



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

MUESTREO PASIVO DE Cu(II) EN MEDIO ACUOSO USANDO MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE
INCLUSIÓN QUE CONTIENEN KELEX-100 COMO AGENTE ACARREADOR

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. RENÉ GONZÁLEZ ALBARRÁN

TUTOR

Dr. EDUARDO RODRÍGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., AGOSTO 2021



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**MUESTREO PASIVO DE Cu(II) EN MEDIO ACUOSO USANDO MEMBRANAS
POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN QUE CONTIENEN KELEX-100 COMO AGENTE
ACARREADOR**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. RENÉ GONZÁLEZ ALBARRÁN

TUTOR

Dr. EDUARDO RODRÍGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., AGOSTO 2021

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dr. José Luz González Chávez
Vocal	Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez
Vocal	Dra. María Teresa Ramírez Silva
Vocal	Dra. Flora Emperatriz Mercader Trejo
Secretario	Dr. Julio César Aguilar Cordero

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO

Laboratorio 113, Departamento de Química Analítica, División de Estudios de Posgrado,
Edificio B, Facultad de Química, UNAM, CU.

TUTOR



Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero

SUSTENTANTE

M. en C. René González Albarrán

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a personas e las instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo:

- A la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por la beca otorgada para los estudios de doctorado (2017-1 – 2020-2), con número de becario 295623 (CVU 554066).
- Al proyecto PAPIIT IN229219: “Desarrollo de sensores de membrana auxiliares para especiación, medición de biodisponibilidad y cuantificación *in situ* de iones metálicos en aguas naturales”.
- Al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero por su invaluable apoyo a lo largo de todo este tiempo.
- A la Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez y al Dr. Mikhail Zolotukhin, miembros del Comité tutor, por todas sus recomendaciones.
- A los miembros del jurado por la revisión y mejoras a la tesis.
- A la Q. Nadia Munguía Acevedo Facultad de Química, UNAM, por los análisis de ICP-OES, y a la Q.F.B. María Guadalupe Espejel Maya Facultad de Química, UNAM, por las mediciones en FAAS.

Si al leer estas líneas recuerdas que alguna vez me brindaste ánimos y confianza, ten por seguro que parte de este trabajo te pertenece.

Цель творчества самоотдача, а не шумиха, не успех.

Б. Пастернак.

PUBLICACIONES Y CONGRESOS

Algunos resultados presentados en este trabajo han sido reunidos en el artículo:

- González-Albarrán, R.; Gyves, J.; Rodríguez de San Miguel, E. Influence of some physicochemical parameters on the passive sampling of copper (II) from aqueous medium using a polymer inclusion membrane device. *Environmental Pollution* 2019, 258, 113474.

Asimismo, se han presentado en los siguientes congresos:

- VII Congreso anual de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas. (Cuernavaca, Morelos; junio 2019).
- 11th International passive sampling workshop and symposium. (Boston, Massachusetts septiembre; 2019).
- 20th European Meeting on Environmental Chemistry (Lodz, Polonia; diciembre 2019)

ÍNDICE GENERAL

GLOSARIO	X
RESUMEN.....	XII
ABSTRACT	XIII
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.....	14
I.1 INTRODUCCIÓN	15
I.1.1 Muestreo pasivo	17
I.1.1.1 Definición	17
I.1.1.2 Tipos de muestreadores pasivos	17
I.1.1.3 Modelaje del muestreo pasivo	20
I.1.1.3.1 Modelaje de muestreadores que se comportan como sorbentes	22
I.1.1.3.2 Modelaje de muestreadores que incluyen una barrera de separación	24
I.1.1.3.2.1 Capa límite de difusión	25
I.1.2 Calibración del muestreador pasivo.....	26
I.1.2.1 Calibración en laboratorio.....	27
I.1.2.2 Calibración <i>in situ</i>	28
I.1.3 Membranas poliméricas de inclusión	28
I.1.3.1 Definición y composición	28
I.1.3.1.1 Polímero base en las PIMs.....	29
I.1.3.1.2 Plastificante	30
I.1.3.1.3 Acarreador.....	31
I.1.3.1.3.1 Kelex-100	32
I.1.3.2 Muestreo pasivo empleando membranas poliméricas de inclusión	33
I.1.4 Referencias.....	37
CAPÍTULO II. MARCO TEMÁTICO.....	41
II.1 Planteamiento del problema	42
II.2 Hipótesis	43
II.3 Objetivos	43
II.3.1 Objetivo general.....	43
II.3.2 Objetivos específicos.....	43
II.3.3 Referencias.....	44
CAPÍTULO III. RESULTADOS.....	45
III.1 Equipos	47
III.2 Metodología general.....	48

III.3 Optimización de la membrana y condiciones de transporte del Cu(II) (Etapa I)	50
III.3.1 Composición de la membrana	50
III.3.1.1 Procedimiento experimental	50
III.3.1.2 Resultados	51
III.3.2 Influencia del pH de la fase receptora	54
III.3.2.1 Procedimiento experimental	54
III.3.2.2 Resultados	54
III.3.3 Conclusiones sobre la etapa I. Optimización de la PIM y condiciones de transporte del Cu(II)	57
III.3.4 Referencias.....	59
III.4 Optimización de la PIM (Etapa II): experimentos sin agitación	60
III.4.1 Influencia del contenido de polímero base.....	60
III.4.1.1 Procedimiento experimental	60
III.4.1.2 Resultados	61
III.4.2 Conclusiones sobre la etapa II. Optimización de la PIM: experimentos sin agitación	65
III.4.3 Referencias.....	66
III.5 Calibración del muestreador pasivo (Etapa III): obtención de la ecuación de calibración	67
III.5.1 Uso del DGT como sistema de referencia	67
III.5.2 Aplicación de una barrera adicional: uso de membranas de filtración	68
III.5.2.1 Procedimiento experimental	68
III.5.2.2 Resultados	69
III.5.3 Calibración del muestreador: modelo de transporte y ecuación de calibración	72
III.5.3.1 Evaluación de la ecuación de calibración	77
III.5.4 Conclusiones sobre la etapa III. Calibración del muestreador pasivo: obtención de la ecuación de calibración.....	80
III.5.5 Referencias.....	81
III.6 Estudios de muestreo pasivo (Etapa IV): Efectos asociados al medio de muestreo	83
III.6.1 Muestreo pasivo: procedimiento experimental	83
III.6.1.1 Preparación de las membranas	83
III.6.1.2 Diseño del muestreador pasivo	84
III.6.1.3 Estudios de muestreo pasivo	85
III.6.1.4 Evaluación de la respuesta del muestreador	85
III.6.2 Influencia del volumen de la fase donadora	86
III.6.2.1 Procedimiento experimental	86
III.6.2.2 Resultados	87
III.6.3 Influencia de la concentración inicial de Cu(II)	88
III.6.3.1 Procedimiento experimental	88
III.6.3.2 Resultados	89
III.6.4 Influencia de la temperatura sobre el muestreo pasivo de Cu(II).....	90
III.6.4.1 Procedimiento experimental	91
III.6.4.2 Resultados	91
III.6.5 Influencia de la velocidad de agitación	93
III.6.5.1 Procedimiento experimental	94
III.6.5.2 Resultados	94
III.6.6 Influencia de la fuerza iónica	96
III.6.6.1 Procedimiento experimental	96
III.6.6.2 Resultados	97

III.6.7 Influencia del pH	98
III.6.7.1 Procedimiento experimental	98
III.6.7.2 Resultados	98
III.6.8 Muestreo pasivo de Cu(II) en presencia de aniones	101
III.6.8.1 Procedimiento experimental	101
III.6.8.2 Resultados	102
III.6.9 Conclusiones sobre la etapa IV. Estudios de muestreo pasivo: Efectos asociados al medio de muestreo.....	105
III.6.10 Referencias.....	107
CAPÍTULO IV. CONTRIBUCIONES Y PERSPECTIVAS	109
Contribuciones.....	110
Perspectivas.....	111
ANEXOS.....	112
Artículo publicado.....	113

GLOSARIO

2-NPOE	2-Nitrofenil octil éter
Aliquat-336	Cloruro de tricaprililmetilamonio
CA	Acetato de celulosa
CAB	Acetato butirato de celulosa
CAP	Acetato propionato de celulosa
CTA	Triacetato de celulosa
CTB	Tributirato de celulosa
CV	Coefficiente de variación
D2EHPA	Ácido di-2-(etilhexil)fosfórico
DBL	Capa límite de difusión
DGT	Gradiente difusivo en películas delgadas
FAAS	Espectroscopía de absorción atómica de flama
HFSLM	Membrana líquida soportada de fibra hueca
ICP-OES	Espectroscopía de emisión atómica acoplado a plasma inductivamente
Kelex-100	7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinolina
LDPE	Polietileno de baja densidad
LM	Membrana líquida
MES	Ácido 2-(N-morfolino)etanosulfónico
PDMS	Polidimetilsiloxano
PIM	Membrana polimérica de inclusión
POCIS	Muestreadores integrativos de químicos orgánicos polares

POM	Polioximetileno
PTFE	Politetrafluoroetileno
PVC	Cloruro de polivinilo
SLM	Membrana líquida soportada
TBEP	Tris-(2-butoxietil)-fosfato
TEHP	Tris-(2-etilhexil)-fosfato
TOMATS	Tiosalicilato de trioctilmetilamonio
TRIS	Tris(hidroximetil)aminometano
TWA	Concentración ponderada promedio en el tiempo

Nota: Los acrónimos corresponden a los originales (tomados del inglés)

RESUMEN

Este trabajo describe la optimización, calibración y aplicación de una membrana polimérica de inclusión (PIM), que incluye al acarreador Kelex-100, para el muestreo pasivo de Cu(II) en medios acuosos sintéticos. El trabajo se ha dividido en cuatro etapas. Las primeras dos comprenden la optimización de la membrana y de las condiciones del medio bajo régimen de agitación y estático. La tercera fase del trabajo describe la obtención y evaluación de la ecuación de calibración del sistema a partir de un modelo de transporte que parte de las premisas: I) el transporte del metal ocurre en un estado estacionario, II) establecimiento de gradientes de concentración lineales, III) las cinéticas de las reacciones químicas en el proceso de extracción son elementales. Finalmente, la cuarta etapa del trabajo describe los efectos de distintas variables asociadas al medio (pH, temperatura, concentración del metal, velocidad de agitación, etc.) sobre el muestreo pasivo del metal y la capacidad de predicción del material propuesto como muestreador pasivo.

ABSTRACT

This work describes the optimization, calibration and application of a polymer inclusion membrane (PIM) containing the carrier Kelex-100 for the passive sampling of Cu(II) in aqueous synthetic mediums. Results are presented in four stages; the first and second stages comprise the membrane and the medium conditions optimization under stirring and static regimes. The third stage describes the obtention and evaluation of the calibration equation on the basis of a transport model under the assumptions: I) the transport of the metal occurs in steady state conditions, II) the establishing of linear gradients and III) the kinetics of the chemical reactions in the extraction process are elemental. Finally, the fourth stage describes the effect of different variables directly associated with the medium (pH, temperature, metal concentration, stirring rate, etc.) on the metal passive sampling and the prediction capacity of the proposed material.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

I.1 INTRODUCCIÓN

Sin duda alguna el siglo XX y en especial las primeras décadas del siglo XXI se han caracterizado por un auge industrial, científico y tecnológico que anteriormente no habría sido posible. A la par de estos avances y desarrollos, ha surgido, en las últimas décadas, una creciente conciencia respecto a los efectos y las consecuencias de las actividades humanas y nuestro ritmo de vida sobre el medio ambiente en sus distintos compartimentos (agua, aire y suelo). En ambientes acuáticos se ha observado la (continua y creciente) presencia de diversos contaminantes, derivados tanto de procesos naturales como de la actividad antropogénica. Entre ellos resaltan los denominados contaminantes persistentes¹ (productos industriales, fármacos, pesticidas, biocidas, etc.), contaminantes emergentes² (fármacos, productos para el cuidado personal, hormonas esteroideas, agroquímicos, etc.; que a diferencia de los primeros, no requieren persistir para causar impactos negativos, su remoción o transformación se compensa con su liberación continua), la presencia de microplásticos^{3,4} y de metales⁵⁻⁷, entre otros.

En años recientes, los métodos de muestreo han recibido gran atención, particularmente en las áreas de monitoreo de la calidad de agua y de la evaluación de riesgo de los contaminantes. La mayoría de los programas de monitoreo se basan en la toma de muestras discretas^{8,9}, es decir, la muestra representa un punto y momento específico del sitio de muestreo. Este enfoque limita la detección de eventos capaces de alterar la concentración de los contaminantes a lo largo del tiempo. Para detectar las variaciones en la concentración, sería necesario incrementar la frecuencia del muestreo o bien automatizar el monitoreo; sin embargo, este enfoque podría resultar complicado, e incluso inviable económicamente. Una alternativa a los procesos convencionales de monitoreo es el muestreo pasivo.

El muestreo pasivo es una técnica de separación en un solo paso, que ha sido aplicada al monitoreo de diversos contaminantes, tanto orgánicos como inorgánicos. Esta técnica se caracteriza por no requerir de aplicación de energía para su funcionamiento y por una acumulación continua del contaminante a lo largo del tiempo, lo que permite visualizar el comportamiento de un contaminante a largo plazo¹⁰.

En lo relativo al monitoreo de metales ambientes acuáticos, destacan el sistema de gradiente difusivo en películas delgadas (DGT) y el sistema Chemcatcher¹¹⁻¹³, reportados por primera vez en 1994¹⁴ y 2000¹⁵, respectivamente. Las ventajas y resultados promisorios de estos sistemas derivaron en la investigación y el desarrollo de nuevos materiales y configuraciones^{16, 17}. Entre los materiales propuestos se encuentran las membranas poliméricas de inclusión (PIMs), tradicionalmente empleadas en procesos de separación¹⁸.

El enfoque de muestreo pasivo basado en PIMs es relativamente nuevo. Entre los reportes se encuentran el muestreo pasivo de cationes metálicos zinc¹⁹ y mercurio²⁰, así como el muestreo pasivo de moléculas orgánicas como el amoníaco²¹ y el sulfametoxazol²². A pesar de los resultados positivos reportados en estos trabajos, poco se ha discutido sobre el modelaje de estos sistemas (en condiciones de muestreo pasivo). Incluso, poco se ha estudiado y discutido sobre el efecto de parámetros fisicoquímicos tales como la temperatura, pH, concentración, etc., sobre el desempeño y capacidad de monitoreo de las PIMs como muestreadores pasivos, lo que ofrece un área de investigación y amplía las contribuciones a las áreas con enfoque ambiental.

I.1.1 Muestreo pasivo

I.1.1.1 Definición

De acuerdo con Górecki y Namieśnik²³, el muestreo pasivo se define como una técnica de muestreo que se basa en el libre flujo de un analito desde un medio de muestreo hasta un medio colector, como resultado de la diferencia de los potenciales químicos del analito entre los dos medios. El flujo neto de un medio a otro continúa hasta alcanzado el equilibrio o bien, hasta que el analista decide detener el proceso.

Esta definición, además de integrar distintos tipos de materiales, engloba también distintos tipos de fuerza motriz; entre las que se incluyen la concentración, temperatura y gradientes de fuerza electromotriz¹⁶.

I.1.1.2 Tipos de muestreadores pasivos

Dentro del muestreador pasivo, el analito se acumula en una fase conocida como fase receptora que puede ser un disolvente, un agente químico (sólido o líquido) o un sorbente poroso; y aunque el analito se acumula continuamente en esta fase, el muestreador pasivo no tiene como objetivo extraer cuantitativamente al analito¹⁷ (principio de depleción despreciable²⁴).

El muestreo bajo régimen pasivo se utilizó por primera vez en 1927 para la determinación semicuantitativa de monóxido de carbono, pero no fue sino hasta 1973 que se empleó con fines cuantitativos^{23, 25} (monitoreo de NO₂ y SO₂). En 1974 se publicaron los primeros reportes enfocados al monitoreo de metales en medios acuáticos²⁶, y a partir de la década de 1980, comenzaron a crecer los métodos para muestreo pasivo de compuestos orgánicos e inorgánicos²⁶. A pesar de que en los últimos 20 años se ha reportado numerosos trabajos

enfocados al desarrollo y aplicación de nuevos muestreadores para diversas matrices^{14, 16, 17, 23, 27}, en lo relativo al diseño, destacan los muestreadores de una y dos fases²⁵. En la Tabla I se muestran algunos ejemplos.

Los muestreadores de una fase consisten en un material de sorción que es expuesto directamente al medio de muestreo, mientras que los muestreadores de dos fases se distinguen por la integración de una barrera adicional que permite la separación entre el medio de muestreo y la fase receptora. Esta barrera define la velocidad a la cual el analito es colectado^{23, 28}. De acuerdo con la naturaleza y composición de la barrera adicional (y del paso del analito a través de esta), el material^{23, 29} será de difusión (material poroso) o de permeación (material no poroso). Por lo general, ambos tipos de muestreadores (una o dos fases) hacen uso de membranas. En el primer caso, el material sirve como fase receptora, mientras que en el segundo caso, funciona como una barrera entre la fase receptora y el medio de muestreo²⁸. El número de fases es la forma más general de clasificar a los muestreadores pasivos²⁵. En ambos casos, el perfil de acumulación del analito en la fase receptora es similar.

Tabla I Ejemplos de muestreadores de una y dos fases^{16, 25}.

<i>Tipo de diseño</i>	<i>Ejemplos de muestreadores</i>	<i>Barrera</i>
Una fase	-Tiras de polietileno de baja densidad (LDPE/PE) -Muestreadores de polioximetileno (POM)	No aplica

	-Películas delgadas de polidimetilsiloxano (PDMS)	
Dos fases	-Películas delgadas de gradiente difusivo (DGT)	Gel de poliacrilamida
	-Muestreadores integrativos de químicos orgánicos polares (POCIS)	Membrana de polietersulfona
	-Películas delgadas de polidimetilsiloxano (PDMS)	Membranas de Silicona, polipropileno, polipropileno de baja densidad, PVC
	Membrana con recubrimiento absorbente (MESCO)	Membrana de celulosa o polietileno de baja densidad
	-Chemcatcher	Membranas de acetato de celulosa, polisulfona, polietileno

I.1.1.3 Modelaje del muestreo pasivo

Los modelos son esenciales para comprender cómo la cantidad de analito absorbido se relaciona con su concentración en el ambiente. El proceso de acumulación del analito es un proceso de transporte de varias etapas, por tanto, los modelos difieren en el número de fases (e interfases) y supuestos (presencia de gradientes dentro de la membrana) considerados.

En la operación del muestreador se distinguen dos regímenes de acumulación^{16, 17, 27, 30}: un régimen cinético (también denominado lineal o integrativo) y un régimen de equilibrio (Figura 1).

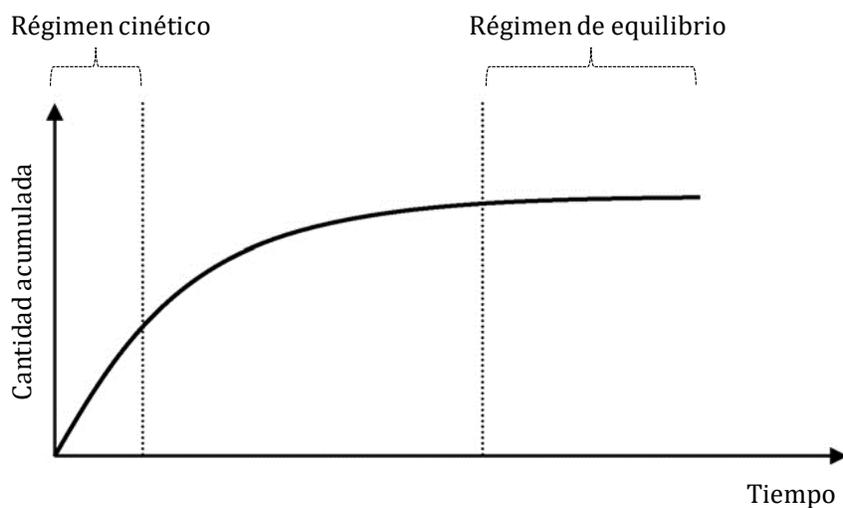


Figura 1 Perfil de acumulación del analito en la fase receptora a lo largo del tiempo y regímenes en los que trabajan los muestreadores pasivos: cinético y de equilibrio.

Dentro del régimen lineal, el operador tiene la oportunidad de decidir la duración del muestreo (decide cuando detener el monitoreo). Además, bajo este régimen se asume que la cantidad acumulada de analito en la fase receptora es proporcional al producto entre el tiempo

de muestro y la concentración del analito en el medio de muestreo²⁵. En el régimen de equilibrio, la captación del analito es lo suficientemente larga, tal que se alcanza el equilibrio. Independientemente del régimen de muestreo, el último paso será la conversión de la cantidad acumulada del analito en el muestreador en la concentración presente en el medio.

En términos de adquisición de información, la concentración determinada por los muestreadores de régimen al equilibrio será similar a la determinada a través del muestreo discreto. Por su parte, los muestreadores que operan bajo el régimen cinético (integrativo) determinarán la concentración ponderada promedio en el tiempo (TWA). Una comparación de las ventajas y el concepto de la TWA se ejemplifican en la Figura 2.

