajas.³¹

Las MPI se han usado para separar cationes metálicos desde los años 60,³²⁻³⁴ y fueron desarrolladas para la separación específica de iones mediante diálisis y para la desalinización osmótica de agua, empleando poli(cloruro de vinilo), PVC, como soporte.³⁴ Si bien las permeabilidades iónicas de estas membranas son bajas, los resultados de estos primeros ensayos fueron prometedores, y se obtuvieron membranas con tiempos de vida de hasta un mes. Actualmente se usan MPI de PVC para el desarrollo de electrodos selectivos de iones metálicos, aunque la selectividad y sensibilidad de estas membranas hacia metales pesados debe mejorarse para alcanzar aplicaciones prácticas.³⁵

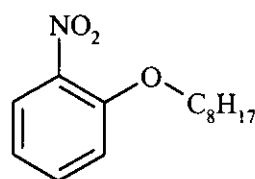
En 1980, H. Matsuoka y sus colaboradores usaron otro material, triacetato de celulosa (TAC, ver figura III.2), como soporte en un estudio del transporte de uranio a través de MPI con fosfato de tributilo, TBP, como plastificante y acarreador.³⁶ En este trabajo se presenta además un caso de transporte en contra del gradiente de concentración del ion metálico, para el cual la membrana preparada se mantuvo estable al menos durante 50 horas.

Antecedentes

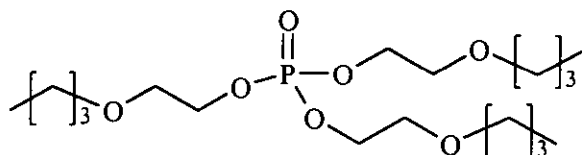
En trabajos publicados a partir de 1987, Sugiura y colaboradores encontraron que membranas de TAC plastificadas con éter o-nitrofeniloctílico (NPOE) y fosfato de tris(2-butoxietilo) (ver figura III.2) permiten obtener altos flujos de Zn^{2+} y lantánidos.³⁷ Los resultados experimentales permiten afirmar que, en general, las MPI de TAC son mejores que las preparadas a partir de PVC,³⁸ y ello ha dado lugar a varios trabajos sobre el transporte de iones metálicos en este tipo de membranas.³⁹



Triacetato de celulosa, TAC



éter o-nitrofeniloctílico, NPOE



fosfato de tris(2-butoxietilo), TBEP

Figura III.2. Algunos compuestos usados en la fabricación de MPI

III.1.2.2. Permeabilidad y su dependencia de otras variables

De entre las ventajas del uso de las ML en separaciones de iones metálicos, las más atractivas son sus altos coeficientes de permeabilidad (que llamaremos simplemente permeabilidad en lo sucesivo), y su capacidad para transportar a los solutos incluso en contra de su gradiente de concentración. Estas propiedades son muy importantes para evaluar el desempeño y la eficiencia de una membrana líquida. La permeabilidad (P) es una

Antecedentes

medida de la cantidad de soluto que se transporta a través de la membrana por unidad de área (A) por unidad de tiempo (t), y está relacionada con el flujo, J , y con la concentración de soluto, C , como

$$PC = J = -\left(\frac{V}{\theta A}\right) \frac{dC}{dt} \quad \text{III.1-1}$$

donde θ es la porosidad de la membrana y V es el volumen de la fase de la que proviene el soluto. Es claro que la permeabilidad depende, además, del valor del coeficiente de difusión efectivo del soluto, D , pues según la primera ley de Fick:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad \text{III.1-2}$$

donde x es distancia. D , por su parte, se hace más pequeño a medida que las fases se vuelven más viscosas, de acuerdo con la ecuación de Stokes-Einstein, que escrita para el caso de medios porosos como las membranas es:

$$D = \frac{\kappa T \theta}{6\pi \upsilon a \tau} \quad \text{III.1-3}$$

donde D es el coeficiente de difusión aparente del soluto (relacionado con D como $D = (\theta/\tau)D$),⁹⁸ κ es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, υ es la viscosidad del medio, a es el radio efectivo del soluto en cuestión y θ y τ son la porosidad y la tortuosidad de la membrana, respectivamente. De esta última relación se hace evidente que la permeabilidad depende también de la temperatura, ya que el valor del coeficiente de difusión crece a medida que se incrementa esta variable. Sin embargo, también ocurre que a mayor temperatura la pérdida de la fase de membrana es mayor, por un incremento en los

Antecedentes

efectos de volatilización o de solubilidad de la misma en las fases con las que está en contacto.

La permeabilidad también depende del valor del coeficiente de distribución del complejo metal-acarreador entre las fases de membrana y acuosas, por lo que es común y conveniente realizar experimentos de extracción líquido-líquido a fin de optimizar y establecer condiciones experimentales iniciales para llevar a cabo separaciones usando MLS. Asimismo, los resultados de extracción líquido-líquido pueden ayudar a describir los procesos fisicoquímicos que se producen en los sistemas de MLS.⁴⁰ En la sección IV.2.2 se amplía la discusión sobre la relación existente entre P y otros parámetros medibles experimentalmente, también relacionados con el coeficiente de distribución de los metales estudiados, tales como pH, concentración de acarreador y las constantes de los equilibrios de extracción involucrados en el transporte.

Otro factor que afecta la permeabilidad de las MLS es el tipo de soporte utilizado para contener a la membrana. Los materiales de soporte pueden ser hidrofóbicos, hidrofílicos o mixtos (hidrofóbicos-hidrofílicos), y se ha visto que cuando los coeficientes de distribución son $D_{M,a} > 1$ y $D_{M,r} \ll 1$ en las fases de alimentación y de recuperación, respectivamente, es mejor usar un soporte hidrofóbico que disminuye la resistencia a la transferencia de masa en el sistema.⁴¹

En algunas ocasiones se ha observado la formación de precipitados en las interfases membrana / alimentación. Esto puede bloquear los poros del soporte, produciendo una disminución de la permeabilidad de la membrana.^{27, 39c}

El tipo de transporte en separaciones de cationes metálicos con MLS es facilitado y activo, e involucra por lo tanto el flujo acoplado de varias especies en el sistema. Éste puede requerir el transporte de uno o más iones junto con el complejo metal-acarreador

Antecedentes

(cotransporte, simporte) para lograr la formación de una especie neutra, que pueda atravesar la membrana orgánica; o bien, es posible que se necesite el transporte de una especie iónica en el sentido inverso al del complejo metal-acarreador (contratransporte, antiporte) para conseguir el transporte. El primer caso corresponde al de MLS con compuestos neutros o solvatantes como acarreadores, mientras que el segundo es típico de acarreadores ácidos y quelatantes. Existen en la literatura numerosos ejemplos del uso de estos acarreadores, ampliamente utilizados por su bajo costo, en sistemas de MLS.¹ Como acarreadores neutros se han usado compuestos organofosforados (TBP, óxido de trioctilfosfina TOPO), aminas terciarias de cadena larga (tri-n-octilamina, TOA), tioureas, éteres corona y coronandos, entre otros. Entre los acarreadores ácidos o quelatantes están varios ácidos fosfóricos (ácidos di-n-octilfosfórico, diisodocilfosfórico, bis(2-etilhexil)fosfórico, etc.) y fosfinicos, hidroxioximas, hidroxiquinoleínas y otros. En particular, en MPI normalmente se han usado acarreadores neutros y ácidos fosfóricos, y no hay trabajos en la literatura que describan el empleo de otros extractantes comerciales (normalmente más baratos), en particular quelatantes, como acarreadores en dichos sistemas de membrana. Por ello es necesario realizar estudios básicos de transporte para conocer la viabilidad del desarrollo de sistemas de MPI que contengan extractantes quelatantes comerciales.

Finalmente, existen tratamientos que emplean métodos de termodinámica irreversible para analizar la influencia que tiene el acoplamiento de flujos y fuerzas sobre el transporte de masa a través de MLS.¹³ Sin embargo, normalmente los sistemas de MLS funcionan con fases acuosas diluidas, que no justifican el uso de un marco teórico tan complicado como el de la termodinámica irreversible.

Antecedentes

la superficie de la MLS (gelificación), y alguna forma de unión química entre el acarreador y otro elemento de la membrana.¹

De entre todas estas propuestas, una de las que más atención ha recibido es la preparación de membranas poliméricas de inclusión (MPI), que son MLS preparadas por un método de inversión de fase,³⁰ precipitando un polímero por evaporación de una solución orgánica del mismo que contiene al acarreador y un plastificante que funciona al mismo tiempo como el disolvente de la MLS. La plastificación disminuye la temperatura de transición vítrea del sistema polimérico, T_g , y aumenta la movilidad de las cadenas de polímero, haciéndolo más suave a temperaturas más bajas.³¹

Las MPI se han usado para separar cationes metálicos desde los años 60,³²⁻³⁴ y fueron desarrolladas para la separación específica de iones mediante diálisis y para la desalinización osmótica de agua, empleando poli(cloruro de vinilo), PVC, como soporte.³⁴

Si bien las permeabilidades iónicas de estas membranas son bajas, los resultados de estos primeros ensayos fueron prometedores, y se obtuvieron membranas con tiempos de vida de hasta un mes. Actualmente se usan MPI de PVC para el desarrollo de electrodos selectivos de iones metálicos, aunque la selectividad y sensibilidad de estas membranas hacia metales pesados debe mejorarse para alcanzar aplicaciones prácticas.³⁵

En 1980, H. Matsuoka y sus colaboradores usaron otro material, triacetato de celulosa (TAC, ver figura III.2), como soporte en un estudio del transporte de uranio a través de MPI con fosfato de tributilo, TBP, como plastificante y acarreador.³⁶ En este trabajo se presenta además un caso de transporte en contra del gradiente de concentración del ion metálico, para el cual la membrana preparada se mantuvo estable al menos durante 50 horas.

Antecedentes

que el valor de su constante de reparto entre la fase de la membrana y las fases acuosas debe ser grande.²¹

En cuanto a los efectos de la velocidad de las fases acuosas sobre la estabilidad de las MLS, se ha comprobado que existe un aumento en la tasa de pérdida de la membrana cuando se incrementa la velocidad de agitación de las fases acuosas.^{17, 22} Para aumentar el tiempo de vida de una MLS, por otro lado, conviene usar fases orgánicas que den lugar a altos valores de tensión interfacial entre la membrana y las fases acuosas.²³ Por último, existen divergencias entre diferentes grupos de investigación respecto a la influencia de los gradientes de presión osmótica a través de la MLS sobre la estabilidad de la misma. Danesi y otros investigadores^{24, 25} argumentan a favor de la posibilidad de que altos gradientes de presión osmótica faciliten el desgaste de la membrana, mientras que Neplenbroek y su grupo descartan esto, frente a una mayor influencia de la naturaleza del disolvente y del acarreador y de la velocidad de agitación o de flujo de las fases acuosas sobre la estabilidad de los sistemas de M.L.S.^{26, 27}

Las razones descritas anteriormente hacen que la durabilidad de las MLS diste aún de ser la ideal para fines prácticos,^{28, 29} y aunque es ya suficientemente buena como para pensar en las MLS como una tecnología atractiva para el desarrollo de aplicaciones a nivel laboratorio e industrial, aún hacen falta estudios que ayuden a resolver los problemas de estabilidad de estos sistemas.

Entre las opciones posibles para mejorar la estabilidad de los sistemas de MLS se han mencionado el uso de disolventes menos volátiles y más inmiscibles con agua, la síntesis y el empleo de acarreadores más hidrofóbicos, el uso de gradientes de presión a través de la membrana para contener la salida de la fase orgánica del soporte poroso, la modificación de

separación de MLS y que definen la eficiencia de éste: la estabilidad (química y física), la permeabilidad y la selectividad de las membranas.¹

III.1.2. *Eficiencia de los sistemas de MLS*

III.1.2.1. *Estabilidad*

Como se mencionó antes, las MLS son naturalmente inestables desde un punto de vista fisicoquímico. Esto acarrea problemas que se reflejan en la disminución de la permeabilidad de la membrana y pueden hacer que se pierda la selectividad de la misma. La inestabilidad de las MLS se ha explicado a través de diferentes mecanismos,^{17, 18} y ha sido relacionada con un gran número de variables, siendo las más importantes de entre éstas: el espesor del soporte, el diámetro de sus poros, la viscosidad del disolvente y su miscibilidad con agua, el valor de la constante de reparto del acarreador, el régimen convectivo del sistema, la tensión interfacial y los gradientes de presión osmótica.

Al comparar diferentes soportes, se ha notado que aquéllos con poros más pequeños y mayores espesores disminuyen la pérdida de la fase orgánica,¹⁹ lo cual se atribuye a la mayor cantidad de solución orgánica contenida en el soporte. Por otra parte, se ha probado que la viscosidad de la ML influye de manera importante en el tiempo de vida y en la permeabilidad de la membrana. La mayor viscosidad, ν , de una ML disminuye su permeabilidad, aunque incrementa su estabilidad. Se ha visto que el coeficiente de permeabilidad, P , se reduce como $P \propto \nu^{-0.84}$, y que la vida útil de la membrana, L , aumenta según $L \propto \nu^{0.64}$.²⁰ Asimismo, mientras mayor sea la solubilidad del disolvente usado en agua, mayor será la inestabilidad de la membrana. En este sentido, también es claro que para que una MLS sea estable, el acarreador que contiene debe mantenerse en ella, por lo

Antecedentes

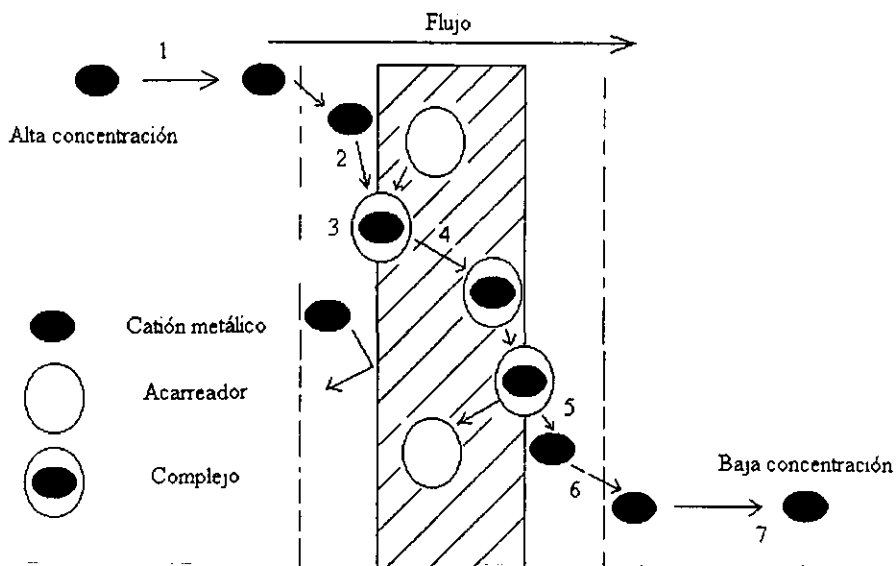


Figura III.1. Mecanismo simplificado de transporte facilitado

En la figura III.1 se muestra un diagrama del mecanismo del transporte facilitado. En él se señala que el transporte se lleva a cabo hacia una región de baja concentración de catione metálico, aunque es posible que el flujo se dé en contra del gradiente de concentración del catione metálico si el transporte facilitado es también activo.

Puesto que considerar todos los pasos mencionados arriba da lugar a modelos demasiado complicados como para entender fácilmente las implicaciones fisicoquímicas de cambios en las variables controlables experimentalmente,¹⁴ es común despreciar algunas contribuciones y obtener soluciones aproximadas. Tales son los casos de los modelos concebidos por Cussler,^{15, 16} Baker y colaboradores,² y Danesi,¹¹ los que a pesar de las simplificaciones han servido para explicar satisfactoriamente un gran número de observaciones empíricas.

De los estudios y modelos de transporte hechos hasta ahora puede establecerse de manera general que son tres los factores que deben tomarse en cuenta al diseñar un sistema de

III.1.2.3. *Selectividad*

Los sistemas de MLS son, como se mencionó anteriormente, selectivos por naturaleza. Sin embargo, en muchos casos, su selectividad inherente no es suficientemente buena como para realizar separaciones selectivas. En ocasiones es necesario buscar y encontrar condiciones de operación determinadas que permitan obtener sistemas más selectivos, por ejemplo: valores apropiados de pH, concentración de modificadores (enmascarantes, electrolitos, amortiguadores) y acarreador y el área de la membrana.^{42, 43} Esto puede conseguirse a través de la comparación de resultados de estudios preliminares de extracción líquido-líquido y de transporte con membranas.

Puesto que el transporte a través de MLS es un proceso cinético, también es posible que algún factor de esta naturaleza, no observado en experimentos de extracción líquido-líquido, favorezca la selectividad del sistema de membrana.⁴⁴

Por otra parte, diseñando acarreadores de cationes metálicos altamente específicos es posible lograr separaciones convenientes en sistemas de MLS.^{45, 46} Hay numerosos trabajos en la literatura sobre el desarrollo de acarreadores “cortados a la medida”, sobre todo para metales alcalinos y alcalinotérreos,⁴⁷ y entre los acarreadores selectivos sintéticos más importantes se encuentran los éteres corona y los coronandos.

III.1.3. *Caracterización de membranas líquidas soportadas mediante espectroscopía de impedancia*

Uno más de los problemas que surgen cuando se prepara o se trabaja con sistemas de MLS es su caracterización, pues el parámetro al que se tiene acceso más fácilmente es la cantidad de sustancia transportada, que se mide en las fases que están fuera de la membrana. Así,

Antecedentes

normalmente se estudia la permeabilidad de las membranas siguiendo los cambios de concentración de las especies transportadas en las fases acuosas, particularmente en la de alimentación, tomando muestras pequeñas de estas fases y midiendo la cantidad de sustancia presente en ellas con una técnica de análisis dada (FAAS, ICP-AES, CV, EMF). De estas mediciones se calculan los flujos y los coeficientes de extracción y de selectividad, sin embargo esta información poco dice acerca de los fenómenos que ocurren en la membrana o en las interfases.⁴⁸

Adicionalmente, para conocer la constitución de las membranas es común que se empleen técnicas de análisis destructivas que no permiten medir otras propiedades fisicoquímicas de las membranas relacionadas con su composición y estructura. Ello implica que sea difícil encontrar en la literatura datos referentes a mediciones hechas *in situ* de la actividad de estos sistemas.⁴⁹

Existen, sin embargo, técnicas analíticas útiles para investigar los procesos dinámicos involucrados en el transporte facilitado de especies iónicas que se observa en las MLS. La más empleada ha sido la espectroscopía de impedancia (EIS), una técnica no destructiva de relajación eléctrica.⁴⁸⁻⁵⁰ En estudios de propiedades eléctricas de membranas diferentes a las MLS, esta técnica se ha usado para conocer la conductividad y dar una visión cualitativa de los fenómenos que ocurren en la membrana y en ambas interfases.⁵¹ Los resultados de estos estudios han servido de base para extrapolar el uso de la EIS a la caracterización de sistemas de MLS. La EIS se ha empleado para estudiar la estabilidad de las MLS,⁵² para caracterizar su estructura y composición^{49, 53} y para estudiar los mecanismos de transporte a través de la membrana.^{48, 54} En ninguna de las referencias citadas, sin embargo, se realizan mediciones de la impedancia de MLS o de MPI en condiciones de operación ni se muestra el comportamiento temporal de la impedancia de las membranas usadas. En el caso del

Antecedentes

transporte de iones metálicos a través de MPI no se ha encontrado ningún reporte publicado de mediciones de impedancia hasta la fecha.

III.1.3.1. *Generalidades de la técnica de espectroscopia de impedancia*⁵⁰

La EIS es una técnica electroquímica de análisis relativamente nueva que permite describir muchas de las propiedades eléctricas de diversos materiales y de sus interfases con electrodos conductores electrónicos, al medir la respuesta de un sistema físico a una señal eléctrica sinusoidal de excitación.

En los últimos 25 años, su aplicación al estudio de sistemas electroquímicos faradaicos y no faradaicos ha crecido grandemente,⁵¹ debido a que la EIS está basada en mediciones eléctricas comparativamente sencillas, que pueden llevarse a cabo usando equipos que permiten trabajar una banda amplia de señales de frecuencias, comprendidas entre 10^{-4} y 10^6 Hz, por lo que es posible caracterizar procesos que se lleven a cabo de manera acoplada, cada uno con una velocidad diferente. Esto hace a la técnica suficientemente flexible para usarla tanto en procedimientos empíricos de control de calidad como en la interpretación fundamental de procesos electrónicos y electroquímicos.

Por otro lado, los resultados de EIS pueden normalmente correlacionarse con muchas propiedades de los materiales. Entre ellas pueden destacarse el transporte de masa, las velocidades de las reacciones químicas (como la corrosión), las propiedades dieléctricas y los defectos estructurales, propiedades todas que influyen en la respuesta de los sistemas físicos a las perturbaciones eléctricas usadas en el experimento de impedancia.

Los experimentos de impedancia que permiten estudiar el comportamiento electroquímico de un sistema se llevan a cabo en celdas que pueden contener dos, tres y cuatro electrodos,

Antecedentes

dependiendo del tipo de experimento que se quiera realizar. En general, sin importar la geometría del sistema de estudio, se aplica a éste un estímulo eléctrico a través de los electrodos y se observa la respuesta obtenida de este modo. Si el sistema es invariante en el tiempo, la EIS puede servir para determinar sus propiedades, las interrelaciones de éstas y sus dependencias respecto a variables experimentales tales como la composición química y la temperatura.

Para caracterizar un sistema con base en resultados de EIS conviene tomar en cuenta el siguiente esquema general:

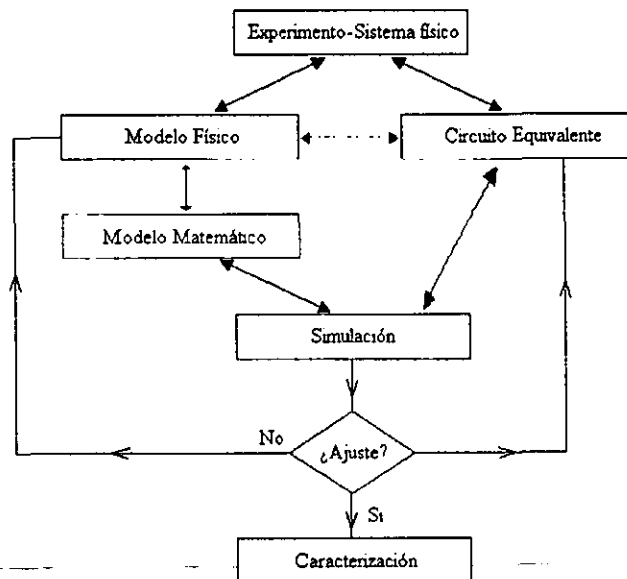


Figura III.3. Diagrama de flujo para la evaluación de resultados experimentales de impedancia

Los datos de impedancia obtenidos experimentalmente, $Z_e(\omega)$, pueden ser analizados de dos formas que no son excluyentes: usando un modelo matemático exacto basado a su vez en un modelo físico plausible que prediga la impedancia teórica del sistema $Z_t(\omega)$; o empleando un circuito eléctrico equivalente semi-empírico que produzca una respuesta

Antecedentes

$Z_{ce}(\omega)$. En cualquier caso, cotejando la respuesta teórica con la experimental se tendrá una estimación de los parámetros causantes de esta última. Esta comparación se realiza comúnmente usando una regresión no lineal de mínimos cuadrados complejos, dada la naturaleza de la perturbación impuesta al sistema bajo observación.

En la figura III.4 se muestran los espectros de impedancia correspondientes a dos circuitos eléctricos RC (una resistencia en serie con un capacitor). Los espectros se presentan de tres formas distintas. La primera corresponde al diagrama de la impedancia en una vista del plano complejo, también llamado diagrama de Nyquist (llamados así en memoria de H. Nyquist, físico e ingeniero eléctrico y en comunicaciones). Las siguientes son dos diagramas de Bode (de H.W. Bode, ingeniero en sistemas), en los que se representa la variación de algún parámetro eléctrico (en este caso el módulo y el ángulo de fase de la impedancia) respecto al logaritmo decimal de la frecuencia de la señal de perturbación. En la figura III.5 se muestran los mismos espectros en un diagrama tridimensional. Estas cuatro formas de representación de la impedancia son las más empleadas para la extracción de información a partir de datos de impedancia, son complementarias y permiten realizar diferentes análisis numéricos para explicar qué fenómenos están asociados con la respuesta del sistema a la perturbación aplicada sobre el mismo. Por ejemplo, del espectro de Nyquist es posible obtener directamente el valor de resistencia asociada al circuito RC, al calcular por extrapolación el valor de la impedancia a frecuencia nula, que idealmente se tiene como un punto sobre el eje de la impedancia real, Z_r . En los espectros de Nyquist mostrados en la figura III.4 es posible observar dos semicírculos de diferente diámetro, debidos a los valores de las resistencias de los circuitos RC, que son en cada caso 4500 y 1500 Ω . Los valores de intersección de los espectros con el eje de las impedancias reales (abscisas)

Antecedentes

permiten obtener directamente estas resistencias. Del valor máximo de la impedancia imaginaria (Z_i) se puede obtener el valor de la capacitancia del circuito, según la expresión:

$$f_{\max}^{-1} = RC$$

donde f_{\max} es la frecuencia correspondiente al valor máximo de $|Z_i|$ y R y C son los valores de los componentes del circuito eléctrico en cuestión. En el diagrama de Bode de $\log(|Z|)$ vs. $\log(f)$ se tiene que el valor de C se calcula partiendo de $|Z|=1/fC$, donde $|Z|$, el módulo de la impedancia, tendría el valor de la intersección en el eje Y a $f = 1$ ($\log(f) = 0$) de la parte creciente de la curva $\log(|Z|)$ vs. $\log(f)$.

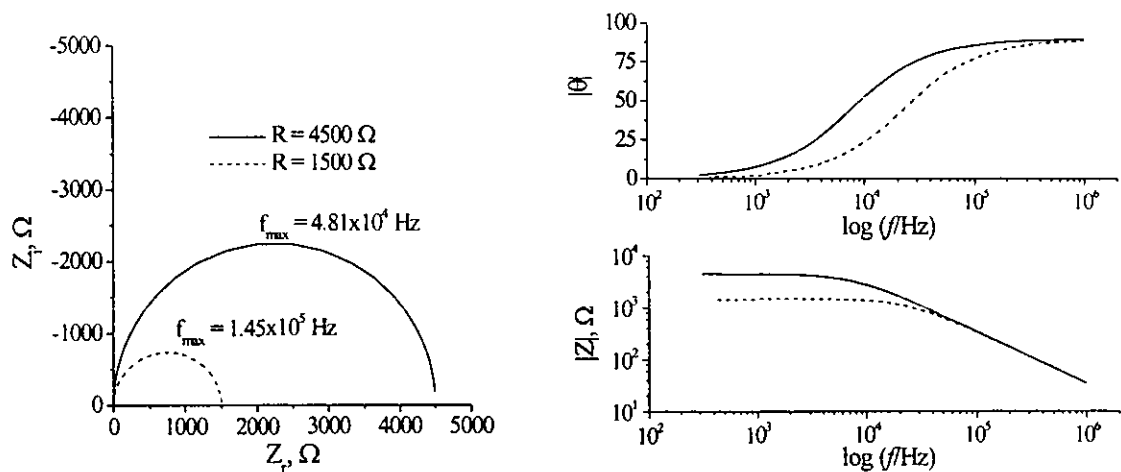


Figura III.4. Izquierda: Diagrama de Nyquist para la impedancia de dos sistemas RC con diferentes valores de resistencia ($C = 4.6 \times 10^{-9}$ F en ambos casos). Derecha: Diagramas de Bode (arriba ángulo de fase vs. f ; abajo módulo de la impedancia vs. f) para los mismos circuitos.

Una de las mayores aportaciones de la EIS a la caracterización de sistemas de membranas estriba en el hecho de que es posible asociar elementos de un circuito equivalente que simule la respuesta del sistema con los fenómenos fisicoquímicos que se llevan a cabo

Antecedentes

durante la operación de las membranas. Esta correspondencia se ve más claramente en los espectros de Bode de ángulo de fase, como el mostrado en la figura III.4. De manera muy simple, una membrana puede verse como un circuito RC en paralelo, como los descritos arriba, donde R es la resistencia al paso de iones a través del material que forma la membrana, mientras que C es la capacidad de la membrana para separar cargas iónicas de uno y otro lados de la misma. El fenómeno de capacitancia de la membrana se observa cuando la frecuencia de la señal eléctrica de excitación es alta. Conforme la frecuencia disminuye, la membrana se transforma gradualmente en un resistor, por el que los iones pueden pasar de un lado al otro del sistema.

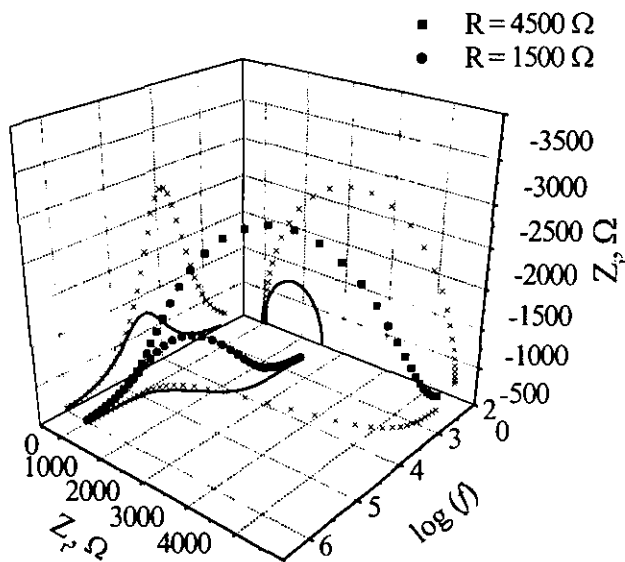


Figura III.5 Espectros tridimensionales para los circuitos RC de la figura 2 (ejes $X = \log$ (frecuencia), $Y = Z_r$ y $Z = Z_i$). Los símbolos corresponden a: ■ y × con $R = 4500 \Omega$, 3D y proyecciones; ● y líneas continuas con $R = 1500 \Omega$, 3D y proyecciones.

III.2. *Acarreadores selectivos de Pb²⁺*

III.2.1. *Introducción*

Como se señaló antes, es posible obtener sistemas selectivos de MLS o de MPI usando acarreadores específicos, diseñados para un catión metálico en particular. La naturaleza tóxica del plomo y su amplia distribución en el medio ambiente, además de sus múltiples aplicaciones, han propiciado la búsqueda de ligandos selectivos para este metal.⁵⁵ Entre los ligandos que se han desarrollado como acarreadores o extractantes selectivos para Pb(II) se tienen compuestos quelatantes⁵⁶, podandos⁵⁷, éteres corona y coronandos⁵⁸ y calixarenos.⁵⁹ De todos estos, los más prometedores como acarreadores de Pb(II) en sistemas de membranas líquidas son los coronandos, por razones que se discutirán a continuación.

III.2.2. *Generalidades sobre compuestos macrocíclicos y de su uso como extractantes o acarreadores selectivos*⁶⁰⁻⁶⁴

Algunos compuestos macrocíclicos (entre los que se encuentran los conocidos éteres corona) pueden presentar gran selectividad al formar complejos con cationes metálicos. Esta complejación preferente se debe a un reconocimiento molecular que depende, entre otros factores, de los tamaños del catión y de la cavidad del ligante; del número de coordinación, el estado de oxidación y la polarizabilidad de la especie metálica y de la naturaleza, la distribución espacial y el número de los átomos donadores presentes en la molécula del ligante.⁶⁵ Puesto que es posible preparar ligandos macrocíclicos con propiedades fisicoquímicas (como la solubilidad en agua o en disolventes inmiscibles con ella) y de coordinación dadas, con selectividad inherente, hace 30 años se propuso el

Antecedentes

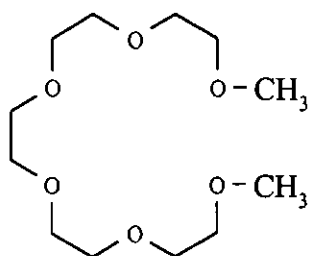
empleo de los éteres corona y de otros compuestos relacionados con ellos como extractantes. Desde 1967, cuando apareció el primer artículo de Pedersen⁶⁶ sobre la síntesis de poliéteres cíclicos, la interacción de iones metálicos de los elementos alcalinos y alcalinotérreos con este tipo de ligantes ha sido estudiada exhaustivamente. También se han desarrollado numerosos trabajos dedicados al estudio de la extracción líquido-líquido de cationes alcalinos y alcalinotérreos, sobre todo, con éteres corona.⁶⁷ Se ha dado particular atención a la inclusión de este tipo de compuestos en ML pues el uso de estas sustancias para el desarrollo de aplicaciones analíticas⁶⁸⁻⁷⁰ -electrodos selectivos de iones, reactivos específicos, agentes enmascarantes, separaciones cromatográficas, por ejemplo-, terapéuticas y como reactivos para síntesis^{71, 72} es prometedor.

A continuación se presenta un panorama general sobre la clasificación, las propiedades y la selectividad de los compuestos macrocíclicos y en particular de los éteres corona y de los coronandos.