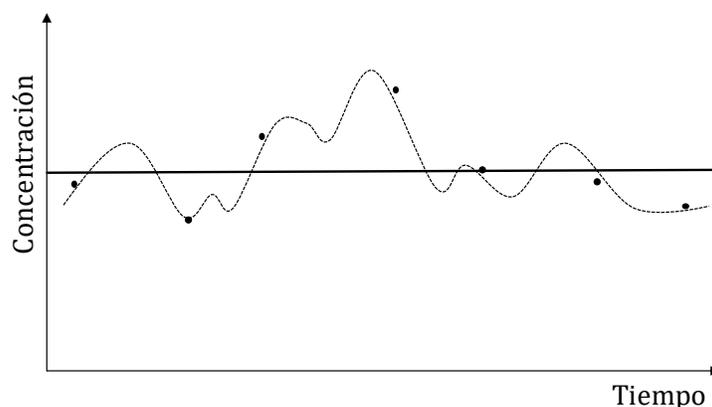


Figura 2 Representación de la variación de la concentración de un analito en un ambiente acuoso (---) en el tiempo: comparación de muestreadores de régimen al equilibrio (●) y cinético (—). El muestreo en régimen cinético (integrativo) es constante pues la TWA refleja el periodo completo del tiempo de muestreo.

A continuación, se hace una descripción de los modelos que describen el proceso del muestreo pasivo. Dicha descripción constituye una clasificación muy general de los muestreadores basada en la siguiente consideración: ¿El material se comporta como sorbente (i.e., fase receptora) o como barrera semipermeable? Es importante señalar que no se habla

propriadamente de una descripción basada en el diseño del muestreador (una o dos fases), sino del comportamiento, es decir, de la naturaleza del material, pues incluso algunos materiales de dos fases podrán, según la literatura que se consulte²⁸, clasificarse como materiales que se comportan como sorbentes.

I.1.1.3.1 Modelaje de muestreadores que se comportan como sorbentes

El proceso de muestreo pasivo es descrito por un modelo matemático de cinética de primer orden de un compartimiento^{17, 25, 28} según la siguiente expresión:

$$C_s(t) = C_w \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}) \quad (1)$$

Donde, $C_s(t)$ es la concentración del analito en el muestreador al tiempo t ; C_w , la concentración del analito en el medio de muestreo; k_1 y k_2 , son las constantes de velocidad de captación y eliminación, respectivamente.

En el régimen de equilibrio el proceso de muestreo ha sido lo suficientemente largo, tal que se ha alcanzado el equilibrio termodinámico entre la fase de muestreo y la fase receptora, por lo que la ecuación (1) se reduce a:

$$C_s(t) = C_w \frac{k_1}{k_2} = C_w K_{sw} \quad (2)$$

Donde, K_{sw} es el cociente de reparto entre el muestreador y el medio acuoso. Los muestreadores que operan bajo este régimen deben tener una baja capacidad de sorción -para evitar la depleción durante la extracción- y una respuesta rápida para que las posibles variaciones de concentración¹⁷ del analito no afecten el desempeño del muestreador.

Por otra parte, en la fase inicial del proceso de muestreo ($C_s(t) \ll C_w K_{sw}$) se asume que la velocidad de transferencia de masa es linealmente proporcional a la diferencia entre la

actividad química del analito en la fase acuosa y la fase receptora¹⁷. Esta fase es conocida como fase cinética, lineal o integrativa. Durante esta fase, el proceso de desorción del analito es despreciable, por lo que la ecuación (2) se reduce a:

$$C_s(t) = C_w k_1 t \quad (3)$$

Sea, además que, $k_1 = h_o \frac{A_s}{V_s}$ (donde, h_o representa el coeficiente de transferencia de masa total; A_s , el área expuesta del muestreador y; V_s , el volumen del muestreador). Al sustituir $k_1 = h_o \frac{A_s}{V_s}$ en la ecuación (3), está podrá expresarse como:

$$C_s(t) = h_o \frac{A_s}{V_s} C_w t \quad (4)$$

La ecuación (4) expresa que la concentración del analito en el muestreador es proporcional al tiempo de muestreo. Por tanto, a diferencia de los muestreadores al equilibrio, estos deben contar con gran capacidad de sorción. Además, si $N_s = V_s C_s(t)$, la cantidad de analito, N_s , acumulado en el muestreador puede calcularse del siguiente modo:

$$N_s = h_o A_s C_w t \quad (5)$$

El producto $h_o A_s$ es conocido como la velocidad de muestreo, R_s . Así, la ecuación (5) se expresará finalmente como:

$$N_s = R_s C_w t \quad (6)$$

La constante R_s , representa el volumen de agua aclarada por unidad de tiempo (volumen x tiempo⁻¹); si la R_s se divide entre la masa del muestreador, se obtiene la velocidad de captación (volumen x tiempo⁻¹ masa⁻¹). Dadas las unidades de la velocidad de muestreo, esta representa un puente conceptual entre los métodos tradicionales de extracción continuos y los métodos de muestreo pasivo²⁸. Para la mayoría de los dispositivos que trabajan en el

régimen cinético, el valor de la R_s , no cambia con C_w , pero puede ser afectado por la turbulencia del medio, la temperatura y la formación de biopelículas¹⁷.

Los modelos cinético y al equilibrio pueden extenderse a nuevos muestreadores sin importar su número de fases, siempre y cuando i) existan equilibrios de sorción en las interfases y ii) se establezca un estado (pseudo) estacionario en la membrana²⁸. El modelo puede extenderse incluso a membranas difusivas o permeables. Finalmente, para los muestreadores que actúan como sorbentes, el parámetro más importante a determinar será la R_s .

I.1.1.3.2 Modelaje de muestreadores que incluyen una barrera de separación

Cuando los muestreadores incluyen una membrana que separa a la fase receptora del medio de muestreo, se incluye el proceso de difusión del analito a través del material como parámetro adicional. Estos modelos asumen que dentro de la membrana se establece un gradiente lineal de concentración por lo que la transferencia de masa queda descrita por la primera ley de difusión de Fick^{14, 23, 29}. Cuando el gradiente de concentraciones es lineal, la cantidad, M , de analito transportado al tiempo t , queda descrita por:

$$M = U \cdot t = \frac{DA}{L} C_0 t \quad (7)$$

Donde, U es la velocidad de transporte difusivo; D , es el coeficiente de difusión del analito; A , el área transversal de la trayectoria; L , la longitud de la trayectoria y; C_0 , la concentración del analito en el medio de muestreo. El término $\frac{DA}{L}$ es considerado como la velocidad de muestreo, R_s .

La primera ley de difusión de Fick también es aplicable cuando la velocidad de transferencia de masa es controlada por permeación^{23, 29}. Por ejemplo, en el muestreo de gases, la cantidad M , del analito acumulado al tiempo t , está descrita por la siguiente expresión:

$$M = \frac{SA}{L_M} p_1 t \quad (8)$$

Donde, S , es el coeficiente de permeabilidad del analito; L_M , el grosor de la membrana; p_1 , la presión parcial del analito cerca de la superficie externa del muestreador. La presión parcial puede ser fácilmente relacionada con la concentración, C_0 , mediante:

$$p = aC_0 \quad (9)$$

Donde, a , es una constante. Si la geometría y composición del material son constantes; es decir, S , A , a y L_M son constantes, entonces:

$$\frac{1}{k} = \frac{SAa}{L_M} \quad (10)$$

Donde, k se denomina constante de calibración. Tras una sesión de muestreo, bastará conocer M y t para determinar la concentración de un analito mediante la expresión:

$$C_0 = \frac{Mk}{t} \quad (11)$$

Las relaciones (7)-(11) demuestran que la membrana constituye el elemento más importante en los muestreadores de dos fases. Por tanto, para la aplicación de muestreadores de dos fases debe considerarse i) la permeabilidad del material (o bien, el coeficiente de difusión del analito) y ii) la composición de la membrana: el material debe ser homogéneo e hidrofóbico.

I.1.1.3.2.1 Capa límite de difusión

Las moléculas de agua inmediatamente adyacentes a la superficie de un sólido se caracterizan por poseer un momentum inferior a las moléculas de agua en el seno de la disolución debido a la fricción sobre la superficie del material. Esta primera capa disminuye el momentum de capas subsecuentes, dando origen a una capa viscosa que se considera prácticamente estancada, cuyo grosor varía entre 50 y 500 μm y suele denominarse película de difusión,

película de Nernst, capa de difusión o capa límite de difusión (DBL). Dentro de esta, la transferencia de masa ocurre únicamente por difusión molecular^{28, 31}.

Adicionalmente a la membrana como barrera en los muestreadores de dos fases, la capa límite de difusión (independientemente de las condiciones de agitación del medio) representa una resistencia adicional a la transferencia de masa, cuyo efecto puede o no incluirse en algunos modelos.

I.1.2 Calibración del muestreador pasivo

La calibración de un muestreador pasivo es la ejecución de un conjunto de experimentos diseñados para determinar la velocidad de muestreo, R_s , del material. La calibración no debe ser confundida con la validación, cuyo objetivo es determinar los parámetros que caracterizan la eficiencia de la operación, las limitaciones del método y la conveniencia para un propósito particular³².

A pesar de las ventajas que puede ofrecer el muestreo pasivo (Tabla II), la determinación *in situ* de la TWA mediante los muestreadores de régimen integrativo puede resultar complicada, dado que la R_s es específica para cada compuesto; además, depende de factores como la velocidad de agitación del medio, la temperatura, las fluctuaciones en la concentración y la presencia de biopelículas³³. Lo anterior hace necesaria la calibración del dispositivo antes de su uso, dada la importancia que esta variable tiene dentro del modelaje y predicción de la concentración del analito. Algunos muestreadores como DGT no requieren de una previa calibración ya que dependen directamente del coeficiente de difusión³⁴. A continuación, se describen los dos métodos empleados para calibrar los muestreadores pasivos: calibración en laboratorio y calibración *in situ*.

Tabla II Ventajas y limitaciones del muestreo pasivo^{10, 27, 30}

<i>Ventaja</i>	<i>Limitaciones</i>
Dispositivos pequeños, configuración simple de fácil transporte	Poco adecuados para monitoreo de periodos cortos de tiempo
Su funcionamiento no requiere de aplicación de energía	La eficiencia de enriquecimiento es menor en comparación con técnicas dinámicas
Buena correlación respecto a las técnicas dinámicas	Requiere calibración
Adecuados para el uso en periodos de tiempo prolongados	Imposible automatizar

I.1.2.1 Calibración en laboratorio

La calibración en laboratorio consiste en la exposición del muestreador a un medio que contiene una concentración conocida del analito (o los analitos) bajo condiciones controladas (temperatura, agitación, concentración del analito, composición del medio, etc.)^{33, 35}.

Para mantener constante la concentración del analito durante el proceso de muestreo, se emplea alguno de los siguientes métodos^{28, 32, 33}:

- i) Calibración estática. Consiste en un sistema cerrado y el medio es adicionado con el analito solo al inicio del experimento.

- ii) Calibración estática con renovación. Consiste en un sistema cerrado con adiciones contantes del analito. Este es el método más reportado.
- iii) Calibración de flujo continuo. Sistema abierto que permite el flujo de la disolución permitiendo que el analito se renueve a cada instante.

La desventaja principal que presenta la calibración en laboratorio es la simplicidad de los medios y condiciones comparados con los ambientes reales.

I.1.2.2 Calibración *in situ*

Este tipo de calibración consiste en la exposición del muestreador a ambientes acuáticos reales, es decir, donde las condiciones de temperatura, parámetros fisicoquímicos, presencia de otros contaminantes y formación de biopelículas no están controladas y sólo pueden ser medidas a través del muestreo discreto o automatizado³². Este enfoque ofrece la oportunidad de determinar el valor de la R_s en el sitio exacto de análisis. Además, si las condiciones del ambiente no varían considerablemente, los valores de R_s se mantendrán relativamente constantes^{32, 35}.

I.1.3 Membranas poliméricas de inclusión

En esta parte se describe la aplicación de las membranas poliméricas de inclusión al muestreo pasivo de cationes metálicos. No obstante, antes de continuar resulta conveniente definir las características de estos materiales.

I.1.3.1 Definición y composición

Las membranas poliméricas de inclusión, PIMs, son películas sintéticas semipermeables que tienen aplicación en procesos de transporte y separación³⁶; donde la PIM, al igual que en los

muestreadores pasivos, separa una fase donadora de una fase receptora. Estos materiales se constituyen de un polímero base, un acarreador y un plastificante. Los componentes se integran por disolución en un disolvente orgánico adecuado que al ser evaporado da origen a la película.

I.1.3.1.1 Polímero base en las PIMs

El polímero base en las PIMs es un material termoplástico que funciona como soporte o esqueleto. Su función es conferir flexibilidad, estabilidad y resistencia mecánica a la membrana; propiedades que resultan tanto de las fuerzas intermoleculares dentro del polímero como de un proceso de enredamiento de sus cadenas³⁶. Esto último se origina por el acomodo aleatorio de las cadenas del polímero, a medida que el disolvente se evapora. Sin embargo, el uso de modificadores³⁷ (un agente plastificante, o bien un disolvente orgánico; por ejemplo) puede ayudar a promover una distribución espacial más eficiente de los componentes, mejorando así las propiedades mecánicas del polímero y el transporte de analitos a través de la membrana³⁸. Otra de las propiedades del polímero asociadas a la capacidad de transporte, es la temperatura de transición vítrea, T_g . Los polímeros con una baja T_g poseen una alta movilidad segmental y los analitos tienden a presentar altos valores de coeficiente de difusión^{39,40}.

Los polímeros más empleados como soportes en PIMs son el PVC y algunos derivados de celulosa (CTA, CA, CAB, CAP, CTB, etc.), entre los que predomina el CTA^{36, 41}. Las estructuras moleculares de algunos de estos polímeros⁴¹ se muestran en la Figura 3.

A diferencia del PVC, con grupos C-Cl, el CTA permite obtener mayor estabilidad mecánica debido a que contiene dominios cristalinos, pues los grupos acetilo e hidroxilo permiten la formación de puentes de hidrógeno altamente organizados³⁶. Sin embargo, se ha observado

que la sustitución del grupo acetilo por ésteres de cadenas más largas aumenta la resistencia a la degradación por efecto del medio, aunque con ello disminuye la eficiencia en el transporte de iones metálicos⁴¹.

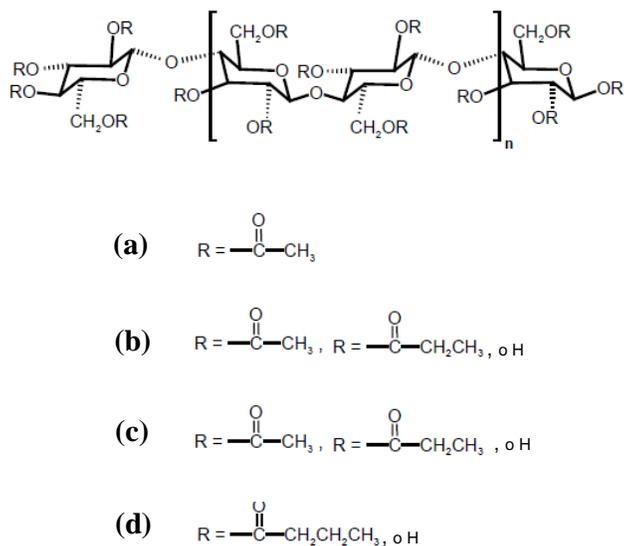


Figura 3 Estructura de la celulosa con distintos sustituyentes: triacetato (a), acetato propionato (b), acetato butirato (c), tributirato (d).

I.1.3.1.2 Plastificante

Los plastificantes son moléculas orgánicas que contienen una estructura alquílica hidrófoba con uno o varios grupos polares. La primera favorece la compatibilidad con los componentes de la membrana, mientras que los últimos interactúan con los grupos polares del polímero base, reduciendo las fuerzas intermoleculares entre las cadenas^{36, 42}. Así, los plastificantes disminuyen la temperatura de transición vítrea, T_g , de la membrana³⁷, les confieren flexibilidad y tienen la capacidad de incrementar el flujo de las especies a través de ella.

Los plastificantes actúan como disolventes orgánicos, análogamente al proceso de extracción líquido-líquido⁴³, sin embargo, se ha reportado que el tipo de plastificante, así como su

concentración, o proporción en la membrana, conducen a diferentes interacciones entre los componentes de esta, afectando con ello al transporte y su eficiencia. Rodríguez de San Miguel et. al⁴² observaron que plastificantes derivados de ésteres de fosfato como el TEHP y TBEP, pueden dar origen a fenómenos como la antiplastificación (disminución del flujo con el incremento de plastificante).

Generalmente, la viscosidad y la constante dieléctrica de los plastificantes son propiedades fisicoquímicas asociadas a la estabilidad de los complejos dentro de la membrana, así como los procesos de extracción y re-extracción y, aunque la naturaleza del plastificante se asocia a la eficiencia de los flujos, las conclusiones a este respecto no son definitivas^{37, 44}, debido a las complejas relaciones que evidencian la diversidad de factores que afectan a la permeabilidad de la PIM⁴⁰.

I.1.3.1.3 Acarreador

Un acarreador es un agente extractante, solvatante o intercambiador de iones cuya función es facilitar el transporte del analito a través de la membrana por la formación de un complejo, un solvato o un par iónico. En lo referente a la extracción de metales, en numerosos reportes se ha encontrado una correlación positiva entre el contenido de acarreador en membrana y la eficiencia del transporte, restringida, sin embargo, a un intervalo de contenido de acarreador (propio para cada sistema) que, una vez rebasado, conduce a que la eficiencia sea independiente⁴⁵ del contenido, o decrezca⁴⁴.

De acuerdo con la naturaleza química de los acarreadores, estos se han clasificado como: básicos, neutros o solvatantes, macrocíclicos y ácidos quelantes. El mecanismo de acción de estos últimos involucra el intercambio de protones del extractante por los iones metálicos del medio.

I.1.3.1.3.1 Kelex-100

El Kelex-100 es un acarreador comercial clasificado como agente ácido quelante, diseñado originalmente para la extracción líquido-líquido de cobre en hidrometalurgia^{46,47} y empleado para la extracción de galio y germanio⁴⁸. La composición del Kelex-100 varía de acuerdo con el año de fabricación⁴⁸. Antes de 1976, el componente principal fue el 7-(1-vinil-3,3,5,5-tetrametilhexil)-8 hidroxiquinolina (77.7 %). Sin embargo, tras una modificación en el proceso de producción, el activo y componente principal del Kelex-100 comenzó a ser la 7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinolina (~90 %). Las estructuras previa y posterior a 1976 se muestran en la Figura 4.

El Kelex-100 es un líquido viscoso prácticamente insoluble en agua, con grupos ácidos y básicos ($\log P_{HL(\text{octanol-agua})} = 7.34$; $4.4 < pK_{a1} < 4.9$, $9.8 < pK_{a2} < 11.9$)⁴⁹. Debido a su capacidad para reaccionar con gran variedad de cationes metálicos (cadmio, cobalto, cobre, plomo, galio, germanio, paladio, platino, rodio y zinc), el Kelex-100 no es un extractante selectivo; sin embargo, es posible realizar la separación selectiva bajo condiciones adecuadas del medio y de pH⁵⁰. El orden de extracción de distintos metales por el Kelex-100, en función del pH, es el siguiente⁵¹: Cu(II) > Fe(III) > Ni(II) > Zn(II) > Co(II) > Fe(II) > Mn(II) > Mg(II) > Ca(II) (Figura 5).

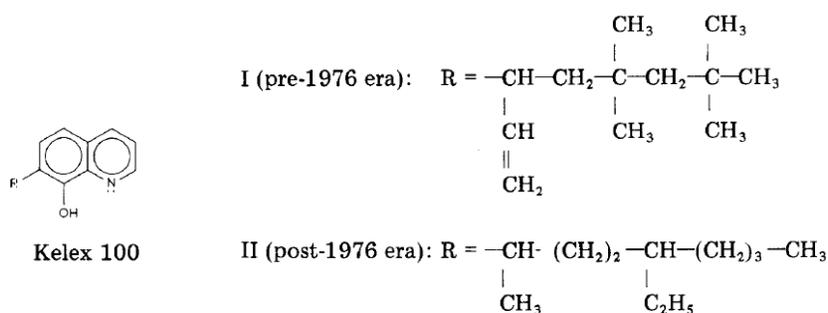


Figura 4 Estructura del Kelex-100 pre- y post-1976. (Tomado de referencia⁴⁶)

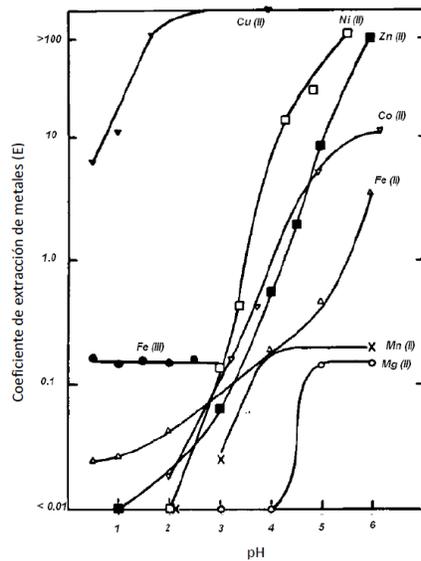


Figura 5 Extracción de distintos metales con Kelex-100 en el intervalo de pH 0-6. (Tomado de referencia⁵¹).