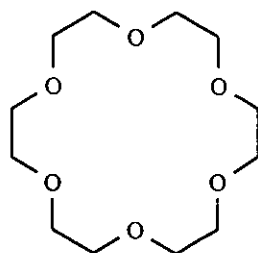
III.2.2.1. *Clasificación*

Los compuestos macrocíclicos pueden dividirse en cuatro categorías (que se muestran en la figura III.6, junto con los llamados podandos, compuestos tipo coronando de cadena abierta):

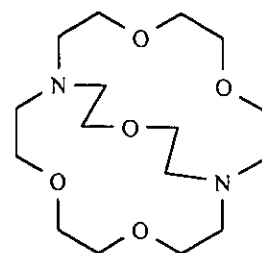
Antecedentes



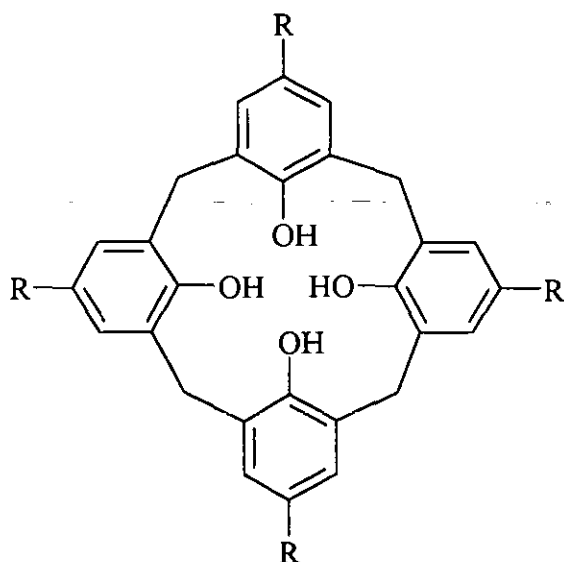
Podando



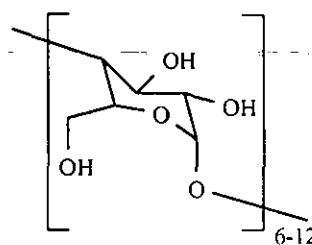
Coronando



Criptando



Cavitando



Ciclodextrinas

Figura III.6. Diversos tipos de ligantes macrocíclicos

coronandos, que incluye a los oligoéteres clásicos (éteres corona) y otros compuestos monocíclicos que presentan átomos donadores de electrones diferentes al O en el anillo (N y S, principalmente)

criptandos, compuestos oligocíclicos con cavidades elipsoidales, cilíndricas o esféricas

cavitandos -hemiesferandos, esferandos, calixarenos y ciclofanos-, compuestos orgánicos sintéticos que presentan cavidades preorganizadas, suficientemente amplias como para incluir moléculas simples o iones, formadas por un agrupamiento intraanular de grupos donadores unidos a un marco rígido; y

Antecedentes

ciclodextrinas, oligosacáridos cíclicos naturales que también pueden formar complejos de inclusión tanto con substratos orgánicos como inorgánicos

La inclusión del grupo de los llamados *podandos* en la figura III.6 se debe al hecho de que tales compuestos pueden organizarse al formar un complejo para dar lugar a un pseudo-macrocielo (o pseudo-coronando) alrededor de la especie huésped. Por otra parte, es posible mezclar las topologías de podandos y coronandos (añadiendo grupos braquiales a estos últimos) para obtener ligantes con propiedades más cercanas a las de los criptandos.

Si bien cada uno de los cuatro tipos de compuestos antes mencionados merece atención especial, por el alcance de este trabajo únicamente se profundizará en las características químicas de los coronandos, comparándolas con las de los podandos y criptandos.

III.2.2.2. *Propiedades*

En general, los coronandos y criptandos poseen elementos estructurales lipofílicos (grupos alquilo, anillos aromáticos) e hidrofílicos (grupos funcionales, heteroátomos: O, N), que permiten preparar compuestos con solubilidades mayores o menores en diferentes medios acuosos u orgánicos, mezclando adecuadamente dichos elementos. La distribución de éstos puede además producir cavidades hidrofílicas más o menos electronegativas en coronandos y criptandos, en las cuales se pueden incorporar cationes metálicos -entre otros substratos- con mayor o menor facilidad en función de diversos factores, entre los que se encuentran los tamaños relativos de la cavidad y el catión, de la naturaleza de los átomos donadores y algunos efectos estéricos y de solvatación (ver sección 2.3). Los átomos donadores en estas cavidades pueden estar dispuestos para formar anillos quelato de 5, 6 o 7 miembros al

Antecedentes

coordinarse a un catión metálico (figura III.7), que producen interacciones que, en general, son más fuertes en los anillos de 5 que en los de 6 y 7 miembros. Además, de los resultados experimentales de estudios de la relación entre la estructura de ligantes quelatantes y la estabilidad de los complejos formados con iones metálicos, se puede determinar que un incremento en el tamaño del anillo quelato conlleva un mayor grado de desestabilización de los complejos de cationes grandes que de cationes pequeños.⁷³

Por otra parte, la unión entre el macrociclo y el catión metálico huésped es mayor, regularmente, cuando las dimensiones de la cavidad y del catión son equivalentes. La presencia de más de un anillo macrocíclico también puede favorecer la formación de complejos por el incremento de sitios de unión en el ligante, como ocurre en el caso de los criptandos, que forman complejos mucho más estables que los correspondientes complejos formados por análogos monocíclicos.

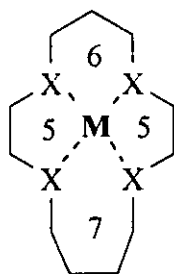


Figura III.7. Patrones de anillos quelato en complejos metálicos de macrociclos. Los números indican el número de miembros que forman cada anillo.

Por otro lado, es claro que la naturaleza de los átomos donadores existentes en el anillo del macrociclo también afecta el tamaño de la cavidad, así como la fuerza de la interacción con el substrato. Las cavidades, por ejemplo, tienden a reducirse al cambiar un átomo donador grande por otro más pequeño, y la hibridación de los heteroátomos puede dificultar el

Antecedentes

traslape de sus orbitales llenos disponibles con los orbitales apropiados del metal, disminuyendo, por lo tanto, la distancia del enlace coordinado.

La rigidez del compuesto macrocíclico es otro factor que está involucrado en la interacción del ligante con el sustrato. Este último normalmente organiza la conformación del ligante, provocando que los sitios presentes en el anillo se orienten para exponer sus pares electrónicos convergiendo hacia el centro de la cavidad creada por la presencia del ligando. Así, mientras más fácilmente pueda ser reorganizada la estructura de un ligante, de modo que los sitios de unión se correspondan de la mejor manera posible con la estructura del sustrato, mayor será la interacción con éste. A medida que el costo energético de la reorganización aumenta, los complejos se forman con mayor dificultad, es decir, ligantes más flexibles pueden formar complejos más fácilmente.

Sin embargo, puede suceder también que la estructura de un ligante rígido, parcialmente organizado, sea ideal para la inclusión en su cavidad de un ligando en particular, como en el caso de los benzo y polibenzo coronandos, los criptandos y los cavitandos.

Por último, la adición de grupos braquiales a las estructuras de los coronandos ha demostrado ser útil para incrementar la fuerza de las interacciones ligante-sustrato aumentando la cantidad de sitios de unión presentes en el ligante, dando nuevas propiedades al compuesto original.^{74, 75} Los macrociclos así funcionalizados, llamados compuestos “lariat” (de la palabra inglesa para lazo) o podandocoronandos, tienen características que integran algunas de las ventajas individuales de los podandos, los coronandos y los criptandos.⁷⁶ Este tipo de compuestos cae justo entre los de los coronandos y los criptandos,⁷⁷ y la naturaleza de los grupos funcionales unidos al anillo hace que en un complejo dado se favorezca el arreglo esférico de los criptandos o el bidimensional de los coronandos. Los compuestos lariat se han empleado en el análisis de

metales, para estudios de procesos de transporte, en la catálisis de reacciones químicas y a manera de modelos enzimáticos.⁷⁸

III.2.2.3. *Selectividad*^{45-47, 56-61, 64, 73-75, 78, 80, 81, 84}

Los coronandos presentan mayores selectividades que las de los podandos, sus análogos de cadena abierta. Para coronandos con anillos macrocíclicos pequeños la fuerza de interacción entre el ligante y el ligando es mayor si el radio iónico -en el caso de los cationes metálicos- del catión iguala el tamaño de la cavidad del coronando cuando éste presenta una configuración plana. Para compuestos grandes, la participación de todos los átomos donadores puede ser más importante que la correspondencia de dimensiones, pues con un mayor número de sitios de unión crecen las interacciones electrostáticas, aunque existen evidencias de que los ligantes grandes tienden a unirse más fuertemente con cationes grandes. Así, el concepto de equivalencia de tamaño de la cavidad y radio iónico no es el único que debe considerarse al discutir sobre la selectividad de los compuestos macrocíclicos.⁸⁰

La naturaleza de los átomos donadores del ligante también es importante y se sabe que la presencia de átomos donadores tipo bases blandas como el S en un ligante determinado, incrementa su afinidad por iones metálicos de transición como Ag^+ y Cu^+ , disminuyendo al mismo tiempo los valores de constantes de interacción con metales alcalinos.⁴⁷ El N, por otra parte, promueve similarmente la formación de complejos con metales de transición pero no disminuye tan drásticamente la posibilidad de interacción del ligante con metales alcalinos como lo hacen los átomos de azufre.⁴⁷

Antecedentes

En el caso de los criptandos, el encapsulamiento del huésped, llamado *reconocimiento esférico*,⁶⁵ incrementa la fuerza de las interacciones con cationes de forma esférica (como por ejemplo Li^+ , Na^+ y K^+) en varios órdenes de magnitud respecto a los análogos coronandos monocíclicos. La presencia de un puente adicional en los criptandos causa que los substratos sean aislados por una atmósfera hidrofílica alrededor de la cual se extiende una piel lipofílica.

En cuanto a la cinética de formación y disociación de los complejos de compuestos macrocíclicos con cationes metálicos,⁶⁴ se sabe que la primera puede ser más lenta –incluso en varios órdenes de magnitud– que la de la formación de complejos de los mismos cationes con ligantes monodentados. Entre las causas de este hecho están las siguientes: la naturaleza del disolvente, algunos efectos electrostáticos y estéricos, cambios conformacionales del ligante y la posibilidad de protonación del mismo. También se ha observado que, en el caso de los metales alcalinos, cuando los ligantes no sufren alteraciones conformacionales importantes los valores de k_f tienden a los esperados para las reacciones de intercambio disociativo de ligantes monodentados simples. Para metales de transición no hay mucha información disponible, pero en el caso de complejos de cobre con tetratiocoronandos k_f es mucho menor que la constante de velocidad de intercambio de moléculas del disolvente. Por otra parte, se ha determinado que los valores de las constantes de velocidad de formación (k_f) de los complejos de un catión determinado con distintos macrociclos dependen poco de la estructura del ligante y están más relacionadas con las interacciones del catión con el disolvente, aunque en general disminuyen al aumentar la complejidad y la preorganización de los ligantes, a diferencia de las constantes de velocidad de disociación (k_d) correspondientes, normalmente mucho más pequeñas, por lo que la

selectividad del sistema anfitrión–huésped está dada por los valores de k_d de los complejos metal-ligante.

Así, conforme la fuerza de interacción en el complejo es mayor, dando lugar a valores de constantes de estabilidad mayores, más lentamente se lleva a cabo la disociación del mismo, aun en presencia de reactivos auxiliares tales como agentes complejantes, ácidos fuertes u otros cationes metálicos. Por otra parte, se ha comprobado que la cinética de disociación de los complejos de coronandos es más rápida que la de los complejos de criptandos, debido a la mayor rigidez estructural de estos últimos.

En cuanto a la dependencia observada de las velocidades de formación y disociación de los complejos de iones metálicos con coronandos y criptandos, en función de la naturaleza del catión, se sabe que, en general, para cationes de tamaño similar hay una disminución en los valores de k_f y k_d al aumentar la carga iónica del centro metálico. Asimismo, un aumento en el tamaño del catión, para cationes de la misma carga iónica, se corresponde con un aumento en los valores de k_f , mientras que los valores de k_d dependen sobre todo del grado de ajuste entre los tamaños del catión y de la cavidad del macrociclo.

III.2.3. Empleo y diseño de ligantes macrocíclicos para el transporte selectivo de cationes metálicos a través de membranas líquidas^{45, 69, 79, 80}

III.2.3.1. Principios del diseño

El uso potencial de sistemas de membranas líquidas para la separación específica de diversas sustancias ha interesado a numerosos autores.^{8, 81} En estos sistemas, que aprovechan la extracción preferente de un analito de una fase a otra, están involucradas, por lo general, dos fases acuosas separadas entre sí por una fase orgánica que contiene una

Antecedentes

sustancia acarreadora. Este acarreador debe permitir el transporte de una fase acuosa a otra a través de una membrana lipofílica, por lo que debe cumplir con ciertas condiciones. El acarreador debe ser una sustancia insoluble o muy poco soluble en medios acuosos. Es posible lograr que los coronandos sean más solubles en medios orgánicos que en medios acuosos a través de su funcionalización. Esto se consigue uniendo grupos funcionales directamente al anillo macrocíclico o sobre átomos de nitrógeno presentes en él como donadores. En muchos casos se han preparado compuestos con anillos aromáticos como puente entre dos átomos donadores. Esto, como se mencionó antes, disminuye el poder donador de los heteroátomos unidos al anillo aromático, hace más rígida la estructura del ligante, facilitando su preorganización y disminuye su solubilidad en agua. La adición de grupos alquilo de cadena larga también disminuye la solubilidad del ligante.

La fuerza de unión debida a las interacciones entre el anfitrión y el huésped debe ser suficiente como para permitir que éste último pase a la fase orgánica a través de la interfase membrana-fase de alimentación, pero que fácilmente sea liberado en la interfase membrana-fase receptora. Por ello es necesario ajustar convenientemente la naturaleza de las interacciones entre el anfitrión y el huésped.

El acarreador también debe presentar una selectividad aceptable hacia el sustrato de interés, formando y disociando el complejo sin que estas reacciones sean demasiado lentas; y por supuesto, debe ser suficientemente estable para poder utilizarlo ventajosamente. Es factible alcanzar el nivel de selectividad deseado usando ligantes con cavidades cuyas dimensiones y estructura se correspondan con los radios iónicos y las necesidades de coordinación de los cationes de interés, usando átomos donadores afines a éstos. Sin embargo, no es deseable que los valores de las constantes de formación de los complejos sea demasiado alta, pues ello inhibe el transporte del catión metálico debido a que el acarreador en la membrana se

satura rápidamente y el gradiente de concentración a través de la misma se pierde gradualmente. De acuerdo con Lamb y sus colaboradores,⁸¹ valores logarítmicos comprendidos entre 5 y 7 para las constantes de formación de complejos entre cationes de los metales alcalinos y alcalinotérreos con éteres corona dan lugar a los flujos más altos de dichos iones en sistemas de membranas líquidas de bulto.

III.2.3.2. *Aplicación al caso del Pb(II)*⁸⁰

El diseño de ligantes de tipo coronando selectivos para Pb(II) debe evitar la existencia de anillos quelato de más de 5 miembros en el complejo formado, como se señaló en la sección 2.2.2. La presencia de átomos de oxígeno como donadores neutros (éteres, alcoholes, carbonilos de amida o de carboxilato) en los ligantes también favorece la interacción con el ion Pb(II), que es relativamente grande (radio iónico 1.19 Å), sobre la unión con cationes más pequeños. La sustitución de átomos de oxígeno por átomos de nitrógeno y azufre en los éteres corona aumenta la afinidad de éstos por cationes de metales pesados y de transición y disminuye la fuerza de las interacciones de estos ligantes con cationes alcalinos y alcalinotérreos. Para el catión Pb(II) se ha comprobado que los complejos con ligantes que tienen sólo átomos de N como donadores son muy estables por lo que compuestos con donadores mixtos N, O son más útiles que los éteres corona en cuanto a su posible aplicación en sistemas de membranas líquidas, pues la presencia del oxígeno como donador permite obtener constantes de formación moderadas. Por otra parte, ya que los criptandos forman complejos más estables que sus análogos coronandos y que su selectividad es mejor, si se añaden grupos braquiales a los coronandos apropiados pueden conjuntarse, como se mencionó antes, las características de ambos grupos de ligantes, y de

Antecedentes

esa manera es posible mejorar la selectividad de los compuestos de partida sin formar complejos demasiado estables. Además, si los grupos braquiales son ionizables, la presencia de contraiones durante el proceso de transporte se hace tan innecesaria como la modificación deliberada de las fases de alimentación para producir las especies transportadas.

Si bien macrociclos de 15 a 17 miembros (con cavidades de entre 0.86 y 1.2 Å⁸²) cumplen con el principio de equivalencia dimensional entre la cavidad del macrociclo y el ion Pb²⁺, los valores de las constantes de estabilidad de estos ligantes, cuando presentan átomos de N o S en el anillo, son demasiado grandes como para considerarse buenos prospectos de acarreadores para sistemas de ML. En este sentido, los anillos de 18 miembros, funcionalizados apropiadamente, pueden resultar más útiles.

La inclusión de anillos aromáticos en el macrociclo produce una mayor rigidez en los coronandos, disminuyendo además la electronegatividad de los átomos donadores y reduciendo el tamaño de la cavidad. La presencia de átomos de N donadores de tipo anilínico disminuye la basicidad de estos compuestos⁸³ y permite trabajar a valores de pH menores que los comúnmente usados en estudios realizados con compuestos similares que no poseen esta característica.⁸⁴

Siguiendo resultados encontrados en la literatura,⁸⁵⁻⁸⁷ se decidió preparar diazacoronandos funcionalizados donde cada elemento estructural tiene un propósito definido.

En los compuestos que se proponen, mostrados en la figura III.8, los anillos aromáticos preorganizan las estructuras de estos ligantes, haciéndolas más rígidas. Se propone asimismo una variación en el tamaño del macrociclo para determinar su efecto sobre la eficiencia del acarreador.

Antecedentes

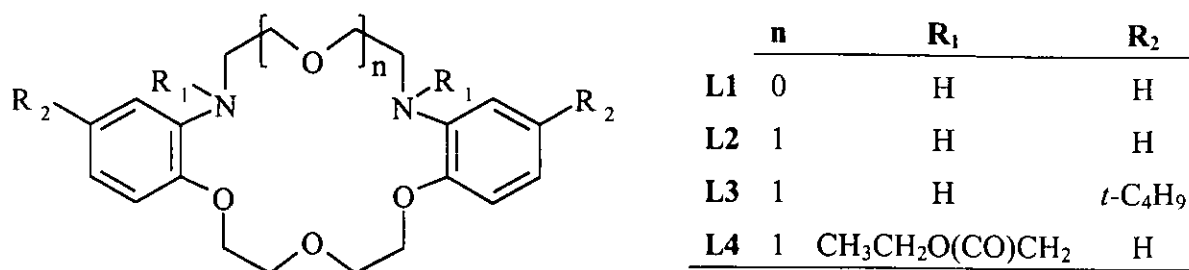


Figura III.8. Esqueleto de los diazadibenzocoronandos L1 a L4 propuestos como posibles acarreadores selectivos de Pb(II) en sistemas de MLS.

Además, se decidió probar el uso de átomos de nitrógenos anilínicos como donadores para permitir el empleo de los acarreadores bajo condiciones de alta acidez en los medios acuosos de extracción o de transporte, y para evitar en lo posible la formación de complejos de los acarreadores con cationes metálicos alcalinos o alcalinotérreos. Los grupos CH₂CO₂CH₂CH₃ proveen más donadores que favorecen la selectividad del acarreador por el ion Pb(II) y, finalmente, los grupos *t*-C₄H₉ se emplean para incrementar la solubilidad del ligante en disolventes orgánicos. Con estas premisas se sintetizaron diferentes coronandos que fueron probados como acarreadores selectivos para Pb(II) en sistemas de MLS.

IV. Planteamiento del problema y objetivos

De acuerdo con lo descrito en la sección de antecedentes, es interesante desarrollar métodos de separación de iones de metales pesados, en este caso Cd(II) y Pb(II), basados en el uso de membranas líquidas soportadas (MLS). La preparación de éstas por simple inmersión del soporte poroso en una solución orgánica del acarreador produce MLS de baja durabilidad, lo que hace necesario buscar formas alternativas de preparación de membranas. En consecuencia es importante diseñar sistemas de membranas selectivos, con acarreadores selectivos para cationes metálicos, que sean suficientemente estables como para poder ser usados eficazmente.

Por otra parte, para poder proponer opciones más baratas que el empleo de acarreadores “hechos a la medida” para realizar separaciones selectivas a gran escala, resulta valioso estudiar el comportamiento de compuestos extractantes comerciales como acarreadores en sistemas de membranas líquidas soportadas. Además, con estos sistemas, relativamente sencillos, es posible comparar y evaluar la eficiencia de sistemas de separación novedosos.

Finalmente, puesto que hay muy pocas opciones para caracterizar in situ la estructura y las propiedades de transporte de las membranas preparadas, se plantea y explora la posibilidad del uso de la espectroscopía de impedancia como técnica de análisis para este fin.

Los objetivos fijados para este trabajo fueron los siguientes:

- Preparar y caracterizar 4 diferentes diazadibenzocoronandos (ver figura III.8), 2 previamente sintetizados (se dan las referencias) y dos novedosos, basados en uno de los primeros:

Diazadibenzo-15-corona-5⁸⁵⁻⁸⁷

Planteamiento del problema y objetivos

Diazadibenzo-18-corona-6⁸⁵⁻⁸⁷

N, N'-di(etoxicarbonilmetilén)diazadibenzo-18-corona-6 (nuevo extractante)

Diazadi(tert-butylbenzo)-18-corona-6 (nuevo extractante)

- Evaluar los compuestos sintetizados y un compuesto comercial (Kelex 100, 7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinoleína) como extractantes y acarreadores selectivos para Pb(II) en presencia de Cd(II) en sistemas de MLS.
- Desarrollar membranas poliméricas de inclusión (MPI) para mejorar la durabilidad y la estabilidad de los sistemas químicos de separación estudiados y para comparar cuantitativamente la eficiencia de las MPI contra la de las MLS.
- Estudiar la impedancia de las membranas preparadas y correlacionar los resultados obtenidos con las observaciones hechas en los experimentos de transporte a fin de intentar la caracterización de MLS y MPI en las condiciones de operación de ambos tipos de membranas.

V. Resultados y discusión

V.1. *Extractantes y acarreadores macrocíclicos selectivos para Pb(II)*

V.1.1. *Preparación y caracterización de los diazadibenzocoronandos L1-L4 y de sus intermediarios sintéticos*

V.1.1.1. *Síntesis y caracterización espectroscópica*

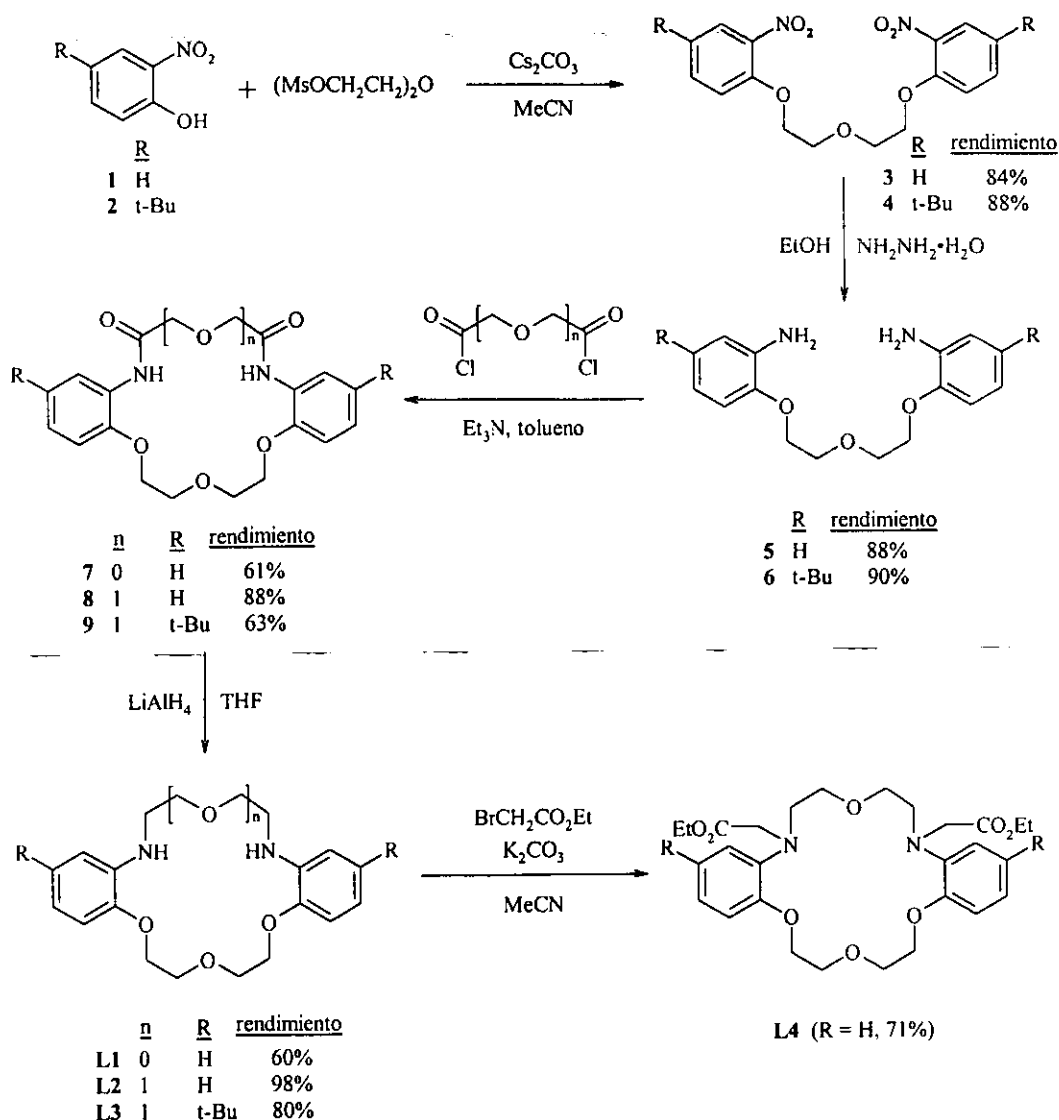
Los ligantes propuestos (figura III.8) se sintetizaron siguiendo las bases de los métodos informados por Lockhart y Thompson⁸⁵ y por Biernat y Luboch,⁸⁶ los cuales fueron modificados para mejorar los rendimientos de las reacciones. La ruta de síntesis se presenta en el esquema V.1, y los detalles experimentales de la misma pueden revisarse en el capítulo VII de este trabajo.

Las modificaciones que se hicieron a las reacciones de síntesis fueron las siguientes (los rendimientos de las reacciones que se presentan en esta discusión son los informados por Lockhart y Thompson⁸⁵ y por Biernat y Luboch.⁸⁶ Para los rendimientos obtenidos en la síntesis modificada, ver el esquema V.1) :

- Se usaron el bis(2-mesiloxietil)éter y carbonato de cesio para preparar los compuestos dinitrados **3** y **4**. En la síntesis de Lockhart y Thompson se emplea el bis(2-cloroetil)éter y carbonato de potasio (rendimiento 64%). Los grupos mesilo, mejores grupos salientes que el grupo cloruro, favorecen la sustitución nucleofílica en el éter, mientras que el carbonato de cesio, una base más fuerte que el carbonato de potasio y que se ha empleado con magníficos resultados para la síntesis de compuestos macrocíclicos,⁸⁸ facilita la formación del anión del o-nitrofenol utilizado.

Resultados y discusión

- La reducción de los compuestos **3** y **4** se realizó usando hidrato de hidracina y un catalizador de paladio sobre carbón activado en medio etanólico, con lo que se facilita enormemente la separación del producto de reacción. Anteriormente se habían empleado soluciones acuosas de sales de estaño(II) y ácido clorhídrico en exceso para efectuar esta reacción, lo que producía aceites difíciles de purificar y muy bajos rendimientos (18 %).



Esquema V.1. Ruta de síntesis de los ligandos L1-L4

Resultados y discusión

- El cierre del macrociclo se realizó usando dos cloruros de acilo diferentes, para obtener tamaños de anillo distintos: el cloruro de oxalilo y el cloruro de diglicolilo ($n = 0$ y 1 , respectivamente, en el esquema V.I). Con esto se mejoran espectacularmente los rendimientos que se obtienen al usar la alquilación directa de la diamina **5** con bromuro de etileno ($\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, rendimiento 8%) u otros dibromuros de alquilo, o al alquilar el derivado ditosilado de la misma diamina y reducir el tosilato con naftalenuro de sodio ($\sim 8\%$).

La caracterización espectroscópica se hizo utilizando fundamentalmente espectroscopías de IR y RMN (^1H , ^{13}C) de los coronandos preparados, como se muestra en las tablas V.1, V.2 y V.3, donde se presentan las asignaciones de las señales correspondientes para los espectros de IR y de RMN de los coronandos L1-L4, mostrados en la figuras V.1 (IR) y V.3 a V.6 (RMN). Para corroborar los resultados de estos estudios se obtuvieron en algunos casos espectros de masas y análisis elementales, que se presentan en el capítulo VII.

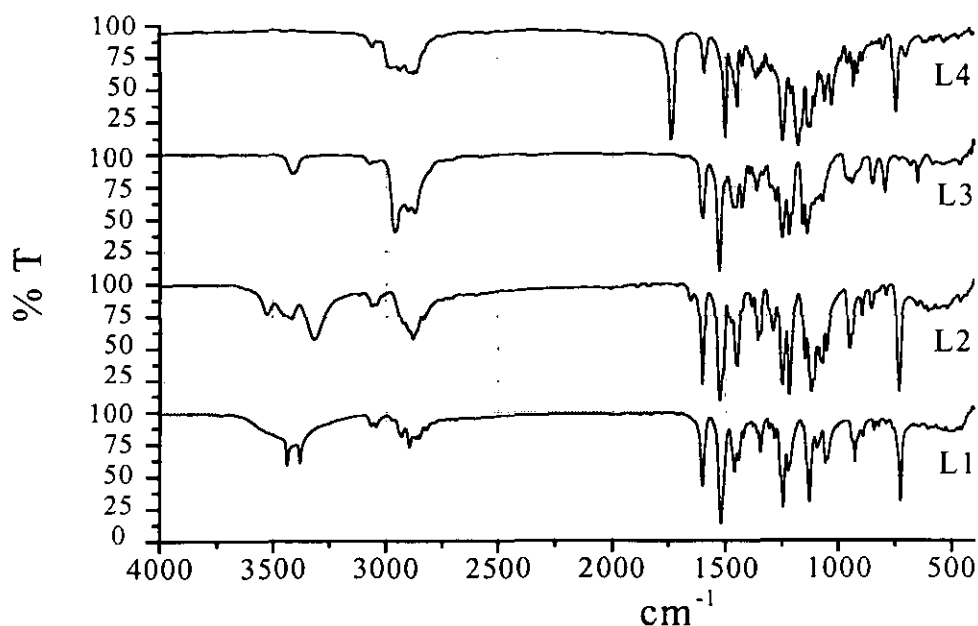


Figura V.1. Espectros de IR de los coronandos L1-L4

Resultados y discusión

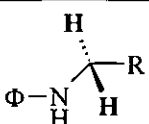
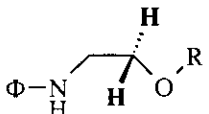
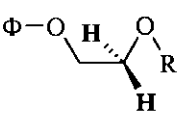
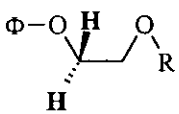
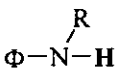
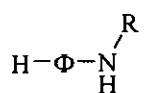
Tabla V.1. Asignación de las bandas de absorción en IR observadas en los espectros de los coronandos L1-L4¹⁰⁹

Asignación de la banda	Posición de la banda en los coronandos (cm ⁻¹)			
	L1	L2	L3	L4
Alargamiento N-H	3436, 3380	3420, 3320	3412	-
Alargamiento C-H (=C-H)	3063, 3042	3058	3071	3058
Alargamiento C-H (-CH ₃)	-	-	2960	2980
Alargamiento C-H (-CH ₂ -)	2929, 2894	2880	2870	2880
Alargamiento C=O	-	-	-	1740
Vibración -C=C-	1602, 1520, 1458	1602, 1524, 1448	1589, 1526, 1450	1592, 1502, 1448
Alargamiento C-O (C=C-O-)	1244	1248	1246	1250
Alargamiento C-N	1342	1356	1360	1368
Alargamiento C-O (-CH ₂ -O)	1128	1120	1138	1126
Deformaciones C-H aromático 1,2 sustituido (<i>out of plane</i>)	726	730	848, 794*	746

*En este caso la sustitución es triple en las posiciones 1, 2 y 5 de los anillos aromáticos

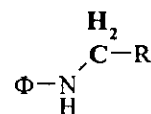
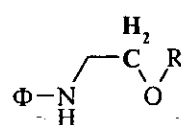
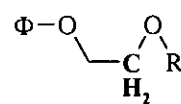
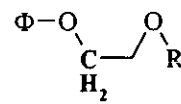
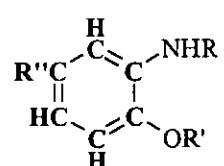
Resultados y discusión

Tabla V.2. Asignación de los desplazamientos químicos observados en los espectros de RMN ^1H de los coronandos L1-L4¹¹⁰

#	Asignación	Desplazamiento químico (^1H) en los coronandos (ppm vs. TMS)			
		L1	L2	L3	L4
1		3.41-3.44	3.26-3.30	3.32-3.36	3.49-3.54
2		----	3.77-3.82	3.78-3.82	3.66-3.71
3		3.77-3.80	3.90-3.95	3.89-3.92	3.94-4.00
4		4.16-4.20	4.15-4.19	4.13-4.16	4.16-4.20
5		4.88	4.72	4.64	----
6		6.60-6.92	6.58-6.91	6.63-6.69	6.83-6.99
7	-CH ₃	----	----	1.29	1.13-1.20
8	-O-CH ₂ -CH ₃	----	----	----	4.03-4.10
9	$\Phi\text{-N-CH}_2\text{-CO}_2\text{R}$	----	----	----	4.27

Resultados y discusión

Tabla V.3. Asignación de los desplazamientos químicos observados en los espectros de RMN ^{13}C de los coronandos L1-L4¹¹⁰

#	Asignación	Desplazamiento químico (^{13}C) en los coronandos (δ en ppm vs. TMS)			
		L1	L2	L3	L4
1		41.78	43.72	43.83	60.06
2		----	66.84	67.14	67.78
3		68.66	69.47	69.54	68.94
4		69.26	69.63	69.62	69.82
5	-C(CH ₃) ₃	----	----	31.55	----
6	-C(CH ₃) ₃	----	----	34.26	----
7	-CO ₂ CH ₂ CH ₃	----	----	----	14.14
8	-CO ₂ CH ₂ CH ₃	----	----	----	51.48
9	-CO ₂ CH ₂ CH ₃	----	----	----	171.82
10		111.36, 112.54, 117.23, 122.03, 138.01 (CN), 146.50 (CO)	109.72, 110.36, 117.15, 121.23, 137.58 (CN), 146.41 (CO)	108.02, 109.30, 113.31, 137.16, 144.01 (CN), 144.35 (CO)	112.96, 120.84, 121.03, 122.10, 139.44 (CN), 151.26 C(O)

En el caso de los espectros de RMN ^1H es notorio que los desplazamientos observados para los grupos CH₂ unidos a los nitrógenos (tabla V.2, renglón 1) siguen el orden L4>L1>L3>L2 (el orden inverso al determinado para los valores de pK_{a2} medidos para los

Resultados y discusión

coronandos, reportado más adelante, en la sección V.1.1.2 de este capítulo). Esto significa que los protones de estos grupos están más desprotegidos conforme los grupos amino de los coronandos se vuelven menos básicos. Este efecto inductivo negativo de los nitrógenos anilínicos se observa también, aunque sin seguir una tendencia tan clara como en el caso de los protones, para el desplazamiento químico medido para los carbonos de los mismos grupos CH_2 (tabla V.3, renglón 1). El valor de $\delta_{13\text{C}}$ para estos metilenos en el compuesto **L2** es de 43.72 ppm, mientras que para el coronando **L4** es de 60.06 ppm.

En la figura V.2 se muestra una gráfica de $\delta_{1\text{H}}$ vs. $\text{pK}_{\text{a}2}$ para los coronandos preparados, donde se muestra además el valor esperado de $\text{pK}_{\text{a}2}$ para el ligante **L3** (igual a 3.33), para el cual no pudo medirse este parámetro de forma experimental.

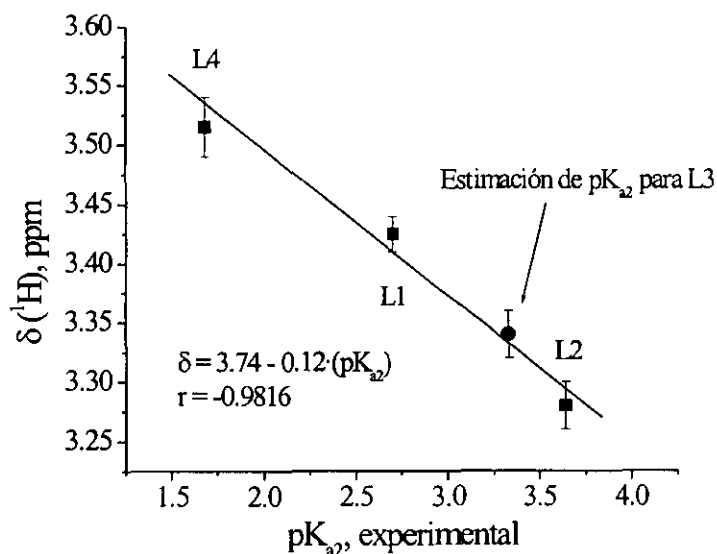


Figura V.2. Desplazamiento químico de los grupos metileno unidos a los átomos de nitrógeno en los compuestos **L1-L4** contra el valor medido de pK_{a} para la primera protonación de los coronandos correspondientes.

Resultados y discusión

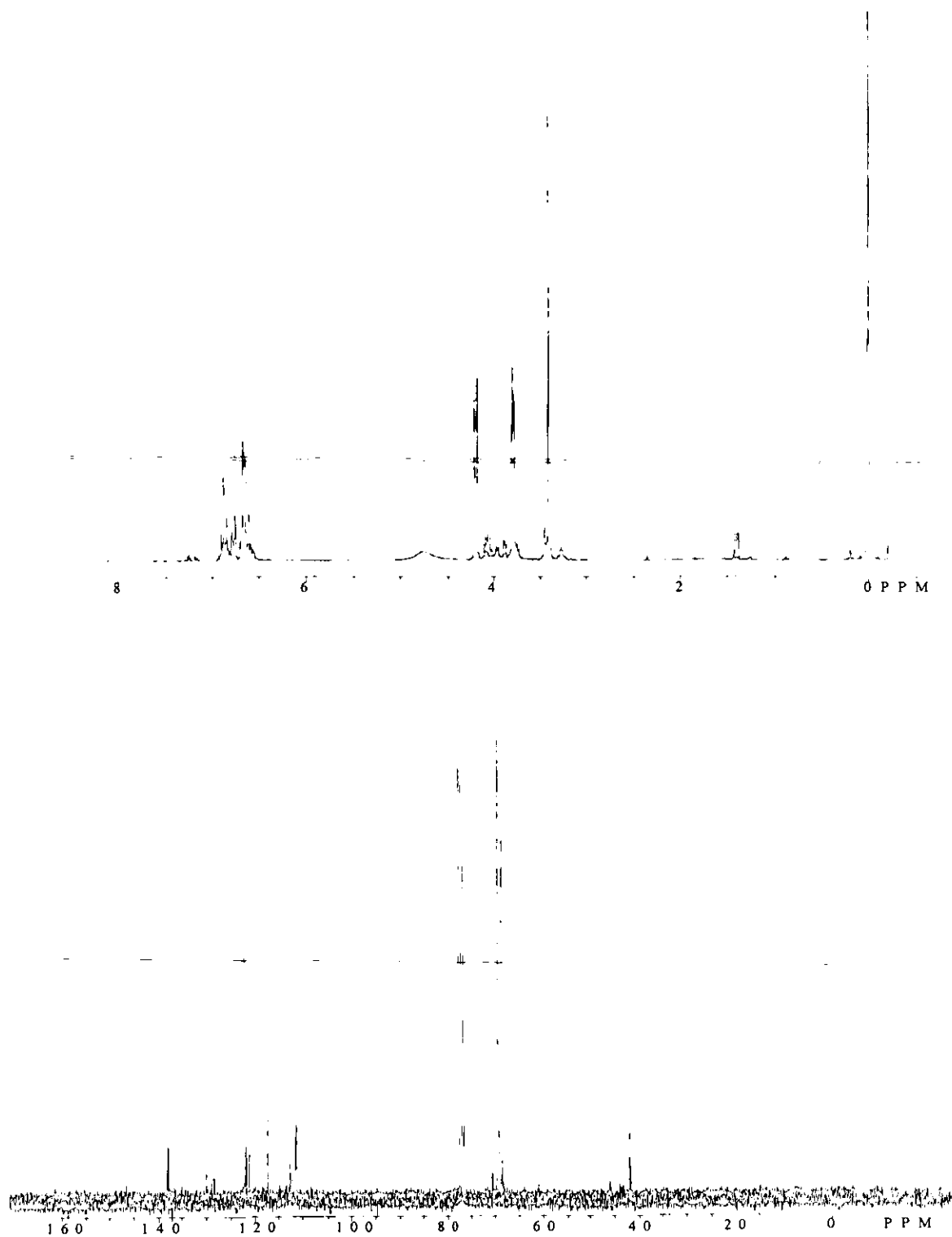


Figura V.3. Espectros de RMN (^1H arriba, ^{13}C abajo) para el coronando L1

Resultados y discusión

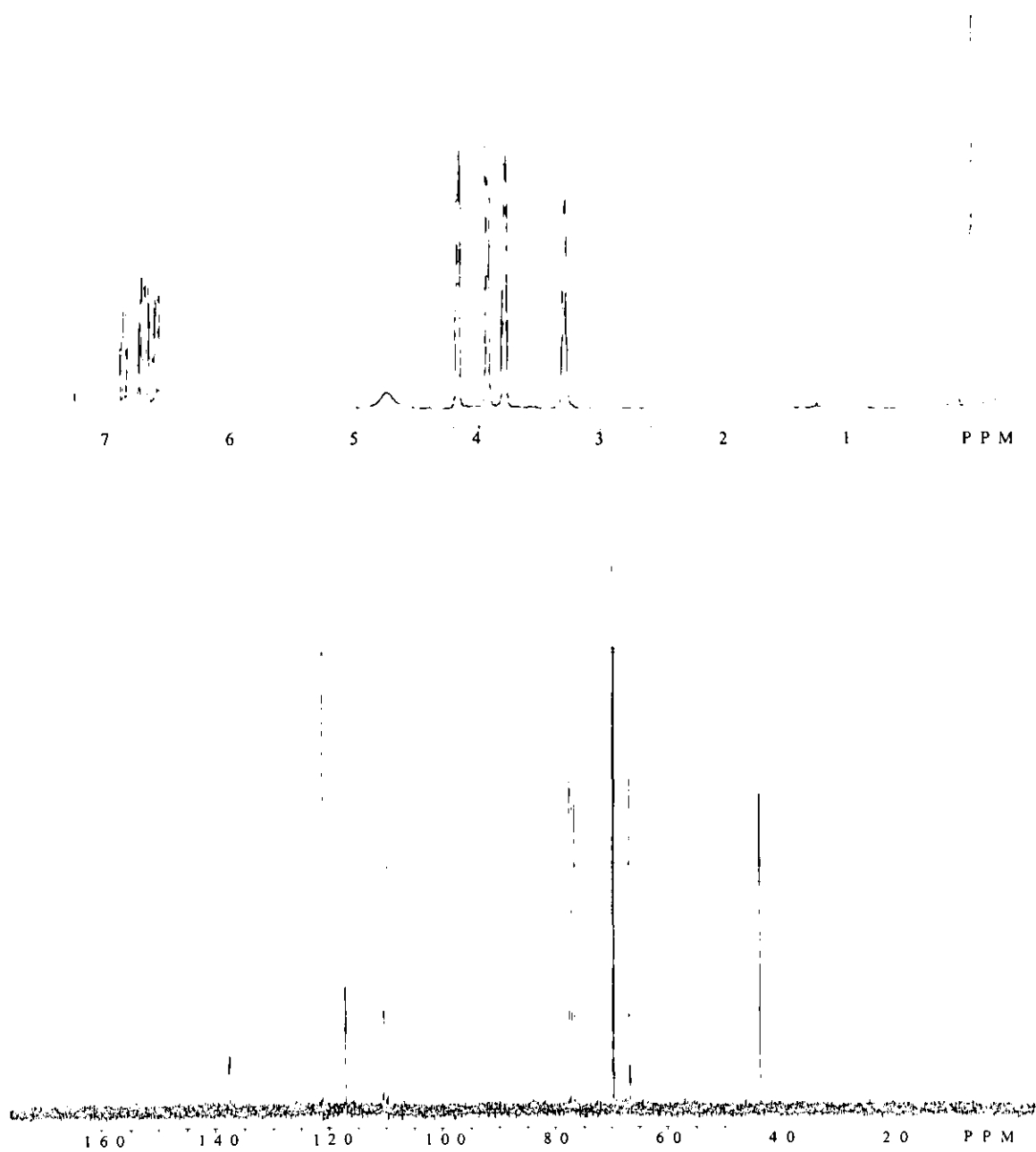


Figura V.4. Espectros de RMN (^1H arriba, ^{13}C abajo) para el coronando L2

Resultados y discusión

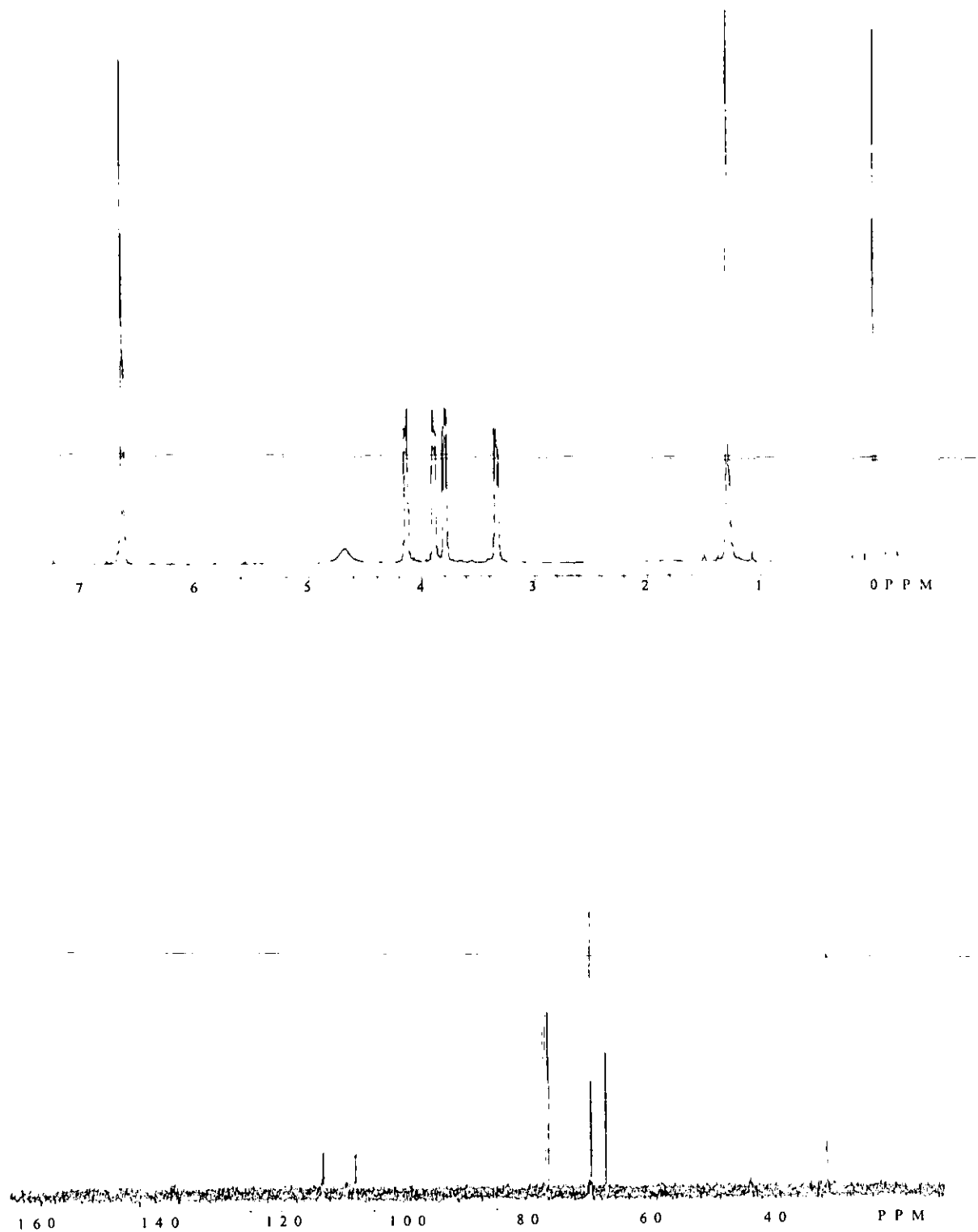


Figura V.5. Espectros de RMN (^1H arriba, ^{13}C abajo) para el coronando L3

Resultados y discusión

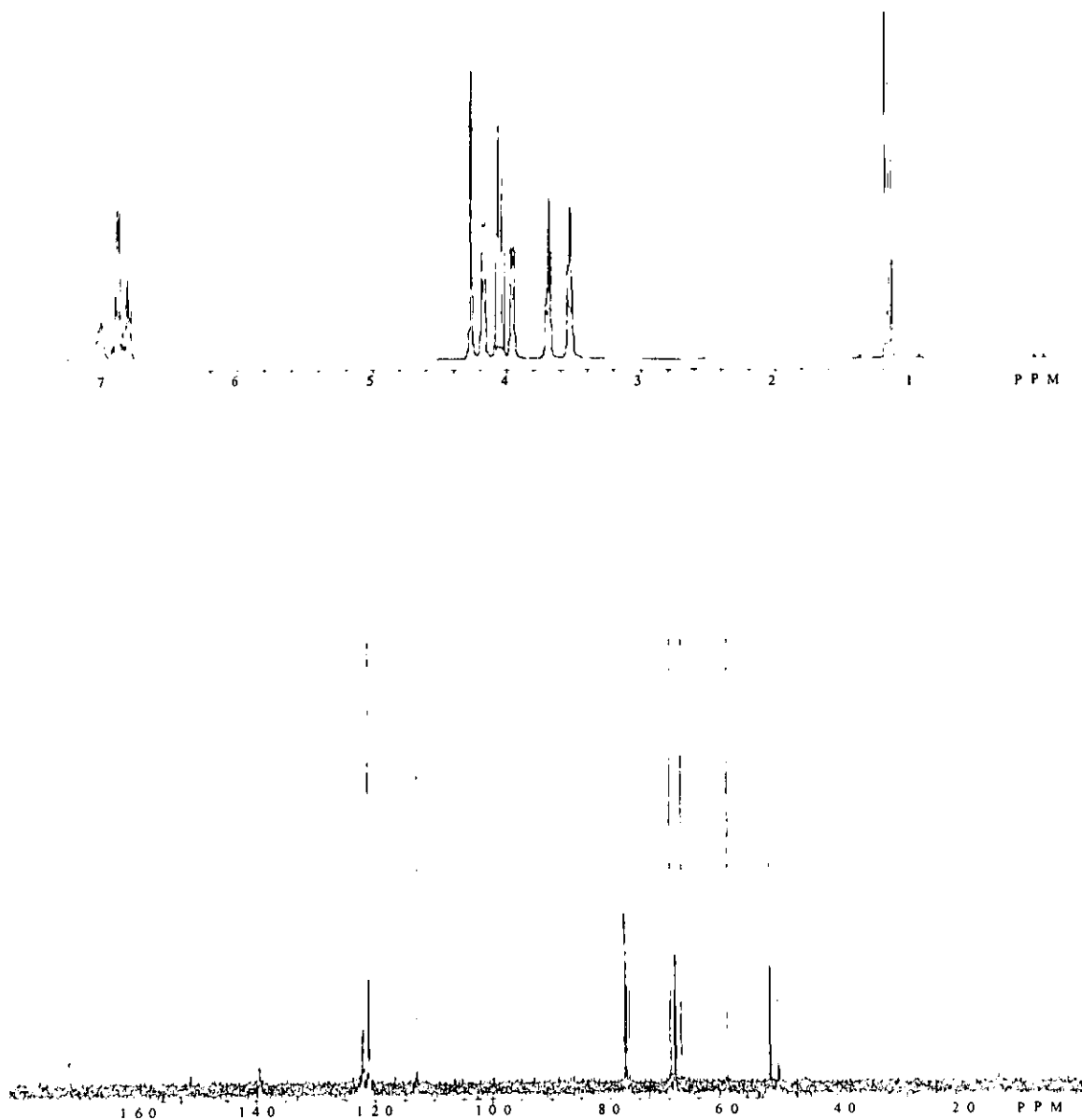


Figura V.6. Espectros de RMN (^1H arriba, ^{13}C abajo) para el coronando L4

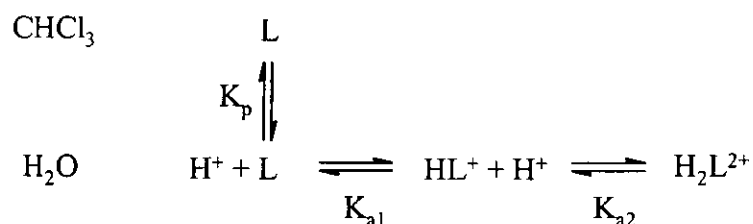
V.1.1.2. *Evaluación de las constantes de reparto y de acidez de los compuestos L1-L4*

Para caracterizar las propiedades químicas de los ligantes preparados se determinaron los valores de las respectivas constantes de reparto (K_p) entre cloroformo y agua y de acidez de cada compuesto. Para la determinación de las constantes de reparto, se pusieron en contacto volúmenes iguales de una solución 0.01 M de cada ligante en cloroformo con una solución de NaCl 0.10 F en agua. Tras alcanzarse el equilibrio las fases se separaron y se determinó la concentración del ligante transferido a la fase acuosa, de acuerdo a lo descrito en el apartado correspondiente a la parte experimental del presente trabajo (ver capítulo VI). Estas determinaciones se realizaron también usando como electrolitos en la fase acuosa LiCl, KCl y NH_4Cl , sin que se observaran cambios significativos en las longitudes de onda de los picos de absorción ni en los valores calculados de los parámetros así evaluados, lo que indica que las constantes de reparto son independientes de la naturaleza de los electrolitos usados.

Por otro lado, se realizaron experimentos de extracción líquido-líquido de los cuatro coronandos empleando cloroformo y soluciones acuosas de diferente valor de pH (o de concentración de ácido). En todos los casos fue necesario usar altas concentraciones de ácido para extraer los compuestos hacia la fase acuosa, lo que se esperaba debido a la baja basicidad de los nitrógenos anilínicos y a la hidrofobicidad que los anillos aromáticos confieren a los compuestos estudiados. Al final de cada experimento se midió la concentración total de coronando en la fase acuosa y se calculó la relación existente entre las concentraciones de coronandos medidas en la fase acuosa y la concentración total o

Resultados y discusión

inicial de los mismos. Con esta relación se calcularon los valores de constantes de acidez de cada compuesto, de acuerdo con el modelo químico siguiente:



en el cual L representa a los ligantes preparados y del que puede obtenerse la ecuación siguiente (ver figura V.7):

$$\frac{A}{A_{\max}} = \frac{1 + \beta_1 \cdot [\text{H}^+] + \beta_2 \cdot [\text{H}^+]^2}{1 + \beta_1 \cdot [\text{H}^+] + \beta_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_p} \quad \text{V.1-1}$$

en donde A es el valor de absorbancia del coronando protonado, medida en la fase acuosa, A_{\max} es la absorbancia que se tendría si todo el ligante en el sistema estuviera presente en la fase acuosa, que se calcula a partir de los valores de absorptividad molar de los compuestos diprotonados y de la concentración inicial utilizada; β_i son los valores de las constantes globales de protonación de L, y K_p es su constante de reparto entre cloroformo y agua, determinada independientemente como ya se mencionó al inicio de esta sección.

Los resultados de estos experimentos se resumen en la tabla V.4. En ningún caso se observó variación en la extracción de los coronandos al variar el catión (se usaron cloruros de NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+) empleado para mantener la fuerza iónica de la solución acuosa, lo que permite asegurar que los compuestos estudiados no interaccionan apreciablemente con dichos iones.

Resultados y discusión

Tabla V.4. Valores de absorptividad molar (ϵ_{H2L}), constante de reparto (K_p), de constantes globales de protonación (β_i) y de constantes de acidez (K_{ai}) para los compuestos **L1-L4**

	Coronando			
	L1	L2	L3	L4
$\log \epsilon_{H2L} (\lambda_{max})$	3.59 (271 nm)	3.63 (270 nm)	3.67 (275 nm)	3.66 (273 nm)
$\log K_p$	3.27 ± 0.11	3.49 ± 0.11	>5	2.35 ± 0.12
$\log \beta_1$	2.73 ± 0.11	3.64 ± 0.28	n.d.*	1.68 ± 0.11
$\log \beta_2$	2.95 ± 0.06	5.57 ± 0.05	n.d.	1.77 ± 0.02
pK_{a2}	2.73 ± 0.11	3.64 ± 0.28	n.d.	1.68 ± 0.11
pK_{a1}	0.17 ± 0.10	1.93 ± 0.04	n.d.	0.09 ± 0.04

*n.d. No determinado. El alto valor de K_p dificultó la medición de estos valores.

De los valores obtenidos para K_p se observa que la hidrofobicidad de los compuestos preparados aumenta de acuerdo al orden **L4<L1<L2<L3**. La presencia de los dos grupos (tert-butil)benceno en el compuesto **L3** hace que dicho coronando sea muy poco soluble en agua y facilita su disolución en disolventes orgánicos. Suponiendo que el valor de la constante β_1 es el mismo para los compuestos **L2** y **L3**, el valor calculado para la constante de reparto K_p del coronando **L3** es de $10^{5.58}$. En el caso del compuesto **L4**, la presencia de los grupos braquiales sobre los dos átomos de nitrógeno lo hace más hidrofílico que el resto de los compuestos sintetizados, debido al incremento de las interacciones polares posibles entre el coronando y el agua, pues los brazos, además de contener átomos de oxígeno capaces de donar carga y formar puentes de hidrógeno, son fácilmente accesibles por la libertad de movimiento que presentan. Sin embargo, los valores de las constantes de acidez encontradas para el coronando **L4**, debidas a efectos electrónicos inductivos de los grupos

Resultados y discusión

presentes en la molécula,[†] son las menores de todas las medidas en este trabajo. Esto hace que el compuesto sea muy atractivo para utilizarse en medios más ácidos que el resto de los coronandos preparados para este estudio. Los resultados alcanzados permiten confirmar que se consiguió dotar a los coronandos **L3** y **L4** con dos de las propiedades que se buscaban para los acarreadores sintéticos diseñados: buena lipofilicidad y baja basicidad.

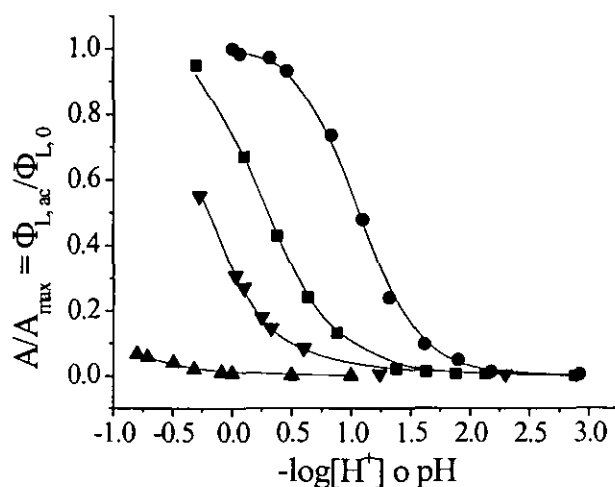
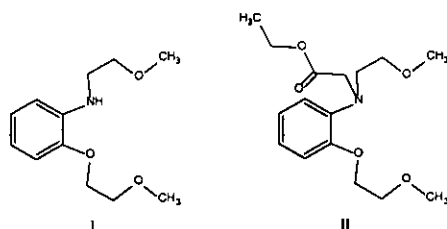


Figura V.7. Valoraciones espectrofotométricas bifásicas de los compuestos **L1-L4**. (**L1** = ■, **L2** = ●, **L3** = ▲, **L4** = ▼)

[†] Como ejemplo de los efectos inductivos se hicieron los cálculos teóricos de valores de pK_a para las moléculas I y II (vide infra) usando el software ACD/pKa^{MR} (Advanced Chemistry Development). Estos cálculos están basados en el



uso de constantes de sustituyentes y de ecuaciones de tipo Hammett, y sus resultados son: $pK_{aI} = 5.01 \pm 0.50$ y $pK_{aII} = 2.70 \pm 0.50$. El efecto del tercer sustituyente unido al átomo de nitrógeno sobre el valor de la constante de acidez de II es notable.

V.1.2. Evaluación de los ligantes L1-L4 como extractantes y acarreadores selectivos de Pb(II) en presencia de Cd(II) y otros cationes metálicos

V.1.2.1. Estudios de extracción líquido-líquido

Debido a que los compuestos **L1** a **L4** son ligantes neutros, para realizar la transferencia de un catión metálico de una fase acuosa a una fase orgánica es necesaria la presencia en el complejo formado de un contraión adecuado (con baja solvatación en agua) que permita su extracción. Entre los aniones que se han usado con este fin destaca el ion picrato –el 2,4,6-trinitrofenolato, un anión blando, polarizable, lipofílico y poco solvatado en agua-, que ha sido empleado en numerosos estudios para comparar el desempeño y la eficiencia de diversos extractantes macrocíclicos,⁸⁹ razón por la cual se decidió usarlo para efectuar los experimentos de extracción líquido-líquido.

Puesto que el CHCl_3 es un compuesto tóxico y muy volátil, lo cual dificulta su empleo en experimentos de extracción y de transporte a través de MLS, se eligió al tolueno como disolvente para probar la capacidad extractiva de los coronandos **L1-L4**. En este disolvente, que es menos peligroso y poco miscible con agua (solubilidad en agua = 0.53 g/L), la solubilidad de los compuestos preparados es aceptable y es posible estudiar con mayor facilidad y sin pérdida excesiva del disolvente la separación química de Pb(II) de otros cationes metálicos. En la figura V.8 se muestran los resultados de la extracción de Pb(II) usando los compuestos **L1-L4**, comparándola con la extracción del mismo catión usando un compuesto macrocíclico anteriormente probado para la extracción de Pb(II), el dibenzo-18-corona-6 (DB18C6, figura V.9).

Resultados y discusión

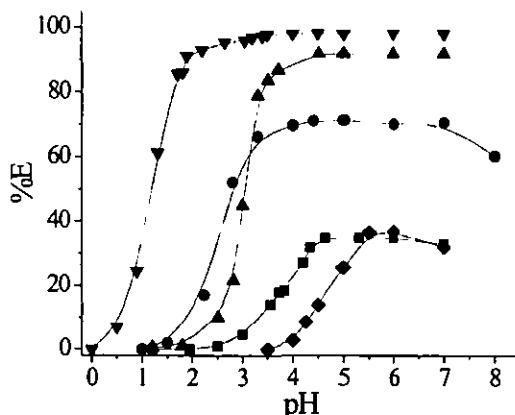


Figura V.8. Extracción de Pb(II) 0.10 mM en función del valor de pH de la fase acuosa (conteniendo NaCl 0.10 F y picrato 10 mM) usando diferentes compuestos macrocíclicos (1 mM en cada caso) disueltos en tolueno. (L1 = ■, L2 = ●, L3 = ▲, L4 = ▼, DB18C6 = ◆)

Como se observa en la figura, la eficiencia de los compuestos probados crece en el orden DB18C6 \approx L1 < L2 < L3 < L4. En el caso de la extracción con el DB18C6 (ver figura V.8) el efecto del pH se debe a que se empleó un amortiguador de acetatos para mantener fijo el pH de la fase acuosa. El ion acetato parece formar parte del complejo extraído, por lo que a valores de pH cercanos a 5 (el valor de pK_a del par ácido acético / acetato es de 4.74) la extracción disminuye. El DB18C6 y el coronando dibenzodiazona-15-corona-5, L1, extraen

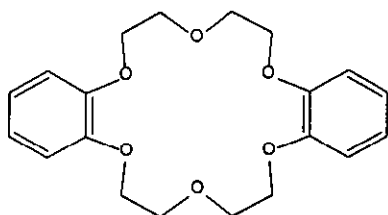


Figura V.9. Dibenzo-18-corona-6, DB18C6

únicamente un 35 % del Pb(II) presente en la solución acuosa. El éter corona forma complejos con Na^+ que compiten con la formación de los complejos de plomo, debido a la

presencia en el ligante de los seis átomos de oxígeno. En el caso del compuesto L1, la eficiencia de la extracción con plomo parece estar controlada por un bajo valor de constante

Resultados y discusión

de formación del complejo correspondiente, que, por otro lado, coincide con el hecho de que el tamaño del anillo no permite la formación de un complejo de inclusión con el ion Pb^{2+} . La forma de las curvas de extracción correspondientes a los coronandos L2-L4 muestran que, en efecto, los valores de pK_a de estos compuestos siguen el orden $\text{L2} \approx \text{L3} > \text{L4}$, como se determinó en la sección V.1.1.2. Además, la eficiencia crece en el sentido en el que debería crecer la interacción ligante- Pb^{2+} , ya que en el compuesto L3 se tiene una mayor lipofilidad y por lo tanto un mayor grado de aislamiento del ion Pb^{2+} de las interacciones con el agua, mientras que en el compuesto L4 se tiene un número mayor de donadores, lo que aumenta el valor de la suma de energías de las interacciones entre el Pb^{2+} y los sitios de unión del ligante, favoreciendo así la extracción.

Para conocer más sobre el proceso de extracción, se realizaron estudios de la influencia de la concentración de picrato y de ligante sobre la eficiencia de la misma, cuyos resultados se muestran en la figura V.10.

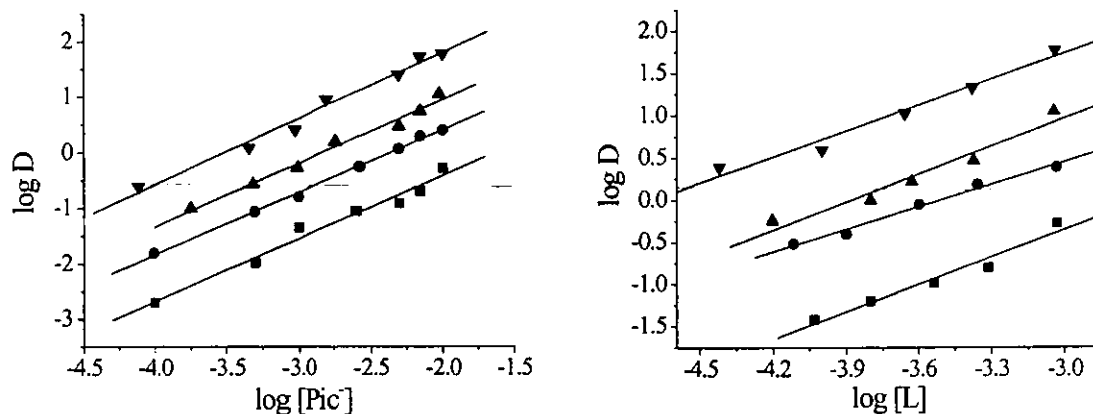


Figura V.10. Extracción de Pb(II) en función de la concentración de anión picrato (izq.) y de ligante macrocíclico (der.) libres al equilibrio. (L1 = ■, L2 = ●, L3 = ▲, L4 = ▼)

Resultados y discusión

En la figura V.10 puede verse la relación lineal que existe entre los logaritmos del coeficiente de reparto y los de las concentraciones de picrato y coronandos al equilibrio. Las pendientes de este tipo de curvas están relacionadas con la estequiometría de las especies extraídas, y para este caso sus valores se resumen en la tabla V.5:

Tabla V.5. Valores de constantes de extracción y pendientes (\pm desviación estándar) derivados del análisis logarítmico de las variaciones en el coeficiente de extracción en función de las concentraciones de picrato y ligante libres al equilibrio

Coronando	Pendiente		log K_{ex}
	log D vs. [pic ⁻]	log D vs. [L] _{org}	
L1	1.14 \pm 0.08	1.09 \pm 0.13	4.79 \pm 0.31
L2	1.13 \pm 0.03	0.89 \pm 0.05	5.34 \pm 0.52
L3	1.15 \pm 0.15	1.11 \pm 0.15	5.77 \pm 0.43
L4	1.19 \pm 0.07	1.03 \pm 0.10	6.63 \pm 0.47

Las pendientes medidas corresponden a los coeficientes estequiométricos del anión picrato y del ligante respectivo, por lo que de estos experimentos se determinó que los equilibrios químicos involucrados en los procesos de extracción son del tipo (no se halló información en la literatura disponible acerca de posibles complejos de picrato con plomo(II) acuosos):



donde la barra corresponde a las especies que se encuentran en la fase orgánica, L es el ligante y Pic⁻ es el anión picrato (se asume la presencia de PbCl⁺ tras un estudio de predominio de especies). La constante de equilibrio (constante de extracción, K_{ex}) que corresponde al equilibrio químico descrito por la ecuación V.1-2 es:

Resultados y discusión

$$K_{ex} = \frac{[\overline{LPbClPic}]}{[PbCl^+]_{aq} [\overline{L}] [Pic^-]_{aq}} \quad V.1-3$$

La extracción de Pb(II) puede estudiarse a partir del cálculo de los valores del coeficiente de reparto, $D_{Pb(II)}$,

$$D_{Pb(II)} = \frac{[\overline{LPbClPic}]_{org}}{[Pb(II)]_{aq}} \quad V.1-4$$

Bajo las condiciones de trabajo (pH = 6, NaCl 0.10 F, $[Pb^{2+}]_0 = 0.10$ mM) la formación de los complejos hidróxido del ion plomo es despreciable, y la concentración total de plomo en fase acuosa, $[Pb(II)]_{aq}$, puede escribirse como:

$$[Pb(II)]_{aq} = \frac{[PbCl^+]_{aq} \left\{ \frac{1}{[Cl^-]_{aq}} + \beta_{PbCl^+} + \beta_{PbCl_2} [Cl^-]_{aq} + \beta_{PbCl_3} [Cl^-]_{aq}^2 + \beta_{PbCl_4} [Cl^-]_{aq}^3 \right\}}{\beta_{PbCl^+}} \quad V.1-6$$

o, simplificando la expresión anterior, como:

$$[Pb(II)]_{aq} = [PbCl^+]_{aq} \alpha_{PbCl^+} \quad V.1-7$$

donde α_{PbCl^+} es el coeficiente de reacción colateral⁹⁰ del complejo $PbCl^+$, y los valores de las constantes de formación de los cloro complejos de Pb^{2+} son: $\log \beta_{PbCl_n^{2-n}} = 1.19, 1.86, 2.03, 1.82$ ($n = 1-4$).⁹¹

De lo anterior es posible encontrar la relación existente entre $D_{Pb(II)}$ y K_{ex} , que es:

$$D_{Pb(II)} = \frac{[\overline{LPbClPic}]}{[PbCl^+]_{aq} \alpha_{PbCl^+}} = \frac{K_{ex} [\overline{L}] [Pic^-]_{aq}}{\alpha_{PbCl^+}} \quad V.1-8$$

que da lugar a la relación logarítmica:

$$\log D_{Pb(II)} = \log K_{ex} - \log \alpha_{PbCl^+} + \log [\overline{L}] + \log [Pic^-]_{aq} \quad V.1-9$$

Resultados y discusión

A pH = 6, los valores de las pendientes de las curvas $\log D_{\text{Pb(II)}} \text{ vs. } \log [\text{Pic}^-]$ y $\log D_{\text{Pb(II)}} \text{ vs. } \log [\text{L}]$ son en todos los casos cercanos a 1, y los valores de K_{ex} aumentan en el orden $\text{L1} < \text{L2} < \text{L3} < \text{L4}$, que debe ser el mismo de los valores de las constantes de formación de los complejos correspondientes. Es de notarse que en este sistema de extracción el picrato no neutraliza por completo la carga iónica del Pb^{2+} , sino que, en los medios estudiados, se une al ion PbCl^+ presente en solución para dar lugar al par iónico que se transfiere a la fase orgánica formando con los coronandos un complejo suficientemente hidrofóbico, como se ve en la figura V.10.