I.1.3.2 Muestreo pasivo empleando membranas poliméricas de inclusión

En la actualidad existen numerosos reportes que describen el desarrollo y calibración de materiales con fines de muestreo pasivo en medios acuáticos, específicamente, para el monitoreo de compuestos orgánicos e inorgánicos (entre ellos, los metales), siendo los primeros los de mayor interés. No obstante, el número de trabajos enfocados al monitoreo de metales ha incrementado considerablemente en los últimos años. Entre los materiales desarrollados, dos han resaltado notablemente: los aplicados en los sistemas de gradientes difusivos en películas delgadas (DGT) y los aplicados en el sistema Chemcatcher. El sistema DGT, diseñado por Davidson y colaboradores¹⁴, fue expresamente concebido para el monitoreo de metales en medios acuáticos. Por su parte, Chemcatcher, aplicado originalmente para el monitoreo de compuestos orgánicos⁵², extendió posteriormente su

aplicación al muestreo de metales. Tanto DGT como Chemcatcher son muestreadores de dos fases. El primero consiste en una resina quelante (Chelex-100) cubierta por un gel de poliacrilamida entrecruzado con un derivado de agarosa, y una membrana de filtración como barrera principal⁵³. Todo el ensamble se coloca en un contenedor de PTFE. El metal difunde desde la membrana de filtración y llega a la resina pasando a través del gel (con tamaño de poro definido). Chemcatcher es un sistema similar, basado en una resina quelante y una membrana. El conjunto resina-membrana es intercambiable según el analito de interés^{52, 54}, por lo que tiene la capacidad de monitorear compuestos orgánicos polares, no polares y metales; para los que pueden ser usadas membranas de polietersulfona, de polietileno y acetato de celulosa, respectivamente¹⁶. El conjunto resina-membrana es colocado en un contenedor de PTFE. A diferencia de Chemcatcher, el DGT no requiere calibración³⁴, lo que representa una ventaja para este sistema.

Tabla III Técnicas de muestreo pasivo para metales en ambientes acuáticos^{34, 55}.

<i>Técnica</i>	<i>Descripción del dispositivo</i>
Equilibrio difusivo en películas delgadas (DET)	Gel difusivo recubierto con una membrana de filtración. Régimen de equilibrio
Dialysis peepers	Agua ultrapura contenida en una membrana de polisulfona
Hojas de teflón	Trabaja en régimen de equilibrio
Muestreadores “medusa”	Gel de poliacrilamida embebido con resina de iminodiacetato (Chelex)
Membranas soportadas de fibra hueca	Membrana de fibra hueca embebida impregnada con un acarreador disuelto en un sorbente orgánico

Los primeros reportes de los sistemas DGT¹⁴ y Chemcatcher⁵² aparecieron en 1994 y 2000, respectivamente. Desde entonces se han propuesto diversos materiales y configuraciones para el muestreo de metales en medios acuáticos. Algunos ejemplos de técnicas se presentan en la Tabla III.

Recientemente se ha propuesto a las membranas poliméricas de inclusión, tradicionalmente empleadas en procesos de extracción y separación¹⁸, como materiales para muestreo pasivo de iones metálicos en medios acuosos. En 2014, Almedia et. al¹⁹ reportaron el muestreo pasivo de Zn basado en una PIM compuesta de PVC como polímero base y de D2EHPA como agente plastificante. El dispositivo de muestreo, un contenedor de teflón, permitía almacenar 10 mL de la fase receptora (HNO_3 0.1 mol L⁻¹), lo que favoreció la preconcentración y cuantificación del Zn; mientras que la membrana constituyó la barrera entre la fase donadora y receptora. El muestreo se llevó a cabo usando dos métodos: estático con renovación y de flujo continuo. Finalmente, el dispositivo fue aplicado al análisis de aguas estancadas urbanas. Por su parte, Turull et. al²⁰ reportaron una membrana polimérica ensamblada dentro de un dispositivo DGT para el monitoreo de Hg, obteniendo perfiles no lineales de acumulación en la fase receptora bajo este sistema propuesto. En la configuración se proponen al polímero base (CTA) y un líquido iónico (TOMATS) como fase receptora dentro de un sistema DGT. El sistema se calibró y se obtuvieron las constantes de captación.

Por otro lado, también se han propuesto a las PIMs como materiales para el muestreo pasivo de especies no metálicas como el amonio²¹ y el antibiótico sulfametoxazol²². Almeida et. al²¹ reportan la calibración (estática con renovación) y aplicación de una PIM para el monitoreo de amonio en aguas naturales durante un periodo de 7 días; con una membrana compuesta de PVC, ácido dinonilnaftaleno y 1-tetradecanol como modificador. En este trabajo resalta el

diseño de un dispositivo de pequeñas dimensiones (10 mL). García-Rodríguez et. al²² realizaron el muestreo de sulfametoxazol, con una membrana compuesta de CTA, alquat-336 y 2-NPOE como polímero base, acarreador y plastificante, respectivamente. En este trabajo se estudió la influencia del patrón de agitación del medio y se propuso una mejora al diseño reportado por Almeida et. al¹⁹. Los reportes sobre el uso de PIMs como muestreadores pasivos aún son pocos; sin embargo, han mostrado resultados promisorios incluso en la aplicación de campo

I.1.4 Referencias

1. Scheringer, M.; Stempel, S.; Hukari, S.; Ng, C. A.; Blepp, M.; Hungerbuhler, K. How many persistent organic pollutants should we expect? *Atmos. Pollut. Res.* **2012**, *3* (4), 383-391.
2. Geissen, V.; Mol, H.; Klumpp, E.; Umlauf, G.; Nadal, M.; van der Ploeg, M.; van de Zee, S. E. A. T. M.; Ritsema, C. J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *Int. Soil Water Conserv. Res.* **2015**, *3* (1), 57-65.
3. Li, J.; Liu, H.; Paul Chen, J. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water Res.* **2018**, *137*, 362-374.
4. Faure, F.; Demars, C.; Wieser, O.; Kunz, M.; de Alencastro, L. F. Plastic pollution in Swiss surface waters: nature and concentrations, interaction with pollutants. *Environ. Chem.* **2015**, *12* (5), 582-591.
5. Bolisetty, S.; Peydayesh, M.; Mezzenga, R. Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (2), 463-487.
6. Siddiquee, S.; Rovina, K.; Azad, S. A.; Naher, L.; Suryani, S.; Chaikaew, P. Heavy metal contaminants removal from wastewater using the potential filamentous fungi biomass: a review. *J. Microbial. Biochem. Technol.* **2015**, *7* (6), 384-395.
7. Lu, Y.; Song, S.; Wang, R.; Liu, Z.; Meng, J.; Sweetman, A. J.; Jenkins, A.; Ferrier, R. C.; Li, H.; Luo, W.; Wang, T. Impacts of soil and water pollution on food safety and health risks in China. *Environ. Int.* **2015**, *77*, 5-15.
8. Bartram, J.; Ballance, R.; UNEP; WHO; Water Quality Monitoring - A Practical Guide to the Design and Implementation of Freshwater. In: New York: E & NF Spon 1996.
9. Zhang, Z.; Hibberd, A.; Zhou, J. L. Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: comparison between spot and passive sampling. *Anal. Chim. acta* **2008**, *607* (1), 37-44.
10. Namieśnik, J.; Zabiegała, B.; Kot-Wasik, A.; Czarnecka-Partyka, M.; Wasik, A. Passive Sampling and/or Extraction Techniques in Environmental Analysis: A Review. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *381*, 279-301.
11. Dabrin, A.; Ghestem, J. P.; Uher, E.; Gonzalez, J. L.; Allan, I. J.; Schintu, M.; Montero, N.; Balaam, J.; Peinerud, E.; Miège, C.; Coquery, M. Metal measurement in aquatic environments by passive sampling methods: Lessons learning from an in situ intercomparison exercise. *Environ. Pollut.* **2016**, *208*, 299-308.
12. Challis, J. K.; Stroski, K. M.; Luong, K. H.; Hanson, M. L.; Wong, C. S. Field Evaluation and in Situ Stress Testing of the Organic-Diffusive Gradients in Thin-Films Passive Sampler. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52* (21), 12573-12582.
13. Petersen, J.; Pröfrock, D.; Paschke, A.; Broekaert, J. A. C.; Prange, A. Laboratory calibration and field testing of the Chemcatcher-Metal for trace levels of rare earth elements in estuarine waters. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, *22* (20), 16051-16059.
14. Zhang, H.; Davison, W. Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. *Anal. Chem.* **1995**, *67* (19), 3391-3400.
15. Lissalde, S.; Charriau, A.; Poulier, G.; Mazzella, N.; Buzier, R.; Guibaud, G. Overview of the Chemcatcher® for the passive sampling of various pollutants in aquatic

environments Part B: Field handling and environmental applications for the monitoring of pollutants and their biological effects. *Talanta* **2016**, *148*, 572-582.

16. Seethapathy, S.; Górecki, T.; Li, X. Passive sampling in environmental analysis. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1184* (1), 234-253.
17. Vrana, B.; Allan, I. J.; Greenwood, R.; Mills, G. A.; Dominiak, E.; Svensson, K.; Knutsson, J.; Morrison, G. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends Anal. Chem.* **2005**, *24* (10), 845-868.
18. Almeida, M. I. G. S.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D. Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis - A review. *Anal. Chim. Acta* **2017**, *987*, 1-14.
19. Almeida, M. I. G. S.; Chan, C.; Pettigrove, V. J.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D. Development of a passive sampler for Zinc(II) in urban pond waters using a polymer inclusion membrane. *Environ. Pollut.* **2014**, *193*, 233-239.
20. Turull, M.; Elias, G.; Fontas, C.; Díez, S. Exploring new DGT samplers containing a polymer inclusion membrane for mercury monitoring. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, *24*, 10919-10928.
21. Almeida, M. I. G. S.; Silva, A. M. L.; Coleman, R. A.; Pettigrove, V. J.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D. Development of a passive sampler based on a polymer inclusion membrane for total ammonia monitoring in freshwaters. *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, *408* (12), 3213-3222.
22. Garcia-Rodríguez, A.; Fontàs, C.; Matamoros, V.; Almeida, M. I. G. S.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D. Development of a polymer inclusion membrane-based passive sampler for monitoring of sulfamethoxazole in natural waters. Minimizing the effect of the flow pattern of the aquatic system. *Microchem. J.* **2016**, *124*, 175-180.
23. Górecki, T.; Namieśnik, J. Passive sampling. *Trends Anal. Chem.* **2002**, *21* (4), 276-291.
24. Mayer, P.; Parkerton, T. F.; Adams, R. G.; Cargill, J. G.; Gan, J.; Gouin, T.; Gschwend, P. M.; Hawthorne, S. B.; Helm, P.; Witt, G.; You, J.; Escher, B. I. Passive sampling methods for contaminated sediments: Scientific rationale supporting use of freely dissolved concentrations. *Integr. Environ. Assess. Manag.* **2014**, *10* (2), 197-209.
25. Salim, F.; Górecki, T. Theory and modelling approaches to passive sampling. *Environ. Sci. Process. Impacts* **2019**, *21* (10), 1618-1641.
26. Stuer-Lauridsen, F. Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. *Environ. Pollut.* **2005**, *136* (3), 503-524.
27. Kot-Wasik, A.; Zabiegała, B.; Urbanowicz, M.; Dominiak, E.; Wasik, A.; Namieśnik, J. Advances in passive sampling in environmental studies. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *602* (2), 141-163.
28. Booij, K.; Branislav, V.; James N., H.; *Compr. Anal. Chem.*; Greenwood, R., Mills, G., Vrana, B., Eds. Elsevier: Amsterdam 2007.
29. Kozdroń-Zabiegata, B.; Namieśnik, J.; Przyjazny, A. Use of Passive Dosimeters for Evaluation of the Quality of Indoor and Outdoor Air. *Indoor Environ.* **1995**, *4* (3-4), 189-203.
30. Zabiegała, B.; Kot-Wasik, A.; Urbanowicz, M.; Namieśnik, J. Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *396* (1), 273-296.
31. Kislik, V. S.; Liquid Membranes: principles and applications in chemical separations & wastewater treatment In: Kislik, V. S. (ed.), Carrier-Facilitated Coupled Transport

Through Liquid Membranes: General Theoretical Considerations and Influencing Parameters, Chapter 2. Amsterdam: Elsevier, 2010.

32. Męczykowska, H.; Kobylis, P.; Stepnowski, P.; Caban, M. Calibration of Passive Samplers for the Monitoring of Pharmaceuticals in Water-Sampling Rate Variation. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2017**, *47* (3), 204-222.

33. Morin, N.; Miège, C.; Coquery, M.; Randon, J. Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. *Trends Anal. Chem.* **2012**, *36*, 144-175.

34. Peijnenburg, W. J. G. M.; Teasdale, P. R.; Reible, D.; Mondon, J.; Bennett, W. W.; Campbell, P. G. C. Passive sampling methods for contaminated sediments: State of the science for metals. *Integr. Environ. Assess. Manag.* **2014**, *10* (2), 179-196.

35. Harman, C.; Allan, I. J.; Vermeirssen, E. L. M. Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler—a critical review. *Environ. Toxicol. Chem.* **2012**, *31* (12), 2724-2738.

36. Nghiem, L. D.; Mornane, P.; Potter, I. D.; Perera, J. M.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *J. Membr. Sci.* **2006**, *281* (1), 7-41.

37. Almeida, M. I. G. S.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D. Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs). *J. Membr. Sci.* **2012**, *415-416*, 9-23.

38. Rodríguez de San Miguel, E.; Hernández-Andaluz, A. M.; Bañuelos, J. G.; Saniger, J. M.; Aguilar, J. C.; de Gyves, J. LIX®-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport: 1. Composition–performance relationships through membrane characterization and solubility diagrams. *Mater. Sci. Eng., A* **2006**, *434* (1), 30-38.

39. George, S. C.; Thomas, S. Transport phenomena through polymeric systems. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26* (6), 985-1017.

40. Rodríguez de San Miguel, E.; Monroy-Barreto, M.; Aguilar, J. C.; Ocampo, A. L.; de Gyves, J. Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of membrane properties and transport profiles on the weight and volume fractions of the components. *J. Membr. Sci.* **2011**, *379* (1), 416-425.

41. Gardner, J. S.; Walker, J. O.; Lamb, J. D. Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes. *J. Membr. Sci.* **2004**, *229* (1), 87-93.

42. Rodríguez de San Miguel, E.; Aguilar, J. C.; de Gyves, J. Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: dependence of transport profiles on nature of active plasticizer. *J. Membr. Sci.* **2008**, *307* (1), 105-116.

43. Lamb, J. D.; Nazarenko, A. Y. Lead(II) ion sorption and transport using polymer inclusion membranes containing tri-octylphosphine oxide. *J. Membr. Sci.* **1997**, *134* (2), 255-259.

44. Kaya, A.; Onac, C.; Alpoguz, H. K.; Yilmaz, A.; Atar, N. Removal of Cr (VI) through calixarene based polymer inclusion membrane from chrome plating bath water. *Chem. Eng. J.* **2016**, *283*, 141-149.

45. de Gyves, J.; Hernández-Andaluz, A. M.; de San Miguel, E. R. LIX®-loaded polymer inclusion membrane for copper (II) transport: 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity, and stability) for LIX® 84-I. *J. Membr. Sci.* **2006**, *268* (2), 142-149.

46. Demopoulos, G.; Distin, P. On the structure and composition of Kelex 100. *Hydrometallurgy* **1983**, *11* (3), 389-396.
47. Matsumoto, M.; Shimauchi, H.; Kondo, K.; Nakashio, F. Kinetics of copper extraction with Kelex-100 using a hollow fiber membrane extractor *Solvent Extr. Ion Exc.* **1987**, *5* (2), 301-323.
48. Mellah, A.; Benachour, D. Solvent extraction of heavy metals contained in phosphoric acid solutions by 7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline in kerosene diluent. *Hydrometallurgy* **2006**, *81* (2), 100-103.
49. Cote, G.; Bauer, D. Some typical behaviours of the β -dodecenyyl 8-hydroxyquinoline—II: Its distribution between aqueous and organic phases. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43* (5), 1023-1030.
50. Aguilar, J. C.; Sanchez-Castellanos, M.; Rodríguez de San Miguel, E.; de Gyves, J. Cd (II) and Pb (II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier. *J. Membr. Sci.* **2001**, *190* (1), 107-118.
51. Rodríguez Morales, E. A., sustentante. Preconcentración de zinc(II) usando membranas líquidas soportadas de fibra hueca que contienen como acarreador kelex-100. Doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2012.
52. Charriau, A.; Lissalde, S.; Poulhier, G.; Mazzella, N.; Buzier, R.; Guibaud, G. Overview of the Chemcatcher® for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments Part A: Principles, calibration, preparation and analysis of the sampler. *Talanta* **2016**, *148*, 556-571.
53. Davison, W.; Zhang, H. Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT)—Back to basics. *Environ. Chem.* **2012**, *9*, 1.
54. Allan, I. J.; Knutsson, J.; Guigues, N.; Mills, G. A.; Fouillac, A.-M.; Greenwood, R. Evaluation of the Chemcatcher and DGT passive samplers for monitoring metals with highly fluctuating water concentrations. *J. Environ. Monit.* **2007**, *9* (7), 672-681.
55. Bailon, M. X.; Park, M.-o.; Hong, Y. Passive Sampling Methods for Assessing the Bioaccumulation of Heavy Metals in Sediments. *Current Pollution Reports* **2019**, *5* (3), 129-143.

CAPÍTULO II. MARCO TEMÁTICO

II.1 Planteamiento del problema

Los recientes reportes sobre la aplicación de membranas poliméricas de inclusión al muestreo pasivo de analitos de interés ambiental han demostrado resultados promisorios. Sin embargo, el interés de estos reportes se ha centrado en la aplicación práctica, omitiendo¹⁻⁴ la discusión acerca de los principios teóricos que describen al sistema bajo tales condiciones de muestreo. Tampoco se ha elucidado una ecuación de calibración ni la descripción de la influencia de variables fisicoquímicas asociadas al medio capaces de alterar la respuesta del muestreador que, no obstante, comprenden un aspecto central para la mejora de estos materiales como muestreadores. La contribución que se plantea en este trabajo es el desarrollo y calibración de un muestreador pasivo basado en una membrana polimérica de inclusión para el transporte de Cu(II) en medios acuosos sintéticos.

II.2 Hipótesis

Partiendo del principio de libre difusión de un analito desde un medio de muestreo a un medio colector de un muestreador pasivo, es posible adaptar una membrana polimérica de inclusión como sistema de muestreo pasivo para el transporte de Cu(II) por modificación de la relación de componentes usando el agente extractante Kelex-100 como acarreador.

II.3 Objetivos

II.3.1 Objetivo general

Desarrollar y aplicar un sistema de muestreo pasivo basado en una membrana polimérica de inclusión (PIM) para el monitoreo de Cu(II) en disoluciones acuosas sintéticas, usando el extractante Kelex-100 como agente acarreador.

II.3.2 Objetivos específicos

- Desarrollar una membrana polimérica de inclusión (PIM) capaz de transportar Cu(II) presente en disolución acuosa, bajo un régimen de depleción despreciable.
- Derivar una ecuación de calibración para el sistema de muestreo pasivo propuesto, y comparar su capacidad para predecir la TWA del Cu(II) en medios acuosos sintéticos frente a la técnica de absorción atómica.
- Estudiar el efecto de distintos parámetros físicos (temperatura, concentración del metal, velocidad de agitación) y fisicoquímicos del medio (pH, fuerza iónica y presencia de aniones) sobre el muestreo pasivo de Cu(II) empleando el sistema PIM.

II.3.3 Referencias

1. Almeida, M. I. G. S.; Chan, C.; Pettigrove, V. J.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D. Development of a passive sampler for Zinc(II) in urban pond waters using a polymer inclusion membrane. *Environ. Pollut.* **2014**, *193*, 233-239.
2. Turull, M.; Elias, G.; Fontas, C.; Díez, S. Exploring new DGT samplers containing a polymer inclusion membrane for mercury monitoring. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, *24*, 10919-10928.
3. Almeida, M. I. G. S.; Silva, A. M. L.; Coleman, R. A.; Pettigrove, V. J.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D. Development of a passive sampler based on a polymer inclusion membrane for total ammonia monitoring in freshwaters. *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, *408* (12), 3213-3222.
4. Garcia-Rodríguez, A.; Fontàs, C.; Matamoros, V.; Almeida, M. I. G. S.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D. Development of a polymer inclusion membrane-based passive sampler for monitoring of sulfamethoxazole in natural waters. Minimizing the effect of the flow pattern of the aquatic system. *Microchem. J.* **2016**, *124*, 175-180.

CAPÍTULO III. RESULTADOS

Materiales

Preparación de la membrana

Kelex-100 (Sherex Chemical Co. Inc.)