Por otro lado, se realizaron pruebas de extracción de Cd(II) y Zn(II) usando las mismas condiciones experimentales que se emplearon en el caso del Pb(II). El Pb(II) se encuentra asociado a estos iones metálicos en diversos materiales tales como minerales y aleaciones, y tienen propiedades químicas comunes que hacen difícil su separación. Sin embargo, ni Cd(II) ni Zn(II) se extrajeron apreciablemente con ninguno de los coronandos usados bajo las condiciones de trabajo mencionadas. Esto hace que los sistemas de separación hasta ahora estudiados sean extremadamente selectivos para Pb(II) frente al resto de los cationes mencionados en esta parte del trabajo.

V.1.2.2. *Transporte de Pb(II) a través de membranas líquidas soportadas (MLS) y membranas poliméricas de inclusión (MPI)*

A continuación, se probó usar los sistemas de extracción seleccionados en MLS preparadas por impregnación directa. Los resultados obtenidos muestran que no hay un buen transporte del ion metálico cuando se emplea tolueno como disolvente orgánico. La razón de la ineficiencia de las membranas así preparadas es la rapidez extrema de la pérdida de la solución orgánica hacia las fases acuosas. La membrana de tolueno desaparece en los

Resultados y discusión

primeros 15 minutos del experimento y no hay tiempo suficiente para que se lleve a cabo el transporte del metal.

Para resolver el problema y poder ensayar el transporte de Pb(II) usando los ligantes L3 y L4 se decidió buscar un método alternativo de preparación de membranas para evitar la pérdida de los acarreadores. Se recurrió entonces al uso de membranas poliméricas de inclusión (MPI) de triacetato de celulosa (TAC. Los detalles de su preparación se presentan en el capítulo VI, Parte Experimental), empleando el o-nitrofeniloctil éter (NPOE) como disolvente y plastificante. En la figura V.11 se presentan resultados típicos de experimentos de transporte de Pb(II) a través de estas membranas.

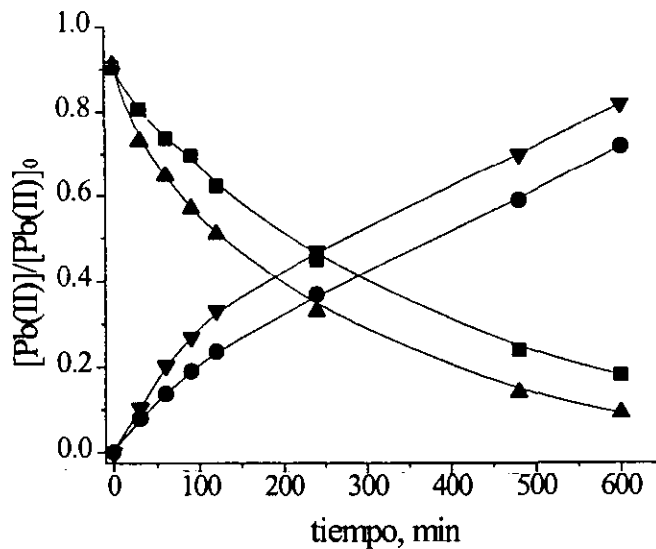


Figura V.11. Transporte de Pb(II) a través de MPI usando los compuestos L3 y L4 como acarreadores. $pH_a = 5.9$ (MES 10 mM), $[Pic^-]_a = 5$ mM, $I = 100$ mM (NaCl en ambas fases acuosas). El pH de la fase de recuperación no se amortiguó. Los símbolos corresponden a fase de alimentación: L3 = ■, L4 = ▲; de recuperación: L3 = ●, L4 = ▼

Resultados y discusión

Las MPI probaron ser efectivas por al menos 50 horas de uso continuo, sin que se observara disminución alguna en su desempeño cuando el acarreador usado era L3. En los casos en los que se usó el compuesto L4 como acarreador se notó que sí existe una ligera pérdida del coronando, que “sangra” de la membrana hacia las fases acuosas. Sin embargo este compuesto produce una mayor permeabilidad en la membrana, como se esperaba de los resultados obtenidos en los estudios de extracción líquido-líquido (ver figura V.8).

De estos experimentos se calculó la permeabilidad de las membranas, de acuerdo con la siguiente expresión (para la fase de alimentación):

$$\ln \frac{[\text{Pb(II)}]_a}{[\text{Pb(II)}]_0} = -\frac{A}{V} P t \quad \text{V.1-10}$$

donde $[\text{Pb(II)}]_a$ y $[\text{Pb(II)}]_0$ son, respectivamente, la concentración de plomo en la fase de alimentación medida al tiempo t y la inicial, al tiempo 0. A es el área efectiva de la membrana, V es el volumen de cada fase acuosa y t es el tiempo transcurrido del experimento. Para la permeabilidad del lado de la fase de recuperación, el término del lado

derecho de la igualdad se calcula como $\ln \left(1 - \frac{[\text{Pb(II)}]_r}{[\text{Pb(II)}]_b} \right)$.

Las permeabilidades calculadas para las MPI empleadas (preparadas con la siguiente composición, dada en % m/m, donde m es masa: ligante, 6.4; TAC, 22.0; NPOE, 71.6) son (a-fase de alimentación, r-fase de recuperación, 10^{-6} s^{-1}): $P_{L3,a} = 9.8 \pm 0.4$; $P_{L3,r} = 9.1 \pm 0.2$, $P_{L4,a} = 13.6 \pm 0.3$ y $P_{L4,r} = 12.8 \pm 0.3$. Las diferencias entre las permeabilidades de la membrana en las interfases de alimentación y de recuperación se deben a que existe cierta acumulación del Pb(II) en la membrana.

Los acarreadores usados mostraron en las MPI la misma selectividad observada en los experimentos de extracción, como se ve en la figura V.12.

Resultados y discusión

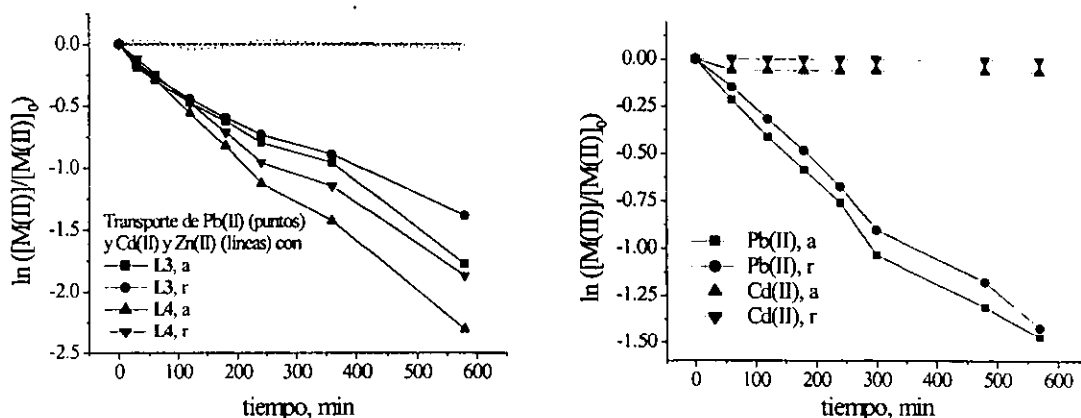


Figura V.12. Experimentos de transporte competitivo de Pb(II), Cd(II) y Zn(II) usando los ligantes L3 y L4 como acarreadores. Izquierda: Pb(II) en presencia de Cd(II) y Zn(II), todos 0.10 mM. Derecha: Pb(II) 0.10 mM y Cd(II) 10mM, usando sólo L4. Composición de las fases acuosas: alimentación-pH = 6.0 (MES 10mM), NaCl 0.10 F, $[Pic^-] = 10$ mM; recuperación-NaCl 0.10 F sin amortiguar.

En los experimentos de transporte competitivo de Pb(II), Cd(II) y Zn(II) con L4, todos presentes en la fase de alimentación en igual concentración (0.10 mM), la fase de recuperación contenía un 90% del Pb(II), sin trazas de los otros dos cationes metálicos, tras 11 horas de actividad de las membranas. En otros experimentos de competición, usando Pb(II) 0.10 mM y Cd(II) 10 mM, después de 10 horas de transporte se encontró en la fase de recuperación un 80% del Pb(II) y un 0.05 % del Cd(II). Se observó que sobre la membrana, del lado de la alimentación, se formaba una película blanquecina que se atribuyó al depósito de algún compuesto de Cd(II) (posiblemente $CdClOH_{(s)}$ o $CdOH_{2(s)}$), debido a la alta concentración de este catión presente en la solución. Para este experimento el factor de separación de plomo sobre cadmio, $S_{Pb/Cd}$, es:

$$S_{Pb/Cd} = \frac{[Cd(II)]_a [Pb(II)]_r}{[Cd(II)]_r [Pb(II)]_a} = 1660$$

Resultados y discusión

V.2. Evaluación de Kelex 100, un extractante comercial, como acarreador de Cd(II) y Pb(II) en sistemas de membranas líquidas soportadas y membranas poliméricas de inclusión

V.2.1. Estudio de los equilibrios de extracción de Cd(II) y Pb(II) con Kelex 100

El Kelex 100 (ver figura V.13), una 8-hidroxiquinoleína funcionalizada comercial (7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinoleína, peso molecular 299.45 Da), ha sido usado como extractante de iones metálicos desde la década de los años setenta.⁹² Este compuesto puede extraer un gran número de iones metálicos de soluciones acuosas, funcionando como reactivo quelatante o formando pares iónicos con distintos aniones en medios ácidos.^{92f} Esta doble función se debe a la presencia de los grupos quinolínico y fenólico en la molécula del extractante, los que tienen valores de pK_a de $4.4 < pK_{a1} < 4.9$ y $9.8 < pK_{a2} < 11.9$, respectivamente.⁹³ Otra característica importante del Kelex 100 es el alto valor de su constante de reparto ($\log P_{\text{octanol-agua}} = 7.34^{93}$), el cual maximiza la capacidad extractante de este compuesto.

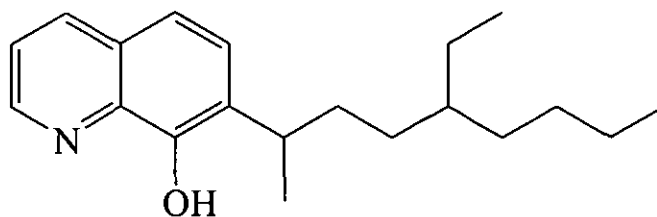


Figura V.13. Kelex 100

El Kelex 100 es, en su forma comercial, una mezcla^{92c} de la 7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinoleína (~ 85 %), otra hidroxiquinoleína alquilada (~ 3 %), oxina (≤ 0.5 %) y dos furoquinolinas alquiladas (~ 12 %). En diversos estudios se ha empleado purificado de

Resultados y discusión

diversas maneras; sin embargo, en pruebas realizadas en este laboratorio, en la extracción de Cd(II) y Pb(II) de soluciones acuosas no existen diferencias prácticas al usarlo tal y como se recibe de planta o purificado, por lo que se decidió emplearlo como se recibió, para conocer la verdadera eficiencia del extractante comercial.

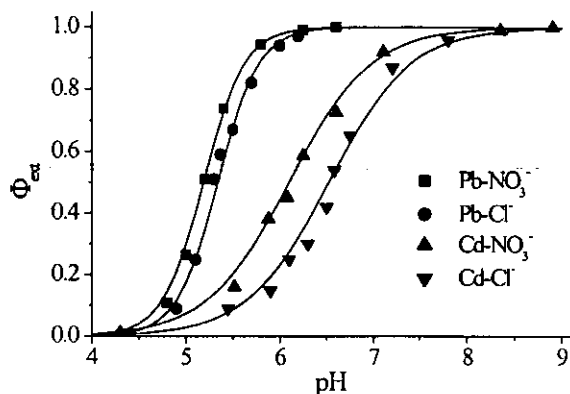


Figura V.14. Extracción de Cd(II) y Pb(II) con Kelex 100 0.134 M disuelto en keroseno, de medios nitrato o cloruro (Na^+) 0.10 M, como una función del valor de pH de la fase acuosa. $[\text{M(II)}]_0 = 0.10$ mM. Puntos: datos experimentales. Líneas: valores calculados usando las ecuaciones V.2-3 y V.2-4 y los datos presentados en la tabla V.7

Como se muestra en la figura V.14, el Kelex 100 disuelto en keroseno extrae efectivamente ambos cationes, Cd(II) y Pb(II), en un intervalo de pH comprendido entre 4.0 y 8.5. Se comprobó que la cinética de extracción es lo suficientemente rápida como para permitir que el sistema alcance el equilibrio tras un tiempo de agitación razonablemente corto (aunque se encontró que el equilibrio se alcanzaba entre 5 y 10 minutos, en todos los casos se agitó la mezcla de fases por 20 minutos). Los medios en los que se estudió la extracción de Cd(II) y Pb(II) fueron nitrato o cloruro 0.10 M.

Resultados y discusión

De los resultados mostrados en la figura V.14 resalta el hecho de que la extracción completa de Cd(II) se alcanza a un valor de pH más alto en medio cloruro, mientras que para el Pb(II) prácticamente no hay diferencias si la extracción se realiza en medios nitrato o cloruro. Además, las formas de las curvas de fracción de metal extraído contra pH correspondientes a cada catión metálico hacen ver que los equilibrios de extracción son distintos para cada caso, pues las pendientes de estas curvas son diferentes entre sí, siendo mayores para la extracción de Pb(II). El factor de separación de Pb(II) sobre Cd(II), $S_{Pb/Cd}$, calculado a pH 6 como $S_{Pb/Cd} = \frac{D_{Pb(II)}}{D_{Cd(II)}}$, donde $D_{Cd(II)}$ y $D_{Pb(II)}$ son los coeficientes de distribución de cada catión metálico, es de 52.9 en medio nitrato y de 69.4 en medio cloruro. La diferencia en los factores de separación obtenidos en cada medio se debe a la formación de cloro complejos de Cd^{2+} , que son más estables que los correspondientes a Pb^{2+} . Puesto que la separación mejora en medio cloruro 0.10 M, en el resto de este trabajo se usó éste para estudiar el transporte de ambos cationes metálicos con Kelex 100 como acarreador.

Para encontrar la relación estequiométrica existente entre los metales y el extractante presentes en las especies extraídas a la fase de keroseno se realizó un análisis logarítmico de los valores del coeficiente de distribución de cada metal respecto a los valores de pH de las soluciones o a la concentración de Kelex 100 en keroseno. Al igual que en la sección V.1.2.1 (ver pág. 58), se intentó obtener los coeficientes estequiométricos de las especies involucradas en los equilibrios de extracción a partir de las pendientes de estas curvas. Los resultados de estos experimentos se presentan en la figura V.15.

Resultados y discusión

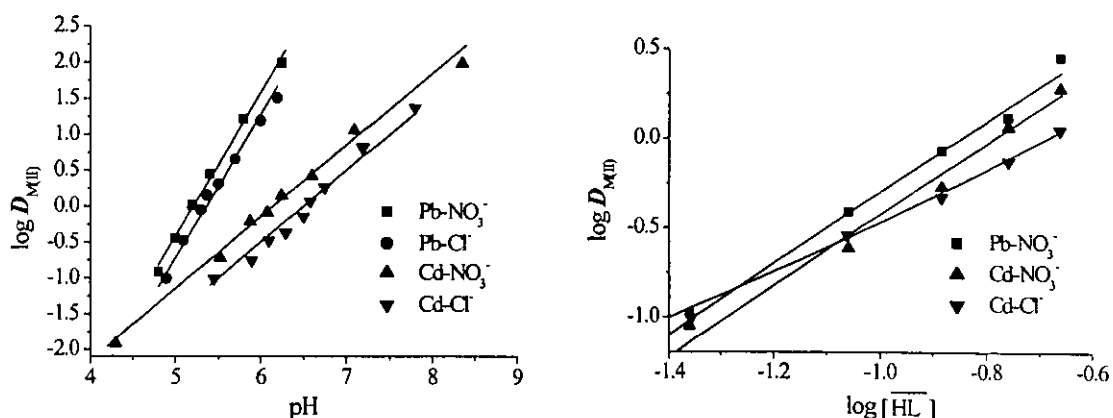


Figura V.15 Análisis logarítmico de la dependencia de $D_{M(II)}$ del pH (izq.) y de la concentración de acarreador (der.) para Cd(II) y Pb(II) en dos medios acuosos diferentes ($NaNO_3$ o $NaCl$ 0.01F) usando Kelex 100 en keroseno como extractante. La concentración total de metal en cada caso fue de 0.10 mM, $[\overline{HL}] = 0.134$ M para los experimentos de dependencia de pH, y el pH fue 5.30, 6.10 o 6.60 para la dependencia del coeficiente de distribución de $[\overline{HL}]$ para los experimentos con $Pb-NO_3^-$, $Cd-NO_3^-$ y $Cd-Cl^-$, respectivamente. Puntos: resultados experimentales. Líneas: ajuste numérico al modelo químico correspondiente (ecuaciones V.2-3 y V.2-4) usando los valores de constantes de la tabla V.7 y de las referencias 91 y 95 (valores de constantes de formación de complejos metal-nitrato o cloruro)

Como se mencionó antes, las pendientes de los análisis numéricos de las dependencias de $\log D_{Cd(II)}$ vs. pH o vs. $[\overline{HL}]_{org}$ (ver la figura V.15 y la tabla V.6) indican que en el caso del Cd(II) hay más de un equilibrio de reparto involucrado en la extracción con Kelex 100, mientras que para el Pb(II) sólo una especie del catión metálico es extraída hacia la fase orgánica. Los modelos de los equilibrios químicos que intervienen en la extracción de estos cationes metálicos se obtuvieron de las dependencias de los coeficientes de distribución del pH y de la concentración de extractante para cada catión (figura V.15). Debido a la complejidad de los equilibrios que intervienen en la extracción de Cd(II) con Kelex 100,

Resultados y discusión

estos resultados se procesaron con ayuda del programa LETAGROP-DISTR,⁹⁴ con el que se minimizó la función:

$$U = \sum_{N_p} (\log D_{M(II), \text{calc}} - \log D_{M(II), \text{exp}})^2 \quad \text{V.2-1}$$

donde N_p es el número de puntos experimentales y $D_{M(II), \text{exp}}$ y $D_{M(II), \text{calc}}$ son los valores experimental y calculado del coeficiente de distribución de $M(II)$, respectivamente. La tabla V.6 reúne los resultados de este análisis de datos.

Tabla V.6. Valores de pH de 50 % de extracción ($\text{pH}_{1/2}$) para Cd(II) y Pb(II) usando Kelex 100 (HL) 0.134 M y valores de las pendientes de los gráficos $\log D_{M(II)} = f(\text{pH})$ y $f(\log [\overline{\text{HL}}])$

Ion metálico (medio)	$\text{pH}_{1/2}$	Pendiente	
		pH	$\log [\overline{\text{HL}}]$
Cd(II) (0.10 M NaNO ₃)	6.1	1.0	1.9
Cd(II) (0.10 M NaCl)	6.6	1.1	1.5
Pb(II) (0.10 M NaNO ₃)	5.1	2.0	2.0
Pb(II) (0.10 M NaCl)	5.3	1.9	2.0

Tabla V.7. Equilibrios químicos de extracción y sus constantes respectivas para la extracción de Cd(II) y Pb(II) con Kelex 100 disuelto en keroseno

Equilibrios químicos*	Constante de equilibrio [†]
$\text{Cd}^{2+} + \overline{\text{HL}} + \text{X}^- \leftrightarrow \overline{\text{CdLX}} + \text{H}^+$	$\log K_{e1} = -4.6 \pm 0.2$ (X=Cl ⁻)
$\text{Cd}^{2+} + 2\overline{\text{HL}} + \text{X}^- \leftrightarrow \overline{\text{CdHL}_2\text{X}} + \text{H}^+$	$\log K_{e2} = -3.0 \pm 0.1$ (X=NO ₃ ⁻) $\log K_{e2} = -3.4 \pm 0.1$ (X=Cl ⁻)
$\text{Pb}^{2+} + 2\overline{\text{HL}} \leftrightarrow \overline{\text{PbL}_2} + 2\text{H}^+$	$\log K_e = -8.6 \pm 0.2$

*HL=Kelex 100; [†]Para unidades de concentración dadas en mol dm⁻³

Resultados y discusión

En la tabla V.7 se observa que el cadmio forma un aducto con el extractante, lo que concuerda con resultados publicados para la extracción de Cd(II) con la 8-hidroxiquinoleína,⁹⁶ HOx, compuesto del que es análogo el Kelex 100. En el caso de HOx, la especie que se informa es responsable de la extracción de Cd(II) es CdOx₂·2HOx. Cuando se usa el Kelex 100 como extractante el aducto formado es CdLX·HL, debido probablemente a efectos estéricos causados por la larga cadena hidrocarbonada unida a la posición 7 de la quinoleína.

De los equilibrios químicos presentados en la tabla V.7 pueden desarrollarse expresiones para calcular la fracción de metal extraída, Φ_{ext} , definida como:

$$\Phi_{\text{ext}} = \frac{[\overline{\text{M(II)}}]}{[\overline{\text{M(II)}}] + [\text{M(II)}]} = \frac{D_{\text{M(II)}}}{1 + D_{\text{M(II)}}} \quad \text{V.2-2}$$

que para Cd(II) en medio cloruro se escribe como

$$\Phi_{\text{ext}} = \frac{D_{\text{Cd(II)}}}{1 + D_{\text{Cd(II)}}} = \frac{(K_{e1} + K_{e2}[\overline{\text{HL}}]) [\text{Cl}^-][\overline{\text{HL}}]}{[\text{H}^+] \alpha_{\text{Cd}(\text{Cl}^-, \text{OH}^-)} + (K_{e1} + K_{e2}[\overline{\text{HL}}]) [\text{Cl}^-][\overline{\text{HL}}]} \quad \text{V.2-3}$$

mientras que para Pb(II), también en medio cloruro, es

$$\Phi_{\text{ext}} = \frac{D_{\text{Pb(II)}}}{1 + D_{\text{Pb(II)}}} = \frac{K_e[\overline{\text{HL}}]^2}{[\text{H}^+]^2 \alpha_{\text{Pb}(\text{Cl}^-, \text{OH}^-)} + K_e[\overline{\text{HL}}]^2} \quad \text{V.2-4}$$

En estas ecuaciones, los términos α son los coeficientes de reacción parásita de Ringbom, correspondientes a cada catión.⁹⁰ Con estas ecuaciones se ajustaron los datos experimentales que se presentan en las figuras V.14 y V.15, usando los valores de constantes mostrados en la tabla V.7.

Resultados y discusión

V.2.2. Aplicación del Kelex 100 a la separación Cd(II)-Pb(II) usando MLS y MPI

Una vez que se establecieron los mejores valores de pH para extraer Cd(II) y Pb(II) con Kelex 100 se probó implementar el sistema de extracción sobre membranas líquidas soportadas. En este caso, al igual que con los extractantes macrocíclicos probados en este trabajo, se notó que la membrana se pierde rápidamente, en este caso tras 120 minutos de funcionamiento, aproximadamente. Sin embargo, con el sistema Kelex 100-keroseno sí fue posible obtener resultados de transporte de ambos cationes metálicos, como se muestra en la figura V.16, debido a la mayor rapidez del transporte en este sistema. Ambos cationes metálicos pueden extraerse efectivamente de la fase de alimentación a la de recuperación bajo las condiciones de trabajo adecuadas usando MLS de Kelex 100 disuelto en keroseno, pero las membranas son útiles sólo por dos horas.

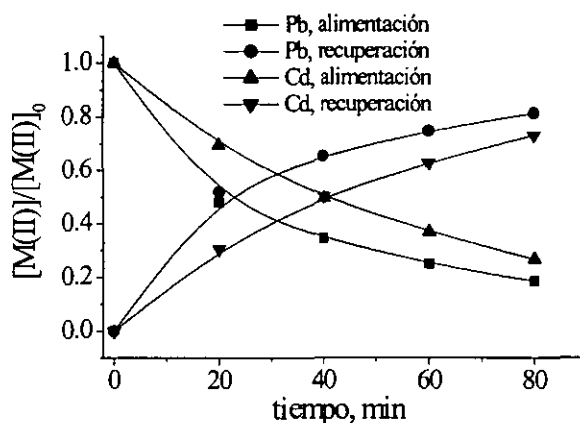


Figura V.16. Transporte de Cd(II) y Pb(II) a través de una MLS de Kelex 100 0.134 M en keroseno. La composición de las fases acuosas es: Alimentación: $[M(II)]_0=0.10$ mM, NaCl 0.10 F, pH = 6.3 (Pb(II), MES 0.01 M) u 8.5 (Cd(II), TRIS 0.01 M); recuperación: NaCl 0.10 F, pH = 3.0 en ambos casos

Resultados y discusión

De los resultados obtenidos en experimentos de extracción líquido-líquido y de MLS se encontró que existe una correlación entre ambos sistemas. Como se ve en la figura V.17, al graficar en un mismo eje de coordenadas los resultados de extracción líquido-líquido y los de transporte en MLS, se observa que las curvas correspondientes a ambos métodos de separación son muy similares, por lo que es posible afirmar que los fenómenos de extracción involucrados en ambos casos tienen mecanismos análogos.

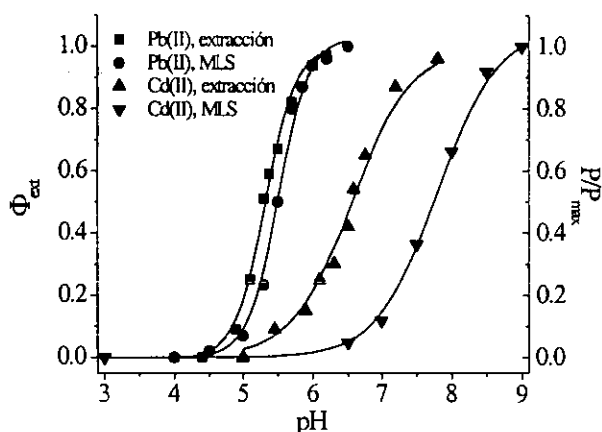


Figura V.17. Comparación entre la fracción de metal extraída y la permeabilidad normalizada (medida en el lado de la solución de alimentación) para Cd(II) y Pb(II) en sistemas de extracción líquido-líquido (Kelex 100 0.134 M en keroseno) y de MLS. $[M(II)]_0 = 0.10$ mM en ambos casos en NaCl 0.10 F; para los experimentos de MLS, la fase de recuperación era una solución de NaCl 0.10 F de pH = 3.0. Puntos: resultados experimentales; líneas: datos calculados con las ecuaciones V.2-3 y V.2-4 (extracción) y V.2-14a y V.2-16a (MLS) usando los valores de constantes de extracción de la tabla V.7

En el caso del Pb(II), no hay prácticamente diferencia entre los resultados de extracción y los de MLS, mientras que para el Cd(II) hay un desplazamiento de casi una unidad de pH en el valor de $pH_{1/2}$ al pasar de extracción a MLS. Las diferencias observables se deben, como se mostrará más adelante, a la relación existente entre los coeficientes de

Resultados y discusión

transferencia de masa en las fases de alimentación, Δ_a , y de membrana, Δ_o , que es mayor en el caso del Cd(II), en el que se tiene un notorio desplazamiento de P/P_{\max} respecto a Φ_{ext} en función del pH (la permeabilidad máxima es $P_{\max} = \Delta_a^{-1}$).

Para mejorar la estabilidad de las membranas empleadas se prepararon MPI de acetato de celulosa conteniendo Kelex 100 como acarreador y éter 2-nitrofeniloctílico como solvente-plastificante. Esto permitió obtener membranas con una duración mucho mayor que las MLS impregnadas, pues se han usado hasta 40 horas de forma continua sin que se observe ninguna disminución en la permeabilidad de la membrana.

Para encontrar condiciones de operación satisfactorias para el uso de las MPI se hicieron estudios del efecto del espesor de la membrana en su permeabilidad y en su rigidez estructural, la que se evaluó cualitativamente. De acuerdo con la primera ley de Fick aplicada a una película delgada, el flujo difusivo depende de manera inversamente proporcional del espesor de ésta.

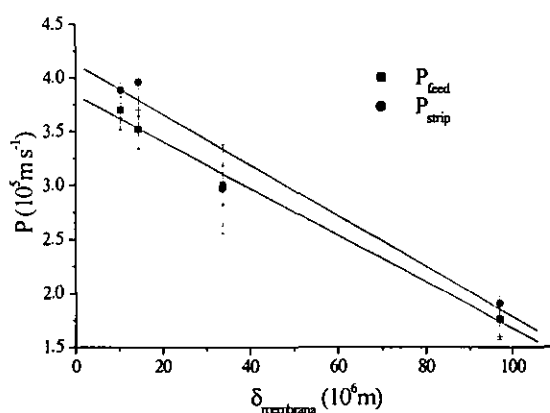


Figura V.18. Permeabilidad en función del espesor de la membrana para el transporte de Pb(II) a través de membranas de Kelex 100, NPOE y TAC (13.5, 69.1, 17.4% m/m). Alimentación: $[\text{Pb(II)}]_0 = 0.10 \text{ mM}$, NaCl 0.10 M, pH = 6.3 (MES 0.01 M); recuperación: 0.10 M NaCl, pH = 3.0 en ambos casos

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos siguen esta tendencia, como se ve en la figura V.18, donde se muestra cómo varía la permeabilidad en función del espesor de la membrana (estimado usando espectroscopia de impedancia, EI, a partir del valor esperado para la permitividad relativa del material, ver sección V.3.2.2, pág. 83) para membranas con idéntica composición (TAC 17.4%, NPOE 69.1%, Kelex 100 13.5% en peso) preparadas variando la cantidad de material usado en su fabricación.

También se hizo este estudio variando la cantidad de TAC usado para preparar varias membranas (ver figura V.19). Las composiciones de TAC de las membranas estudiadas fueron, de menor a mayor contenido de TAC: 15.0, 25.8, 34.0 y 40.6 % en peso (68.5, 59.8, 52.9 y 47.6% NPOE, respectivamente).

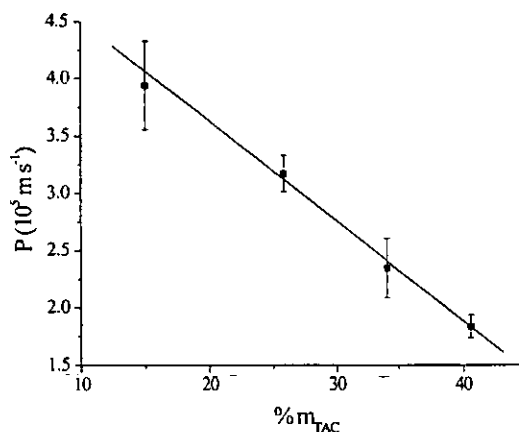


Figura V.19. Permeabilidad a Pb(II) de membranas poliméricas de inclusión en función de la cantidad de TAC presente en el sistema Kelex 100, NPOE (0.034 y 0.143 g) y TAC. Alimentación: $[Pb(II)]_0 = 0.10$ mM, NaCl 0.10 M, pH = 6.3 (MES 0.01 M); recuperación: 0.10 M NaCl, pH = 3.0

Al igual que en el caso anterior, al aumentar el espesor, en este caso por un incremento en la cantidad de polímero, la permeabilidad disminuye. Para los experimentos que se

Resultados y discusión

discuten a continuación, se eligió usar membranas de aproximadamente 30 μm de espesor, con las que se tienen buena permeabilidad y resistencia mecánica (evaluada sólo cualitativamente. Estas membranas pueden manejarse con facilidad y usarse varias veces sin que se rompan).