CTA (Sigma-Aldrich)

TEHP (Aldrich, 97.0 %)

Diclorometano, CH_2Cl_2 (J.T. Baker; 99.99 %)

Etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Analytika, 99.9 %)

TBEP (Aldrich, 94.0 %)

NPOE (Sigma-Aldrich, ≥ 99.0 %)

Disoluciones amortiguadoras

Ácido acético, CH_3COOH (Sigma-Aldrich, 99.7 %)

TRIS (Aldrich, 99.8 %)

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Merk, 99.0 %)

Disoluciones donadora y receptora

MES (Sigma, > 99.5 %)

HCl (Sigma-Aldrich, 37.0 %)

Disoluciones para ajuste de pH y fuerza iónica

HNO_3 (J.T. Baker, 66.5 %)

NaOH (Meyer, 97.0 %)

NaNO_3 (J.T. Baker, 100.4 %)

Efecto de los aniones

NaCl (Monterrey, 99.5 %)

Na₂HPO₄·12H₂O (Merck, 99.0 %)

NaNO₃ (Sigma, 100.3 %)

Na₂SO₄ (Sigma-Aldrich, ≥ 99.0 %)

Na₂CO₃ (Fluka Analytical, ≥ 98.0 %)

Disolución de trabajo

Disolución estándar de cobre (Sigma-Aldrich; 1000 mg L⁻¹)

III.1 Equipos

El cobre fue cuantificado mediante la técnica de espectrometría de absorción atómica (espectrómetro Perkin-Elmer 3100) y mediante espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (espectrómetro Thermo Scientific ICAP 6000 series ICP-OES). La medición del pH se realizó empleando un electrodo combinado de vidrio Cole-Parmer acoplado a un pHmetro Metrohm 620. En la evaluación independiente de los efectos de agitación y temperatura, el control de las variables se logró empleando un agitador orbital IKA KS 260 control S1 y una cámara de clima constante Memmert HPP, respectivamente. El grosor de cada membrana empleada en los experimentos se midió con ayuda de un micrómetro digital IP54.

III.2 Metodología general

En el muestreo pasivo, la estimación de la TWA del metal en el medio de muestreo se obtiene durante la etapa integrativa del transporte, por ello resulta indispensable considerar algunos requerimientos operativos de la técnica para su aplicación al muestreo pasivo usando un sistema PIM. Los aspectos fundamentales por considerar son:

- I. El transporte del metal deberá ocurrir bajo un régimen de depleción despreciable,
- II. La existencia de una correlación lineal entre la masa de metal acumulado en fase receptora y el tiempo de muestreo,
- III. La definición de los parámetros propios del material de los cuales depende la constante de calibración, R_s .

Basándose en los requerimientos anteriores, es posible derivar una relación matemática capaz de describir al sistema en su etapa integrativa (y por tanto, útil para el cálculo de la TWA). Por lo anterior, el procedimiento general para el desarrollo del muestreador pasivo propuesto se dividió en las siguientes etapas:

Etapa I. Optimización de la membrana.

Etapa en la cual se buscó obtener membranas que permitieran la extracción rápida y eficiente del Cu(II) desde la fase donadora. Los estudios correspondientes se efectuaron en celdas de transporte bajo agitación constante.

Etapa II. Optimización de la PIM (experimentos sin agitación).

En esta etapa se evaluó la eficiencia del transporte a través de la membrana sin la aplicación de agitación, y la modificación de la composición del material para inducir una reducción en

la eficiencia del transporte del Cu(II), y con ello lograr la depleción despreciable. Los experimentos se realizaron tanto en celdas de transporte como empleando el dispositivo de muestreo.

Etapa III. Calibración del muestreador pasivo.

Durante esta etapa se describe la obtención de la ecuación de calibración y se evalúa la capacidad de predicción de la ecuación de calibración a partir de un modelo de transporte en PIM.

Etapa IV. Estudios de muestreo pasivo.

En esta etapa se estudió el efecto de parámetros físicos y fisicoquímicos que influyen en la respuesta del muestreador pasivo optimizado, tales como la concentración del metal en la fase donadora, la temperatura, velocidad de agitación, fuerza iónica, el pH y la presencia de aniones en la fase donadora.

III.3 Optimización de la membrana y condiciones de transporte del Cu(II) (Etapa I)

Durante esta etapa se determinaron las composiciones óptimas de la membrana y de la fase donadora para el transporte de Cu(II). La obtención de membranas eficientes, que incluyeran Kelex-100 como agente acarreador, fue el primer paso a seguir. Posteriormente se evaluaron distintas composiciones de la fase donadora.

III.3.1 Composición de la membrana

III.3.1.1 Procedimiento experimental

Los experimentos de evaluación de la composición de membrana se llevaron a cabo en celdas de transporte. Se prepararon membranas que contenían CTA, Kelex-100 y, de manera independiente, distintos plastificantes (TEHP, TBEP y NPOE). La proporción de los componentes fue variable; partiendo de una relación de componentes del 33 % (m/m).

El procedimiento de preparación de membranas empleadas en experimentos de transporte con celdas consistió en la mezcla de CTA, Kelex-100 y plastificante. La mezcla era agitada durante 2 h aproximadamente en 10 mL de diclorometano. Posteriormente, esta se vertía en cajas Petri y se tapaba para permitir evaporación del disolvente (aproximadamente 24 h), tras lo cual, el material obtenido podía ser usado en experimentos de transporte.

Las membranas obtenidas contaban con un área efectiva de $3.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ y estas se colocaron en las celdas de transporte para actuar como barreras semipermeables entre las fases donadora

y receptora (100 mL de cada fase), tal como se muestra en el esquema de la Figura 6. Todos los experimentos se llevaron a cabo bajo agitación constante y se tomaron alícuotas durante un periodo de 24 h para la obtención de los perfiles de transporte. Las condiciones de experimentación iniciales se resumen en la Tabla IV.

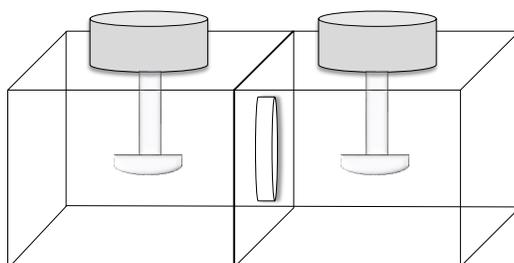


Figura 6 Esquema de la celda de transporte. La membrana, colocada entre los dos compartimentos permite la separación de las fases donadora y receptora.

Tabla IV Condiciones iniciales de experimentación

Fase	Composición	pH	Volumen	Cu _{total}
Donadora	MES 10 ⁻² mol L ⁻¹	5.5	100 mL	10 ⁻⁴ mol L ⁻¹
Receptora	HCl 10 ⁻² mol L ⁻¹	2.0	100 mL	---

III.3.1.2 Resultados

Se probaron tres plastificantes, previamente reportados para el transporte de Cu(II): NPOE¹, TBEP² y TEHP³. Cada plastificante fue evaluado independientemente. Tras los experimentos y a través de los perfiles de transporte se comprobó la extracción del metal desde la fase donadora, no así el proceso de re-extracción, evidencia de que el metal quedaba atrapado en la membrana, por lo cual se probaron membranas con distintas proporciones (Tabla V). Sin embargo, en aquellas que contenían TBEP y NPOE no se logró la re-extracción. Además, las

membranas con NPOE mostraron pérdida de estabilidad, ya que este era exudado. Por el contrario, con membranas que contenían TEHP se logró transportar aproximadamente 20 % de la concentración inicial del metal a las 24 h de transporte, por lo cual se probaron nuevas composiciones de membrana con este plastificante (Tabla VI), así como el pH de la fase donadora (pH 5.5 y 6.6).

Para las nuevas composiciones evaluadas (Tabla VI) se partió de las proporciones similares a las reportadas por Rodríguez Morales et. al⁴, que hacía uso de bajas cantidades de acarreador para el transporte de Cu(II). Cabe mencionar que durante el proceso de homogeneización de los componentes (proceso de preparación de la membrana), se añadió etanol al disolvente para obtener una mezcla etanol-diclorometano 1:10 (v/v). Rodríguez de San Miguel et. al⁵ han reportado que la adición de este alcohol, como modificador, contribuye al incremento de la eficiencia del transporte, tal como se corroboró durante la experimentación. La composición final con la cual se logró un transporte de Cu(II) mayor al 90 % de la concentración inicial a las 24 h, corresponde a la composición C (Tabla VI).

Tabla V Variación de los componentes de membrana (% m/m)

Polímero base	Acarreador	Plastificante
CTA	Kelex-100	NPOE/ TBEP/ TEHP
54.5	27.3	18.2
54	23	23
53.3	20	26.7

Tabla VI Composiciones de membranas con plastificante TEHP (% m/m)

Composición	Polímero base	Acarreador	Plastificante
	CTA	Kelex-100	TEHP
A	37	59.3	3.7
B	35.7	60.7	3.6
C	40	56.7	3.3

Los resultados obtenidos con el uso de los plastificantes NPOE y TBEP contrastan con los reportados en la literatura^{2, 6}. Una explicación basada en la estructura de los agentes plastificantes no sería factible, especialmente porque las estructuras tanto del TEHP como del TBEP son similares. Este comportamiento podría, sin embargo, ser debido al bajo contenido del acarreador en la membrana, dado que si el contenido de este es más bajo que el umbral de percolación, las cadenas del acarreador, unidas en su mayoría al polímero base, no tienen movilidad y la eficiencia del transporte es drásticamente reducida⁷. Por el contrario, el incremento del plastificante en membrana podría liberar al acarreador y mejorar con ello el transporte⁶. Es importante hacer notar que esta explicación podría no estar asociada únicamente al plastificante y su contenido, sino a la difusión a través de la membrana, al contenido del acarreador y a la composición de las fases.

III.3.2 Influencia del pH de la fase receptora

Una vez logrado el transporte del Cu(II) con membranas que contenían el agente plastificante TEHP, se evaluó el efecto que el pH de la fase receptora ejercía sobre el transporte. Es importante recordar que en esta primera etapa se pretendía lograr el transporte eficiente del metal a través de la membrana para posteriormente evaluar dicho proceso bajo condiciones estáticas del medio.

III.3.2.1 Procedimiento experimental

Se evaluaron dos disoluciones HCl (pH 1, 2 y 3) y ácido fórmico (pH 3) como fases receptoras. Los experimentos se llevaron a cabo en celdas de transporte con agitación constante durante un periodo de 24 h. Durante el transporte se tomaron alícuotas de ambas fases a distintos tiempos.

III.3.2.2 Resultados

La variación del pH, así como del reactivo acidificante del medio (HCl, ácido fórmico), ejerció un efecto apreciable en la cinética del transporte y, por tanto, en la eficiencia de este (Figura 7A). La eficiencia del transporte pareció tener una relación inversa con el valor de pH del HCl, es decir, la eficiencia se incrementó al disminuir el pH, esto puede ser una consecuencia directa del gradiente de protones creado entre las fases donadora y receptora, toda vez que ésta es la fuerza motriz del sistema. Ello explicaría la baja eficiencia del ácido fórmico (en comparación con el HCl), dado que es un ácido que se disocia débilmente, creando un gradiente menor de protones.

Dado que la composición de la fase receptora ejerció una influencia notable sobre la eficiencia del transporte, fue necesario continuar con la evaluación de dicho efecto con el

objeto se seleccionar la fase receptora más adecuada. Para ello, sólo fueron evaluadas las fases HCl a pH 1 y 2. La razón de tal elección fue asociada a las eficiencias de transporte (mayores a 90% a las 24 h), ya que éstas serían comparadas en condiciones fuera de agitación y bajo un periodo de monitoreo más prolongado.

Al comparar los perfiles de transporte (fase receptora HCl pH 1 y 2, en celdas de transporte sin aplicación de agitación, durante un periodo de 7 días), se observó que no existía diferencia significativa ($P = 0.86$) entre ambos (Figura 7B). A partir de tales resultados se estableció como fase receptora HCl pH 2, ya que a tal valor de pH la membrana se degradaría menos por acción del ácido.

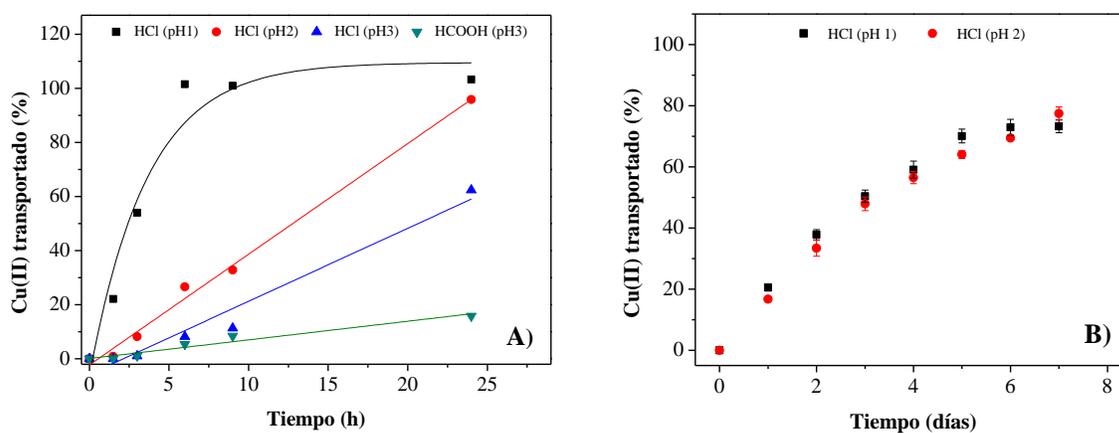


Figura 7 Efecto del pH y de la composición de la fase receptora sobre la eficiencia del transporte de Cu(II) tras **A)** 24 h de transporte bajo agitación y **B)** 7 días de transporte sin agitación del medio. Fase donadora: $\text{MES } 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Fase receptora: HCl pH 1-3 o ácido fórmico pH 3.

La composición de la membrana optimizada para el transporte eficiente de Cu(II) así como la composición de las fases donadora y receptora se muestran en la Tabla VII y Tabla VIII, respectivamente,

Tabla VII Composición de membrana optimizada con plastificante TEHP (% m/m)

Membrana		
Polímero base	Plastificante	Acarreador
40	56.7	3.3

Tabla VIII Composición de las fases donadora y receptora para el transporte de Cu(II)

Condición	Fase donadora	Fase receptora
Medio	MES 10^{-2} mol L ⁻¹	HCl 10^{-2} mol L ⁻¹
pH	6.6	2.0
Cu _{total}	1×10^{-4} mol L ⁻¹	

III.3.3 Conclusiones sobre la etapa I. Optimización de la PIM y condiciones de transporte del Cu(II)

En la primera etapa fue posible la obtención de una membrana polimérica de inclusión eficiente (incluso con un bajo contenido de agente acarreador, 3.3 % m/m) para el transporte de Cu(II).

A pesar de que el NPOE y TBEP ya han sido probados satisfactoriamente como agentes plastificantes en membranas poliméricas de inclusión, estos no favorecieron el transporte del Cu(II) a través de las membranas evaluadas. Para dar una explicación a esta observación, deben considerarse distintas variables involucradas en el desempeño del sistema, como son la composición de las fases y de la membrana (proporción de los componentes).

No se realizó una evaluación más exhaustiva acerca del comportamiento de los plastificantes, ya que más allá de lograr el transporte eficiente del Cu(II), como en un proceso de separación, se pretendía el transporte de este para aplicación en muestreo pasivo. Desde este punto de vista, el TEHP mostró ser un plastificante que dio buenos resultados.

La membrana, como barrera semipermeable, compuesta de CTA, TEHP y Kelex-100 (40, 56.7, 3.3 %, respectivamente), en condiciones de transporte bajo agitación demostró, sin ser el objetivo final, ser eficiente para el transporte del Cu(II) (extracción mayor al 90 % de la concentración inicial del metal en medio de HCl cuando $\text{pH} \leq 2$). La membrana podría incluso ser evaluada en procesos con fines de separación.

La aplicación de agitación a las fases donadora y receptora ejerció gran influencia sobre la eficiencia del transporte de Cu(II) (mayor al 90 % en fase donadora de HCl a pH 1 y 2). En contraste, en medios de composición similar (HCl a pH 1 y 2) sin agitación, no se apreciaron diferencias significativas entre los perfiles de transporte (eficiencia < 80 %, $P = 0.86$).

III.3.4 Referencias

1. Mitiche, L.; Tingry, S.; Seta, P.; Sahmoune, A. Facilitated transport of copper(II) across supported liquid membrane and polymeric plasticized membrane containing 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one as carrier. *J. Membr. Sci.* **2008**, *325* (2), 605-611.
2. de Gyves, J.; Hernández-Andaluz, A. M.; de San Miguel, E. R. LIX®-loaded polymer inclusion membrane for copper (II) transport: 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity, and stability) for LIX® 84-I. *J. Membr. Sci.* **2006**, *268* (2), 142-149.
3. Paugam, M. F.; Buffle, J. Comparison of carrier-facilitated copper(II) ion transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane. *J. Membr. Sci.* **1998**, *147* (2), 207-215.
4. Rodríguez-Morales, E. A.; Rodríguez de San Miguel, E.; de Gyves, J. Evaluation of a hollow fiber supported liquid membrane device as a chemical surrogate for the measurements of zinc (II) bioavailability using two microalgae strains as biological references. *Chemosphere* **2017**, *171*, 435-445.
5. Rodríguez de San Miguel, E.; Hernández-Andaluz, A. M.; Bañuelos, J. G.; Saniger, J. M.; Aguilar, J. C.; de Gyves, J. LIX®-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport: 1. Composition–performance relationships through membrane characterization and solubility diagrams. *Mater. Sci. Eng., A* **2006**, *434* (1), 30-38.
6. Wang, D.; Hu, J.; Li, Y.; Fu, M.; Liu, D.; Chen, Q. Evidence on the 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE) facilitating Copper(II) transport through polymer inclusion membranes. *J. Membr. Sci.* **2016**, *501*, 228-235.
7. Cussler, E. L.; Aris, R.; Bhowan, A. On the limits of facilitated diffusion. *J. Membr. Sci.* **1989**, *43* (2), 149-164.

III.4 Optimización de la PIM (Etapa II): experimentos sin agitación

Los resultados descritos a continuación corresponden a estudios llevados a cabo en celdas de transporte sin aplicación de agitación mecánica. Tras la determinación de la composición óptima de la membrana para el transporte eficiente de Cu(II) y la definición de las composiciones de las fases donadora y receptora, se procedió a la evaluación del transporte en condiciones fuera de agitación para disminuir (o en caso necesario, incrementar) la eficiencia de este, a fin de poder ser utilizado en periodos de tiempo más prolongados y en condiciones estáticas del medio, es decir, bajo el régimen de muestreo pasivo.

III.4.1 Influencia del contenido de polímero base

Tradicionalmente, las membranas poliméricas de inclusión han sido empleadas en procesos de transporte y separación¹, buscando principalmente rapidez y alta eficiencia en la extracción y re-extracción; para ello, la optimización suele estudiarse por la variación del contenido de plastificante o acarreador^{2,3}. En la técnica de muestreo pasivo, sin embargo, se pretende lograr el efecto contrario, es decir, la obtención de flujos bajos y controlados. La modificación del flujo puede lograrse por la variación del grosor del material⁴, el cual es mayoritariamente influenciado por el contenido de polímero base.

III.4.1.1 Procedimiento experimental

Partiendo de la composición de la membrana óptima (Tabla VI) se estudió el efecto de la composición de la membrana sobre el transporte del metal evaluando membranas con distinto contenido de CTA (mayor y menor). Las cantidades evaluadas fueron: 30, 45, 75, 90, 110,

130 y 150 mg, que dieron lugar a la formación de membranas con grosores iguales a: 46.8, 54.6, 57.6, 78.0, 81.4, 83.0 y 88.9 μm . Las cantidades del resto de los componentes se mantuvieron fijas. Los experimentos se realizaron en celdas de transporte y tuvieron una duración de 7 días.

III.4.1.2 Resultados

Al comparar los perfiles de transporte de las distintas composiciones de membrana, se observa que el contenido de CTA ejerce un efecto inversamente proporcional sobre la eficiencia (Figura 8A). Tal efecto, como era de esperar, fue causado por una disminución en el flujo del metal a través de la membrana (Figura 8B), consecuencia del incremento en el grosor del material. En las membranas con bajo contenido de CTA, las magnitudes de los flujos fueron similares entre sí. Sin embargo, con la disminución de la cantidad de polímero base tuvo lugar un aumento en la flexibilidad del material, lo que disminuía su resistencia mecánica, tornándolo frágil y poco apto para ser usado. Por el contrario, las membranas con alto contenido de CTA incrementaban su rigidez, lo que dificultaba su manipulación, razón por la cual no se evaluaron membranas con contenido mayor a 150 mg de CTA.

A partir de los perfiles de acumulación de Cu(II) en fase receptora (Figura 8A-B), se seleccionaron dos composiciones de membrana: 90 y 150 mg de CTA (membrana optimizada y la membrana menos eficiente), cuyos porcentajes de re-extracción a los 7 días de transporte fueron 49.5 y 39.5 %, respectivamente. Las membranas fueron colocadas en las celdas de transporte y este transcurrió sin aplicación de agitación. Sin embargo, la fase donadora se renovó cada 24 h durante un periodo de 7 días para mantener constante la concentración del metal ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).

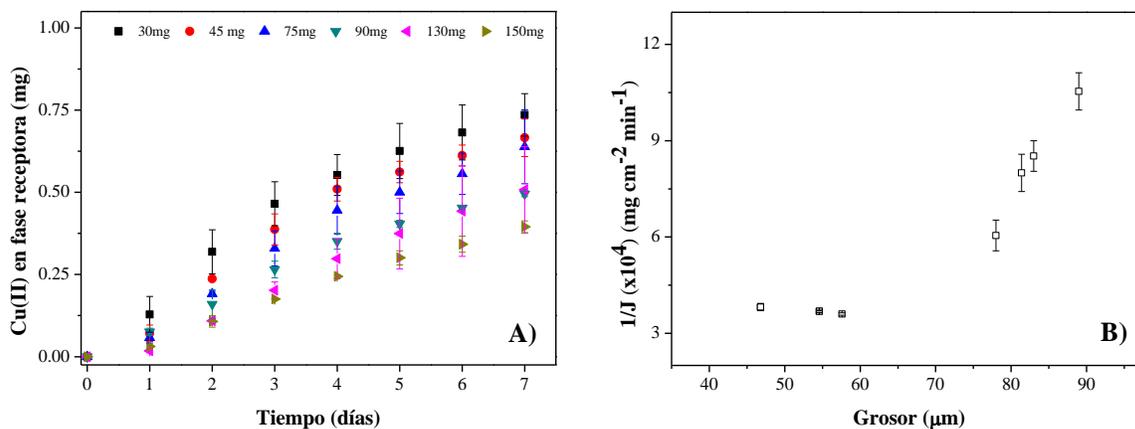


Figura 8 Efecto de la cantidad del polímero base sobre **A)** el transporte y **B)** el flujo de Cu(II) a través de la membrana. Contenido de CTA en membrana: 30, 45, 75, 90, 110, 130 y 150 mg; con grosores: 46.8, 54.6, 57.6, 78.0, 81.4, 83.0 y 88.9 μm , respectivamente.

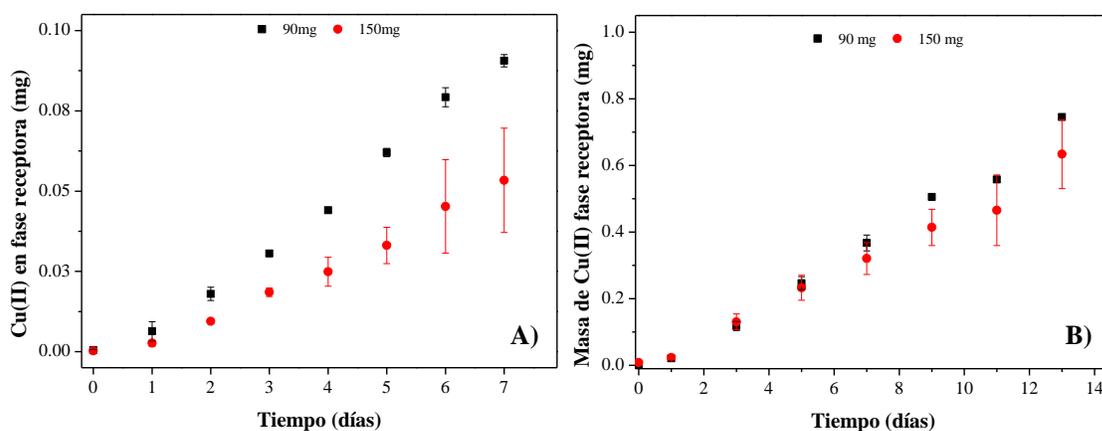


Figura 9 Perfiles de acumulación de Cu(II) en fase receptora empleando membranas con 90 y 150 mg de CTA a los **A)** 7 días de muestreo con renovación de fase donadora y volúmenes iguales de las fases (100 mL) y **B)** 13 días de muestreo con volúmenes de fase donadora y receptora de 500 y 10 mL, respectivamente.

Los perfiles de Cu(II) en la Figura 9A, representados en términos de la masa acumulada (mg) del metal en la fase receptora, corroboran el efecto que ejerce el grosor del material sobre el flujo, es decir, la disminución del flujo del metal a través de la membrana a medida que el grosor de esta aumenta; aunque esto ya había sido observado en la Figura 8B. Es de

notar que el experimento se llevó a cabo con la renovación continua de la fase donadora con el objeto de emular un proceso de depleción despreciable.

A pesar de la notable diferencia entre los perfiles de transporte (Figura 9A), resultó poco viable la selección de una composición definitiva de membrana para realizar los estudios de muestreo pasivo, ya que se desconocía qué material ofrecería mayores ventajas de operación. Para tal objeto, se evaluaron ambas composiciones (90 y 150 mg de CTA) bajo dicho régimen de muestreo. Así, se llevó a cabo el transporte de Cu(II) con ambas membranas fuera de las celdas de transporte, en condiciones donde los volúmenes de fase donadora y receptora no fueron iguales (500 y 10 mL, respectivamente) y con un tiempo de muestreo más prolongado (13 días). Los detalles acerca de los materiales y experimentación de muestreo pasivo se describen más adelante en la Etapa IV (Estudios de muestreo pasivo).

Con el cambio en la relación de volúmenes, las diferencias anteriormente observadas entre los perfiles de acumulación del Cu(II) (Figura 9A), se volvieron menos pronunciadas (Figura 9B). Sólo a medida que el tiempo transcurría, dichas diferencias fueron apreciables.

En ambos materiales, el proceso ocurrió sin llegar al equilibrio, y aún más importante, la correlación lineal entre la masa del metal y el tiempo se extendió a lo largo del tiempo de muestreo. Además, se favoreció una mayor acumulación del metal en la fase donadora para el mismo periodo de tiempo (7 días), es decir, se favoreció la preconcentración como consecuencia de la disminución del volumen de la fase receptora (de 100 a 10 mL), lo cual facilitaría la cuantificación del metal.

Tras los resultados obtenidos y al no observar diferencias significativas entre ambos perfiles ($P = 0.74$), se optó por trabajar las membranas que contenían 150 mg de CTA, debido a su

mejor estabilidad mecánica y facilidad de manipulación. La composición optimizada de la membrana para estudios de muestreo pasivo se resume en la Tabla IX.

Tabla IX Composición de membrana para experimentos de muestreo pasivo (% m/m)

Componente de la membrana		
Polímero base	Plastificante	Acarreador
63.8	34.0	2.1

Al extender el tiempo de muestreo a 19 días con la membrana optimizada (Figura 10), se observó que la correlación lineal entre la cantidad de sustancia del metal en fase receptora y el tiempo continuó, por lo cual se decidió establecer un periodo de 11 días como tiempo de muestreo para experimentos posteriores.

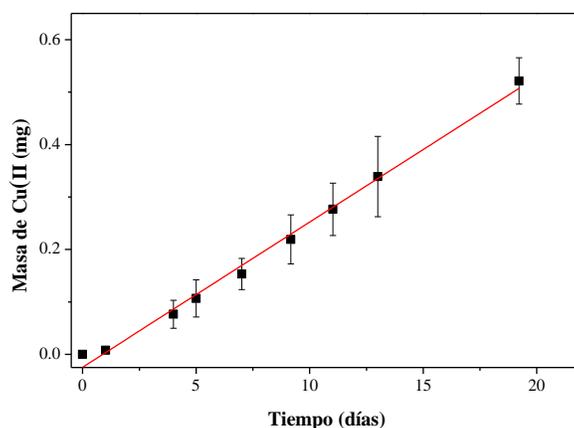


Figura 10 Muestreo pasivo de Cu(II) usando membrana con 150 mg de CTA. Monitoreo: 19 días

III.4.2 Conclusiones sobre la etapa II. Optimización de la PIM: experimentos sin agitación

Durante esta etapa se logró la optimización de la composición del sistema de muestreo pasivo: composición del material y fase receptora bajo condiciones fuera de agitación.

El contenido de polímero base tuvo una gran influencia sobre la eficiencia en el transporte del metal a través de la membrana, observándose una disminución en el flujo por incremento del grosor del material. Los flujos más bajos se observaron en membranas con 150 mg de polímero base.

En membranas cuyo contenido de polímero base fue superior a 90 mg, no se observó diferencia entre los perfiles de transporte tras 7 días de monitoreo, sin embargo, al incrementar el contenido de este, se obtuvo un material más resistente a la manipulación.

La evaluación del contenido de polímero base en la membrana permitió establecer la composición óptima del material para el muestreo pasivo. Se determinó que la membrana con: 63.8 % m/m de CTA, 34.0 % m/m de TEHP y 2.1 % m/m de Kelex-100 permitió la formación de un material mecánicamente estable.

El reducido flujo del metal a través de la membrana favoreció la extensión de la fase integrativa del transporte más allá de 19 días, antes de alcanzar el equilibrio.

El uso de un volumen reducido de fase receptora (10 mL) permitió la preconcentración del metal, facilitando así su cuantificación.

III.4.3 Referencias

1. Kolev, S. D.; Almeida, M. I. G. S.; Cattrall, R. W.; Handbook of Smart Materials in Analytical Chemistry. In: de la Guardia, M., Esteve-Turrillas, F. A. Eds. Polymer Inclusion Membranes: Smart Materials for Sensing and Separation, Chapter 14. John Wiley & Sons, 2019.
2. Rodríguez de San Miguel, E.; Aguilar, J. C.; de Gyves, J. Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of transport profiles on nature of active plasticizer. *J. Membr. Sci.* **2008**, *307* (1), 105-116.
3. Zaheri, P.; Ghassabzadeh, H. Preparation of polymer inclusion membrane including mixture of D2EHPA and Cyanex272 for the extraction of Eu from nitrate media. *Chemical Papers* **2017**, *71* (9), 1623-1631.
4. Kusumocahyo, S. P.; Kanamori, T.; Sumaru, K.; Aomatsu, S.; Matsuyama, H.; Teramoto, M.; Shinbo, T. Development of polymer inclusion membranes based on cellulose triacetate: carrier-mediated transport of cerium(III). *J. Membr. Sci.* **2004**, *244* (1), 251-257.

III.5 Calibración del muestreador pasivo (Etapa III): obtención de la ecuación de calibración

En esta etapa se describe el proceso para la obtención de la ecuación de calibración para el sistema de muestreo pasivo propuesto. La ecuación derivada para la PIM parte, como en muchos otros sistemas de muestreo pasivo, de la ley de difusión de Fick. Algunos de estos sistemas se tomaron como referencia para la descripción de los datos.

III.5.1 Uso del DGT como sistema de referencia

Como se ha mencionado anteriormente, algunos trabajos han reportado el uso de membranas poliméricas de inclusión como muestreadores pasivos; en ellos, no obstante, poco se ha discutido acerca de los principios que describen el comportamiento del material como muestreador. Así, además de los intentos por adaptar un sistema de transporte y separación (PIM) al muestreo pasivo, se trató de definir un modelo matemático que describiera el proceso de transferencia de masa en su fase integrativa, es decir, la obtención de la ecuación de calibración del sistema.

Entre los sistemas de muestreo pasivo más ampliamente estudiados se encuentran el DGT, SPMD y Chemcatcher^{1, 2}. Dado que el DGT es un sistema desarrollado para el muestreo de metales³, este fue seleccionado como referencia. La configuración del sistema comprende una resina intercambiadora de iones (chelex-100) que actúa como fase sólida recubierta por un gel, de grosor Δg , y tamaño de poro definido; y una membrana de filtración. Todo el conjunto es colocado dentro de un dispositivo que permite el ingreso del analito únicamente

desde la membrana de filtración, a través del gel y hasta la fase receptora. La transferencia de masa en estos sistemas está basada la primera ley de difusión de Fick⁴, de modo que este sistema considera al coeficiente de difusión como un parámetro fundamental mediante la siguiente expresión:

$$M = \frac{C_b D A t}{\Delta g} \quad (12)$$

Donde, M , es la masa del ion; C_b , la concentración del metal libre en la disolución de muestreo; D , el coeficiente de difusión; A , el área del material y t , el tiempo.

Con el objeto de evaluar el ajuste de los datos a la ecuación (12), se incluyó una membrana de filtración como barrera adicional durante los experimentos de muestreo pasivo. Posteriormente se aplicó la ecuación a los datos de los perfiles de acumulación.

III.5.2 Aplicación de una barrera adicional: uso de membranas de filtración

III.5.2.1 Procedimiento experimental

Para la evaluación del transporte de Cu(II) en presencia de una barrera adicional se emplearon membranas de filtración Millipore (tamaño de poro 0.45 μm). Se evaluaron dos configuraciones de muestreador: la combinación PIM/Millipore y únicamente la PIM. Las condiciones de fase donadora y receptora fueron: 500 mL de $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ en medio buffer MES $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 6.6; y 10 mL de HCl pH = 2, respectivamente. Tiempo de muestreo 11 días.

III.5.2.2 Resultados

En contraste con la configuración PIM, el uso de una membrana de filtración como barrera adicional al sistema de muestreo tuvo como efecto una disminución en la acumulación del metal en la fase receptora (Figura 11A), debido al proceso de hidratación del material de filtración y al limitado paso de las moléculas de agua a través de ella.

Una forma de asegurar que el muestreador no altera los equilibrios en los que participa el analito es mediante el criterio de la depleción despreciable, el cual establece que la cantidad extraída por el dispositivo de muestreo debe ser menor al 5 % de la concentración del analito en el medio⁵. Al emplear la configuración PIM/Millipore, la baja cantidad de Cu(II) transportado era tal que se observó una disminución de la concentración inicial del metal en la fase donadora de aproximadamente 6 %, contrariamente a lo que ocurría bajo la configuración PIM (aproximadamente 20 % de la concentración inicial), demostrando que el uso de este material favorecía la consecución de las condiciones de depleción despreciable. Esto último llevó a pensar que el sistema debía contener, en efecto, una barrera adicional, y que cualquier modificación al sistema debía realizarse incluyendo esta configuración.

Una vez obtenidos los datos de acumulación de masa de Cu(II) como función del tiempo, se evaluó la validez de la ecuación del sistema DGT (Ec. 12) usando los valores de la Tabla X. El valor aproximado del coeficiente de difusión del Cu(II), $D_{Cu(II)}$, fue obtenido a partir de la pendiente de la gráfica $\frac{M}{C_b} = f(t)$. En agua pura⁶, $D_{Cu(II)}(20\text{ °C}) \approx 1.227 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, por lo que se observa el efecto sobre el transpote del metal por la presencia de la membrana de filtración.

Tabla X Coeficientes de difusión del Cu(II), $D_{Cu(II)}$, estimados para las configuraciones PIM, PIM/Millipore

<i>Parámetro</i>	<i>PIM</i>	<i>PIM/Millipore</i>
A	3.5 cm^2	3.5 cm^2
Δg	0.008 cm	0.252 cm
$D_{Cu(II)}$	$\approx 7.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$\approx 2.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Se determinó la validez de la ecuación (12) por la comparación entre la concentración estimada, C_b , y la concentración inicial de Cu(II) en la fase donadora (esta última por medición directa con FAAS). Sin embargo, las estimaciones obtenidas para ambas configuraciones (PIM y PIM/Millipore) mostraron sobreestimaciones respecto al valor esperado a lo largo del tiempo de muestreo, demostrando falta de ajuste de la ecuación.

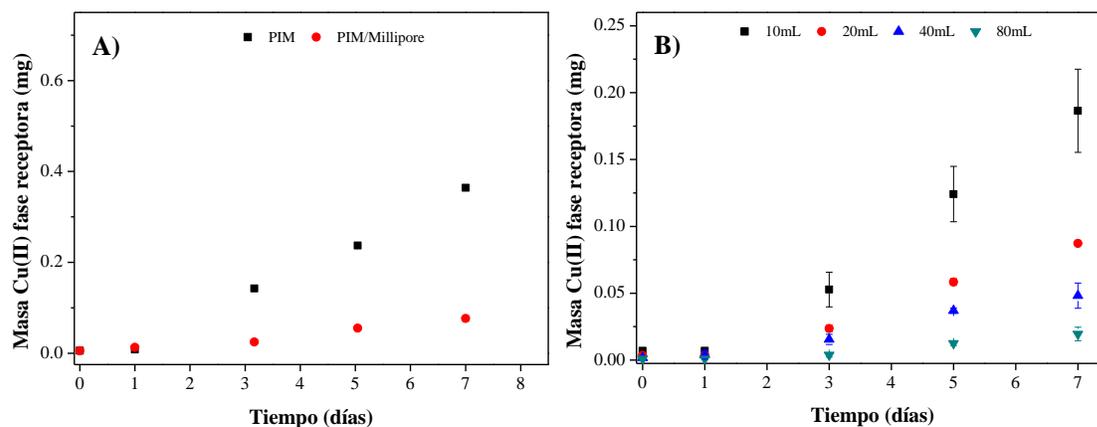


Figura 11 Muestreo pasivo de Cu(II): perfiles de acumulación **A)** usando dos configuraciones (PIM y PIM/Millipore) y **B)** efecto del volumen de fase receptora (10, 20, 40 y 80 mL) empleando la configuración PIM/Millipore.

Por otra parte, la dependencia entre el perfil de acumulación en la fase receptora y el volumen de esta fase (Figura 11A), permitió evaluar distintos volúmenes de fase con el propósito de modificar la relación de masa acumulada del metal como función del tiempo bajo el siguiente supuesto: las sobrestimaciones resultaban de una rápida preconcentración del metal respecto al tiempo de muestreo. Dado que la concentración es función del volumen, el ajuste de este último permitiría controlar el perfil de acumulación, disminuyendo así las sobrestimaciones en el cálculo. Para tal objeto, se realizó el transporte del metal usando la configuración Membrana/Millipore con distintos volúmenes de la fase receptora: 10, 20, 40 y 80 mL. En la Figura 11B, se observa cómo la masa de Cu(II) acumulada en el tiempo podía ser fácilmente controlada. No obstante, los resultados demostraron la misma falta de ajuste y desviaciones de estimación independientemente del volumen evaluado. Lo anterior indicaba que aun cuando el proceso de transferencia de masa ocurría por difusión del metal desde el seno de la disolución hasta la interfase disolución donadora/membrana, la suma de los procesos químicos que tenían lugar en la interfase, así como los procesos internos en la membrana, probablemente ejercían un efecto mayor sobre el transporte, de tal forma que la difusión no regía completamente el transporte del Cu(II), como sí ocurría en el caso del sistema DGT.

De los resultados obtenidos, dos observaciones fueron claras: la primera fue que el proceso de transporte no era regido enteramente por el fenómeno de difusión, por lo cual los procesos internos de la membrana debían ser considerados. La segunda observación fue de tipo práctico: para comprender los parámetros propios de la membrana y su efecto sobre el transporte del metal, los experimentos posteriores debían realizarse sin membranas de filtración. Además, la configuración sin membrana de filtración ofrecía ventajas en términos

del tiempo de adquisición de información, de manipulación del material, e incluso de la proporcionalidad masa/tiempo en la fase integrativa, $R^2 = 0.9943$ y 0.9885 (Figura 11A).

III.5.3 Calibración del muestreador: modelo de transporte y ecuación de calibración

Las observaciones realizadas (específicamente la consideración de que los procesos internos en la membrana contribuyen al proceso de transferencia de masa) permitieron llegar a la conclusión de que la ecuación de calibración podría ser descrita a partir de modelos de transporte de membranas. En esta sección se describe el modelo de transporte y ecuación de alibración del sistema PIM en estudio.

Una PIM no es un material poroso, sino denso, a través del cual la transferencia de masa ocurre por un proceso de permeación; fenómeno descrito previamente tanto para sistemas de membranas de fibra hueca (HFSLM)⁷⁻¹⁰ como para PIMs¹¹⁻¹³. En general, los modelos que describen el transporte a través de estos materiales asumen que:

- I. El transporte del metal ocurre en condiciones de estado estacionario
- II. Los gradientes de concentración son lineales
- III. La cinética de las reacciones en el proceso de extracción son elementales

Partiendo de los supuestos anteriores, para el transporte del Cu(II) a través de una PIM que contiene Kelex-100 como agente acarreador, se establece el siguiente equilibrio de extracción en la membrana¹⁴:



El proceso de transporte inicia con la difusión del Cu(II) desde el seno de la disolución hasta la interfase disolución donadora/membrana, donde el metal reacciona con el acarreador (Figura 12). Al tiempo que ocurre la formación del complejo metal-acarreador, este último libera protones a la fase donadora. En un segundo paso, el complejo formado permea a través de membrana hasta la interfase membrana/disolución receptora, donde se libera al catión metálico y el acarreador se protona nuevamente para iniciar otro ciclo de transporte; proceso que continuará hasta alcanzar el equilibrio, o bien hasta ser detenido. En cada ciclo, el contra-transporte de protones permite el transporte del metal en contra de su gradiente de concentración.

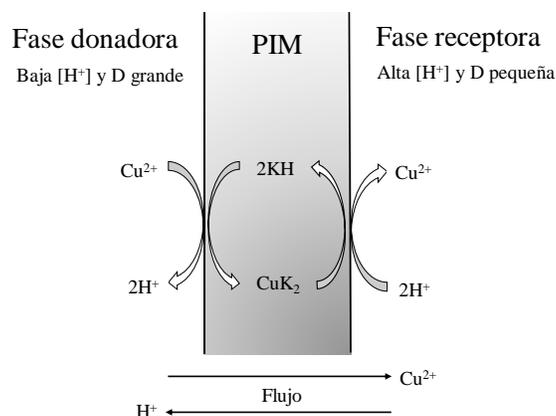


Figura 12 Esquema del mecanismo de transporte del Cu(II) a través de una PIM que contiene Kelex-100 (KH) como acarreador.