Las MPI de TAC-NPOE-Kelex 100 se comportan de manera muy similar a las MLS de Kelex 100-keroseno. En la figura V.20 se presentan los resultados de transporte obtenidos usando ambos sistemas de membrana en función del valor de pH de la solución de alimentación. El comportamiento de los dos tipos de membranas es muy parecido, obteniéndose los mismos perfiles de permeabilidad en ambos casos, quizás debido a que el menor espesor de las MPI compensa la mayor viscosidad del medio, respecto a las MLS.

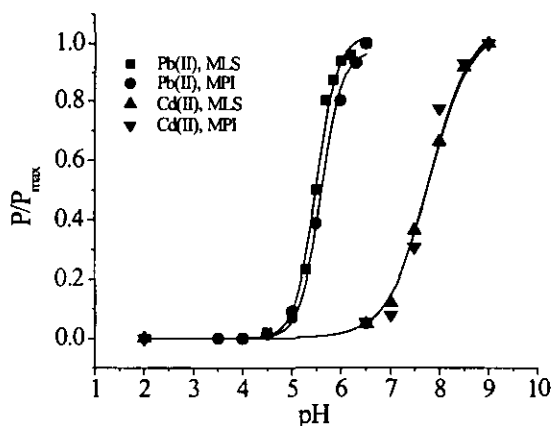


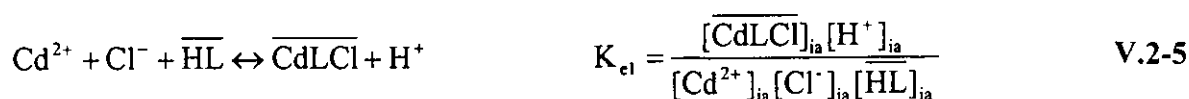
Figura V.20. Permeabilidades normalizadas (en el lado de la fase de alimentación) para el transporte de Cd(II) o Pb(II) en sistemas de MLS y MPI. Alimentación: $[M(\text{II})]_0 = 0.10$ mM, NaCl 0.10 F; recuperación: NaCl 0.10 F, pH = 3.0 en todos los casos. Las MLS se prepararon a partir de una solución de Kelex 100 0.134 M en keroseno. Las MPI se fabricaron a partir de una solución de TAC (0.0324 g), NPOE (0.0709 g) y Kelex 100 (para dar una membrana que es 2.20 M en Kelex 100 y 17 % TAC y 48 % m/m NPOE) en CH_2Cl_2 . Puntos: datos experimentales. Líneas: curvas de ajuste calculadas (ecuaciones V.2-14a y V.2-16a)

Resultados y discusión

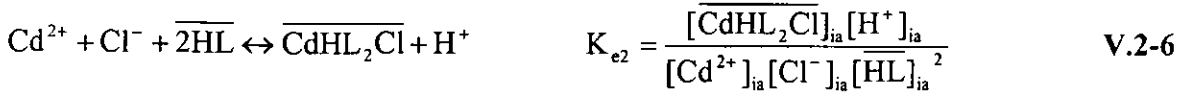
Para evaluar de manera cuantitativa el transporte a través de las membranas, se desarrolló un modelo químico simple basado en un trabajo de Danesi y colaboradores¹¹ para describir los efectos del pH y de la concentración de acarreador sobre la permeabilidad de las membranas. Este modelo es válido bajo las siguientes condiciones:

1. Existencia de gradientes lineales de concentración de especies metálicas en las capas de difusión de las interfases de alimentación y recuperación
2. La concentración de H^+ en la interfase de alimentación es idéntica a su concentración en el seno de la solución, pues el pH de la solución está amortiguado y es constante a lo largo del experimento
3. Se considera que hay equilibrio químico local en las interfases
4. Las reacciones interfaciales son rápidas
5. La concentración de metal en la interfase de alimentación es mucho menor que la de acarreador en la membrana, de modo que la concentración de acarreador en la misma interfase es idéntica a su concentración en el seno de la membrana.
6. El transporte en la membrana está controlado por difusión
7. La concentración del complejo acarreador-metal en la interfase de recuperación es despreciable, pues el coeficiente de distribución en esta interfase es muy bajo y el transporte del ion metálico a través de la capa de difusión correspondiente es rápido

Considérense los siguientes equilibrios de extracción de Cd(II) en la membrana en medio cloruro (ver tabla V.7):



Resultados y discusión



donde el subíndice ia se refiere a concentraciones en la interfase de alimentación y la barra corresponde a especies presentes en la fase orgánica o de membrana.

El flujo total bajo condiciones de estado estacionario (J) puede describirse usando la primera ley de Fick para encontrar el flujo de ion metálico a través de la capa de difusión de alimentación (J_a) y de la membrana (J_m). El primero se define como

$$J_a = -D_a \frac{\partial[\text{M(II)}]}{\partial x} = \Delta_a^{-1} ([\text{M(II)}]_b - [\text{M(II)}]_{ia}) = J_{\max} - \Delta_a^{-1} [\text{M(II)}]_{ia} \quad \text{V.2-7}$$

El subíndice b en la ecuación anterior corresponde a las concentraciones presentes en el bulto de la fase de alimentación. Por otra parte, el flujo en la membrana es

$$J_m = -D_o \frac{\partial[\overline{\text{M(II)}}]}{\partial x} = \Delta_o^{-1} ([\overline{\text{Cd(II)}}]_{ia} - [\overline{\text{Cd(II)}}]_{ir}) = \Delta_o^{-1} [\overline{\text{Cd(II)}}]_{ia} \quad \text{V.2-8}$$

y en esta ecuación el subíndice ir denota las concentraciones en la interfase de recuperación.

J_m también puede escribirse como

$$J_m = \Delta_o^{-1} ([\overline{\text{CdLCl}}]_{ia} + [\overline{\text{CdHL}_2\text{Cl}}]_{ia}) = \Delta_o^{-1} [\overline{\text{CdLCl}}]_{ia} \left(1 + \frac{K_{e2}}{K_{e1}} [\overline{\text{HL}}]_{ia} \right) \quad \text{V.2-9}$$

En las expresiones anteriores $\Delta_a = \frac{\delta_a}{D_a}$ y $\Delta_o = \frac{\delta_o}{D_o}$ son los coeficientes de transferencia de masa para la capa de difusión de la interfase de alimentación y para la membrana, respectivamente. Los términos δ_a y δ_o son los espesores de la capa de difusión acuosa y de la membrana y D_a y D_o son los coeficientes de difusión efectivo en la fase acuosa y aparente en la fase orgánica de las especies metálicas correspondientes. En la ecuación 9 se asume que el valor de D_o para las dos especies transportadas de Cd(II) es el mismo.

Resultados y discusión

Puesto que

$$[\overline{\text{CdLCl}}]_{ia} = \frac{[\text{Cd}^{2+}]_{ia} [\text{Cl}^-]_{ia} [\overline{\text{HL}}]_{ia} K_{e1}}{[\text{H}^+]_{ia}} \quad \text{V.2-10}$$

el flujo de ion metálico en la membrana puede expresarse como

$$J_m = \Delta_o^{-1} \frac{[\text{Cd}^{2+}]_{ia} [\text{Cl}^-]_{ia} [\overline{\text{HL}}]_{ia}}{[\text{H}^+]_{ia}} \left(K_{e1} + K_{e2} [\overline{\text{HL}}]_{ia} \right) \quad \text{V.2-11}$$

de donde

$$[\text{Cd}^{2+}]_{ia} = \frac{J_m \Delta_o [\text{H}^+]_{ia}}{[\text{Cl}^-]_{ia} \left(K_{e1} [\overline{\text{HL}}]_{ia} + K_{e2} [\overline{\text{HL}}]_{ia}^2 \right)} \quad \text{V.2-12}$$

Finalmente, sustituyendo la expresión anterior para $[\text{Cd}^{2+}]_{ia}$ en J_a , y ya que en el estado estacionario $J = J_a = J_m$, tenemos

$$J = \frac{J_{\max} \Delta_a [\text{Cl}^-]_{ia} \left(K_{e1} [\overline{\text{HL}}]_{ia} + K_{e2} [\overline{\text{HL}}]_{ia}^2 \right)}{\Delta_o [\text{H}^+]_{ia} + \Delta_a [\text{Cl}^-]_{ia} \left(K_{e1} [\overline{\text{HL}}]_{ia} + K_{e2} [\overline{\text{HL}}]_{ia}^2 \right)} \quad \text{V.2-13}$$

Esta ecuación también puede escribirse en términos de la permeabilidad y de P_{\max} como sigue:

$$P = \frac{[\text{Cl}^-]_{ia} \left(K_{e1} [\overline{\text{HL}}]_{ia} + K_{e2} [\overline{\text{HL}}]_{ia}^2 \right)}{\Delta_o [\text{H}^+]_{ia} + \Delta_a [\text{Cl}^-]_{ia} \left(K_{e1} [\overline{\text{HL}}]_{ia} + K_{e2} [\overline{\text{HL}}]_{ia}^2 \right)} \quad \text{V.2-14}$$

$$\frac{P}{P_{\max}} = \frac{[\text{Cl}^-]_{ia} \left(K_{e1} [\overline{\text{HL}}]_{ia} + K_{e2} [\overline{\text{HL}}]_{ia}^2 \right)}{\Delta_o / \Delta_a [\text{H}^+]_{ia} + [\text{Cl}^-]_{ia} \left(K_{e1} [\overline{\text{HL}}]_{ia} + K_{e2} [\overline{\text{HL}}]_{ia}^2 \right)} \quad \text{V.2-14a}$$

De forma parecida, para Pb(II) tenemos

$$J = \frac{J_{\max} \Delta_a K_c [\overline{\text{HL}}]_{ia}^2}{\Delta_o [\text{H}^+]_{ia}^2 + \Delta_a K_c [\overline{\text{HL}}]_{ia}^2} \quad \text{V.2-15}$$

o para la permeabilidad

Resultados y discusión

$$P = \frac{K_e [\overline{HL}]_{ia}^2}{\Delta_o [H^+]_{ia}^2 + \Delta_a K_e [\overline{HL}]_{ia}^2} \quad \text{V.2-16}$$

$$\frac{P}{P_{\max}} = \frac{K_e [\overline{HL}]_{ia}^2}{\Delta_o / \Delta_a [H^+]_{ia}^2 + K_e [\overline{HL}]_{ia}^2} \quad \text{V.2-16a}$$

Las ecuaciones V.2-13 a V.2-16 se refieren a un régimen mixto de control difusivo (capa de difusión de alimentación-membrana) del transporte de Cd(II) y Pb(II) en MLS o MPI. En el intervalo de pH que se usa para separar estos iones metálicos el Kelex 100 se encuentra en la membrana como especie neutra, por lo que no se consideran efectos debidos a la formación de micelas o a la acumulación de una especie cargada de Kelex 100 en las interfases. El valor máximo de la permeabilidad depende del peso relativo de los coeficientes de transferencia de masa. A valores altos de concentración de acarreador el término Δ_a da lugar al flujo o a la permeabilidad máximos, como se ve en la figura V.21. En ésta se muestran experimentos de variación de la permeabilidad en función de la concentración de acarreador realizados para confirmar los resultados del modelo desarrollado. Los datos experimentales fueron ajustados numéricamente y los parámetros hallados mediante el ajuste se presentan en la tabla V.8. El espesor de la capa de difusión se estimó considerando que los valores de coeficientes de difusión para Cd^{2+} y Pb^{2+} son 7.19×10^{-10} y $9.45 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente.⁹⁷ El espesor de las membranas que se usó para evaluar el valor de D_o , el coeficiente de difusión aparente, fue de $1.25 \times 10^{-4} \text{ m}$ (dado por el fabricante) para las MLS y $3 \times 10^{-5} \text{ m}$ para las MPI (evaluado experimentalmente por SEM y EIS). El valor de los coeficientes de difusión efectivos en la membrana, D_o , se calcularon según.⁹⁸

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Resultados y discusión

$$D_o = \frac{\theta}{\tau} D_o$$

V.2-17

Tabla V.8. Parámetros difusivos del transporte de Cd(II) y Pb(II) en sistemas de MLS y de MPI

Cation	MLS				MPI			
	Δ_o (s m ⁻¹)	D_o (m ² s ⁻¹)	Δ_a (s m ⁻¹)	δ_a (m)	Δ_o (s m ⁻¹)	D_o (m ² s ⁻¹)	Δ_a (s m ⁻¹)	δ_a (m)
Cd(II)	105.799	3.4×10 ⁻¹⁰	104.066	8×10 ⁻⁶	108.272	2.8×10 ⁻¹³	104.286	14×10 ⁻⁶
Pb(II)	104.644	4.9×10 ⁻⁹	104.018	1×10 ⁻⁵	107.624	1.2×10 ⁻¹²	104.300	19×10 ⁻⁶

La porosidad de las membrana, θ , se obtuvo del fabricante (MLS) o considerando la fracción de volumen ocupado por el solvente (MPI). La tortuosidad de la membrana, τ , se calculó como $\tau = 1 - \ln \theta$.⁹⁹

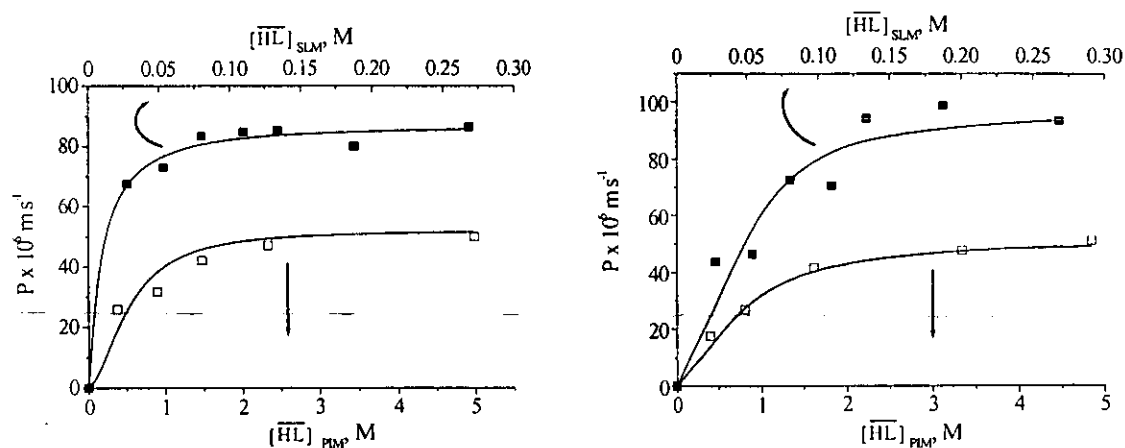


Figura V.21. Permeabilidad (en la interfase de alimentación) para Cd(II) (izq.) y Pb(II) (der.) en MLS y MPI. Alimentación: [Cd(II)]₀ = 0.10 mM, NaCl 0.10 F, pH = 8.5 (TRIS 0.01 M) o [Pb(II)]₀ = 0.10 mM, NaCl 0.10 F, pH = 6.0 (MES 0.01 M); recuperación: NaCl 0.10 F, pH = 3.0 en cada caso. Las MLS se prepararon con diferentes soluciones de Kelex 100 en keroseno. Las MPI se obtuvieron de soluciones en CH₂Cl₂ de TAC (0.0324 g), NPOE (0.0709 g) y cantidades variables de Kelex 100. Puntos: datos experimentales. Líneas: curvas de ajuste calculadas (ecuaciones V.2-14 y V.2-16)

Resultados y discusión

Los valores de espesor de la capa de difusión de la interfase de alimentación calculadas a partir del ajuste numérico de los datos experimentales son del orden de 10^{-5} m, y son similares a valores típicos informados en la literatura.¹⁰⁰ Los valores estimados de los coeficientes de difusión de las especies de Cd(II) y Pb(II) en las fases orgánicas de MLS y de MPI son equivalentes a los reportados para el Kelex 100 en n-heptano ($2.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)¹⁰¹ y para compuestos de Pb(II) en sistemas de MPI de TOPO-NPOE-TAC,¹⁰² y son casi un orden de magnitud menores para Cd(II) que para Pb(II), lo que concuerda con los modelos químicos de transporte propuestos. La permeabilidad de Pb(II) en las MLS es ligeramente mayor que la de Cd(II) debido a los valores relativos de los coeficientes de difusión en agua, considerando que la máxima permeabilidad se debe al valor de la resistencia de la capa de difusión de la fase de alimentación. En las MPI el control difusivo del transporte es mixto, y las resistencias de la capa de difusión acuosa y de la membrana dan lugar a la resistencia total.

Respecto al efecto del pH en la permeabilidad de la membrana, de los términos $\Delta_o[\text{H}^+]$ y $\Delta_o[\text{H}^+]^2$ de las ecuaciones V.2-14 y V.2-16 es notorio que son los valores de los coeficientes de transferencia de la membrana y su relación con los valores correspondientes de Δ_a los responsables de las diferencias entre el $\text{pH}_{1/2}$ de extracción líquido-líquido y el valor de pH en el que se alcanza la mitad del valor de la permeabilidad máxima.

Por otro lado, en las MPI es posible aumentar la permeabilidad variando la viscosidad del solvente-plastificante. En la figura V.22 se muestra el efecto del uso de un solvente menos viscoso, TBEP, sobre la permeabilidad. Para realizar este estudio se mantuvieron fijas las cantidades de TAC y Kelex 100 usadas (0.032 y 0.034 g respectivamente), variando el disolvente presente en la membrana.

Resultados y discusión

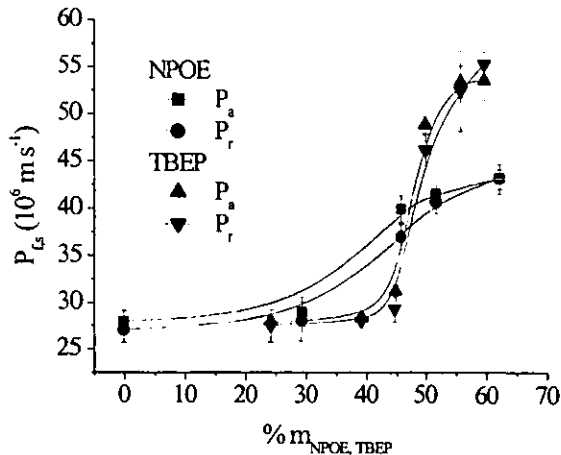


Figura IV.22. Permeabilidad de membranas poliméricas de inclusión a Pb(II) , en función de la cantidad de solvente presente en el sistema Kelex 100 (0.034 g), NPOE (izq.) o TBEP (der.) y TAC (0.032 g). Alimentación: $[\text{Cd(II)}]_0 = 0.10 \text{ mM}$, $\text{NaCl } 0.10 \text{ F}$, $\text{pH} = 8.5$ (TRIS 0.01 M) o $[\text{Pb(II)}]_0 = 0.10 \text{ mM}$, $\text{NaCl } 0.10 \text{ F}$, $\text{pH} = 6.0$ (MES 0.01 M); recuperación: $\text{NaCl } 0.10 \text{ F}$, $\text{pH} = 3.0$ en cada caso

En los dos casos (NPOE y TBEP) se observó la misma tendencia para la permeabilidad en experimentos de transporte de Pb(II) . Los resultados obtenidos se deben al efecto que tiene la viscosidad de plastificante (funcionando como solvente) en la movilidad de la especie extraída. No se observa disminución en la permeabilidad en el intervalo de cantidades de plastificante que se estudió, por lo que el efecto de dilución que una masa mayor de plastificante tendría sobre la cantidad fija de acarreador empleada en cada experimento es despreciable.

En la figura V.22 es posible observar que la permeabilidad es mayor, como se mencionó antes, cuando se usa el plastificante menos viscoso, el TBEP ($\eta_{\text{TBEP}} = 10.7 \text{ cps}$, $0.0107 \text{ N s m}^{-2}$; $\eta_{\text{NPOE}} = 12.5 \text{ cps}$, $0.0125 \text{ N s m}^{-2}$),¹⁰³ y en este caso las diferencias de permeabilidades entre las interfases de alimentación y recuperación son prácticamente nulas. Cuando se

Resultados y discusión

emplea NPOE y la misma cantidad de acarreador que con TBEP se tiene una ligera acumulación del Pb(II) en la membrana, debido a que el valor del coeficiente de difusión de la especie transportada disminuye por la viscosidad del medio, disminuyendo la eficiencia del transporte.

Finalmente, a pesar de ser un reactivo poco selectivo, en principio es posible usar el Kelex 100 para desarrollar sistemas de extracción preferenciales. Esto podría lograrse fijando un valor de pH determinado o haciendo uso de reactivos enmascarantes en la solución acuosa de donde se desea extraer el catión metálico de interés.

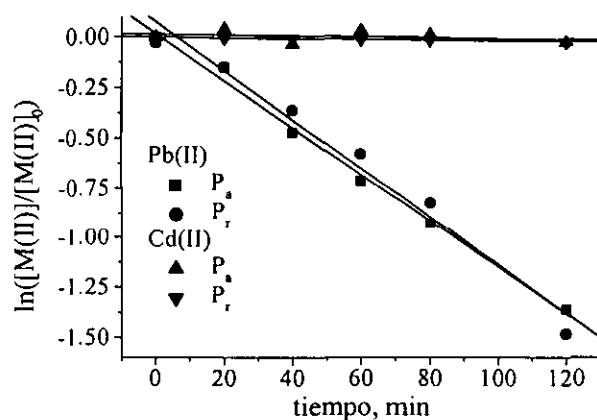


Figura V.23. Transporte competitivo de Cd(II) y Pb(II) en MPI. Alimentación: $[Cd(II)]_0 = 5.0$ mM y $[Pb(II)]_0 = 0.10$ mM, NaCl 0.10 F, pH = 6.3 (MES 0.01 M); recuperación: NaCl 0.10 F, pH = 3.0. Las MPI se prepararon usando soluciones de TAC (0.0324 g), NPOE (0.0709 g) y Kelex 100 (2.20 M Kelex 100 en una membrana que contiene un 17 % de TAC y un 48 % NPOE) en CH_2Cl_2

Con las membranas líquidas soportadas, para el caso de Cd(II) y Pb(II), las resistencias que aparecen debido a la membrana, respecto a los resultados de extracción líquido-líquido, producen una mejor separación sin necesidad de agregar ningún otro reactivo al sistema de separación, como se ve en la figura V.17. Así, en la figura V.23 se muestra que es posible

Resultados y discusión

separar Pb(II) de Cd(II) con una MPI de TAC, NPOE y Kelex 100 bajo las condiciones experimentales apropiadas. En un experimento de transporte competitivo es posible transportar Pb(II) 0.10 mM en presencia de 50 veces más Cd(II) alcanzando un factor de separación $S_{Pb/Cd} = 140$ tras 130 minutos de operación de la membrana, manteniendo en las soluciones de alimentación y de recuperación valores de pH de 6.3 y 3.0, respectivamente.

V.3. Caracterización de membranas usando espectroscopía de impedancia

V.3.1. Parámetros experimentales y validación

Para medir la impedancia de un sistema electroquímico con fenómenos de transferencia de electrones, normalmente se usan señales de amplitudes bajas (5 a 10 mV) con el fin de evitar que el sistema se vuelva no-lineal (es decir, evitando que la respuesta presente contribuciones armónicas de orden mayor al primero). En este trabajo se notó que cuando la membrana presenta impedancias por arriba de los 100 k Ω en las MLS, y por encima de los 10 k Ω en el caso de las MPI, la señal medida a bajas frecuencias (> 50 Hz) presenta mayor ruido que la observada a frecuencias más altas. Para resolver este problema se propuso emplear amplitudes de excitación mayores que 5 mV, que en este sistema pueden usarse sin mayores dificultades debido a la ausencia de reacciones de transferencia electrónica. Como se observa en la figura V.24, cuando la señal de excitación tiene una amplitud de 5 mV el ruido observado en la parte de bajas frecuencias del espectro de impedancia es mayor que cuando la amplitud es mayor a 100 mV, y el resto del espectro permanece prácticamente sin cambios. Esto quiere decir que el sistema que se está estudiando sí es lineal en el intervalo de amplitudes que se maneja, y que, evidentemente, es posible incrementar la relación señal-ruido del sistema trabajando a amplitudes altas. Esto se hizo únicamente cuando fue necesario, para eliminar por completo cualquier posibilidad de alteración de la linealidad del sistema durante la medición del espectro de impedancia.

Resultados y discusión

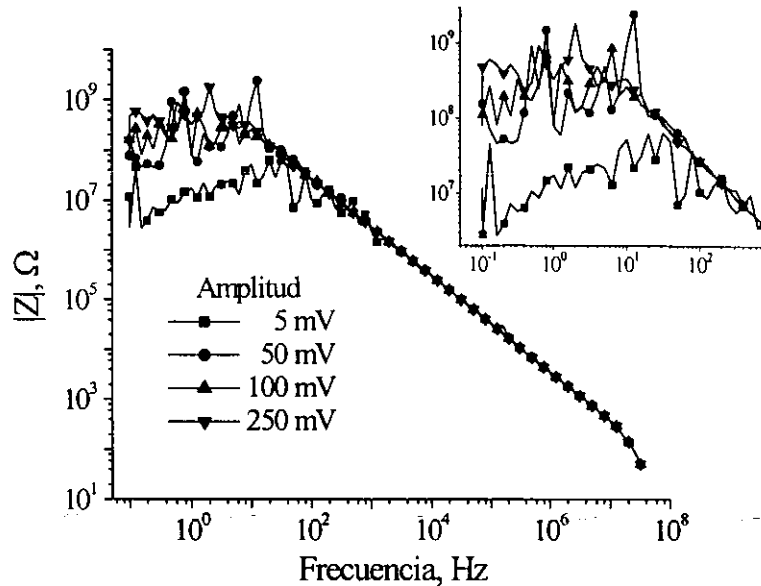


Figura V.24. Influencia de la amplitud de la señal de excitación en la respuesta del sistema. Mediciones de impedancia de 4 membranas de PVDF secas, apiladas entre dos soluciones idénticas que contienen NaCl 0.10 M y MES 0.01 M (pH = 6.7). En el recuadro se muestra una ampliación de la zona de bajas frecuencias de los espectros.

Por último, para corroborar la validez de los resultados de impedancia, es decir, para asegurar que los espectros observados son debidos únicamente a la respuesta de los sistemas estudiados, se empleó una prueba de transformadas de Kronig-Kramers para validar los datos de impedancia obtenidos (ver capítulo VIII).¹⁰⁴ De estas pruebas se estableció que las MLS son inestables, aunque su inestabilidad no produce grandes errores en la transformación, como se muestra en el capítulo VIII.

V.3.2. Espectroscopia de impedancia de membranas

V.3.2.1. Membranas Líquidas Soportadas

Puesto que las MLS están formadas por un soporte polimérico poroso y por una solución orgánica de acarreador, que se encuentra embebida en los poros del soporte, la respuesta de estas membranas a una señal eléctrica sinusoidal de excitación será debida a ambas partes. Por ello, primeramente se estudió la impedancia del soporte vacío para evaluar cuál es su participación en la respuesta eléctrica medida. Lo que se encontró en estos experimentos fue que el soporte funciona como un capacitor al aplicársele la señal de excitación de impedancia. Esto es, el polímero poroso se comporta como una barrera física para las soluciones acuosas iónicas entre las que se encuentra colocado, lo que concuerda con el carácter hidrofóbico del material polimérico. Aprovechando esta característica del soporte, se evaluó el valor de la permitividad relativa del mismo, apilando membranas secas y colocándolas entre soluciones iguales (NaCl 0.10 F y MES 0.01 M a pH = 6.7). El circuito equivalente que permite modelar la respuesta del soporte es un circuito RC en serie, donde R es la resistencia de las soluciones y C es la capacitancia de la membrana. La resistencia del soporte es demasiado grande como para medirla con precisión con el montaje experimental utilizado, pues el PVDF no es conductor iónico ni electrónico y su resistencia estimada es del orden de $10^8 \Omega$.

Resultados y discusión

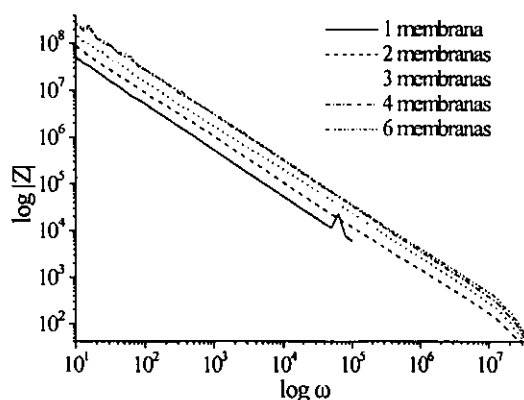


Figura V.25. Diagrama de Bode para pilas de membranas de PVDF secas.

Los diagramas de Bode (ver figura V.25) que muestran los cambios de la parte imaginaria de la impedancia en función de la frecuencia de la señal eléctrica que se aplica a través de la membrana permiten calcular la capacitancia de la misma, que varía según la ecuación:

$$C = \frac{\epsilon^* \cdot \epsilon \cdot A}{d},$$
 donde C es el valor de la capacitancia del sistema, A es el área de la

membrana, ϵ^* y ϵ son la permitividad del vacío y la permitividad relativa del material atrapado entre las placas del capacitor y d es el espesor del capacitor. Para las membranas empleadas, el espesor es de $125 \mu\text{m}$ por membrana, y el área estudiada A (dada por el área de la membrana expuesta a las soluciones) es de $9.07 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Apilando membranas puede estimarse ϵ para las membranas a partir del tratamiento mostrado en la figura V.26. En dicha figura se muestra la ecuación usada para determinar el valor de $\epsilon_{r,s}$, la permitividad relativa del soporte polimérico, en la que α es la fracción de área ocupada por el polímero en la superficie de la membrana. Se asumió que el 75 % de la superficie corresponde a los poros del soporte (valor proporcionado por el fabricante, ver parte experimental), los cuales contienen aire cuya permitividad relativa es 1.

Resultados y discusión

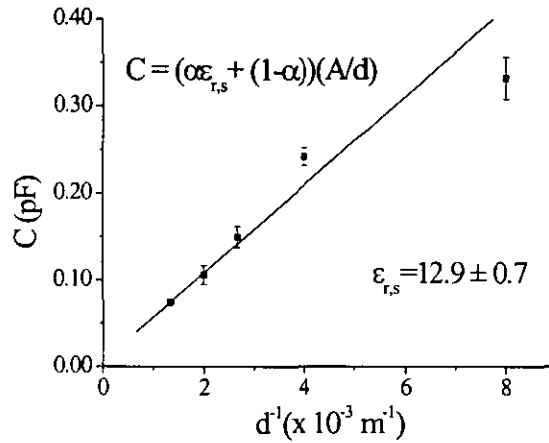


Figura V.26. Evaluación de la permitividad relativa ($\epsilon_{r,s}$) del soporte polimérico de las MLS.

En la figura VII.3 (ver el capítulo VII, Parte Experimental) se muestra el espectro de impedancia en el plano complejo, obtenido a los 60 minutos de operación, de una MLS de Kelex 100 al 4% disuelto en keroseno. Como puede verse en ésta y en la figura V.27, la impedancia de la MLS es completamente diferente a la del soporte seco. En el espectro tomado a $t = 0$ de las MLS, obtenido inmediatamente después de haber puesto en contacto la MLS con las fases acuosas de alimentación y recuperación, es posible observar la presencia de al menos dos constantes de tiempo, sobre todo en coordenadas de Bode (ángulo de fase, φ , en función del logaritmo de la frecuencia).

Resultados y discusión

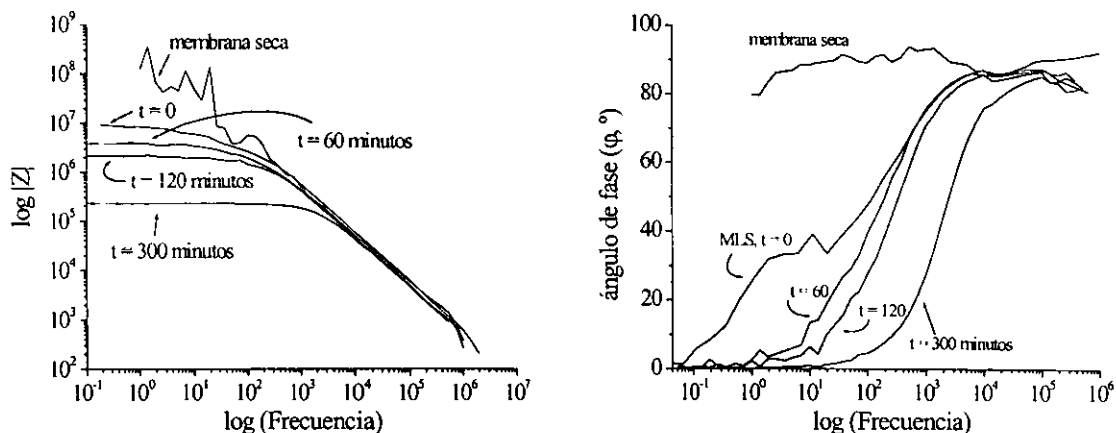


Figura V.27. Izquierda: diagrama de Bode del soporte y de una MLS de Kelex 100 al 4 % en keroseno a diferentes tiempos de operación. Derecha: diagrama de Bode del soporte y de la misma MLS a diferentes tiempos de operación. NaCl 0.10 F, MES 0.01 M (pH = 6.7) a ambos lados de la membrana.

La respuesta de las MLS varía notablemente con el tiempo, como se ve en la zona de bajas frecuencias en los espectros de la figura V.27 (la respuesta en la zona de altas frecuencias, de 10^4 a 10^7 Hz, está dominada por la del soporte polimérico). Este comportamiento se debe a la inestabilidad de las membranas, la cual también es notoria a simple vista: la membrana, inicialmente transparente, se vuelve opaca con el tiempo, debido a la pérdida de la solución del extractante contenida en los poros del soporte polimérico. Así, las propiedades eléctricas de la membrana se ven afectadas, pues tanto la solución orgánica como el polímero de soporte son hidrofóbicos, y la capacitancia o la resistencia del sistema cambian al perderse la membrana, que quizás es sustituida al menos en parte por las soluciones acuosas en contacto con aquélla. De la figura V.27 se puede concluir que en caso de que ocurra un cambio en las propiedades eléctricas de las MLS por efectos de su

Resultados y discusión

inestabilidad, éste se debe al cambio en la composición de la solución orgánica o a la variación en su cantidad dentro de los poros de la membrana.