Cuando el coeficiente de distribución en la interfase membrana/fase receptora es más bajo que el coeficiente de distribución de la interfase fase donadora/membrana, la reacción de extracción (Ec. 13) en dicha fase se encontrará desplazada a la izquierda; asumiendo así que: $\overline{[\text{CuK}_2]}_{\text{is}} \approx 0$, por lo que el flujo del sistema en el estado estacionario puede describirse aplicando la ley de difusión de Fick a la capa límite de difusión de la interfase disolución

donadora/membrana⁷. Además, si la concentración del metal es despreciable frente a la del acarreador y los protones de la fase donadora, su gradiente de concentración se considerará prácticamente constante, y los flujos en la fase acuosa, J_a ; el flujo interfacial, J_i ; y el flujo del metal a través de la membrana, J_o , pueden describirse mediante las siguientes expresiones⁹,
11.

$$J_a = -D_a \frac{\partial [Cu(II)]}{\partial x} = \Delta_a^{-1} ([Cu^{2+}] - [Cu^{2+}]_{if}) \quad (14)$$

$$J_i = k'_1 [Cu^{2+}]_{if} - k'_{-1} \overline{[CuK_2]}_{if} \quad (15)$$

$$J_o = -D_o \frac{\partial \overline{[Cu(II)]}}{\partial x} = \Delta_o^{-1} (\overline{[CuK_2]}_{if} - \overline{[CuK_2]}_{is}) \quad (16)$$

donde el subíndice a , corresponde a la fase acuosa; i , a la interfase; o , a la membrana; if , a la concentración en la interfase fase donadora/membrana; is , a la concentración en la interfase membrana/fase receptora y la barra ($\overline{\quad}$) denota a las especies en la fase orgánica. D_a y D_o son los coeficientes de difusión. d_a y d_o representan la DBL y al grosor de la membrana, respectivamente. $\Delta_a^{-1} = d_a / D_a$ y $\Delta_o^{-1} = d_o / D_o$. Los términos k'_1 y k'_{-1} , indican las pseudo constantes de velocidad de reacción y se relacionan con el coeficiente de distribución, D , según:

$$D = \frac{\overline{[KH]}_{if}^2}{[H^+]_{if}^2} = \frac{k'_1}{k'_{-1}} \quad (17)$$

Debido a que el equilibrio de extracción (Ec. 13) está desplazado a la izquierda, se asume que la formación del complejo metal-extractante en la interfase membrana/disolución receptora será despreciable, es decir, $\overline{[CuK_2]}_{is} \approx 0$. En condiciones de estado estacionario se asume además que, $J_a = J_o = J_i = J$, lo que permite obtener, a través de las ecuaciones (14)-(17), la siguiente expresión:

$$J = \frac{k'_{-1}}{1/k'_{-1} + k'_{-1}\Delta_a + \Delta_o} \quad (18)$$

Dado que $P = J/[Cu^{2+}]$. Al dividir (18) por k'_{-1} y, a través de (17), se tendrá:

$$P = \frac{D}{1/k'_{-1} + D\Delta_a + \Delta_o} \quad (19)$$

Donde, P es el coeficiente de permeabilidad. El proceso de permeación a través de la PIM ocurre según se muestra en la Figura 13.

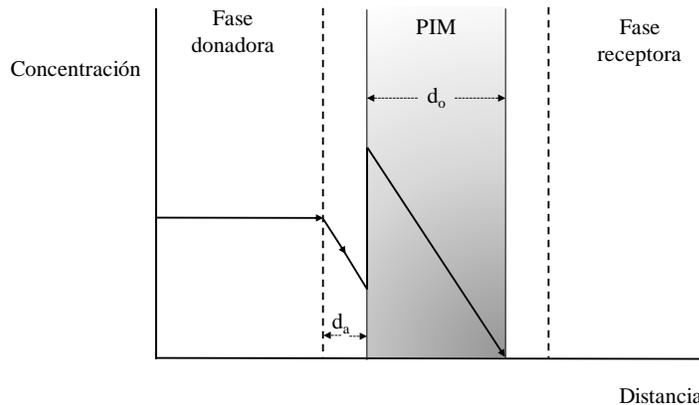


Figura 13 Esquema del proceso de permeación del metal a través de la PIM, cuando D_{if} es mayor que D_{is} .

La ecuación (19) muestra que el valor de P se vuelve constante cuando el pH de la disolución donadora se mantiene fijo (k'_{-1} y D varían con el pH) y cuando el grosor de la DBL alcanza un valor constante. Bajo tales condiciones, al integrar se obtendrá:

$$\ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{2+}]_o} = -P \frac{Q}{V} t \quad (20)$$

Donde, Q es el área de permeación y V el volumen de la fase donadora. Si no hay acumulación del metal en la membrana, entonces (19) podrá expresarse como:

$$\ln \left(1 - \frac{[Cu^{2+}]_s}{[Cu^{2+}]_o} \right) = -P \frac{Q}{V} t \quad (21)$$

Después de despejar $[Cu^{2+}]_o$ y arreglar (21), se obtiene la siguiente expresión:

$$[Cu^{2+}]_s = [Cu^{2+}]_o \left(1 - e^{-P \frac{Q}{V} t} \right) \quad (22)$$

La ecuación (22) se asemeja a los modelos de cinética de primer orden de un solo compartimento, empleados para modelar la acumulación en un muestreador pasivo que incluye las cinéticas entre el agua y el muestreador. Bajo el supuesto de que el muestreador es un reservorio infinito que opera en la fase lineal de captación, la forma linealizada de la ecuación 22 se expresa del siguiente modo:

$$[Cu^{2+}]_s = \frac{[Cu^{2+}]_o PQ}{V} t \quad (23)$$

Al convertir $[Cu^{2+}]_s$, expresado en términos de concentración, a términos de masa, se obtendrá la expresión (24), que correlaciona la concentración del metal medida en la fase donadora, $[Cu^{2+}]_s$, del muestreador a aquella presente en el medio de muestreo, $[Cu^{2+}]_o$:

$$[Cu^{2+}]_o = \frac{M}{R_s t} \quad (24)$$

donde, M , representa a la cantidad de Cu(II) en la fase receptora, y R_s , es la constante de calibración o velocidad de muestreo (L día⁻¹); definido como el volumen de agua aclarado por unidad de tiempo.

$$R_s = P \frac{V_s}{V} Q \quad (25)$$

La ecuación de calibración (Ec. 24), derivada a partir de un modelo de transporte a través de una PIM, asemeja a las expresiones empleadas en la calibración de los sistemas POCIS y Chemcatcher aplicados al muestreo pasivo de compuestos orgánicos en matrices acuáticas y, especialmente, similar a las ecuaciones aplicadas a sistemas de monitoreo de gases, cuya transferencia de masa considera como parámetro el coeficiente de permeabilidad. Por otra parte, los parámetros de la expresión R_s sugieren que, si la geometría del dispositivo es fija, es decir, Q y V son constantes, entonces la constante R_s , dependerá de la permeabilidad del material.

III.5.3.1 Evaluación de la ecuación de calibración

La evaluación de la ecuación de calibración (24) y el ajuste de los datos experimentales se ejemplifican en la Figura 14. Para las estimaciones se emplearon los datos del transporte efectuado durante 19 días de monitoreo (Figura 10), es decir, con alícuotas correspondientes a los días 0, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 y 19. Las estimaciones de concentración de Cu(II) (TWA) se compararon con las mediciones directas del metal (FAAS).

Los sistemas de muestreo pasivo se caracterizan por estimar el valor promedio de la concentración del analito (TWA) y no de una concentración a un tiempo dado, tal como

ocurre con el muestreo clásico (concentración transitoria). Lo anterior es el resultado de la integración constante del analito en el dispositivo. Al comparar las concentraciones de Cu(II) determinadas por FAAS y la calculada por la ecuación de calibración, se observó que las concentraciones eran similares (la concentración en ambos casos era cercana a 10^{-4} mol L⁻¹). Adicionalmente, la estimación de la concentración del metal fue posible a partir del tercer día de monitoreo, demostrando con ello el ajuste de los datos a la ecuación de calibración. La falta de ajuste a tiempos menores a tres días fue debida al tiempo de retraso (lag time), es decir, el tiempo requerido para a difusión del metal a través de la membrana; desde la fase donadora hasta la fase receptora. En sistemas con agitación estos tiempos de retraso suelen ser cortos, no obstante, en condiciones estáticas se evidencia esta fase del proceso de transporte.

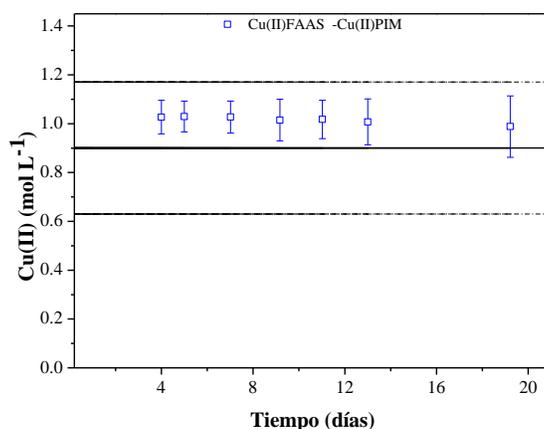


Figura 14 Comparación de las concentraciones de Cu(II) calculadas directamente mediante FAAS (□) a lo largo del tiempo y la concentración estimada a través de la ecuación de calibración (—). Las líneas paralelas a los extremos corresponden a la desviación estándar.

El coeficiente de permeabilidad, P , para cada membrana, se obtuvo al graficar $\ln \frac{C_i}{C_0} = f(t)$.

Donde, C_i y C_0 representan la concentración del metal en la fase donadora al tiempo, t ; y la

concentración inicial, respectivamente. El parámetro R_s se evaluó experimentalmente y se obtuvo a partir de la pendiente de la gráfica $\frac{M}{C_0} = R_s t$.

III.5.4 Conclusiones sobre la etapa III. Calibración del muestreador pasivo: obtención de la ecuación de calibración.

A partir de las consideraciones teóricas de un modelo simple de transporte se dedujo la ecuación de calibración para el sistema de muestreo en su fase integrativa. La ecuación es similar a otras expresiones derivadas para sistemas de muestreo de compuestos orgánicos en medios acuáticos, y al igual que los muestreadores para gases, depende de la permeabilidad del material.

Las concentraciones de Cu(II) estimadas y medidas directamente mediante FAAS fueron comparables a partir del tercer día de muestreo. Debido a que los estudios de transporte se realizaron sin aplicación de agitación, se observó un efecto de tiempo de retraso (lag time).

A diferencia del sistema de muestreo pasivo DGT, para un muestreador basado en un sistema PIM, la transferencia de masa del metal no se rige exclusivamente por procesos difusivos, lo que sugiere que los procesos internos de la membrana deben ser considerados.

III.5.5 Referencias

1. Zabiegała, B.; Kot-Wasik, A.; Urbanowicz, M.; Namieśnik, J. Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, 396 (1), 273-296.
2. Seethapathy, S.; Górecki, T.; Li, X. Passive sampling in environmental analysis. *J. Chromatogr. A* **2008**, 1184 (1), 234-253.
3. Dabrin, A.; Ghestem, J. P.; Uher, E.; Gonzalez, J. L.; Allan, I. J.; Schintu, M.; Montero, N.; Balaam, J.; Peinerud, E.; Miège, C.; Coquery, M. Metal measurement in aquatic environments by passive sampling methods: Lessons learning from an in situ intercomparison exercise. *Environ. Pollut.* **2016**, 208, 299-308.
4. Zhang, H.; Davison, W. Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. *Anal. Chem.* **1995**, 67 (19), 3391-3400.
5. Mayer, P.; Parkerton, T. F.; Adams, R. G.; Cargill, J. G.; Gan, J.; Gouin, T.; Gschwend, P. M.; Hawthorne, S. B.; Helm, P.; Witt, G.; You, J.; Escher, B. I. Passive sampling methods for contaminated sediments: Scientific rationale supporting use of freely dissolved concentrations. *Integr. Environ. Assess. Manag.* **2014**, 10 (2), 197-209.
6. Persson, L. B.; Morrison, G. M.; Friemann, J.-U.; Kingston, J.; Mills, G.; Greenwood, R. Diffusional behaviour of metals in a passive sampling system for monitoring aquatic pollution. *J. Environ. Monit.* **2001**, 3 (6), 639-645.
7. Danesi, P. R. Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes. *Sep. Sci. Technol.* **1984**, 19 (11-12), 857-894.
8. Danesi, P. R.; Horwitz, E. P.; Vandegrift, G. F.; Chiarizia, R. Mass Transfer Rate through Liquid Membranes: Interfacial Chemical Reactions and Diffusion as Simultaneous Permeability Controlling Factors. *Sep. Sci. Technol.* **1981**, 16 (2), 201-211.
9. Danesi, P. R. A simplified model for the coupled transport of metal ions through hollow-fiber supported liquid membranes. *J. Membr. Sci.* **1984**, 20 (3), 231-248.
10. R. Danesi, P.; Reichley-yinger, L. Origin and significance of the deviations from a pseudo first order rate law in the coupled transport of metal species through supported liquid membran. *J. Membr. Sci.* **1986**, 29 (2), 195-206.
11. Aguilar, J. C.; Sanchez-Castellanos, M.; Rodríguez de San Miguel, E.; de Gyves, J. Cd (II) and Pb (II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier. *J. Membr. Sci.* **2001**, 190 (1), 107-118.
12. Vera, R.; Fontàs, C.; Galceran, J.; Serra, O.; Anticó, E. Polymer inclusion membrane to access Zn speciation: Comparison with root uptake. *Sci. Total Environ.* **2018**, 622-623, 316-324.
13. de Gyves, J.; Hernández-Andaluz, A. M.; de San Miguel, E. R. LIX®-loaded polymer inclusion membrane for copper (II) transport: 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity, and stability) for LIX® 84-I. *J. Membr. Sci.* **2006**, 268 (2), 142-149.
14. Rodríguez-Morales, E. A.; Rodríguez de San Miguel, E.; de Gyves, J. Evaluation of the measurement of Cu(II) bioavailability in complex aqueous media using a hollow-fiber supported liquid membrane device (HFSLM) and two microalgae species

(Pseudokirchneriella subcapitata and Scenedesmus acutus). *Environ. Pollut.* **2015**, 206, 712-719.

III.6 Estudios de muestreo pasivo (Etapa IV): Efectos asociados al medio de muestreo

III.6.1 Muestreo pasivo: procedimiento experimental

La obtención de la ecuación de calibración y los parámetros asociados a esta mostraron que, para un dispositivo de geometría fija y condiciones de muestreo controladas, el sistema dependerá de la permeabilidad de la membrana. En esta sección se describe el efecto de algunas variables asociadas al medio de muestreo sobre la capacidad de predicción del muestreador. Las variables estudiadas son: volumen de la fase donadora, concentración del metal en la fase donadora, temperatura, velocidad de agitación, fuerza iónica, pH y presencia de aniones inorgánicos. A continuación, se describe el procedimiento seguido para los estudios de muestreo pasivo.

III.6.1.1 Preparación de las membranas

La preparación de las membranas consistió en la mezcla en proporciones definidas del polímero base, plastificante y acarreador (63.8, 34.0 y 2.1 % m/m, respectivamente); misma que fue agitada hasta homogeneización (2 h aproximadamente) en 10 mL de una disolución (1:10 v/v) etanol-diclorometano. Posteriormente, la mezcla era vertida en cajas Petri de 5 cm de diámetro, tapadas y colocadas en un lugar libre de corrientes de aire para permitir la evaporación de los disolventes. Tras 24 h aproximadamente, se obtenían películas transparentes y delgadas, con un grosor promedio de $85 \pm 12 \mu\text{m}$.

III.6.1.2 Diseño del muestreador pasivo

Para la construcción del muestreador pasivo se empleó como referencia el sistema descrito por Almeida et al.¹ El dispositivo fue simple de ensamblar y se utilizaron materiales disponibles en el laboratorio. Es necesario mencionar que el dispositivo de muestreo debe ser un sistema que almacene dentro de sí una fase receptora para el metal, separada, sin embargo, de la fase donadora por la membrana. El sistema consistió en un frasco de polipropileno de alta densidad de 100 cm³ con taparrosca (Figura 15). Se realizaron perforaciones a la tapa y a la base del frasco. La perforación de la tapa (2.1 cm de diámetro) permitió colocar y exponer a la membrana como barrera entre las disoluciones donadora y receptora, mientras que la perforación de la base (0.5 cm de diámetro) permitió la toma de la muestra de la fase receptora. Para la prevención de fugas y mezclado de las fases, se empleó un empaque plano de caucho entre la tapa y el frasco, y un tapón en la base de este, respectivamente. Adicionalmente, se ajustó una base plana de polipropileno a la tapa del frasco, para mantener el dispositivo flotando en posición vertical durante el tiempo de muestreo. Previamente al ensamblaje de los componentes, estos debían ser lavados y sumergidos, o bien sonicados en HNO₃ (entre 1 y 10 % v/v).

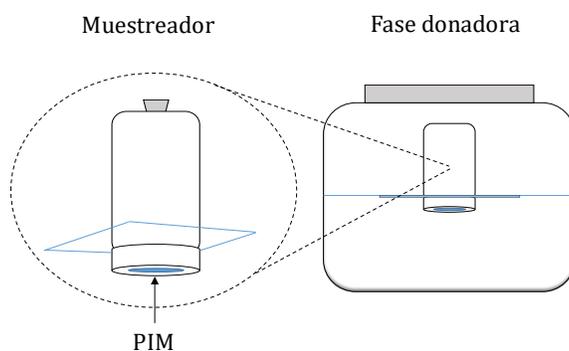


Figura 15 Esquema del dispositivo de muestreo (izquierda) y contenedor de la fase donadora (derecha).

III.6.1.3 Estudios de muestreo pasivo

Los experimentos llevados a cabo bajo régimen pasivo consistieron en exponer al muestreador a un volumen definido de la fase donadora para permitir el libre flujo del Cu(II) a la fase receptora a través de la membrana. Para ello, el dispositivo fue adicionado con una alícuota de la fase receptora (10 mL de HCl, 10^{-2} mol L⁻¹) y expuesto a un volumen de 500 mL de la fase donadora (MES 10^{-2} mol L⁻¹, pH 6.6). Previo a la exposición de cada dispositivo a la fase donadora, se permitió que los frascos contuvieran a la fase receptora durante 24 h para verificar la ausencia de fugas, tras lo cual el experimento podía proceder.

El contenedor de la fase donadora consistió en un frasco de vidrio de 1.0 L de capacidad con taparrosca para evitar cualquier evaporación (Figura 15). Cada experimento se realizó por triplicado, en ausencia de agitación y un dispositivo por contenedor. La duración mínima de los experimentos fue de 7 días y el tiempo máximo de muestreo 13 días, con la toma de alícuotas cada tercer día después de transcurrido el día tres del muestreo. La concentración analítica de Cu(II) en la fase donadora fue 10^{-4} mol L⁻¹.

III.6.1.4 Evaluación de la respuesta del muestreador

Una forma simple de evaluar la exactitud de un muestreador pasivo como estimador de la concentración de un analito a un tiempo t , es a través del cociente de concentraciones C_{PIM}/C_{FAAS} , donde C_{PIM} representa la concentración de Cu(II) estimada por el muestreador (mediante su ecuación de calibración), y C_{FAAS} la concentración del metal en fase donadora; determinada directamente por absorción atómica (o bien, cualquier técnica analítica de referencia). Consecuentemente, toda vez que el valor estimado se aproxime al real, el cociente tenderá a la unidad. No obstante, el valor de C_{PIM} sólo puede ser calculado una vez calibrado el sistema.

III.6.2 Influencia del volumen de la fase donadora

Las aplicaciones principales de las membranas poliméricas se enfocan al transporte y separación de un analito, por ello es deseable obtener una alta eficiencia², sin embargo, para aplicar un material al muestreo pasivo el principio que se sigue es contrario: el muestreador no debe alterar el medio de muestreo para evitar la disminución de la concentración del analito que monitorea y los equilibrios en los que está involucrado. Una forma de asegurar que el dispositivo no modifica el medio es mediante el criterio de depleción despreciable³, el cual establece que la cantidad extraída por el dispositivo de muestreo debe ser menor al 5 % de la concentración del analito en el medio. En experimentos previos (etapa III) se ha indicado que tras 11 días de monitoreo, la PIM disminuía hasta un 20 % la concentración inicial de Cu(II). En este sentido, se investigó la capacidad del dispositivo de cumplir con el criterio durante la fase integrativa, para tal efecto se evaluaron distintos volúmenes de fase donadora.

III.6.2.1 Procedimiento experimental

El efecto del volumen de la fase donadora sobre la preconcentración y estimación del Cu(II) se evaluó mediante la exposición del dispositivo a distintos volúmenes de fase donadora (0.5, 3 y 21 L) durante un periodo de 11 días. El volumen de fase receptora y la concentración del metal se mantuvieron constantes en todos los casos (10 mL y 1×10^{-4} mol L⁻¹, respectivamente). Los experimentos se realizaron sin aplicación de agitación, sin embargo, el dispositivo se retiraba del contenedor de la fase donadora cada 24 h y este último se agitaba manualmente durante aproximadamente un minuto para favorecer la homogeneización del medio. Finalmente, el dispositivo se colocaba nuevamente en el medio.