La impedancia observada de las MLS puede ajustarse al siguiente circuito equivalente:

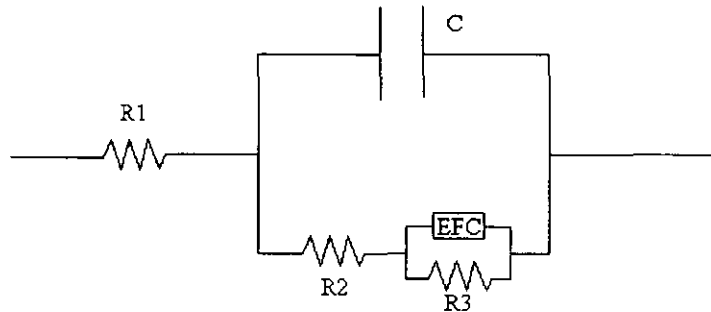


Figura V.28. Circuito equivalente para analizar la respuesta de impedancia de las MLS

donde R1, R2 y R3 son resistencias que se asignan al electrolito, a la membrana y a la transferencia de fase, respectivamente; C es un capacitor cuya capacitancia es la del soporte polimérico y EFC es un elemento de fase constante (al que llamaremos Q en adelante, de acuerdo con la notación de Boukamp)¹⁰⁵ cuya interpretación física general no existe aún, aunque puede estar relacionado con la difusión de especies iónicas a través de interfaces inhomogéneas.¹⁰⁵ El elemento Q está caracterizado por dos parámetros: la impedancia Y_0^{-1} y por el exponente n. La representación matemática de la inmitancia de este elemento es, de forma general:

$$Y^*(\omega) = Y_0(j\omega)^n = Y_0\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + jY_0\omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad \text{IV.3-3}$$

De esta expresión pueden obtenerse las impedancias correspondientes a una resistencia ($n = 0$), una capacitancia ($n = 1$), una impedancia de Warburg ($n = 0.5$) o una inductancia ($n = -1$).

Resultados y discusión

Los problemas de estabilidad de las MLS han sido estudiados en numerosos trabajos.¹ Se ha propuesto que uno de los mecanismos más probables de pérdida de la fase orgánica en ellas es aquél en el que se involucra el arrastre mecánico de la membrana hacia las fases acuosas por efecto de la agitación de éstas. A medida que la velocidad de agitación se incrementa, la pérdida debe ser mayor, sobre todo si la membrana es fácilmente accesible a las capas acuosas en movimiento. Esto ocurre en el caso en el que al preparar las membranas se les deja una capa delgada de solución orgánica adherida superficialmente al soporte, como en el caso que nos ocupa del sistema $\text{Cd(II)}_{\text{ac}}$ o $\text{(Pb(II)}_{\text{ac}})/\text{Kelex100/keroseno}$, en el que las membranas no transportan cationes metálicos sin mantener esta capa delgada de fase orgánica en su superficie.

Además, en este caso no se nota la disminución de las resistencias de la MLS, que sí se ve cuando no se elimina la capa superficial de fase orgánica en las membranas. En estos experimentos se nota la ausencia del hombro de bajas frecuencias correspondiente a la capa superficial de fase orgánica. En la representación de Bode de ángulo de fase en función del logaritmo de la frecuencia se observa el corrimiento del punto de inflexión de las curvas hacia frecuencias más bajas conforme transcurre el tiempo. Esto se debe a que la membrana va acumulando iones metálicos, reduciendo así en la fase orgánica los sitios libres para el intercambio catiónico, con lo que se incrementa la resistencia del sistema. Al secar las superficies del soporte, como se puede ver claramente en la misma figura V.29, se evita la rápida salida de la solución orgánica de los poros del soporte polimérico forzada por la agitación de las fases acuosas.

Por otro lado, los espectros de impedancia (figura V.29) muestran que cuando las membranas están “secas” (cuando se limpia la superficie después de la impregnación) el plomo(II) se acumula en la membrana (ver tabla V.9). Esto quiere decir que únicamente

Resultados y discusión

hay transporte, aunque muy pobre, en la interfase de alimentación, lo que se observa también en las mediciones de concentración de catión metálico en el sistema.

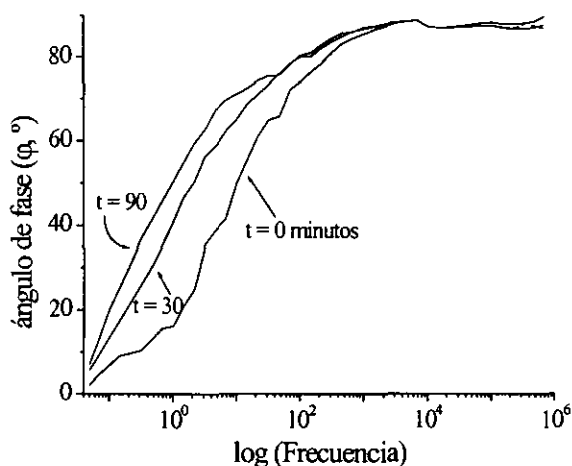


Figura V.29. Espectros de impedancia de una MLS de Kelex 100 0.218 M en keroseno, impregnada por remojo durante 15 minutos y colocada entre una solución de Pb(II) 0.10 mM, NaCl 0.10 F, MES 0.01 M (pH = 6.3) y otra de NaCl 0.10 F (pH = 2.5). Los espectros fueron tomados a los tiempos señalados.

El ajuste numérico del circuito equivalente $R(C[R(QR)])$ para el experimento de la figura V.29, en el que se midió el transporte de Pb^{2+} a través de una MLS de Kelex 100 0.218 M en keroseno impregnada durante 15 minutos a la que se le limpió el exceso de fase orgánica de la superficie del soporte, arroja los siguientes resultados:

Resultados y discusión

Tabla V.9. Parámetros del ajuste numérico al circuito equivalente de la figura V.28 para experimentos de transporte con MLS sin capa superficial de fase orgánica (figura V.29).

Tiempo (min)	R1 (Ω)	C (nF)	R2 (M Ω)	Q (nS)	n	R3 (M Ω)	χ^2	% E _a *
0	40	0.417	5.60	2.91	0.48	57	0.047	-
30	56	0.478	32.7	1.67	0.70	187	0.012	6.35
60	41	0.466	27.2	1.04	0.73	246	0.047	8.79
90	40	0.467	28.1	1.30	0.69	321	0.062	11.7

* Porcentaje de extracción de Pb²⁺ de la fase de alimentación a la membrana. Hacia la fase de recuperación pasó menos del 5 % del plomo inicialmente presente en la alimentación

Las resistencias R1 y R2 prácticamente no varían, mientras que la R3, asignada a la transferencia de iones hacia la membrana, aumenta hasta un 560 %. La capacitancia C no varía con el tiempo, lo que indica que el soporte polimérico no sufre cambios notables durante el experimento.

El hecho de que la acumulación de Pb²⁺ produzca incrementos en la resistencia de transferencia de fase de la membrana permite suponer que otras variaciones en la composición de las MLS producirán efectos similares en su respuesta de impedancia. En la figura V.30 se presentan espectros de impedancia de MLS conteniendo diferentes concentraciones de Kelex 100. Las membranas se colocaron entre dos soluciones de NaCl 0.10 F de valores de pH diferentes (6.0 y 2.5), condiciones en las que se observa el transporte efectivo de Pb²⁺. Como se puede observar, la impedancia de las membranas disminuye al aumentar la cantidad de acarreador presente, debido a que hay más sitios de transporte presentes a medida que se incrementa la concentración de acarreador en la membrana. El ajuste del circuito equivalente a los espectros de impedancia mostrados en la figura V.30 da los resultados siguientes:

Resultados y discusión

Tabla V.10. Parámetros del ajuste numérico al circuito equivalente de la figura V.28 del experimento correspondiente a los espectros de impedancia mostrados en la figura V.30.

[Kelex 100], M	R1 (Ω)	C (nF)	R2 (M Ω)	Q (nS)	n	R3 (M Ω)	χ^2
0.044	40	0.326	4.76	5.65	0.565	109.0	0.016
0.087	41	0.316	2.73	6.80	0.572	20.9	0.005
0.174	38	0.350	1.72	6.78	0.676	15.7	0.003
0.305	41	0.330	0.80	7.36	0.668	12.9	0.006
0.436	44	0.374	0.61	13.9	0.645	8.2	0.009

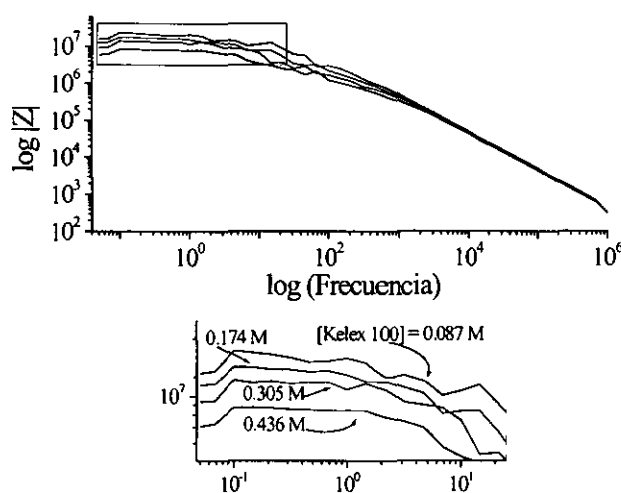


Figura V.30. Espectros de impedancia de MLS con diferentes concentraciones de Kelex 100 medida a $t = 0$ minutos. En el recuadro se observan con mayor claridad las diferencias entre cada espectro.

En este caso se observa que la capacitancia C es independiente de la cantidad de acarreador presente en la membrana. La tendencia de las resistencias $R2$ y $R3$ a disminuir con el aumento de la concentración de Kelex 100 en la membrana es clara. $R2$ baja en un 87.2 %, mientras que $R3$ disminuye un 92.5 %. Del ajuste de los espectros de las membranas mencionadas en la tabla V.10 se puede decir que existe también una tendencia de aumento de Q al incrementar la concentración del acarreador. La resistencia $R1$ (debida a las dos

Resultados y discusión

capas de electrolito entre las que se tiene a la membrana), como se esperaba, no cambia al variar la concentración de Kelex en la membrana.

V.3.2.2. Membranas Poliméricas de Inclusión

Aunque la EIS puede ayudar a comprender algunos de los fenómenos que se presentan en el transporte de iones a través de las MLS, éstas son demasiado inestables como para obtener mucha más información de ellas usando esta técnica de análisis. Como se señaló antes, las MPI son más estables que las MLS, y por ello se decidió continuar los estudios de caracterización de membranas con EIS en ellas.

Los espectros de impedancia de estas membranas se ajustaron al siguiente circuito equivalente, modificado a partir del propuesto por de Levie y Vukadin:^{51a}

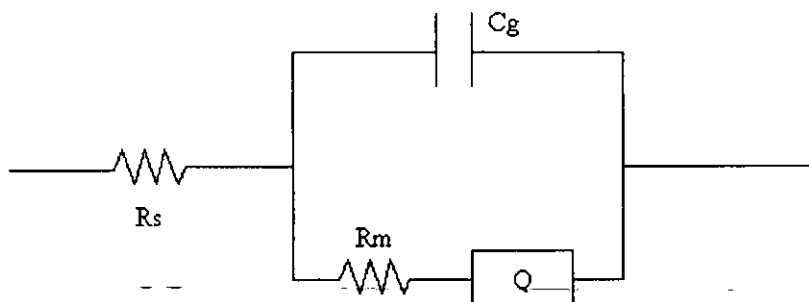


Figura V.31. Circuito equivalente para las membranas poliméricas de inclusión.

En este circuito equivalente se tienen dos resistencias, una capacitancia y un elemento de fase constante. La resistencia R_s es la correspondiente a las soluciones acuosas que rodean a la membrana, mientras que R_m es la resistencia de la membrana. Ésta se encuentra acoplada en paralelo con la capacitancia geométrica (del material que forma la membrana), y en serie con Q , el elemento de fase constante asociado con la difusión de los iones a

Resultados y discusión

través de la membrana. A diferencia de lo que ocurre en el caso de las MLS, en las MPI el elemento de fase constante no está asociado en paralelo a una resistencia (esta asociación está relacionada, en general, con efectos difusivos), lo que indica diferencias estructurales entre los dos tipos de materiales, pues Q se ha explicado con base en inhomogeneidades superficiales, que posiblemente existen en el caso de las MPI.

Al igual que sucede con las membranas líquidas soportadas, es posible conocer el espesor de las membranas poliméricas de inclusión haciendo uso de la espectroscopía de impedancia. Para hacer esto se prepararon membranas con diferentes espesores, cambiando la cantidad de los materiales usados para formar las membranas. En un primer experimento se hicieron membranas de la misma composición proporcional (17.4 % de TAC, 69.1 % de NPOE y 13.5 % de Kelex 100 en peso), pero de modo que se formaran membranas de espesores diferentes. Se prepararon 4 membranas de espesores distintos, para las que se obtuvieron los espectros de impedancia (sumergidas entre soluciones idénticas de pH = 6.4 de MES 0.01 y NaCl 0.10 M), que se muestran junto con los ajustes hechos en la figura V.32. Los resultados de los ajustes numéricos se muestran en la tabla V.11.

Tabla V.11. Ajuste numérico de membranas de TAC-NPOE-Kelex 100 de diferentes espesores al circuito equivalente mostrado en la figura V.31. Composición de las membranas: 17.4 % de TAC, 69.1 % de NPOE y 13.5 % de Kelex 100 en peso

m_{TAC} (g)	R_s (Ω)	C_g (nF)	R_m (k Ω)	Q (mS)	n	χ^2	d_r^*	P (m s ⁻¹)**
0.017	14.8	9.44	2.68	1.35	0.400	0.0038	1.0	3.7×10^{-5}
0.030	16.2	6.71	3.58	0.28	0.434	0.0038	1.4	3.5×10^{-5}
0.061	15.7	2.88	11.10	0.18	0.435	0.0007	3.3	3.1×10^{-5}
0.121	17.4	0.99	35.41	0.17	0.354	0.0014	9.5	1.8×10^{-5}

*Espesor relativo calculado a partir de la capacitancia de la membrana más delgada.

**Permeabilidad para Pb(II)

Resultados y discusión

Las permeabilidades medidas en el transporte de Pb(II) para estas membranas disminuyen al aumentar el espesor. Como se ve en la tabla V.11, R_s se mantiene razonablemente alrededor de un valor de 15Ω . La capacitancia de la membrana disminuye conforme se incrementa el espesor de las membranas (lo que se confirma con los experimentos de transporte), mientras que la resistencia R_m aumenta al crecer éste.

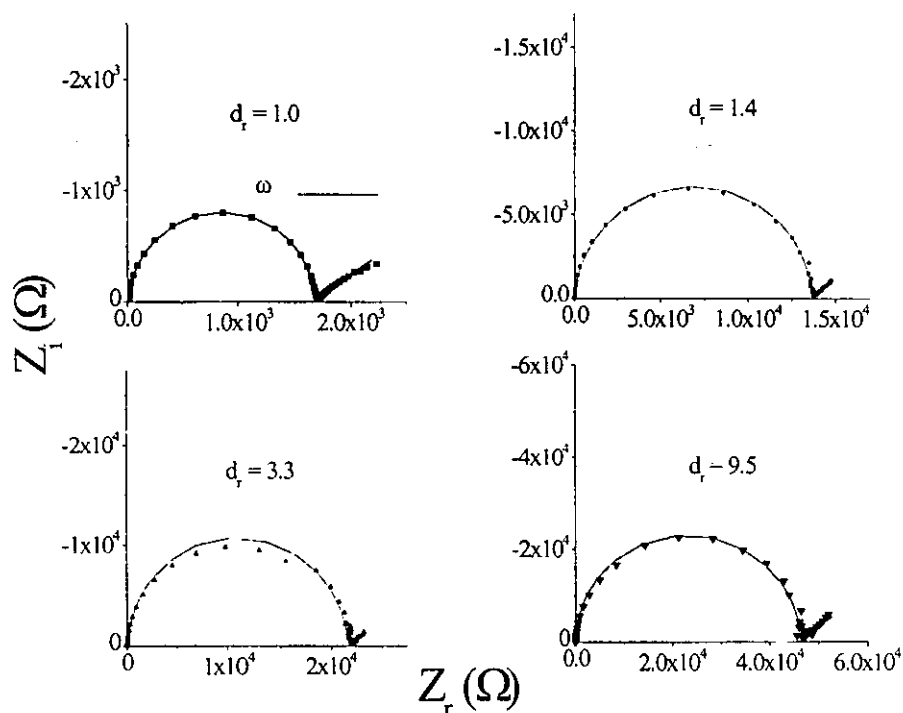


Figura V.32. Espectros de impedancia para MPI con espesores diferentes. Los espectros se obtuvieron con las membranas sumergidas entre soluciones idénticas de $\text{pH} = 6.4$ de MES 0.01 y $\text{NaCl } 0.10$ M. Puntos: datos experimentales; líneas: ajuste al circuito equivalente. Los espesores relativos, d_r , corresponden a los mostrados en la tabla IV.10

Por otro lado, el elemento de fase constante Q crece al disminuir el espesor de las membranas, lo que puede estar relacionado directamente con la mayor permeabilidad observada para las membranas más delgadas, es decir, con la mayor facilidad para

Resultados y discusión

transportar iones que presenta una membrana de menor espesor. Si se calcula el espesor de las membranas a partir de los valores de permitividad relativa de los materiales que forman la membrana (que da un valor de aproximadamente 12 para las membranas), para la membrana más delgada de la serie se obtiene un espesor de entre 10 y 15 μm , mientras que para la membrana más gruesa se obtiene un grosor de 95-140 μm , aproximadamente. Para la estimación de la permitividad relativa se asumió en primer lugar que ésta es igual a la suma de las fracciones en masa de cada componente multiplicadas por la permitividad relativa de cada material. Haciendo esto se obtiene un valor de 18 para ϵ_r ; sin embargo, para membranas de PVC-NPOE⁵⁴ se ha informado un valor de ϵ_r de 10.6, mucho menor que el estimado usando nuestra aproximación. Por ello, creemos que el valor de permitividad relativa más adecuado debe encontrarse entre estos dos extremos, siendo 14 un valor quizás más próximo a la realidad, con lo que se obtienen valores de 12, 17, 39 y 113 μm para los d_r de las membranas de la figura V.32 (tabla V.11).

Para evaluar el grado de correlación entre este método de medición del espesor y otro comúnmente usado, se obtuvieron micrografías de las membranas usadas en este experimento, que se muestran en la figura V.33, y que permiten comprobar la exactitud de la estimación de grosores de MPI usando EIS. En estas micrografías se observa que los cortes realizados en las membranas para obtener las muestras no son limpios, lo que acarrea dificultades en la medición de los espesores. Estos problemas no se presentan en el caso de las medidas hechas a partir de los espectros de impedancia.

Resultados y discusión

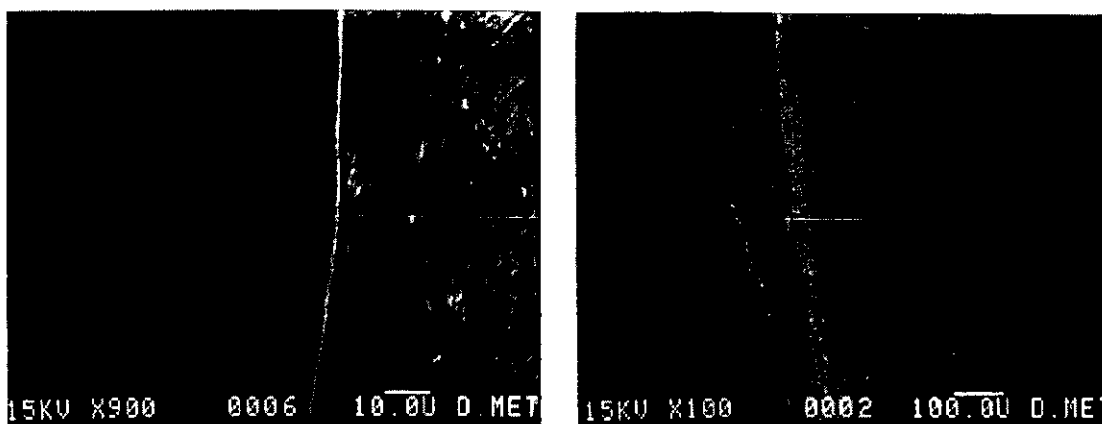


Figura V.33. Micrografías de membranas de TAC-NPOE-Kelex 100. Composición de las membranas: 17.4 % de TAC, 69.1 % de NPOE y 13.5 % de Kelex 100 en peso. Izquierda: $m_{TAC} = 0.061$ g (espesor calculado del espectro de impedancia = 39 μm); derecha: $m_{TAC} = 0.121$ g (espesor calculado, EIS = 113 μm).

Quando se cambió la cantidad de TAC en la preparación de las membranas (ver figura IV.13) se observaron tendencias similares en los valores de los elementos calculados del circuito equivalente de las membranas preparadas. Las composiciones de TAC de cuatro membranas estudiadas fueron, de menor a mayor contenido de TAC: 15.0, 25.8, 34.0 y 40.6 % en peso (68.5, 59.8, 52.9 y 47.6% NPOE, respectivamente). Los análisis numéricos de los espectros de impedancia de las membranas mencionadas, obtenidos con las membranas inmersas entre dos soluciones de NaCl 0.10 M de pH = 6.4 (MES 0.01 M), se muestran en la siguiente tabla:

Resultados y discusión

Tabla V.12. Ajuste numérico de la impedancia de membranas de TAC-NPOE-Kelex 100 con diferente proporción en masa de TAC al circuito equivalente mostrado en la figura V.31. Composición de NPOE: 68.5, 59.8, 52.9 y 47.6% NPOE, de menor a mayor proporción de TAC, respectivamente

% m _{TAC}	R _s (Ω)	C _g (nF)	R _m (kΩ)	Q (mS)	n	χ ²	d _r *	P (m s ⁻¹)**
15.0	12.9	6.59	1.65	1.68	0.429	2×10 ⁻⁵	1.00	3.9×10 ⁻⁵
25.8	7.8	4.32	13.4	0.60	0.416	1×10 ⁻⁴	1.53	3.2×10 ⁻⁵
34.0	18.5	3.82	13.47	0.41	0.420	7×10 ⁻⁴	1.73	2.3×10 ⁻⁵
40.6	16.8	3.78	45.63	0.12	0.406	4×10 ⁻⁴	1.74	1.8×10 ⁻⁵

*Espesor relativo calculado a partir de la capacitancia de la membrana más delgada, asumiendo que la permitividad relativa es igual para todas las membranas.

**Permeabilidad a Pb(II)

En esta tabla, como se mencionó, se observan las mismas tendencias que las observadas para las membranas analizadas en la tabla V.11. La resistencia de la solución tiene un valor promedio de 14 Ω, las capacitancias de la membrana y de adsorción y el elemento de fase constante disminuyen al incrementarse la cantidad de TAC usado para formar la membrana (y por lo tanto su espesor), mientras que las resistencias de la membrana y de transferencia de fase crecen con la masa de TAC empleada. Sin embargo, es po

Para conocer más sobre la naturaleza física de cada uno de los elementos eléctricos considerados en el circuito equivalente de las membranas poliméricas de inclusión se realizaron experimentos en los que se modificaron la concentración del acarreador y la cantidad y naturaleza del plastificante usado. En el caso del estudio de la cantidad de Kelex 100 presente en las MPI (tabla V.13), se prepararon membranas con la siguiente composición:

Resultados y discusión

Membrana	m_{TAC} (g)	m_{NPOE} (g)	$m_{Kelex\ 100}$ (g)	[HL] (M)*
1	0.0330	0.0774	0.0085	0.32
2	0.0324	0.0767	0.0315	1.19
3	0.0336	0.0761	0.0803	3.05
4	0.0324	0.0763	0.1096	4.16

* HL representa al Kelex 100

De los espectros obtenidos con estas membranas inmersas entre soluciones acuosas iguales de NaCl 0.10 y MES 0.01 M de pH = 6.4, se notó (tabla IV.12) que la C_g disminuye al aumentar la concentración de acarreador en la membrana. Esto puede deberse a un incremento gradual en el espesor de la membrana debido al aumento en la cantidad de Kelex 100 que contiene.

Tabla V.13. Efecto de la variación en la concentración de acarreador en MPI de TAC sobre los valores calculados de los elementos del circuito eléctrico equivalente (figura V.31). La composición de estas membranas se da en el texto.

[HL] (M)	R_s (Ω)	C_g (nF)	R_m (k Ω)	Q (mS)	n	χ^2
0.32	14.0	8.66	3.83	0.55	0.383	2.0×10^{-4}
1.19	14.8	5.03	10.79	0.18	0.279	4.0×10^{-4}
3.05	16.1	3.80	16.59	0.11	0.280	1.6×10^{-3}
4.16	13.4	2.20	45.85	0.06	0.280	1.4×10^{-3}

Por otro lado, al cambiar la cantidad de plastificante presente en la membrana se notó que el valor de Q cambia dramáticamente cuando se aumenta la proporción de NPOE presente

Resultados y discusión

en la membrana. En este experimento se prepararon 5 membranas (su composición se da en la tabla V.14) conteniendo diferentes cantidades de NPOE.

Tabla V.14. Ajustes de los espectros de impedancia al circuito equivalente de la figura V.31 (membranas de TAC-NPOE-Kelex 100 fabricadas con 0.032 g de TAC, 0.034 g de Kelex 100 y cantidades variables de NPOE)

m_{NPOE} (g)	R_s (Ω)	C_g (nF)	R_m (k Ω)	Q (mS)	n	χ^2	P (m s ⁻¹)*
0.000	8.0	9.82	121.84	0.05	0.261	2×10^{-3}	3.1×10^{-5}
0.027	5.2	6.98	11.58	0.32	0.249	1×10^{-4}	3.1×10^{-5}
0.056	3.2	12.1	8.18	0.44	0.180	9×10^{-4}	3.8×10^{-5}
0.071	7.1	12.3	5.45	5.39	0.291	2×10^{-5}	3.8×10^{-5}
0.108	6.2	13.2	4.23	2.93	0.267	4×10^{-5}	4.4×10^{-5}

*Permeabilidades para Pb(II)

Como se ve en la tabla V.14, la presencia de NPOE en la composición de la membrana hace que aumenten los valores de C_g y de Q en el circuito equivalente de las MPI. Esto se debe a que el NPOE sirve de medio para que se lleve a cabo el transporte de los iones metálicos a través de la membrana. En la membrana donde no se añadió NPOE se observa que Q es pequeño, al igual que la permeabilidad de la membrana, si bien ninguno de los dos parámetros es nulo en caso alguno, pues el Kelex 100 presente en la membrana permite el paso de los iones a través de la membrana, aunque con mayor dificultad cuando está sin diluir que cuando se encuentra disuelto en el plastificante, debido probablemente a la diferencia de viscosidades de las membranas resultantes.

VI. Conclusiones y perspectivas

VI.1. Conclusiones

Se diseñaron y prepararon 4 diferentes compuestos macrocíclicos de tipo coronando para evaluarlos como extractantes y acarreadores selectivos de plomo(II) en sistemas de membranas líquidas soportadas.:

1, 10-diazadibenzo-15-corona-5 (L1)

1, 13-diazadibenzo-18-corona-6 (L2)

di(*tert*-butil)-1,13-diazadibenzo-18-corona-6 (L3)

N, N'-di(etoxicarbonilmetilén)-1, 13-diazadibenzo-18-corona-6 (L4)

Se determinaron los valores de las constantes de acidez y de reparto de los compuestos L1-L4. Los valores de pK_a de estos compuestos sigue el orden $L4 < L1 < L3 \approx L4$, mientras que su orden de hidrofobicidad es $L4 < L1 < L2 < L3$.

Se evaluó la actividad de los compuestos preparados como extractantes selectivos de Pb(II) usando picrato y cloruro como contraiones. Se demostró que los complejos mixtos plomo(II)-picroto-cloruro son extraídos efectivamente por los coronandos L2 a L4.

La presencia en solución de altas concentraciones (1000 veces más concentrados que el plomo(II)) de iones de metales alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+) no interfiere con la actividad de los coronandos sintetizados.

Conclusiones y perspectivas

Las propiedades de dos de los compuestos preparados (L3 y L4) los hacen acarreadores eficientes y altamente selectivos para transportar plomo(II) a través de membranas poliméricas de inclusión a partir de medios mixtos cloruro 0.10 M-picrato 0.05 M. Estos dos coronandos prácticamente no transportan Cd(II) o Zn(II) en los medios estudiados.

Se estudió la extracción líquido-líquido de Cd(II) y Pb(II) usando Kelex 100, un compuesto comercial, como extractante. Los resultados se aprovecharon para diseñar sistemas de separación de Cd(II) y Pb(II) basados en membranas líquidas soportadas y membranas poliméricas de inclusión.

Las membranas poliméricas de inclusión preparadas son más estables que las membranas soportadas.

Se compararon los transportes de Cd(II) y Pb(II) en membranas líquidas soportadas y en membranas poliméricas de inclusión de Kelex 100. La comparación permite asegurar que en los sistemas estudiados el transporte de los cationes metálicos sigue los mismos mecanismos. Se desarrolló un modelo de transporte para estos sistemas. En el caso del Cd(II) el modelo asume el transporte de dos especies químicas diferentes del catión metálico.

Es posible separar cuantitativamente Cd(II) y Pb(II) usando las membranas poliméricas de inclusión conteniendo los coronandos sintetizados o el Kelex 100. En el caso del empleo del Kelex 100 como acarreador, el uso de las membranas facilita y mejora la separación de estos dos cationes metálicos.

Conclusiones y perspectivas

El uso de la espectroscopía de impedancia permite medir indirectamente el espesor de las membranas estudiadas. Asimismo, es posible medir en tiempo real el decaimiento de las membranas a través de medidas de impedancia. En las membranas poliméricas de inclusión la capacidad de transporte de la membrana aumenta al incrementarse la cantidad de plastificante y acarreador presentes. El plastificante disminuye la resistencia de la membrana, lo que se refleja en un aumento de la permeabilidad.

VI.2. *Perspectivas*

Finalmente, las perspectivas de este trabajo son numerosas debido a su carácter interdisciplinario.

Respecto a la parte de la separación de Pb(II) con compuestos macrocíclicos, sería interesante sintetizar estructuras cristalinas con los ligantes preparados con el fin de corroborar las hipótesis sobre las que se basó el diseño de los coronandos: la equivalencia dimensional de las cavidades de los ligantes con el ion metálico y la interacción de éste con los átomos donadores de los macrociclos.

También resultaría útil preparar ligantes similares a los utilizados en el trabajo incluyendo en su estructura molecular uno o dos grupos capaces de contrarrestar la carga iónica del plomo para evitar la necesidad de añadir un contraión en alguna de las fases constituyentes del sistema de separación.

Conclusiones y perspectivas

La evaluación de otros extractantes comerciales como acarreadores en sistemas de MLS y MPI podría ayudar a desarrollar membranas selectivas de bajo costo y fácil preparación, que cubran el requisito de estabilidad necesario para su aplicación práctica.

En cuanto al uso de la espectroscopía de impedancia, es necesario llevar a cabo estudios más detallados acerca de la determinación de la permitividad relativa de las membranas. Conociendo exactamente el valor de este parámetro para un material en particular es posible medir el espesor de membranas hechas con este material y estudiar con mayor detenimiento las posibles relaciones entre la eficiencia de estos sistemas y su estructura física.

VII. Parte experimental

VII.1. *Materiales*

VII.1.1. *Equipos*

Los espectros de IR se obtuvieron usando un espectrofotómetro FT-IR Perkin-Elmer modelo 1600 (Texas Tech University, Department of Chemistry and Biochemistry) o un espectrofotómetro FT-IR Perkin-Elmer modelo 1605 (USAI, FQ, UNAM), empleando ya sea pastillas de KBr o una película de compuesto depositada sobre NaCl tras evaporar una solución del coronando en CH_2Cl_2 . Para la medición de los espectros de RMN de ^1H se usó un espectrómetro Bruker IBM AF-200 de 200 MHz (Texas Tech University, Department of Chemistry and Biochemistry) o un equipo Varian Unity Inova de 300 MHz (USAI, FQ, UNAM), con el que también se obtuvieron los espectros de ^{13}C (los desplazamientos químicos - δ - están referidos al tetrametilsilano, usado como estándar interno). Los espectros de resonancia se obtuvieron a 297 (Texas Tech) o a 293 K (USAI). Los espectros de masas se obtuvieron con un espectrómetro GC/MS Hewlett-Packard modelo 5995 (Texas Tech University, Department of Chemistry and Biochemistry) o en un espectrómetro JEOL JMS-SX102A (USAI, FQ, UNAM). Los análisis elementales fueron llevados a cabo por un laboratorio privado, Desert Analytics Laboratories, de Tucson, Arizona (EU). Los puntos de fusión de las sustancias preparadas se midieron usando un aparato Mel-Temp (Texas Tech University, Department of Chemistry and Biochemistry). Los espectros de UV-Vis se colectaron en un espectrofotómetro de arreglo de diodos Hewlett-Packard modelo 8452A o en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Lambda 2. Las mediciones de pH se hicieron usando un pHmetro Metrohm modelo 620 con un electrodo combinado. Para cuantificar los cationes metálicos en los experimentos de

Parte experimental

extracción y transporte se usó un espectrómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 3100 en modo de llama de aire/acetileno. También se empleó un agitador mecánico marca Burell, modelo 75 para realizar los experimentos de extracción líquido-líquido.

Para medir por microscopía el espesor de las membranas se empleó un microscopio electrónico de barrido JEOL 35 CF (Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica, FQ, UNAM). En los experimentos de espectroscopía de impedancia se usaron acoplados un potencióstato y un analizador de impedancia marca Solartron modelos SI 1287 y SI 1260, respectivamente, controlados por computadora usando el software Zplot versión 2.0b, de Scribner Associates Inc..