III.6.2.2 Resultados

La exposición del dispositivo a distintos volúmenes de fase donadora demostró que con el aumento del volumen de la fase donadora, la cantidad de Cu(II) extraído disminuía a lo largo del tiempo (Figura 16A). Después de un periodo de 11 días, el Cu(II) remanente en la fase donadora fue: 87.13 ± 1.4 , 97.22 ± 3.5 , 97.83 ± 2.04 %, para los volúmenes 0.5, 3 y 21 L, respectivamente. Esta tendencia puede ser explicada con base en el incremento de las moles de Cu(II) disponibles en el medio a medida que la relación $V_{\text{donadora}}/V_{\text{receptora}}$ tiende a un repositorio infinito. Lo anterior no sugiere un cambio en el comportamiento del material, sino un efecto directo de la cantidad de materia disponible en el medio. En el sistema SPMD, la calibración bajo condiciones estáticas ha mostrado que la integración del analito en la fase receptora sigue una cinética de primer orden con una constante de velocidad que es dependiente, entre otros factores, del volumen muestreado, V_w , de modo que el valor de la constante de velocidad puede ser alto cuando el volumen de la fase donadora es pequeño en comparación con la capacidad de sorción del muestreador, pero a medida que $V_w \rightarrow \infty$ (reservorio infinito) la velocidad disminuye⁴. En el sistema SPMD, por tanto, la acumulación en el muestreador, así como la depleción favorecen la tendencia al equilibrio, siendo esta última insignificante cuando $V_w \rightarrow \infty$. Así, ambos sistemas sugieren que, para una cantidad de sustancia constante, el volumen muestreado afecta la depleción del analito. Las observaciones realizadas indican que con un sistema PIM como muestreador pasivo es posible cumplir con el criterio de la depleción despreciable.

Por otro lado, al graficar los valores de $C_{\text{PIM}}/C_{\text{FAAS}}$ en función de log del volumen de la fase donadora (Figura 16B) se observa que la estimación de la concentración de Cu(II) es

comparable a la determinada directamente mediante FAAS. Lo que demuestra que la capacidad de predicción del dispositivo es independiente del volumen muestreado.

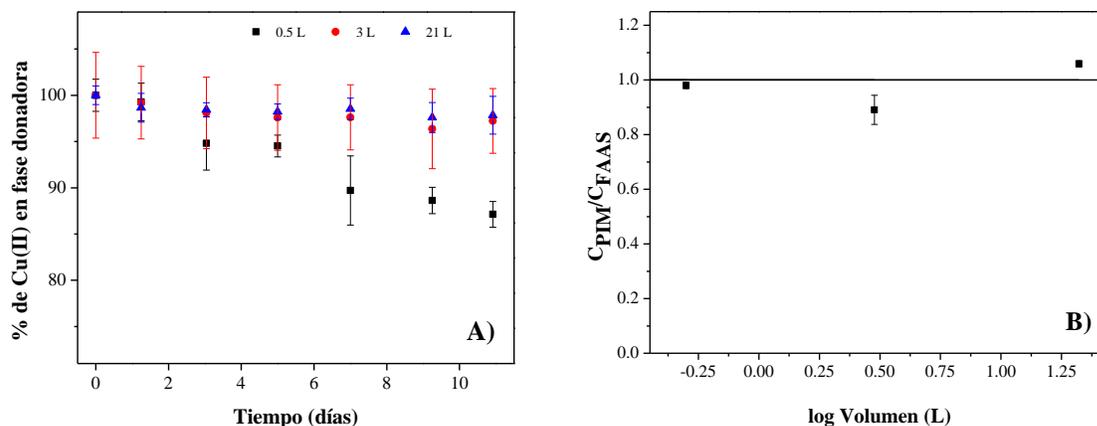


Figura 16 A) efecto del volumen de la fase donadora sobre el transporte de Cu(II). Valores representados como porcentaje de Cu(II) remanente en la fase donadora durante un periodo de 11 días B) estimación de la concentración de Cu(II) en fase donadora a distintos volúmenes. Valores representados como C_{PIM}/C_{FAAS} en función de log del volumen de la fase donadora. Concentración inicial de Cu(II) = 1×10^{-4} mol L⁻¹.

III.6.3 Influencia de la concentración inicial de Cu(II)

III.6.3.1 Procedimiento experimental

Se evaluó el efecto de la concentración inicial de Cu(II) en la fase donadora exponiendo al dispositivo a distintas concentraciones del metal en el intervalo de 1×10^{-8} a 1×10^{-4} mol L⁻¹.

Los incrementos correspondieron a un orden de magnitud. El experimento tuvo una duración de 11 días con alícuotas a los 0, 1, 2, 3, 4, 7, 9 y 11 días. La cuantificación del metal se realizó mediante ICP-OES empleando $\lambda = 224.7$ nm.

III.6.3.2 Resultados

En un sistema acuático real, la primera variable a la que ha de enfrentarse el dispositivo es a los niveles de concentración en los que se encuentra el analito de interés. Dado que la concentración del Cu(II) puede fácilmente variar entre un sistema y otro, resulta indispensable evaluar el efecto que ejerce la concentración sobre la capacidad de predicción del dispositivo. En los experimentos de muestreo se observó que la acumulación de Cu(II) en la fase receptora fue proporcional a la concentración inicial en la fase donadora. Estos resultados coinciden con lo descrito en Almeida et. al para el muestreo pasivo de Zn(II) usando una PIM con PVC y D2EHPA⁵, quienes observaron una correlación lineal entre la concentración de la fase donadora y los perfiles del Zn(II), sugiriendo que el flujo del metal a través de la membrana, J , estaba determinado por la concentración de la fase donadora, C , según la ley de difusión de Fick:

$$J = PC \quad (26)$$

Se realizó la estimación de la concentración del metal en la fase donadora a través de los perfiles de masa acumulada de Cu(II) y los valores obtenidos se compararon con la concentración real del metal (determinada mediante ICP-OES). Al graficar el logaritmo base diez de ambos grupos de datos, se observó entre ellos una correlación lineal positiva, tal como se observa en la Figura 17 ($R^2 = 0.9415$). Cabe mencionar que el dispositivo fue capaz de estimar la concentración del metal, incluso para el caso de la concentración más baja evaluada ($3.57 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$), lo cual fue favorecido por el proceso de preconcentración en la fase receptora. Esta última observación es relevante dado que los muestreadores pasivos suelen monitorear analitos en niveles de trazas⁶. Sin embargo, a diferencia de estos últimos, la PIM,

como material de muestreo, ofrece como ventajas: la captación y preconcentración del analito en un solo paso⁷, evitando con ello la elución del analito previo al análisis.

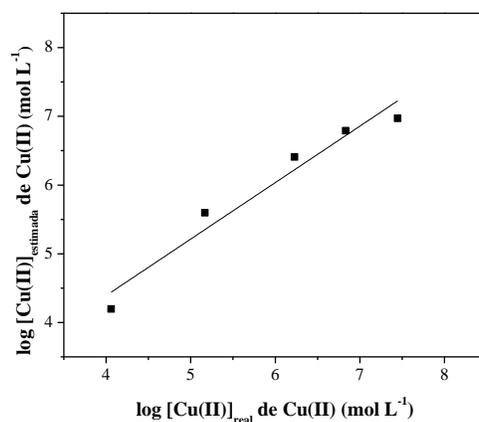


Figura 17 Estimación de Cu(II) a distintas concentraciones iniciales del metal en fase donadora (variables representadas como log). Concentraciones evaluadas: 3.57×10^{-8} , 1.46×10^{-7} , 5.95×10^{-7} , 6.80×10^{-6} , $8.70 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

III.6.4 Influencia de la temperatura sobre el muestreo pasivo de Cu(II)

A partir del fenómeno de transferencia de masa, basada en la ley de difusión de Fick, se asume que los muestreadores pasivos trabajan bajo un régimen de estado estacionario. No obstante, el coeficiente de difusión (para muestreadores difusivos como el DGT) y la permeabilidad (para muestreadores de permeación como la PIM) son parámetros que dependen de factores como la temperatura y concentración en el medio de muestreo, lo que puede dar origen a variaciones en la captación del analito. Por lo anterior, resulta importante estudiar cómo influye la temperatura sobre el muestreo pasivo de Cu(II) al emplear un sistema PIM.

III.6.4.1 Procedimiento experimental

Se evaluó el efecto de la temperatura sobre el muestreo pasivo y estimación de la concentración de Cu(II) en el intervalo 20-35 °C. Los valores de temperatura se evaluaron en incrementos de 5 °C. Los experimentos se llevaron a cabo en una cámara de clima constante al 50 % de humedad relativa, con una concentración inicial del metal 1×10^{-4} mol L⁻¹. Cada experimento se realizó por triplicado y tuvo una duración de 11 días.

III.6.4.2 Resultados

Con el incremento en la temperatura, la estimación de Cu(II), evaluada como C_{PIM}/C_{FAAS} , resultó en la obtención de sobrestimaciones a partir de los 30 °C (Figura 18A). Este comportamiento puede entenderse como una consecuencia del incremento en el flujo del metal en la fase acuosa y a través de la membrana tal como establece la expresión tipo Arrhenius:

$$J(t) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (27)$$

Donde, A , es el factor pre exponencial; T , la temperatura absoluta (K); R , la constante de los gases ideales ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); y E_a , la energía de activación aparente del sistema. Dado que el flujo depende de la temperatura, a concentración constante la permeabilidad del sistema incrementará, según indica la ecuación (27) y, por ende, las estimaciones de la ecuación de calibración (Ec. 24), tal como sugieren los resultados (Figura 18B).

Además de los procesos difusionales que ocurren en la capa límite de difusión⁸, con el incremento de la temperatura es posible que tengan lugar algunos procesos internos en la membrana, e. g., la disminución de la viscosidad del plastificante y la movilidad del polímero

base⁹; lo que contribuiría de modo adicional a incrementar el flujo del metal. Por otra parte, al graficar $\ln J = f(1/T)$ (Figura 18B), se obtuvo la ecuación de la recta ($R^2 = 0.9765$):

$$\ln J = -4054.136(1/T) - 8.903 \quad (28)$$

La expresión (28) permitió determinar el tipo de proceso que controlaba la transferencia de masa en la membrana¹⁰ mediante el cálculo de la energía de activación del sistema, E_a , cuyo valor fue $33.706 \text{ kJ mol}^{-1}$. Por convención se considera que un proceso físico tiene una energía de activación menor a 20 kJ mol^{-1} , mientras que un proceso químico supera los 40 kJ mol^{-1} . El valor E_a calculado sugiere que la velocidad de permeación a través de la membrana está controlada por una mezcla de procesos cinético-difusionales, lo que significa que la velocidad de al menos uno de los pasos del mecanismo de reacción es comparable con los procesos difusionales⁷. Esto último coincide con las observaciones realizadas en la sección III: la transferencia de masa no es un proceso controlado enteramente por los procesos difusionales, sino que en ella intervienen reacciones interfaciales.

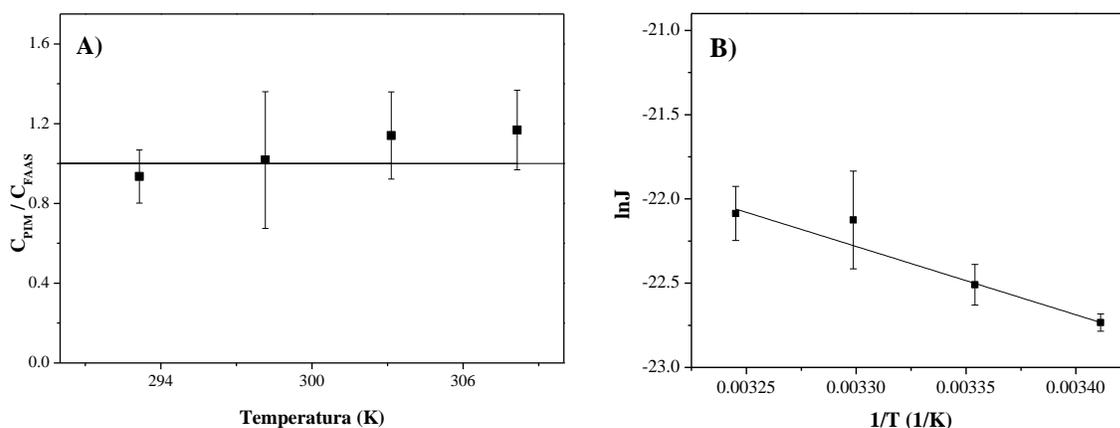


Figura 18 A) efecto de la temperatura sobre la estimación de Cu(II). Respuesta evaluada como C_{PIM}/C_{FAAS} B) gráfico tipo Arrhenius del transporte de Cu(II) a través de la membrana. Intervalo de temperaturas: 20 - 35 °C (293.15 - 308.15 K).

No es de extrañar que el proceso de difusión a través de la DBL ejerza una influencia importante si se considera que la longitud de la DBL, d_a , debe ser máxima en ausencia de agitación. Después de la exposición de las membranas al medio de muestreo, estas adquirirían una ligera coloración amarilla; por lo tanto, de un modo cualitativo podría sugerirse que la reacción de disociación del complejo en la interfase membrana/fase receptora es suficientemente lenta y comparable al proceso de difusión en la DBL. La ecuación (19) sugiere incluso la influencia de la k_{-1} (pseudo constante de velocidad de reacción). Por su parte, la reacción en la interfase donadora/membrana debe ser más rápida, pues el Kelex-100 se encuentra en forma neutra debido al pH de trabajo, y la ausencia de micelas sobre la superficie del material¹¹. Sugiriendo así que al menos dos procesos, la difusión del metal a través de la DBL y la reacción de disociación en la interfase membrana/fase receptora pueden contribuir considerablemente al proceso de transferencia de masa.

III.6.5 Influencia de la velocidad de agitación

Los procesos de separación y transporte basados en PIMs suelen realizarse bajo agitación constante, con el objetivo de disminuir el tiempo de difusión del analito hacia y desde la superficie del material. Sin embargo, en el régimen de muestreo pasivo es relevante el efecto de la DBL sobre la capacidad de estimación del muestreador, ya que las condiciones hidrodinámicas son un parámetro intrínsecamente asociado al medio de muestreo. En algunos sistemas de LM y SLM¹² la eficiencia en el transporte de analitos puede regirse total o parcialmente por la difusión del analito a través de la DBL, mientras que en otros queda regido por la cinética de las reacciones interfaciales. En esta sección se describirá la evaluación de la capacidad de predicción del muestreador en condiciones no estáticas.

III.6.5.1 Procedimiento experimental

Se realizó el transporte de Cu(II) a distintas velocidades de agitación: 0, 50, 100, 150 y 200 rpm con ayuda de un agitador orbital. El experimento tuvo una duración de 7 días con alícuotas tomadas a los días 0, 1, 3, 5 y 7.

III.6.5.2 Resultados

Considerando que el sistema está regido por un proceso de transferencia de masa mixto y que el medio de muestreo, en términos macroscópicos, se mantiene estático, resultó previsible que la agitación debería ejercer una influencia importante sobre el transporte del Cu(II), tal como se aprecia en la Figura 19. No obstante el cambio en los perfiles de acumulación del Cu(II); en el intervalo 0-150 rpm, la agitación del medio pareció no ejercer un efecto significativo sobre la capacidad de predicción del muestreador, dadas las estimaciones observadas (Figura 20A). Sin embargo, a 200 rpm la magnitud de la fuerza de agitación del medio provocó la sobrestimación del metal. Los resultados obtenidos por el estudio de este factor contrastan con sistemas como el DGT¹³ o el sistema o-DGT¹⁴ para el mismo intervalo de velocidades (0 - 200 rpm), donde el efecto de la velocidad de agitación sobre la magnitud de la DBL es más pronunciado, haciendo que el proceso sea enteramente controlado por la difusión a través del gel difusivo.

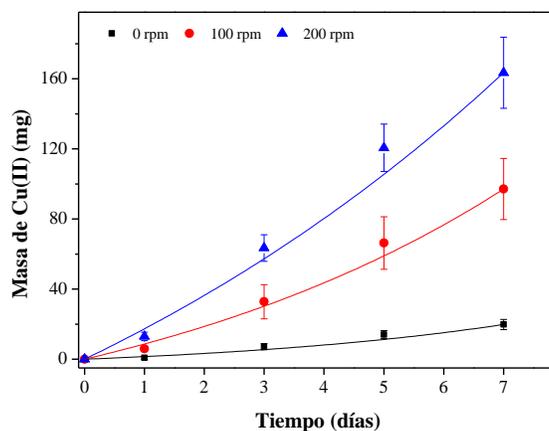


Figura 19 Perfiles de acumulación del Cu(II) en la fase receptora a distintas velocidades de agitación (0, 100 y 200 rpm). Monitoreo: 7 días.

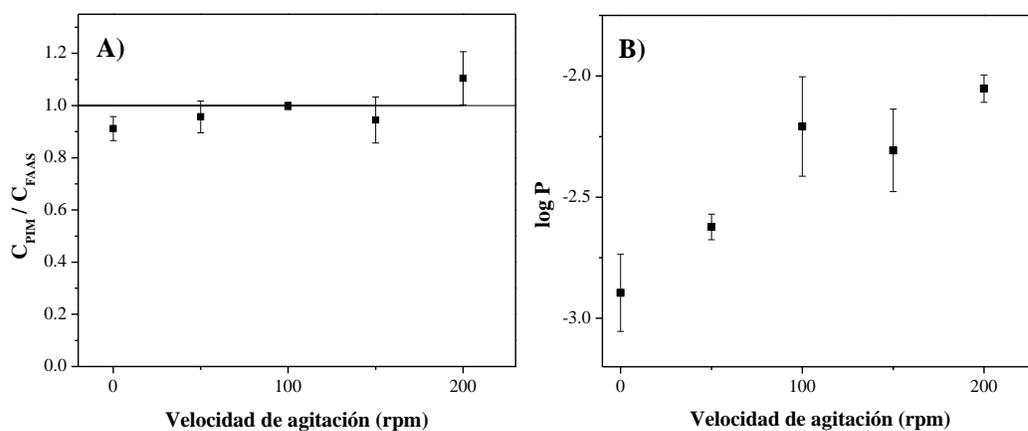


Figura 20 A) efecto de la velocidad de agitación sobre la estimación de Cu(II). Respuesta evaluada como C_{PIM}/C_{FAAS} **B)** dependencia del $\log P$ con la velocidad de agitación (rpm). Intervalo de velocidades de agitación: 0 – 200 rpm.

En sistemas de SLM¹⁵ se ha observado que cuando el grosor de la DBL alcanza un valor mínimo constante por efecto de la velocidad de agitación del medio, la permeabilidad de la membrana se hace independiente de esta última. De acuerdo con lo anterior, al evaluar la permeabilidad ($\log P$) de la PIM como función de la velocidad de agitación (Figura 20B), resulta notorio que la DBL disminuyó su grosor a medida que se incrementó la velocidad de

agitación (0-200 rpm), pero sin alcanzar un valor mínimo, ya que la permeabilidad ($\log P$) nunca llegó a ser independiente de la velocidad de agitación. Algunos reportes^{16, 17} sugieren que la velocidad de agitación sólo incrementa ligeramente la eficiencia en el transporte en sistemas PIMs, ya que la difusión a través de la membrana ejerce mayor influencia sobre la velocidad de extracción (efecto que se sugiere es causado por la composición y morfología de la membrana¹⁸). En este sentido, es posible que el régimen mixto (cinético-difusional) que controla la transferencia de masa a través de la PIM, haya atenuado el efecto de la agitación dentro del intervalo evaluado.

III.6.6 Influencia de la fuerza iónica

En sistemas DGT, los resultados por efecto de la fuerza iónica han mostrado grandes disimilitudes¹⁹, especialmente a valores bajos ($\approx 10^{-5}$ mol L⁻¹), donde se ha observado que los datos no ajustan a la teoría. Los estudios para discutir dicho comportamiento han sido diversos^{20, 21}. El mismo contraste entre investigaciones ha ocurrido a valores altos de fuerza iónica (≈ 1 mol L⁻¹), donde la exactitud y precisión del muestreador disminuyen drásticamente^{14, 21}, o bien son independientes de este parámetro^{22, 23}. Por su parte, en sistemas propuestos para muestreo pasivo con PIMs²⁴, la fuerza iónica no ha sido una variable estudiada hasta el momento.

III.6.6.1 Procedimiento experimental

A varias disoluciones donadoras independientes se les ajustó el valor de la fuerza iónica y se realizó el muestreo pasivo de Cu(II). Los valores de fuerza iónica evaluados fueron: 0.5, 0.1, 0.01 y 3.9×10^{-3} mol L⁻¹. El ajuste se realizó por adiciones de NaNO₃. El menor valor de fuerza iónica evaluada corresponde a la fuerza iónica propia del medio [MES 10^{-2} mol L⁻¹, pH = 6.6 y $C_{\text{Cu(II)}} = 10^{-4}$ mol L⁻¹].

III.6.6.2 Resultados

Tras 11 días de monitoreo, las estimaciones sugieren que, dentro del intervalo evaluado, la capacidad de predicción del muestreador es independiente de la fuerza iónica (Figura 21A). Este comportamiento coincide con reportes previos para el muestreo de Cu(II) con sistemas DGT²⁵, donde las estimaciones fueron independientes a valores de $I > 10^{-4}$ mol L⁻¹. Cabe mencionarse que el valor $I = 3.9 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ (el menor valor de fuerza iónica evaluada), fue impuesto por la propia fuerza iónica del medio, limitando así la evaluación del efecto que tienen valores más bajos de fuerza iónica sobre la cantidad de Cu(II) transportada.

Por otra parte, al evaluar $\log P = f(\log[NaNO_3])$, se observó que los valores de permeabilidad se mantuvieron prácticamente constantes (Figura 21B). En sistemas de HFSLM¹⁵ se ha sugerido que el incremento de la permeabilidad ($\log P$) con la fuerza iónica corresponde a un proceso controlado completamente por la difusión a través de la membrana, y cuando la permeabilidad es independiente de esta, el proceso queda controlado por la difusión a través de la DBL. En este contexto, los resultados obtenidos (Figura 21B) verifican la influencia de la DBL sobre el proceso general del transporte del Cu(II), incluso para el valor $I = 0.5$ mol L⁻¹. Estas observaciones resultan evidentes al considerar que, a diferencia del sistema HFSLM, los transportes se han realizado sin la aplicación de agitación. Adicionalmente, es probable que la presencia de los iones Na^+ y NO_3^- ejerza un efecto tal que, al disminuir sus concentraciones, la viscosidad del medio disminuya, aumentando así el flujo del metal²⁶ a través de la DBL, sin embargo, con un efecto menor.