VII.1.2. Sustancias

Se usaron los siguientes reactivos:

Acetato de Etilo (Aldrich, 99%)	SOCl ₂ (Merck, 99%)
CH ₃ CN (Baker, 100%)	Ácido diglicólico (Aldrich, 98%)
Benceno (Baker, 100%)	HCl (Baker, 36.6-38%)
Diclorometano (Mallinckrodt, 99%)	MgSO ₄ (Aldrich, 97%)
DMF (Aldrich, 99%)	Pd 5 % m/m sobre carbón activado (Aldrich)
EtOH (Merck, 99.8%)	Kelex 100 (Sherex, lote 349-142)
Hexanos (Baker, >95%)	LiAlH ₄ (Aldrich, 95%)
MeOH (Aldrich, 99.8%)	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (Aldrich, 98%)
THF (Baker, 99.9%)	Pb(NO ₃) ₂ (Aldrich, 99%)
Tolueno (Aldrich, 99%)	TRIS (Aldrich 99.8%)
CH ₃ CO ₂ H _(glacial) (Mallinckrodt, 99.7%)	MES (Aldrich, 98%)
Diethylenglicol (Aldrich, 99%)	CH ₃ CO ₂ Na (Aldrich, 99%)
Trietilamina (Aldrich, 99.5%)	Triacetato de celulosa (Aldrich)
4- <i>tert</i> -butilfenol (Aldrich, 99%)	NPOE (Aldrich, 99%)
2-nitrofenol (Aldrich, 98%)	TBEP (Aldrich, 94%)
Cs ₂ CO ₃ (Chemetall, grado técnico)	Ácido pícrico (Sigma, 1.18% m/m en agua)
K ₂ CO ₃ (Aldrich, 99%)	NaCl (Baker, 100%)
Bromoacetato de etilo (Aldrich, 98%)	LiCl (Mallinckrodt, 99.8%)
HNO ₃ (Baker 68-70%)	NH ₄ Cl (Merck, 99.8%)
NaOH (Baker 98.4%)	KCl (Baker, 99%)
Cloruro de mesilo (Aldrich, 99.5%)	EDTA, sal disódica (Baker, 99.8%)
Cloruro de oxalilo, COCl ₂ (Aldrich, 98%)	Negro de eriocromo T (Aldrich, 55%)
Hidrato de hidracina (Aldrich)	

Parte experimental

Los soportes poliméricos empleados para preparar las MLS se compraron a Millipore (membranas hidrofóbicas Durapore con las siguientes características: 125×10^{-6} m de espesor, 75 % de porosidad, θ ; y con un tamaño efectivo de poro de 2.2×10^{-7} m). Para algunos experimentos de extracción y de MLS, el Kelex 100 se purificó eliminando las impurezas básicas. El procedimiento de limpieza consistió en: se disolvió el extractante en keroseno y a continuación se extrajo esta solución con varias porciones de HCl 3 M hasta que la fase acuosa dejara de presentar una coloración amarilla. Una vez alcanzado esto, la fase orgánica se neutralizó extrayendo el ácido con agua deionizada hasta el momento en que se alcanzó un valor de pH neutro para la fase acuosa. no se observaron diferencias en los rendimientos de extracción obtenidos limpiando el extractante tal y como se recibió o limpio de acuerdo al procedimiento descrito arriba.

Los solventes usados en la parte de síntesis fueron deshidratados como sigue: el tetrahidrofurano (THF) se destiló sobre listón de sodio usando benzofenona como indicador; el tolueno y el benceno se almacenaron sobre sodio metálico; por último, el acetonitrilo se almacenó sobre malla molecular (4 Å) activada. El 4-tert-butil-2-nitrofenol se sintetizó de acuerdo con un método conocido.¹⁰⁶

Para preparar las soluciones de cationes metálicos se partió de soluciones concentradas (0.01 M) de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ disueltos en HNO_3 0.01 M. La concentración de estas soluciones se controló por medio de titulaciones complejométricas usando soluciones de EDTA y de Zn^{2+} (estandarizadas de acuerdo a la literatura) como titulantes (las valoraciones fueron realizadas por retroceso) en presencia de negro de eriocromo T como indicador metalocrómico.

VII.2. *Síntesis de los coronandos L1-L4*

Todos los compuestos fueron caracterizados al menos por RMN ^1H (para los coronandos se usó también RMN de ^{13}C) y por espectroscopía de infrarrojo. En algunos casos se usó la espectrometría de masas para corroborar las masas moleculares y el análisis elemental. Los tiempos de síntesis se optimizaron siguiendo la formación de productos usando cromatografía en capa fina, revelando las placas cromatográficas usando radiación UV. Los resultados de este seguimiento permitieron usar los tiempos de preparación más cortos posibles.

Dimesilato de dietilenglicol (éter bis(2-mesiloxi)etílico)

Se disolvieron dietilenglicol (30.19 g, 0.28 mol) y trietilamina (65.34 g, 0.65 mol) en CH_2Cl_2 (500 mL), enfriando la mezcla a 0 °C con un baño de hielo-agua y añadiendo cloruro de mesilo (69.56 g, 0.60 mol) gota a gota durante una hora. La mezcla de reacción se dejó con agitación una noche a temperatura ambiente. Tras evaporar el solvente *in vacuo*, el residuo se disolvió con CH_2Cl_2 (200 mL) y esta solución se extrajo con HCl acuoso (solución al 5%, 3×100 mL) y agua destilada (3×100mL). La fase orgánica se secó sobre MgSO_4 y el solvente se evaporó *in vacuo* dando un sólido blanco que se recristalizó en metanol (54.09 g, 74%).

RMN (^1H , CDCl_3): δ 3.08 (s, 6H), 3.78-3.82 (m, 4H), 4.36-4.40 (m, 4H)

4-*tert*-butil-2-nitrofenol

16.15 g de 4-*tert*-butilfenol (0.108 mol) se disolvieron en ácido acético glacial (160 mL). Enseguida se añadieron 80 mL de HNO_3 2.0 N gota a gota durante una hora. La mezcla de

Parte experimental

reacción se agitó 2 horas a temperatura ambiente (t.a.) y se vació sobre 1.5 L de NaOH 2.0 N. Se añadieron 25.04 g de NaOH sólido y la mezcla se agitó durante una hora. La suspensión formada se filtró y los sólidos se almacenaron. El filtrado se calentó a 60 °C durante 30 minutos, y se filtró nuevamente. La solución de color rojo se concentró calentándola a 88 °C para obtener una tercera cosecha de sólidos que se mezclaron con los separados previamente y se distribuyeron entre CH₂Cl₂ (200 mL) y HCl 3.0 N (200 mL). La fase orgánica se separó y la fase acuosa se extrajo con CH₂Cl₂ (3×150 mL). Los extractos orgánicos se combinaron y se secaron sobre MgSO₄, evaporándose *in vacuo* para dar un aceite de color café oscuro que se purificó una vez por destilación de vapor y una más por destilación al vacío (108-110 °C @ 1 torr), dando 13.69 g (65%) de un líquido amarillo.

NMR (¹H, CDCl₃): δ 1.33 (s, 9H), 7.07-7.12 (d, 1H), 7.62-7.67 (d of d, 1H), 8.06-8.07 (d, 1H), 10.48 (s, 1H)

IR (puro): 3250 (OH), 1629 (C=C), 1536 y 1320 (NO₂) cm⁻¹

1,5-bis(2-nitrofenoxi)-3-oxapentano (éter bis[2-(o-nitrofenoxi)]etílico)

A 9.09 g de 2-nitrofenol (0.065 mol) disueltos en CH₃CN (300 mL) se les añadieron 22.50 g de carbonato de cesio (0.069 mol) y la mezcla se calentó a reflujo durante una hora. Entonces se añadió una solución del éster bis(2-mesiloxi)etílico (8.66 g, 0.033 mol) en CH₃CN (50 mL), lentamente durante 4 horas. La mezcla de reacción se agitó una noche manteniendo el reflujo, se filtró y el solvente se eliminó *in vacuo*. El residuo rojo se disolvió en CH₂Cl₂ (200 mL) y se extrajo con sosa al 5% (3×200 mL) y agua destilada (3×200 mL), para después secarse con MgSO₄. El solvente se evaporó *in vacuo* para dar un

Parte experimental

sólido amarillo que se recristalizó de metanol para obtener un sólido blanco (9.53 g, 84%, p.f. 67-68 °C).

RMN (^1H , CDCl_3): δ 3.99-4.03 (m, 4H), 4.26-4.30 (m, 4H), 6.98-7.13 (m, 4H), 7.46-7.56 (m, 2H), 7.79-7.85 (m, 2H)

IR (depósito): 1523 y 1355 (NO_2), 1278 y 1134 (C-O) cm^{-1}

1,5-bis(4-*tert*-butil-2-nitrofenoxi)-3-oxapentano

21.72 g de 4-*tert*-butil-2-nitrofenol (0.111 mol) fueron disueltos en 600 mL de CH_3CN y se añadieron 44.66 g de Cs_2CO_3 . La mezcla se calentó a reflujo durante 1 hora usando agitación mecánica. A continuación se añadió lentamente una solución de dimesilato de dietilenglicol (17.54 g, 0.067 mol) en CH_3CN (120 mL) gota a gota durante 3 horas. La mezcla se mantuvo a reflujo una noche, se enfrió a t.a., se filtró y el solvente se eliminó *in vacuo*. El residuo se disolvió en 300 mL de diclorometano y se extrajo con tres porciones de 200 mL cada una de sosa al 5%. La fase orgánica se extrajo entonces con agua destilada (2 \times 300 mL). Después de secarla sobre sulfato de magnesio y de evaporar el solvente *in vacuo* se obtuvo un aceite café oscuro que se purificó usando una columna cromatográfica de alúmina, utilizando una mezcla de acetato de etilo-hexanos (1:2) como eluyente. El producto puro se obtuvo como un aceite amarillo brillante (22.53 g, 88% de rendimiento).

RMN (^1H , CDCl_3): δ 1.31 (s, 18H), 3.97-4.02 (m, 4H), 4.24-4.28 (m, 4H), 7.05 (d, 2H), 7.52 (d de d, 2H), 7.82 (d, 2H)

IR (depósito): 1530 y 1358 (NO_2), 1270 y 1135 (C-O) cm^{-1}

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7$: C, 62.59; H, 7.00; N, 6.08 %. Experimental: C, 62.43; H, 6.95; N, 6.18 %.

Parte experimental

Eter bis[2-(o-aminofenoxi)]etílico (1,5-bis(2-aminofenoxi)-3-oxapentano)

Se disolvieron 16.00 g de éter bis[2-(o-nitrofenoxi)]etílico (0.046 mol) en EtOH a 50 °C (500 mL). Se añadieron 3.10 g de paladio al 5 % sobre carbón activado a la solución formada. La mezcla se calentó a reflujo y 40 mL de una solución acuosa de hidrato de hidracina al 85 % m/m se añadieron lentamente al matraz de reacción durante 3 horas. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo por 48 horas y se filtró estando aún caliente. El solvente se eliminó *in vacuo* y el residuo se distribuyó entre CH₂Cl₂ (200 mL) y NaOH al 5% (3×200 mL). Los extractos orgánicos se combinaron y se lavaron con agua destilada (3×200mL), secándose después sobre sulfato de magnesio para eliminar el solvente *in vacuo* y dejar el producto crudo, que tras ser recristalizado en metanol dio 10.10 g de un sólido blanco (76%, p.f. 64-65 °C).

RMN (¹H, CDCl₃): δ 3.83-3.91 (m, 8H), 4.14-4.19 (q, 4H), 6.64-6.85 (m, 8H)

IR (depósito): 3468 y 3378 (NH₂), 1216 y 1138 (C-O) cm⁻¹

Análisis elemental calculado para C₂₄H₃₆N₂O₃: C, 71.96; H, 9.06; N, 6.99 %. Experimental: C, 72.01; H, 9.08; N, 7.14 %.

1,5-bis(2-amino-4-*tert*-butilfenoxi)-3-oxapentano

4.21 g (9.14 mmol) de 1,5-bis[4-(*tert*-butil)-2-nitrofenoxi]-3-oxapentano fueron disueltos en 200 mL de EtOH. 0.70 g del catalizador de Pd/C se añadieron a la solución etanólica y la mezcla se calentó a reflujo. 11 mL de una solución de hidrato de hidrazina al 85 % m/m se añadieron gota a gota y la mezcla se mantuvo a reflujo 2 días. La mezcla de reacción se filtró caliente y el solvente se eliminó *in vacuo*. El residuo se disolvió en diclorometano

Parte experimental

(140 mL) y se extrajo con sosa al 5% (3×100 mL) y con agua destilada (2×120 mL). La fase orgánica se secó sobre MgSO₄ y el solvente se evaporó *in vacuo* para dar 3.30 g (90 %) de un sólido blanco con p.f. 116 °C.

RMN (¹H, CDCl₃): δ 1.26 (s, 18H), 3.84-3.91 (m, 8H), 4.13-4.17 (m, 4H), 6.71-6.77 (m, 6H).

IR (depósito): 3405 y 3358 (NH₂), 1219 y 1128 (C-O) cm⁻¹

Análisis elemental calculado para C₂₄H₃₆N₂O₃: C, 71.96; H, 9.06; N, 6.98 %. Experimental: C, 72.25; H, 9.16; N, 6.95 %.

Cloruro de diglicolilo

10.00 g de ácido diglicólico (75 mmol) se disolvieron en benceno (100 mL), tras lo cual se añadieron 24.5 g de cloruro de tionilo (206 mmol) y unas cuantas gotas de DMF. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo un día bajo atmósfera de N₂ y el solvente se evaporó *in vacuo*. El residuo aceitoso se destiló a presión reducida para dar 10.2 g (80%) de un líquido incoloro (p.e. 68-70 °C @ 1 torr).

RMN (¹H, CDCl₃): δ 4.59 (s)

IR (puro): 1801 (C=O), 1154 (C-O), 766 (C-Cl) cm⁻¹

Diamida dibenzo-15-corona-5

Se disolvieron en tolueno seco (240 mL) 8.66 g de eter bis[2-(o-aminofenoxi)]etilico (0.030 mol) junto con 6.53 g de trietilamina (0.065 mol). En otro volumen igual de tolueno seco se añadieron 3.91 g de cloruro de oxalilo (0.031 mol). y ambas soluciones se añadieron simultáneamente a un matraz conteniendo 750 mL de tolueno seco con agitación vigorosa a

Parte experimental

t.a. y bajo atmósfera de N_2 . La adición se hizo en 6 horas usando dos bombas de jeringa. La solución resultante se agitó una noche y el solvente se eliminó *in vacuo* para dar un sólido amarillo pálido que se disolvió en diclorometano (250 mL) y esta solución se lavó con HCl al 5% (3×200 mL) y con agua destilada (3×200 mL). La fase orgánica se secó sobre $MgSO_4$ y el solvente se evaporó obteniéndose 7.23 g (70 % de rendimiento) de un sólido blanco cristalino.

RMN (1H , $CDCl_3$): δ 3.67-3.70 (m, 4H), 4.22-4.26 (m, 4H), 7.02-7.22 (m, 6H), 7.72-7.76 (d, 2 H), 9.05 (s, 2H)

IR (depósito): 1676 (C=O), 1258 y 1116 (C-O) cm^{-1}

Análisis elemental calculado para $C_{18}H_{18}N_2O_5$: C, 63.15; H, 5.30; N, 8.18 %. Experimental: C, 62.89; H, 5.33; N, 8.18 %.

Diamida dibenzo-18-corona-6

8.71 g de 1,5-bis(2-aminofenoxy)-3-oxapentano (0.030 mol) y 6.53 g de trietilamina (0.065 mol) fueron disueltos en tolueno seco (240 mL). Se preparó otra solución de cloruro de diglicolilo (5.16 g, 0.030 mol) en 240 mL de tolueno seco. Siguiendo la metodología descrita para la preparación de la diamida dibenzo-15-corona-5, se prepararon 10.96 g (94%) de un sólido blanco que fue recristalizado de tolueno para obtener 10.26 g (88%) de un sólido blanco.

RMN (1H , $CDCl_3$): δ 3.84-3.88 (m, 4H), 4.22-4.28 (m, 8H), 6.85-7.12 (m, 6H), 8.24-8.29 (d de d, 2H), 8.75 (s, 2H)

IR (deposit): 3398 (N-H), 1697 (C=O), 1255 y 1118 (C-O) cm^{-1} ; MS: 386 (M^+)

Parte experimental

Diamida *tert*-butil dibenzo-18-corona-6

7.95 g de 1,5-bis(2-amino-4-*tert*-butilfenoxi)-3-oxapentano (20 mmol) se disolvieron en 250 mL de tolueno/diclorometano (90/10) junto con 4.79 g de trietilamina (47 mmol). 3.40 g de cloruro de diglicolilo (20 mmol) se disolvieron en otros 250 mL de tolueno seco. Las dos soluciones se añadieron al mismo tiempo, durante 6 horas, a 750 mL de tolueno seco vigorosamente agitado bajo N₂ seco a t.a. por medio de dos bombas de jeringa. La mezcla de reacción se agitó una noche bajo estas condiciones y el solvente se evaporó *in vacuo*. El residuo se disolvió en diclorometano (250 mL) y se extrajo con HCl al 5% (3×200 mL) y con agua destilada (3×200 mL). La fase orgánica se secó sobre MgSO₄ y el solvente se evaporó *in vacuo*. El sólido residual se recristalizó en tolueno para producir 6.24 g (63 %) de un sólido blanco cristalino (p.f. 196-197 °C).

RMN (¹H, CDCl₃):δ 1.27 (s, 18H), 3.81-3.85 (m, 4H), 4.19-4.23 (m, 4H), 4.28 (s, 4H), 6.78-6.82 (d, 2H), 7.06-7.11 (d de d, 2H), 8.36-8.37 (d, 2H), 8.75 (s, 2H)

IR (depósito): 3394 (NH), 1689 (C=O), 1261 y 1138 (C-O) cm⁻¹; MS: 498 (M⁺). Análisis elemental calculado para C₂₈H₃₈N₂O₆: C, 67.45; H, 7.68; N, 5.62 %. Experimental: C, 67.67; H, 7.72; N, 5.62 %.

1,10-diazadibenzo-15-corona-5 (L1)

A 1.72 g de LiAlH₄ (45.3 mmol) suspendidos en THF seco (170 mL) bajo atmósfera de N₂ se le añadieron lentamente 4.01 g de la diamida dibenzo-15-corona-5 (11.7 mmol) durante 30 minutos. La mezcla se mantuvo a reflujo por 24 horas y entonces se agregaron 2 mL de sosa 10% gota a gota a la mezcla que se filtró por gravedad una vez finalizadas las adiciones. Los sólidos retenidos por el filtro se lavaron con THF caliente por 2 horas y se

Parte experimental

filtraron nuevamente. Los filtrados se mezclaron y se evaporaron para dar un sólido amarillo pálido que fue recristalizado en tolueno para dar 2.30 g (62%) de un sólido blanco.

RMN (^1H , CDCl_3): δ 3.42 (s, 4H), 3.77-4.20 (m, 8H), 4.78 (s, 2H), 6.60-6.92 (m, 8H)

IR (depósito): 3380 (NH), 1254 y 1129 (C-O) cm^{-1}

1,13-diazadibenzo-18-corona-6 (L2)

A una suspensión de 1.70 g de LiAlH_4 (45 mmol) en THF anhidro (120 mL) se le agregaron, bajo N_2 seco y a t.a., 3.07 g de la diamida dibenzo-18-corona-6 (7.94 mmol), de manera que la reacción fuera moderada. La mezcla fue calentada a reflujo durante 24 horas, enfriada a t.a. y entonces se añadieron 2.20 mL de sosa al 10% gota a gota durante 30 minutos. La mezcla se filtró y los sólidos se lavaron 2 horas con 150 mL de THF caliente, para ser filtrados nuevamente. Los filtrados se mezclaron y el solvente se evaporó para 2.58 g (91%) de un sólido blanco que fue recristalizado en tolueno para obtener 2.28 g (80%) del producto puro.

RMN (^1H , CDCl_3): δ 3.31 (s, 4H), 3.77-3.81 (t, 4H), 3.91-3.94 (m, 4H), 4.16-4.19 (m, 4H), 4.74 (s, 2H), 6.58-6.91 (m, 8H)

IR (depósito): 3315 (NH), 1246 y 1122 (C-O) cm^{-1}

di(*tert*-butyl)-1,13-diazadibenzo-18-crown-6 (L3, compuesto nuevo)

4.00 g de 1,13-diazadibenzo-18-corona-6 (8 mmol) fueron añadidos en forma sólida a una suspensión de LiAlH_4 en THF seco (120 mL) a t.a. durante 30 minutos. La mezcla se mantuvo a reflujo una noche y se trató como en el caso de la preparación del 1,13-diazadibenzo-18-corona-6 para dar 3.02 g (80%) de un sólido blanco (p.f. 187-188 $^\circ\text{C}$).

Parte experimental

RMN (^1H , CDCl_3): δ 1.29 (s, 18H), 3.34 (s, 4H), 3.78-3.82 (t, 4H), 3.88-3.91 (t, 4H), 4.69 (bs, 2H), 6.63-6.65 (t, 6H)

IR (depósito): 3414 (NH), 1247 y 1157 (C-O) cm^{-1}

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$: C, 71.46; H, 8.99; N, 5.95 %. Experimental: C, 71.46; H, 9.08; N, 5.93 %.

N, N'-dietilacetato-1,13-diazadibenzo-18-corona-6 (L4, compuesto nuevo)

Se dispersaron 3.02 g (8 mmol) de 1,13-diazadibenzo-18-corona-6 en CH_3CN en presencia de carbonato de potasio (10.18 g, 74 mmol). A continuación se añadieron 12.05 g de bromoacetato de etilo (72 mmol) y la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo por 2 días. La mezcla se filtró y el solvente se eliminó *in vacuo*. El residuo aceitoso se eluyó a través de una columna de alúmina usando un gradiente de acetato de etilo-hexanos. La evaporación del solvente dio 2.39 g (58%) de un sólido cristalino de color amarillo pálido (p.f. 87-88 $^\circ\text{C}$).

RMN (^1H , CDCl_3): δ 1.12-1.20 (t, 6H), 3.49-3.54 (t, 4H), 3.66-3.71 (t, 4H), 3.93-3.98 (q, 4H), 4.00-4.10 (q, 4H), 4.15-4.20 (q, 4H), 4.27 (s, 4H), 6.80-7.02 (m, 8H)

IR (depósito): 1738 (C=O), 1243 y 1121 (C-O) cm^{-1} ; MS: 530 (M^+).

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_8$: C, 63.38; H, 7.22; N, 5.28 %. Experimental: C, 63.03; H, 7.23; N, 5.27 %.

Parte experimental

VII.3. Evaluación de los acarreadores utilizados (L1-L4 y Kelex 100)

VII.3.1. Determinación de las constantes de reparto y acidez de los compuestos

L1-L4

Para la determinación de las constantes de reparto, se pusieron en contacto volúmenes iguales (10 mL) de una solución 0.01 M de cada ligante en cloroformo previamente saturado con agua con una solución de NaCl 0.10 M en agua saturada de cloroformo y tras alcanzarse el equilibrio (para asegurar esto las soluciones se mantuvieron en contacto por 3 horas) las fases se separaron y se determinó la concentración del ligante remanente en la fase acuosa usando un método de análisis espectrofotométrico en UV. Las longitudes de onda de máxima absorción usadas para los análisis se presentan en la tabla IV.3 de la sección de resultados y discusión.

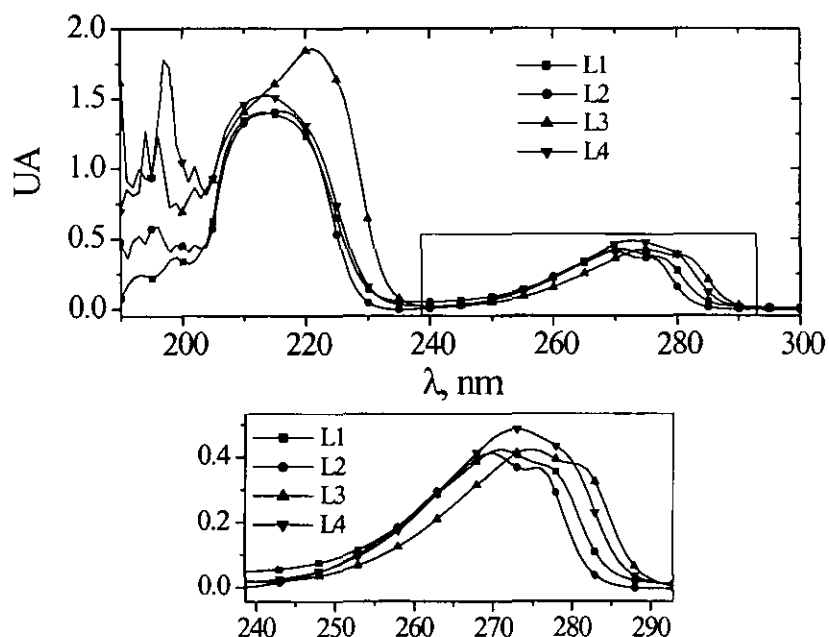


Figura VI.1. Espectros de absorción UV de soluciones acuosas aproximadamente 0.10 mM de los coronandos L1-L4 en HCl 2 M

Parte experimental

En la figura VI.1 se muestran los espectros de UV obtenidos para los compuestos L1 a L4, de donde se eligieron las longitudes de onda empleadas para el análisis. Se seleccionaron los máximos medidos alrededor de 270 nm, pues permiten medir un intervalo lineal de concentraciones más amplio que las absorbancias medidas alrededor de 210-220 nm.

Estas valoraciones se realizaron también usando como electrolitos en la fase acuosa LiCl, KCl y NH₄Cl sin que se observaran cambios en las longitudes de onda de los picos de absorción ni en los valores calculados de los parámetros así evaluados. Los datos se obtuvieron de promedios de 3 a 5 determinaciones con desviaciones estándar menores al 10% en todos los casos.

VII.3.2. Extracción líquido-líquido

Los experimentos de extracción se realizaron poniendo en contacto 5.00 o 10.00 mL de cada fase, manteniendo la relación de volúmenes de las fases igual a 1. En las fases acuosas se usaron diferentes compuestos para mantener fijo el valor de pH del medio. Las sustancias amortiguadoras empleadas y sus rangos de valores de pH de aplicación fueron:

Ácidos clorhídrico o nítrico: $-5 < \text{pH (o } \log [\text{H}^+]) < 3.5$

Ácido acético/acetato de sodio: $3.9 < \text{pH} < 5.5$

MES (ácido morfolinetansulfónico): $5.3 < \text{pH} < 7.0$

TRIS (tris(hidroximetil)aminometano): $7.4 < \text{pH} < 9.2$

Los embudos de separación en los cuales se llevaron a cabo los experimentos (60 mL de volumen) se agitaron mecánicamente entre 20 y 30 minutos, tiempo tras el cual los sistemas alcanzaron el equilibrio. La fase orgánica (soluciones de coronandos en cloroformo o tolueno o de Kelex 100 en keroseno) se saturó con agua destilada antes de introducirla en el

Parte experimental

embudo de separación. Las fases se separaban, sin mostrar terceras fases, inmediatamente después de haber detenido la agitación, tras lo cual se tomaban alícuotas de la fase acuosa para determinar la concentración de ion metálico presente aplicando un método de análisis por absorción atómica de llama sugerido por el fabricante. En algunos experimentos se comprobó que el balance de masa se cumpliera, llevando a cabo extracciones de la fase orgánica usando soluciones de HCl 3 M (ligantes L1-L4) o de HCl 0.10 M (Kelex 100), después de haberla cargado con el ion metálico. En ningún caso se reextrajo menor cantidad de catión metálico de la que se extrajo en un principio. Los resultados discutidos en el texto son promedios de al menos 3 experimentos y la desviación estándar de éstos siempre fue menor al 10 %.

VII.3.3. *Transporte a través de membranas*

VII.3.3.1. *Membranas líquidas soportadas impregnadas (MLS)*

No fue posible preparar MLS funcionales con soluciones de los coronandos estudiados disueltos en tolueno. Las pocas membranas que se probaron en este caso no extraían Pb(II) más que hasta un 15 % en más de 12 horas, aunque se notó que estas MLS permitían el paso del catión metálico sólo en los 20 minutos iniciales del experimento.

Para el Kelex 100, las membranas se prepararon impregnando directamente los soportes poliméricos en una solución de Kelex 100 presente a la concentración deseada. El tiempo de impregnación usado fue variable, pero se encontró que la impregnación por 30 minutos daba los mejores resultados. Una vez impregnada, la membrana se colocó entre dos compartimentos cúbicos (que tienen un volumen aproximado de 230 mL) fabricados en acrílico (ver figura VII.2). Antes de colocar las fases acuosas en los compartimentos

Parte experimental

respectivos se agregaron gotas de la solución de extractante en ambas caras de la membrana (membranas “mojadas”). Cuando esto no se hizo (membranas “secas”) no se observó transporte alguno en ningún caso.

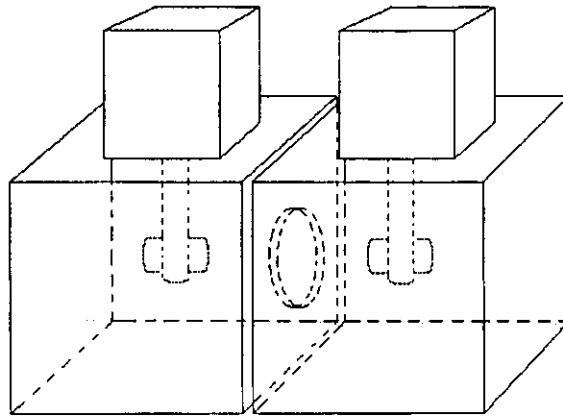


Figura VII.2. Celda para experimentos de transporte a través de membranas

Ambos compartimentos en la celda de transporte se mantuvieron bajo agitación controlada durante todos los experimentos. Al cesar la agitación, el transporte se detenía. En general, se notó que por encima de las 650 rpm la permeabilidad se mantenía constante independientemente de la velocidad con la que se agitaran las soluciones.

Para seguir el avance del experimento se tomaron alícuotas de 2 mL de cada semicelda cada cierto tiempo. En todo el trabajo se asume que la relación área/volumen de la celda se mantuvo constante durante cada experimento (no varió nunca más allá de un 10 %). Los datos de transporte son promedios de 3 a 5 experimentos. Las desviaciones estándar de los resultados son menores al 10 %, a menos que se mencione algo diferente.

Parte experimental

VII.3.3.2. *Membranas de triacetato de celulosa (MPI)*

Para preparar las MPI se disolvieron en CH_2Cl_2 las masas apropiadas de TAC, NPOE (o TBEP) y acarreador para tener al final, tras la evaporación del disolvente, la membrana correspondiente con la composición en porcentaje en masa descrita en cada caso en el texto. Las soluciones resultantes se vaciaron en cajas Petri de 5.7 cm de diámetro y se dejaron evaporando una noche en la campana de extracción, colocadas sobre una superficie nivelada. Las membranas formadas se despegaron de la caja Petri, se cortaron al tamaño necesario y se colocaron en la celda de transporte mostrada en la figura VII.2. Los experimentos se llevaron a cabo entonces como se describió en la sección VII.3.3.1. Los resultados de transporte son valores promedio obtenidos de 3 a 5 experimentos. Las desviaciones estándar de los resultados son menores al 10 %, a menos que se mencione algo diferente.

VII.3.4. *Mediciones de impedancia de membranas*

Los experimentos de impedancia se realizaron en una celda similar a la empleada para los experimentos de transporte (ver figura VII.2). A esta celda se le añadieron 4 electrodos espirales, dos de Ag/AgCl (colocados a 4-5 mm de la membrana a cada lado) y dos de Pt (ubicados en extremos opuestos de la celda) para llevar a cabo los experimentos de impedancia. Se decidió usar este montaje para poder observar las propiedades eléctricas de las membranas estudiadas en un intervalo más amplio de frecuencias. Cuando se probó emplear únicamente dos electrodos inatacables (Pt) para la medición de la impedancia a través de la membrana, se notó que en la zona de bajas frecuencias aparecían trazos debidos a los electrodos que ocultan la respuesta de la membrana (figura VII.3). Estos electrodos

Parte experimental

producen una respuesta pseudocapacitiva debido al hecho de que la corriente iónica no puede cruzar la interfase electrolito/electrodo en este caso.¹⁰⁷ Por otra parte, usar únicamente dos electrodos de plata recubiertos con AgCl puede dar lugar a errores mayores en la medición de la impedancia por efectos de reacciones electroquímicas en los electrodos, lo que cambiaría las propiedades electroquímicas de los mismos. Con el montaje de 4 electrodos, la corriente se transporta a través de los electrodos de Pt, mientras que la diferencia de potencial entre las dos caras de la membrana se mide con los dos electrodos de Ag_(s) recubiertos de AgCl. Para recubrir los electrodos se empleó el método usado por P. D. van der Wal y colaboradores.¹⁰⁸ Finalmente, para asegurar que la respuesta del sistema de medición se debía a las membranas y que no presentara ruido excesivo se validaron los espectros de impedancia obtenidos durante el desarrollo experimental siguiendo lo descrito en el anexo 1, pág. 127.

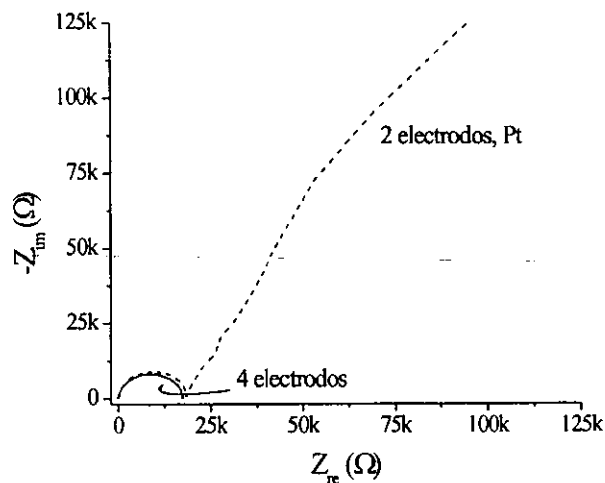


Figura VII.3. Comparación de espectros de impedancia tomados usando montajes de 2 electrodos de Pt y de cuatro electrodos (2 de Ag/AgCl y 2 de Pt). Impedancia de una MLS de Kelex 100 al 4% disuelto en keroseno. NaCl 0.10 M, MES 0.01 M (pH = 6.7) a ambos lados de la membrana, 60 minutos de iniciado el experimento en cada caso.

VIII. Anexo 1. Validación de espectros de impedancia

Para validar que la respuesta de las membranas observada en experimentos espectroscopía de impedancia se debe sólo al sistema formado por la membrana y sus dos interfaces se empleó la técnica de transformadas de Kronig-Kramers.¹⁰⁴ Para ello se toman los datos de impedancia real o imaginaria y con ellos se calculan los datos complementarios, que se comparan con los obtenidos experimentalmente, con lo que se puede confirmar la existencia o no de errores sistemáticos en las mediciones hechas.

Las relaciones de Kronig-Kramers (K-K) predicen que las partes real e imaginaria de cualquier función de inmitancia (nombre genérico de variables relacionadas con la impedancia de un sistema) están interrelacionadas siempre que se cumplan las siguientes condiciones:

- i) La respuesta del sistema debe estar relacionada sólo con la señal de excitación y no contiene componentes de fuentes espurias (relación causal)
- ii) La respuesta del sistema a una suma de perturbaciones individuales debe ser igual a la suma de la respuestas individuales (relación lineal). Prácticamente, esta condición implica que la respuesta debe ser independiente de la magnitud de la perturbación
- iii) El sistema debe ser estable, no debe cambiar con el tiempo ni seguir oscilando cuando se elimina la señal de excitación, es decir, el sistema debe ser pasivo y volver a su estado original al eliminar la perturbación
- iv) La respuesta del sistema debe ser finita en todas las frecuencias usadas, incluyendo $\omega \rightarrow 0$ y $\omega \rightarrow \infty$

El cumplimiento de la última condición no es crítica para la aplicación práctica de las transformadas K-K, pero sí es necesario para ello que el sistema cubra las condiciones restantes. La interdependencia de las partes real e imaginaria de la respuesta del sistema en

Anexo 1

espectroscopía de impedancia se muestra claramente en las transformadas integrales K-K.

Para la parte real se tiene

$$Z_{re}(\omega) = R_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ_{im}(x) - \omega Z_{im}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad \text{VIII-1}$$

y para la parte imaginaria puede obtenerse de

$$Z_{re}(\omega) = -\left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{Z_{re}(x) - Z_{re}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad \text{VIII-2}$$

Las pruebas de transformadas K-K se realizaron usando un programa elaborado en Matlab por los profesores D. D. Macdonald y M. Urquidi-Macdonald, de Penn State University. En las figuras VIII.1 y VIII.2 se muestran resultados típicos obtenidos de la validación de espectros de MLS y de MPI usando la técnica numérica antes mencionada.

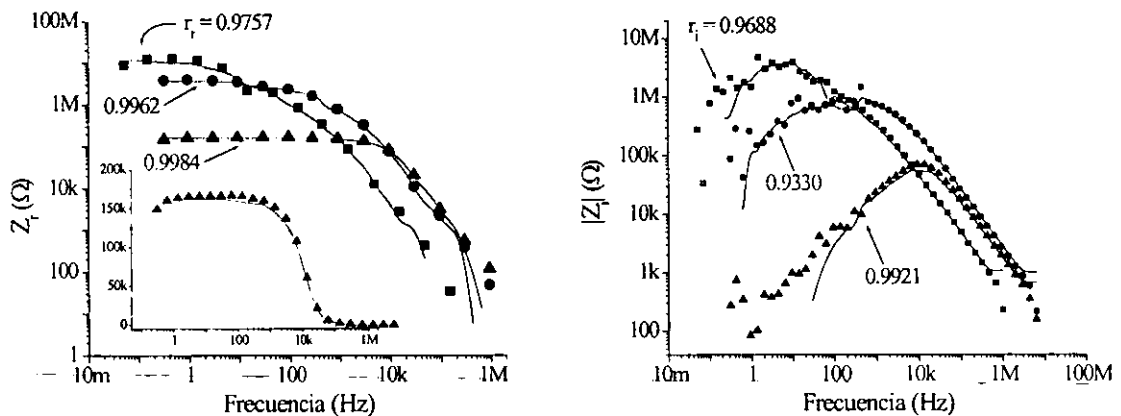


Figura VIII.1. Validación de espectros de impedancia (medidos a diferentes tiempos) de una MLS de Kelex 100 al 7% en keroseno usada para el transporte de $Pb(II)$ 0.10 mM. Feed: NaCl 0.10 M, MES 0.01 M (pH = 6.5); strip: NaCl 0.10 M (pH = 2.6). Izquierda: impedancia real (en el recuadro se ve el espectro tomado a 120 minutos. La escala vertical es lineal); derecha: impedancia imaginaria. Los puntos son datos experimentales ($t = \blacksquare$ 0, \bullet 60, \blacktriangle 120 minutos). Las líneas continuas son los valores calculados al aplicar las transformadas K-K. Los coeficientes de correlación entre valores experimentales y calculados se muestran junto a los datos correspondientes

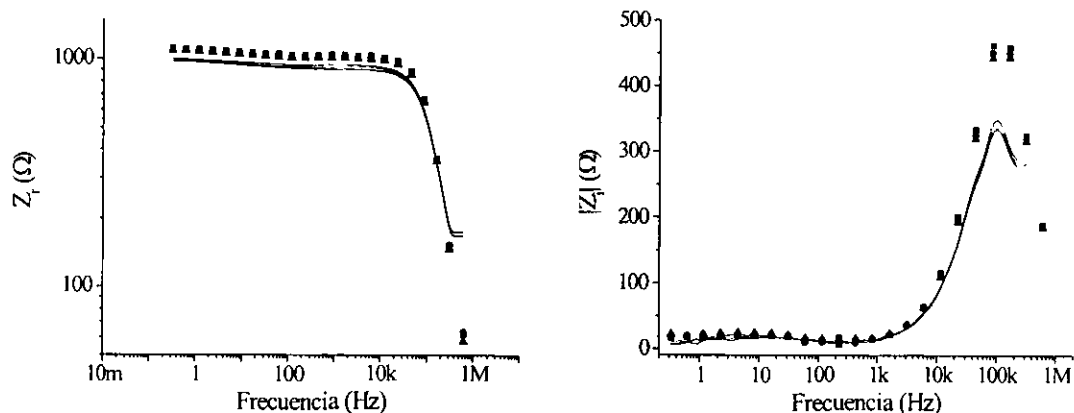


Figura VIII.2. Validación de espectros de impedancia (medidos a diferentes tiempos) de una MPI de Kelex 100 (composición %m/m TAC-NPOE-Kelex 100: 23.6, 51.7 y 24.7%, respectivamente) empleada para transportar Cd(II) 0.01 mM. Alimentación: NaCl 0.10 M, TRIS 0.01 M (pH = 8.0); recuperación: NaCl 0.10 M (pH = 2.6). Izquierda: impedancia real; derecha: impedancia imaginaria. Los puntos son datos experimentales (t = ■ 0, ● 60, ▲ 120 minutos). Las líneas continuas son los valores calculados al aplicar las transformadas K-K. Los coeficientes de correlación son en todos los casos 0.9986 y 0.9680 para los ajustes de las partes real e imaginaria, respectivamente.

En el recuadro de la figura VIII.1 es posible observar directamente la evidencia de la inestabilidad inherente de las MLS. 120 minutos después de iniciado el experimento de transporte la impedancia medida a una frecuencia dada cambia rápidamente con el tiempo, disminuyendo progresivamente. Este efecto es muy notorio en la parte del espectro medida a frecuencias menores de 1 Hz, que, por otra parte, es la zona del espectro que más tiempo requiere para obtenerse. Los coeficientes de correlación (dados en las figuras) indican que no existen errores sistemáticos en las medidas hechas a altas frecuencias.

Para las MPI los coeficientes de correlación son mejores que para las MLS. Las tendencias observadas experimentalmente son las mismas que se obtienen al hacer las transformadas, si bien en este caso aparentemente hay errores sistemáticos en las altas frecuencias, por

Anexo 1

arriba de los 100 kHz. Los bajos valores de impedancia medidos para este tipo de membranas hace, por otra parte, que los ajustes de las transformadas subestimen los datos experimentales en la zona de bajas frecuencias, aunque la tendencia sea la misma.

IX. Referencias citadas

0. R.P. Buck, E. Lindner, Tracing the history of selective ion sensors, *Anal. Chem.*, 88A (2001)
1. Para una revisión reciente de la literatura sobre la aplicación de sistemas de MLS a la separación de iones metálicos, consultar: J. de Gyves, E. Rodríguez de San Miguel, Metal ion separations by supported liquid membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2182 (1999)
2. R.W. Baker, M.E. Tuttle, D.J. Kelly and H.K. Lonsdale, Coupled transport membranes, I. Copper separations, *J. Membr. Sci.*, 2, 213 (1977)
3. W.C. Babcock, R.W. Baker, E.D. Lachapelle and K.L. Smith, Coupled transport membranes II: The mechanism of uranium transport with a tertiary amine, *J. Membr. Sci.*, 7, 71 (1980)
4. J.A. Cox, Membrane methods for preconcentration of trace components of solutions, en *Preconcentration techniques for trace elements*, Z.B. Alfassi, C.M. Wai, eds., CRC Press, USA, 1992, p. 301
5. J.A. Jönsson, L. Mathiasson, Liquid membrane extraction in analytical sample preparation, *TrAC*, 18, 325-334 (1999)
6. R.D. Noble, C.A. Koval and J.J. Pellegrino, Facilitated transport membrane system, *Chem. Eng. Prog.*, p. 58, March 1989
7. P.R. Brown and R.A. Bartsch, en *Inclusion Aspects of Membrane Chemistry*, T. Osa and J.L. Atwood, Eds., en *Topics in Inclusion Science*, J.E.D. Davies, Series Ed., Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1991, pp. 39-46
8. R.A. Bartsch, J.D. Way, Chemical separations with liquid membranes: An overview, in R.A. Bartsch, J.D. Way, Eds., *Chemical separations with liquid membranes*, ACS symposium series 642, American Chemical Society, Washington, D.C., 1996, pp. 1-10
9. D. Sun, X. Duan, W. Li, D. Zhou, Demulsification of water-in-oil emulsion by using porous glass membrane, *J. Membr. Sci.*, 146, 65 (1998)
10. X. Liu, X. Zhang, Simplified model for extraction of rare-earth ions using emulsion liquid membrane, *J. Membr. Sci.*, 128, 223 (1997)
11. P.R. Danesi, E.P. Horwitz, G.F. Vandegrift, R. Chiarizia, Mass transfer rate through liquid membranes : interfacial chemical reactions and diffusion as simultaneous permeability controlling factors, *Sep. Sci. Technol.*, 16, 201 (1981)
12. R.M. Izatt, R. L. Bruening, G.C. Lindh and J.J. Christensen, Modeling diffusion-limited, neutral-macrocycle-mediated cation transport in supported liquid membranes, *Anal. Chem.*, 61, 1140 (1989)

Referencias

13. Y. Inoue, Mechanistic principles of liquid membrane transport, in *Liquid Membranes: Chemical Applications*, T. Araki, H. Tsukube, eds., CRC Press, Boca Raton, Fla., 1990, pp. 78-102
14. S.B. Kanungo, R. Mohapatra, Coupled transport of Zn(II) through a supported liquid membrane containing bis(2,4,4-trimethyl pentyl) phosphinic acid in kerosene. I. A model for the rate process involving binary and ternary complex species, *J. Membr. Sci.*, 105, 217 (1995)
15. E.L. Cussler, Membranes which pump, *AICHE J.*, 17, 1300 (1971)
16. E.L. Cussler, *Diffusion. Mass transfer in fluid systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1984
17. A. Kemperman, D. Bargeman, Th. van den Boomgard, H. Strathmann, The stability of supported liquid membranes: A state of the art literature review, *Sep. Sci. Technol.* 31, 2733 (1996)
18. M. Spakowska, O. B. Nagy, Stability of supported liquid membranes containing Acorga P-50 as carrier, *J. Membr. Sci.*, 129, 251 (1997)
19. M. Tromp, M. Burgard, M. J. F. Leroy, Extraction of gold and silver cyanide complexes through supported liquid membranes containing macrocyclic extractants, *J. Membr. Sci.*, 38, 295 (1988)
20. T.M. Dreher, G.W. Stevens, Instability mechanisms of supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 33, 835 (1998)
21. R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, J. D. Lamb, R. L. Bruening, Emulsion and supported liquid membranes, in *Liquid Membranes: Chemical Applications*, T. Araki, H. Tsukube, Eds., CRC Press, Boca Raton, Fla., 1990, p. 129-140
22. H. Takeuchi, K. Takahashi, W. Goto, Some observations on the stability of supported liquid membranes, *J. Membr. Sci.*, 34, 19 (1987)
23. R. Molinari, E. Drioli, G. Pantano, Stability and effect of diluents in supported liquid membranes for Cr(III), Cr(VI) and Cd(II) recovery, *Sep. Sci. Technol.*, 24, 1032 (1989)
24. P. R. Danesi, L. Reichley-Vinger, P. G. Rickert, Lifetime of supported liquid membranes: The influence of interfacial properties, chemical composition and water transport on the long-term stabilities of the membranes, *J. Membr. Sci.*, 31, 117 (1987)
25. C. Fabiani, M. Merigiola, G. Scibona, A. M. Castagnola, Degradation of supported liquid membranes under an osmotic pressure gradient, *J. Membr. Sci.*, 30, 97 (1987)
26. A. M. Neplenbroek, D. Bargeman, C. A. Smolders, Supported liquid membranes: Instability effects, *J. Membr. Sci.*, 67, 121 (1992)
27. A. M. Neplenbroek, D. Bargeman, C. A. Smolders, Mechanism of supported liquid membrane degradation: emulsion formation, *J. Membr. Sci.*, 67, 133 (1992)

Referencias

28. R. Chiarizia, Stability of supported liquid membranes containing long-chain aliphatic amines as carriers, *J. Membr. Sci.*, 55, 65 (1991)
29. T.M. Fyles, Principles of artificial membrane transport of ions by synthetic ionophores, en *Inclusion Aspects of Membrane Chemistry*, T. Osa and J.L. Atwood, Eds., in *Topics in Inclusion Science*, J.E.D. Davies, Series Ed., Kluwer Academic Publishers, 1991, p. 77
30. M. Mulder, Basic principles of membrane technology, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1991, pp. 58-59
31. E. H. Immergut, H. F. Mark, Principles of plasticization, in *Plasticization and plasticizer processes*, N.A.J. Platzer, Ed., *Advances in Chemistry Series 48*, ACS, Washington, D.C., 1965, p.15
32. R. Bloch, O. Kedem, D. Vofsi, Ion specific polymer membrane, *Nature*, 199, 802 (1963)
33. R. Bloch, A. Finkelstein, O. Kedem, D. Vofsi, Metal-ion separation by dialysis through solvent membranes, *Ind. & Engineering Chem. Process design and development*, 6, 231 (1967)
34. D. Vofsi, O. Kedem, R. Bloch, S. Marian, Selective uranyl-nitrate permeation through plasticized poly(vinylchloride) membranes: correlation of fluxes with complexation rates, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2631 (1969)
35. K. Hiratani, T. Yamaguchi, Practical utilization of liquid membrane systems to determination and separation methods, in *Liquid Membranes: Chemical Applications*, T. Araki, H. Tsukube, Eds., CRC Press, Boca Raton, Fla., 1990, pp. 104-106
36. H. Matsuoka, M. Aizawa, S. Suzuki, Uphill transport of uranium across a liquid membrane, *J. Membr. Sci.*, 7, 11 (1980)
37. a) M. Sugiura, M. Kikkawa, S. Urita, Effect of plasticizer on carrier mediated transport of zinc ion through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 22, 2263 (1987). b) M. Sugiura, M. Kikkawa, S. Urita, Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes, *J. Membr. Sci.*, 42, 47 (1989). c) M. Sugiura, Transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes containing hinokitiol and flavonol as carriers, *Sep. Sci. Technol.*, 25, 1189 (1990). d) M. Sugiura, Effect of polyoxyethylene n-alkyl ethers on carrier mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 27, 269 (1992). e) M. Sugiura, Effect of quaternary ammonium salts on carrier mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 28, 1453 (1993). f) M. Sugiura, H. Hirata, Effect of phospholipids on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 28, 1933 (1993).
38. T. Hayashita, M. Kumazawa, J. C. Lee, R. A. Bartsch, Sodium ion sensing by cellulose triacetate plasticizer membrane containing dibenzo-16-crown-5 cromoionophore, *Chem. Lett.*, 711 (1995)

Referencias

39. a) A. J. Schow, R. T. Peterson, J. D. Lamb, Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations, *J. Membr. Sci.*, 111, 291 (1996). b) J. D. Lamb, A. Y. Nazarenko, Lead(II) ion sorption and transport using polymer inclusion membranes containing tri-octylphosphine oxide, *J. Membr. Sci.*, 134, 255 (1997). c) M.-F. Paugam, J. Buffle, Comparison of carrier-facilitated copper(II) ion transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *J. Membr. Sci.*, 147, 207 (1998)
40. S.B. Kanungo, R. Mohapatra, Coupled transport of Zn(II) through a supported liquid membrane containing bis(2,4,4-trimethyl pentyl) phosphinic acid in kerosene. II. Experimental evaluation of model equations for the rate process under different limiting conditions, *J. Membr. Sci.*, 105, 227 (1995)
41. F. F. Zha, A. G. Fane, C. J. D. Fell, Liquid membrane processes for gallium recovery from alkaline solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 1799 (1995)
42. T. Hayashita, Heavy metal ion separation by functional polymeric membranes, in *Chemical Separations with Liquid Membranes*, R. A. Bartsch, J. D. Way, Eds., ACS Symposium Series 642, ACS, Washington, D.C., 1996, pp. 303-318
43. R.M. Izatt, R.L. Bruening, W. Geng, M.H. Cho, J.J. Christensen, Separation of Bivalent Cadmium, Mercury, and Zinc in a Neutral Macrocyclic-Mediated Emulsion Liquid Membrane System, *Anal. Chem.*, 59, 2405 (1987)
44. K. Akiba, M. Ito, S. Nakamura, Selective transport of yttrium(III) in the presence of iron(III) through liquid-membrane impregnating acidic organophosphonate mobile carrier, *J. Membr. Sci.*, 129, 9 (1997)
45. R. M. Izatt, G.C. Lindh, R. L. Bruening, J. S. Bradshaw, J. D. Lamb, J. J. Christensen, Design of cation selectivity into liquid membrane systems using macrocyclic carriers, *Pure Appl. Chem.*, 58, 1453 (1986)
46. L. F. Lindoy, D. S. Baldwin, Ligand design for selective metal-ion transport through liquid membranes, *Pure Appl. Chem.*, 61, 909 (1989)
47. Para revisiones recientes ver: a) Y. Inoue, G. W. Gokel, Eds., *Cation binding by macrocycles. Complexation of cationic species by crown ethers*, Marcel Dekker, New York, 1990; b) R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interaction with cations and anions, *Chem. Rev.*, 91, 1721 (1991); c) R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, K. Pawlak, R. L. Bruening, B. J. Tarbet, Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interaction with neutral molecules, *Chem. Rev.*, 92, 1261 (1992); d) G. W. Gokel, *Lariat ethers: From simple sidearms to supramolecular systems*, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (1992); e) H. Tsukube, *Double armed*

Referencias

- crowns and armed macrocycles as a new series of metal-selective reagents: a review, *Talanta*, 40, 1313 (1993); f) R. M. Izaat, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interaction with cations, anions and neutral molecules, *Chem. Rev.*, 95, 2529 (1995); g) A. T. Yordanov, D. M. Roundhill, Solution extraction of transition and post-transition heavy and precious metals by chelate and macrocyclic ligands, *Coord. Chem. Rev.*, 170, 93 (1998)
48. L. Canet, P. Vanel, N. Aouad, E. Tronel-Peyroz, J. Palmieri, P. Seta, Impedance and electrical potential across supported liquid membranes: role of interfacial potentials on the active transport of a metal cation, *J. Membr. Sci.*, 163, 109 (1999)
49. J. Benavente, M. Oleinikova, M. Muñoz, M. Valiente, Characterization of novel activated composite membranes by impedance spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.* 451, 173 (1998)
50. J. R. Macdonald, ed., *Impedance spectroscopy emphasizing solid materials and systems*, John Wiley & Sons, New York, 1987
51. a) R. De Levie, D. Vukadin, Dipicrylamine transport across an ultrathin phosphatidylethanolamine membrane, *J. Electroanal. Chem.*, 62, 95 (1975); b) R. D. Armstrong, A. K. Covington, G. P. Evans, *J. Electroanal. Chem.*, 159, 33 (1983); c) M. Périé, J. Périé, Conductance study of the borate form of an anionic homogeneous membrane by impedance spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.*, 393, 17 (1995); d) T. C. Chilcott, H. G. L. Coster, E. P. George, A novel method for the characterization of the double fixed charge (bipolar) membrane using impedance spectroscopy, *J. Membr. Sci.*, 108, 185 (1995); e) J. Benavente, J. M. García, J. G. de la Campa, J. de Abajo, Determination of some electrical parameters for two novel aliphatic-aromatic polyamide membranes, *J. Membr. Sci.*, 114, 51 (1996); f) H.-T. Kim, J.-K. Park, K.-H. Lee, Impedance spectroscopic study on ionic transport in a pH sensitive membrane, *J. Membr. Sci.*, 115, 207 (1996); g) P. Fievet, M. Mullet, J. Pagetti, Impedance measurements for determination of pore texture of a carbon membrane, *J. Membr. Sci.*, 149, 143 (1998); h) R. P. Buck, E. Lindner, Studies of potential generation across membrane sensor interfaces and through bulk, *Acc. Chem. Res.*, 31, 257 (1998)
52. a) F. F. Zha, H. G. L. Coster, A. G. Fane, A study of stability of supported liquid membranes by impedance spectroscopy, *J. Membr. Sci.*, 93, 255 (1994); b) C. Moreno, M. Valiente, Characterization of a supported liquid membrane for lanthanide transport by impedance spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.*, 422, 191 (1997)
53. M. Oleinikova, M. Muñoz, J. Benavente, M. Valiente, Determination of structural and electrical parameters for activated composite membranes containing di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid as carrier, *Anal. Chim. Acta*, 403, 91 (2000)

Referencias

54. W. Zhang, U. E. Spichiger, An impedance study of Mg^{2+} -selective membranes, *Electrochim. Acta*, 45, 2259 (2000)
55. J. Parr, Some recent coordination chemistry of lead(II), *Polyhedron*, 16, 551 (1997)
56. T. Hayashita, T. Higuchi, H. Sawano, A. P. Marchand, K. A. Kumar, S. G. Bott, K. Mlinarić-Majerski, T. Sumanovac, N. S. A. Elkarim, H.-S. Hwang, G. G. Talanova, R. A. Bartsch, Molecular design of lipophilic disalicylic acid compounds with varying spacers for selective lead(II) extraction, *Talanta* 52, 385 (2000)
57. J. S. Kim, M. H. Cho, J. H. Cho, J. H. Lee, R. A. Bartsch, Y. I. Lee, I. H. Kim, Metal ion complexation by acyclic polyethers with lipophilic amide, thioamide, and amine end groups, *Talanta* 51, 99 (2000)
58. K. Ikeda, S. Abe, Liquid-liquid extraction of cationic metal complexes with p-nonylphenol solvent: Application to crown and thiocrown ether complexes of lead (II) and copper (II), *Analytica Chimica Acta* 363, 165 (1998)
59. K. Ohto, Y. Fujimoto, K. Inoue, Stepwise extraction of two lead ions with a single molecule of calix[4]arene tetracarboxylic acid, *Anal. Chim. Acta*, 387, 61 (1999)
60. F. Vögtle, E. Weber, eds., *Host guest complex chemistry. Macrocycles*, Springer-Verlag, Berlin, 1985
61. D. J. Cram, Preorganization-From solvents to spherands, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25, 1039 (1986)
62. W. J. McDowell, Crown ethers as solvent extraction reagents: Where do we stand?, *Sep. Sci. Technol.*, 23, 1251 (1988)
63. Lindoy, L.F., *The chemistry of macrocyclic ligand complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1990
64. B. G. Cox, H. Schneider, *Coordination and transport properties of macrocyclic compounds in solution*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1992
65. B. Dietrich, P. Viout and J.M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry*, VCH Publishers, New York, 1992
66. C. J. Pedersen, Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017 (1967)
67. Y. Inoue, T. Hirano, N. Okada, H. Inada, M. Ouchi, A. Tai, T. Hakushi, Y. Liu, L. H. Tong, Thermodynamics of solvent extraction of metal picrates with crown ethers: Enthalpy-entropy compensation. Part 1. Stoichiometric 1:1 complexation, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1239 (1990)

Referencias

68. S.R. Sheen and J.S. Shih, Lead(II) ion-selective electrodes based on crown ethers, *Analyst*, 117, 1691 (1992)
69. I.M. Kolthoff, Application of macrocyclic compounds in chemical analysis., *Anal. Chem.*, 51, 1R (1979)
70. H. Koshima and H. Onishi, Extraction of iron(III), gold(III), gallium(III), thallium(III) and antimony(III) from hydrochloric acid solution with crown ethers, *Analyst*, 111, 1261 (1986)
71. C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, Macrocyclic polyethers and their complexes, *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.*, 11, 16 (1972)
72. J. J. Christensen, D. E. Eatough, R. M. Izatt, The Synthesis and Ion Binding of Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, *Chem. Rev.*, 74, 351 (1974)
73. R. D. Hancock, Macrocycles and their selectivity for metal ions on the basis of size, *Pure Appl. Chem.*, 58, 1445 (1986)
74. K. Matsumoto, K. Fukuyama, H. Iida, M. Toda, J. W. Lown, Synthesis of new armed cyclopolymines and their selective extraction properties for metal ions, *Heterocycles*, 41, 237 (1995)
75. A. Bordunov, J. S. Bradshaw, X. X. Zhang, N. K. Dalley, X. Kou, R. M. Izatt, Synthesis and properties of 5-chloro-8-hydroxyquinoline-substituted azacrown ethers: A new family of highly metal ion-selective lariat ethers, *Inorg. Chem.*, 35, 7229 (1996)
76. G. W. Gokel, D. M. Dishong, C. J. Diamond, Lariat Ethers. Synthesis and cation binding of macrocyclic polyethers possessing axially disposed secondary donor groups, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1053 (1980)
77. E. Weber, F. Vögtle, Classification and nomenclature of coronands, cryptands, podands, and of their complexes, *Inorg. Chim. Acta*, 45, L45 (1980)
78. H. Tsukube, Double armed crown ethers and armed macrocycles as a new series of metal-selective reagents: a review, *Talanta*, 40, 1313 (1993)
79. L. F. Lindoy, D. S. Baldwin, Ligand design for selective metal-ion transport through liquid membranes, *Pure & Appl. Chem.*, 61, 909 (1989)
80. R. D. Hancock, A. E. Martell, Ligand design for selective complexation of metal ions in aqueous solution, *Chem. Rev.*, 89, 1875 (1989)
81. J. D. Lamb, J. J. Christensen, J. L. Oscarson, B. L. Nielsen, B. W. Asay, R. M. Izatt, The relationship between complex stability constants and rates of cation transport through liquid membranes by macrocyclic carriers, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 6820 (1980)

Referencias

82. R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, J. J. Christensen, D. Sen, Thermodynamic and Kinetic Data for Cation-Macrocyclic Interaction, *Chem. Rev.*, 85, 271 (1985)
83. B. Gersch, J.-M. Lehn, E. Grell, Synthesis of new dibenzo-diaza-crown ethers, *Tetrahedron Lett.*, 37, 2213 (1996)
84. S. F. Lincoln, J. Lucas, T. Rodopoulos, Stability constant variations of the divalent metal complexes of four bibrachial lariat ethers, *Inorg. Chim. Acta*, 237, 147 (1995)
85. J. C. Lockhart, M. E. Thompson, Ligands for the alkali metals. Part 3. Further examples of nitrogen-containing 'crown' compounds, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 202 (1977)
86. J. F. Biernat, E. Luboch, Macrocyclic polyfunctional Lewis bases-IX. Azacrown ethers, *Tetrahedron*, 1927 (1984)
87. a) L. K. Shipgun, E. A. Novikov, Yu. A. Zolotov, Synthetic macrocyclic compound as membrane-active components of ion-selective electrode for lead, *Zh. Anal. Khim.*, 41, 617 (1986). b) E. A. Novikov, L. K. Shipgun, Yu. A. Zolotov, Lead-selective electrodes based on macrocyclic reagents, *Zh. Anal. Khim.*, 42, 885 (1987). c) E. A. Novikov, L. K. Shipgun, Yu. A. Zolotov, Flow-injection analysis. Lead-selective detector with a membrane based on macrocyclic reagents, *Zh. Anal. Khim.*, 42, 1945 (1987).
88. A. Ostrowicki, E. Koepp, F. Vögtle, The "Cesium Effect": Synthesis of medio- and macrocyclic compounds, *Top. Curr. Chem.*, 161, 39 (1991)
89. a) H. K. Frensdorff, Salt complexes of cyclic polyethers. Distribution equilibriums, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 4684 (1971). b) M. Bourgoin, K. H. Wong, J. Y. Hui, J. Smid, Interactions of macrobicyclic polyethers with ions and ion pairs of picrate salts, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3462 (1975)
90. A. Ringbom, *Complexation in Analytical Chemistry. A Guide for the Critical Selection of Analytical Methods Based on Complexation Reactions*, Interscience, New York, 1963, p. 38
91. F. Vierling, Influence des corrections de jonction liquide et du facteur d'activité des ions Cl⁻ sur l'interprétation de la formation des complexes chlorés de l'ion Pb⁺² en milieu sodique 4M. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 22 (1971)
92. a) V. I. Lakshmanan, G. J. Lawson, Extraction of cobalt by Kelex 100 and Kelex 100/VERSATIC 911 mixtures, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 4285-4294 (1973). b) B. Marchon, G. Côté, D. Bauer, Some typical behaviours of the β-dodeceny-8-hydroxyquinoline through its reaction with germanium(IV), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 1353-1363 (1979). c) V. Pavski, A. Corsini, S. Landsberger, Multielement preconcentration of trace metals from natural waters by solvent extraction with an alkylated oxine derivative, *Talanta*, 36, 367-372 (1989). d) M. S. Alam, K. Inoue, Extraction of rhodium from other platinum group metals with Kelex 100 from chloride media

Referencias

- containing tin, *Hydrometallurgy*, 46, 337-382 (1997). e) G. V. K. Puvvada, Liquid-liquid extraction of gallium from Bayer process liquor using Kelex 100 in the presence of surfactants, *Hydrometallurgy*, 52, 9-19 (1999). f) M. B. Bogacki, S. Zhivkova, G. Kyuchoukov, J. Szymanowski, Modelling of copper(II) and zinc(II) extraction from chloride media with Kelex 100, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 740-745 (2000)
93. G. Côté, D. Bauer, Some typical behaviours of the β -dodeceny-8-hydroxyquinoline-II. Its distribution between aqueous and organic phases, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 1023-1030 (1981)
94. D. H. Liem, High speed computers as a supplement to graphical methods. 12 Application of LETAGROP to data for liquid-liquid distribution equilibria, *Acta Chem. Scand.*, 25, 1521-1534 (1971)
95. S. Kotrlý, L. Sücha, *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester, England, 1985
96. J. Starý, Systematic study of the solvent extraction of metal oxinates, *Anal. Chim. Acta*, 28, 132 (1963)
97. *CRC Handbook of chemistry and physics*, D. R. Lide (Ed.), 81st edition, Boca Raton, Fla., 2000, p 5-95
98. H. C. Visser, F. de Jong, D. N. Reinhoudt, Kinetics of carrier-mediated alkali cation transport through supported liquid membranes: Effect of membrane solvent, co-transported anion, and support, *J. Membr. Sci.* 107, 267 (1995)
99. J. R. Wolf, W. Strieder, Surface and void tortuosities for a random fiber bed: overlapping, parallel cylinders of several radii, *J. Membr. Sci.*, 49, 103-115 (1990)
100. a) L. Fernández, J. Aparicio, M. Muhammed, Coupled zinc transport through a bis(2-ethylhexyl)-phosphoric acid solid-supported membrane from aqueous perchlorate media, *J. Membr. Sci.*, 27, 77-91 (1986). b) P. R. Danesi, E. P. Horwitz, P. Rickert, Transport of Eu^{3+} through a bis(2-ethylhexyl)-phosphoric acid, n-dodecane solid supported liquid membrane, *Sep. Sci. Technol.*, 17, 1183-1192 (1982). c) G. R. M. Breembroek, G. J. Witkamp, G. M. van Rosemalen, Extraction of cadmium with trilaurylamine-kerosine through a flat-sheet-supported liquid membrane, *J. Membr. Sci.*, 147, 195-206 (1998)
101. J. K. McCulloch, E. D. Kelly, J. M. Perera, L. R. White, G. W. Stevens, F. J. Grieser, Direct spectroscopic measurement and theoretical modeling of the diffusion of a single species in a two-phase unstirred system, *J. Colloid Interface Sci.*, 184, 399-405 (1996)
102. J. D. Lamb, A. Y. Nazarenko, Lead(II) ion sorption and transport using polymer inclusion membranes containing tri-octylphosphine oxide, *J. Membr. Sci.*, 134, 255-259 (1997)

Referencias

103. Valores de viscosidad: para NPOE ver referencia 98; para TBEP: Product Data Sheet, Rhodia Specialty Phosphate, Phosphate Products, CN 7500, Cranbury, NJ. 08512-7500, USA
104. B. A. Boukamp, A linear Kronig-Kramers transform test for immitance data validation, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1885 (1995)
105. B. Boukamp, Equivalent circuit (EQUIVCRT.PAS), ac-immitance data analysis system users manual, Department of Chemical Technology, University of Twente, The Netherlands (1993)
106. J. C. Aguilar, E. Rodríguez de San Miguel, J. de Gyves, R. A. Bartsch, M. Kim, Design, synthesis and evaluation of diazadibenzocrown ethers as Pb^{2+} extractants and carriers in plasticized cellulose triacetate membranes, *Talanta*, en prensa
107. K. Roßberg, L. Dunsch, Electrochemical impedance spectroscopy on conducting polymer membranes, *Electrochim. Acta*, 44, 2061-2071 (1999)
108. P. D. van der Wal, E. J. R. Sudhölter, B. A. Boukamp, H. J. M. Bouwmeester, D. N. Reinhoudt, Impedance spectroscopy and surface study of potassium-selective silicone rubber membranes, *J. Electroanal. Chem.*, 317, 153-168 (1991)
109. A. D. Cross, Introduction to practical infra-red spectroscopy, Butterworths, Londres, 1960
110. H. Friebolin, Basic one- and two-dimensional NMR spectroscopy, 2^a ed., VCH, Weinheim, 1993