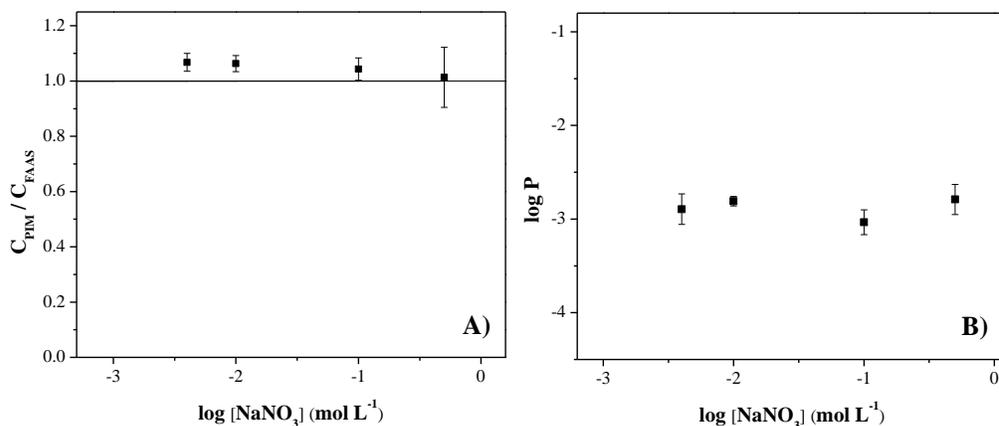


Figura 21 Efecto de la fuerza iónica sobre **A)** la estimación de Cu(II). Respuesta evaluada como C_{PIM}/C_{FAAS} **B)** dependencia de la permeabilidad ($\log P$) con la fuerza iónica (representado como el $\log [NaNO_3]$). Fuerza iónica: 3.9×10^{-3} , 0.01, 0.1 y 0.5 mol L⁻¹. Electrolito: NaNO₃.

III.6.7 Influencia del pH

III.6.7.1 Procedimiento experimental

La evaluación de la influencia del pH consistió en el muestreo pasivo del metal a distintos valores de acidez de la fase donadora en intervalo $4.5 \leq \text{pH} \leq 9.5$, con incrementos de una unidad. Todas las fases se tamponaron, y el pH de cada una se ajustó por la adición de HNO₃ o NaOH 3 mol L⁻¹.

III.6.7.2 Resultados

En la Figura 22A se aprecia el efecto que tuvo la acidez del medio sobre la capacidad de estimación del muestreador, donde tales estimaciones demostraron ser dependientes del pH del medio, según las siguientes observaciones: en el intervalo 4.5 - 5.5 ocurren sobreestimaciones, especialmente a pH 5.5, con una estimación de la concentración 24.6 % más elevada que la real (C_{FAAS}). En el intervalo 6.5 - 8.5, las estimaciones fueron

independientes del valor del pH. Es importante indicar que, a pH 9.5 no hubo transporte del metal a través de la membrana, lo que imposibilitó la estimación para tal valor de pH.

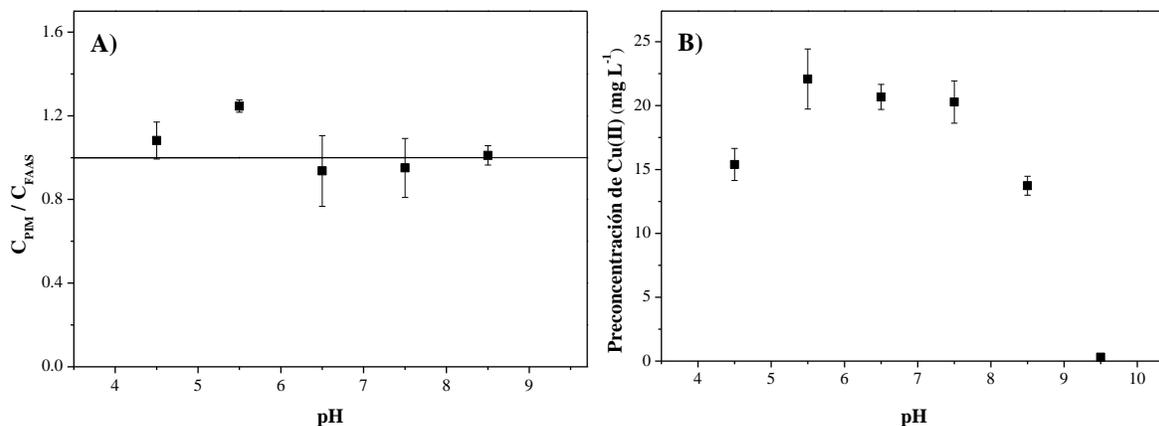


Figura 22 Influencia del pH sobre **A)** la respuesta del muestreador (C_{PIM}/C_{FAAS}) y **B)** la preconcentración del Cu(II) en la fase receptora.

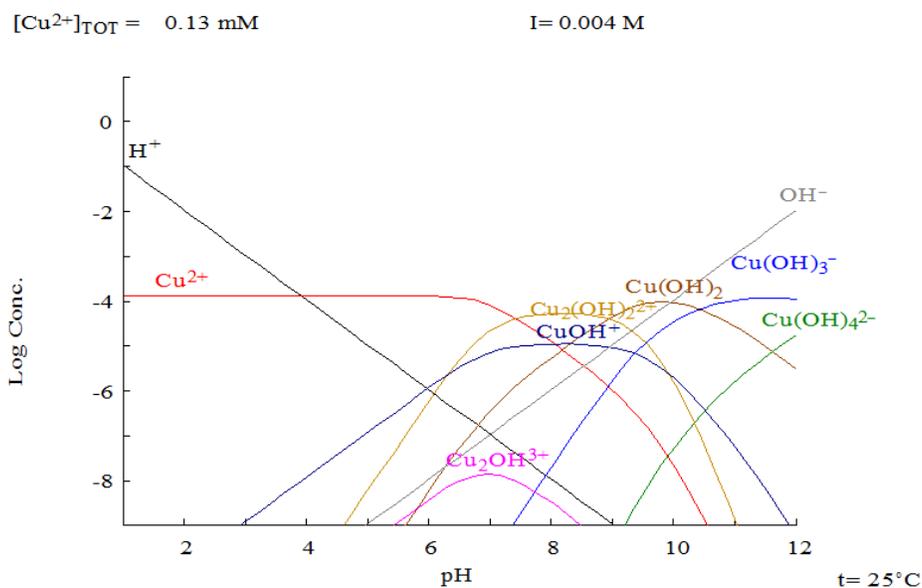


Figura 23 Diagrama logarítmico de concentraciones del Cu(II) ($C_{Cu(II)} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Diagrama obtenido con el software para equilibrio químico Hydra Medusa.

Considerando la naturaleza anfótera del Kelex-100 y de acuerdo con el mecanismo de reacción (Ec. 13), la extracción del metal se favorece cuando la especie libre (Cu^{2+}) predomina en el medio, tal como se observa en el diagrama logarítmico de concentraciones (Figura 23), donde el Cu^{2+} es la especie predominante a $pH \leq 6$. También debe considerarse que la permeabilidad de la membrana en la fase donadora depende del pH del medio según las ecuaciones (6) y (12). En este contexto, las sobreestimaciones en el intervalo $4.5 \leq pH \leq 5.5$ podrían estar asociadas a una mayor preconcentración de Cu(II) en la fase receptora (Figura 22B), causadas por el incremento en la permeabilidad de la membrana (Tabla XI). Por el contrario, con el incremento del pH ($6.5 \leq pH \leq 8.5$) se produjo un descenso en la fracción libre del metal por la formación de nuevas especies con los iones OH^- del medio [e.g. $CuOH^+$ y $Cu_2(OH)_2^{2+}$] cuyo transporte no es favorecido, lo que explicaría la disminución de la permeabilidad de la membrana resultando finalmente en la ausencia de transporte a pH 9.5 por formación y predominio de compuestos menos solubles [probablemente la especie $Cu(OH)_2$].

La variación de la permeabilidad por el efecto del pH puede inferirse al representar la preconcentración del Cu(II) en la fase receptora como función del pH (Figura 22B). En sistemas de HFSLM²⁷ se ha reportado un perfil similar. Debe hacerse notar que, en el intervalo evaluado de pH, no se observó la precipitación del metal ni en la fase donadora ni sobre la superficie de la membrana, lo cual sugiere que las variaciones en la estimación están directamente relacionadas con la especiación del metal.

Tabla XI Permeabilidad de la membrana a distintos valores de pH de fase donadora.

<i>pH</i>	<i>Permeabilidad (cm min⁻¹)</i>	<i>Desviación estándar (cm min⁻¹)</i>
4.5	3.9x10 ⁻⁴	± 2.2 x10 ⁻⁴
5.5	5.3 x10 ⁻⁴	± 8.3 x10 ⁻⁵
6.5	2.4 x10 ⁻⁴	± 9.2 x10 ⁻⁵
7.5	7.2 x10 ⁻⁴	± 1.4 x10 ⁻⁴
8.5	2.9 x10 ⁻⁴	± 1.7 x10 ⁻⁴

III.6.8 Muestreo pasivo de Cu(II) en presencia de aniones

En un sistema acuático, no sólo la acidez del medio, sino también la presencia de iones son capaces de afectar la especiación del Cu(II). En aguas marinas, las especies predominantes del Cu(II) son: $Cu(OH)_2$, $CuCO_3$ y Cu^{2+} ; mientras que, en aguas naturales las especies predominantes de este metal son las sales cúpricas (cloruros, nitratos y sulfatos)²⁸. Debido a la importancia que puede tener la presencia de iones en el medio, se realizó el muestreo pasivo de Cu(II) en presencia de algunos aniones inorgánicos (cloruros, carbonatos, fosfatos y sulfatos) y se evaluó su efecto sobre la capacidad de predicción del muestreador.

III.6.8.1 Procedimiento experimental

Para evaluar el efecto por la presencia de aniones sobre el transporte y estimación de la concentración de Cu(II), se realizó el muestreo pasivo en presencia de Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} y PO_4^{3-} ; a dos concentraciones: 1×10^{-2} y 1×10^{-4} mol L⁻¹. La influencia de cada anión se evaluó independientemente. Condiciones de la fase donadora: buffer MES 10^{-2} mol L⁻¹, pH 6.6 y $C_{Cu(II)} = 1 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Adicionalmente, se realizó el transporte en ausencia de aniones

III.6.8.2 Resultados

En la Figura 24A se aprecia el efecto sobre la estimación de Cu(II) por la presencia de aniones en concentración 1×10^{-4} mol L⁻¹. De acuerdo con los resultados, la presencia de los aniones Cl^- , SO_4^{2-} , no afectó la capacidad de predicción del muestreador, sin embargo, se observaron desviaciones en las estimaciones, tal como indican los coeficientes de variación (CV) correspondientes: control = 9.1, cloruros = 16.7, sulfatos = 18.8 %. En presencia de CO_3^{2-} , además de una alta dispersión (CV = 24.6 %), se obtuvieron sobreestimaciones de la concentración.

Por otra parte, la presencia de aniones provocó una ligera disminución en la acumulación del metal en la fase receptora (Figura 24B). Los valores de permeabilidad mostrados en la Tabla XII sugieren que esta disminución se debe a la formación de especies con velocidades de difusión (desde el seno de la disolución hasta la interfase donadora/membrana) menores respecto a la especie libre.

Tabla XII Permeabilidades de la membrana por presencia de aniones.

Anión	Permeabilidad (cm min ⁻¹)	Desviación estándar (cm min ⁻¹)
control	7.7×10^{-4}	8.3×10^{-5}
Cl^-	7.2×10^{-4}	1.4×10^{-4}
SO_4^{2-}	7.2×10^{-4}	1.0×10^{-6}
CO_3^{2-}	7.2×10^{-4}	2.9×10^{-4}

Entre los aniones evaluados se incluyó al anión fosfato, ya que este es un contaminante común en aguas residuales urbanas y de agricultura²⁹. En presencia del PO_4^{3-} , se observó una disminución considerable en el transporte del metal (45.6 % respecto al control). La disminución fue debida a la formación de especies estables y poco solubles [posiblemente la especie $Cu_3(PO_4)_2$, pKs = 36.85]. Además, la concentración del metal en el medio quedó

por debajo del límite de detección (FAAS) por formación del precipitado, imposibilitando calcular los valores de permeabilidad; en consecuencia, no fue posible realizar la estimación de la concentración.

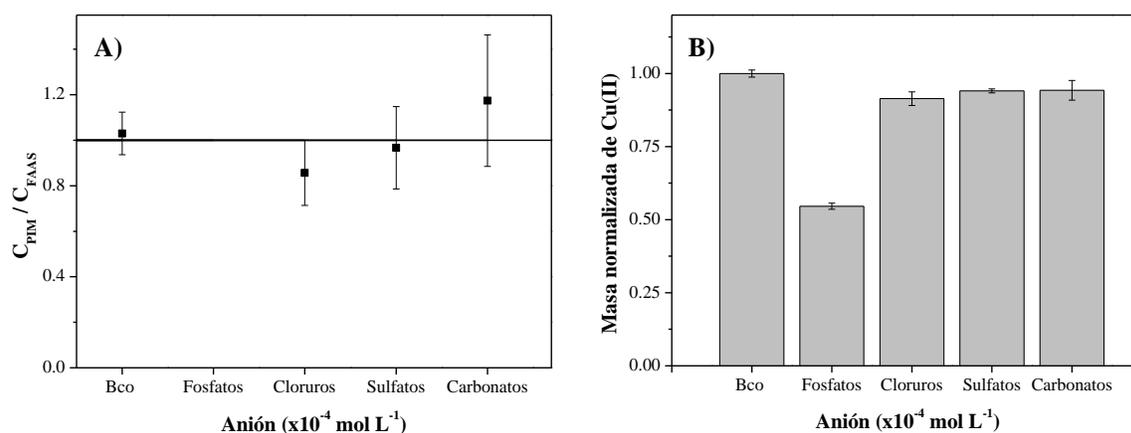


Figura 24 Efecto de la presencia de aniones inorgánicos sobre **A)** la estimación del Cu(II) (respuesta evaluada como C_{PIM}/C_{FAAS}) y **B)** acumulación del Cu(II) en la fase receptora (valores normalizados por el control). Aniones: PO_4^{3-} , Cl^- , SO_4^{2-} y CO_3^{2-} . Concentración de Cu(II) y aniones: $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Al incrementar la concentración de los aniones ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), se observó que el Cl^- y el SO_4^{2-} no afectaron la capacidad de estimación del muestreador (Figura 25A), tal como ocurrió al evaluarlos en concentración $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Sin embargo, en presencia de PO_4^{3-} y CO_3^{2-} , la estimación del metal no fue posible, dado que a las concentraciones empleadas el metal precipitó, lo que se observó incluso en la ausencia del transporte y falta de acumulación del metal en la fase receptora (Figura 25B). Como se mencionó anteriormente, la ausencia transporte y la disminución en la preconcentración de Cu(II) en la fase receptora pudo ser debida a la formación de complejos entre el Cu(II) y los distintos aniones.

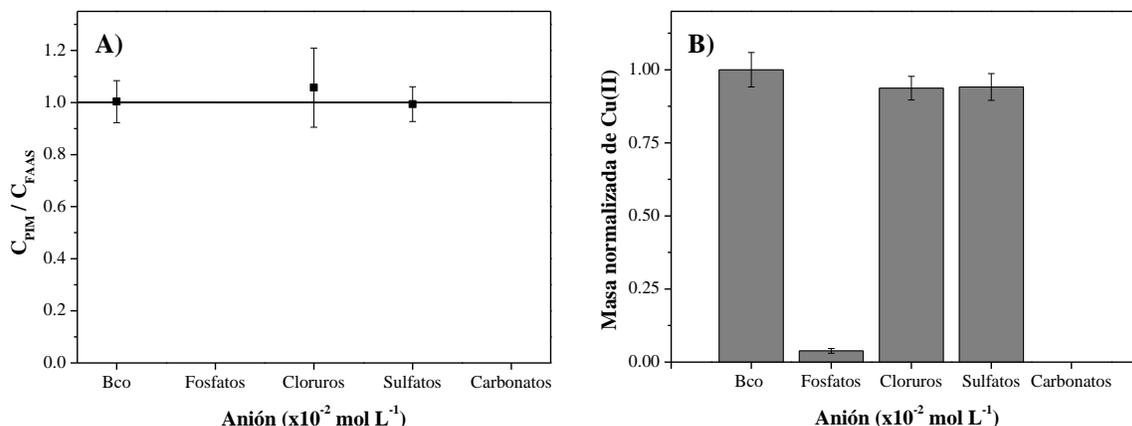


Figura 25 Efecto de la presencia de aniones inorgánicos sobre **A)** la estimación del Cu(II) (respuesta evaluada como C_{PIM}/C_{FAAS}) y **B)** la acumulación del metal en la fase receptora (valores normalizados por el control). Aniones evaluados: PO_4^{3-} , Cl^- , SO_4^{2-} y CO_3^{2-} . Concentración de Cu(II) y aniones: 1×10^{-4} y $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

Es posible que las desviaciones observadas en las estimaciones estén relacionadas con la técnica de referencia para la cuantificación del metal, FAAS, ya que esta permite determinar la concentración del metal total, mientras que la estimación según la ecuación de calibración (Ec. 24) se expresa en términos del metal libre, por lo que sería factible pensar que si estos valores (concentración total y fracción libre) difieren considerablemente, entonces habrá desviaciones en las estimaciones.

III.6.9 Conclusiones sobre la etapa IV. Estudios de muestreo pasivo: Efectos asociados al medio de muestreo

Se realizó el muestreo pasivo de Cu(II) bajo la influencia de algunas variables asociadas a sistemas acuáticos tales como la temperatura, agitación, fuerza iónica, pH y presencia de aniones inorgánicos. También se evaluaron algunas variables como el volumen y concentración del metal en fase donadora. De los resultados se obtuvieron las siguientes observaciones generales:

Se aplicó con la ecuación de calibración para la estimación de Cu(II) (bajo distintas condiciones del medio de muestreo), obteniendo resultados similares a la cuantificación directa.

El régimen de transporte para este sistema PIM involucra una mezcla de procesos difusivos y cinéticos, de forma tal que la velocidad de al menos una de las reacciones en las interfases de la membrana es lo suficientemente lenta como para controlar el proceso de transferencia de masa.

En el monitoreo del Cu(II) sin aplicación de agitación el grosor de la DBL es máxima; sin embargo, esto no afectó la capacidad de predicción del muestreador debido, probablemente, a las contribuciones cinéticas.

La composición de la membrana juega un papel determinante en el muestreo pasivo; por ende, la optimización del material es esencial para la obtención de flujos bajos y controlados.

La concentración, temperatura y velocidad de agitación tienden a incrementar el flujo del metal a través de la membrana, siendo la temperatura el parámetro que causa el efecto más

pronunciado cuando $T \geq 30$ °C. La fuerza iónica no ejerció un efecto significativo sobre la capacidad de estimación del muestreador.

El pH del medio influyó sobre la especiación del Cu(II). Del mismo modo, la presencia de los aniones CO_3^{2-} y PO_4^{3-} afectaron la especiación del metal por formación de especies insolubles. Por ende, la capacidad del muestreador dependió de la acidez del medio, así como de la presencia de algunos aniones capaces de formar especies estables y poco solubles a determinadas concentraciones.

A pesar de la dependencia del muestreador por las variables estudiadas, las desviaciones en las concentraciones estimadas no rebasaron en promedio el 20 % de la concentración real del metal lo que demuestra la robustez de la PIM como material para fines de muestreo pasivo.

III.6.10 Referencias

1. Almeida, M. I. G. S.; Silva, A. M. L.; Coleman, R. A.; Pettigrove, V. J.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D. Development of a passive sampler based on a polymer inclusion membrane for total ammonia monitoring in freshwaters. *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, *408* (12), 3213-3222.
2. Rodríguez de San Miguel, E.; Hernández-Andaluz, A. M.; Bañuelos, J. G.; Saniger, J. M.; Aguilar, J. C.; de Gyves, J. LIX®-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport: 1. Composition–performance relationships through membrane characterization and solubility diagrams. *Mater. Sci. Eng., A* **2006**, *434* (1), 30-38.
3. Mayer, P.; Parkerton, T. F.; Adams, R. G.; Cargill, J. G.; Gan, J.; Gouin, T.; Gschwend, P. M.; Hawthorne, S. B.; Helm, P.; Witt, G.; You, J.; Escher, B. I. Passive sampling methods for contaminated sediments: Scientific rationale supporting use of freely dissolved concentrations. *Integr. Environ. Assess. Manag.* **2014**, *10* (2), 197-209.
4. Booi, K.; Branislav, V.; James N., H.; *Compr. Anal. Chem.*; Greenwood, R., Mills, G., Vrana, B., Eds. Elsevier: Amsterdam 2007.
5. Almeida, M. I. G. S.; Chan, C.; Pettigrove, V. J.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D. Development of a passive sampler for Zinc(II) in urban pond waters using a polymer inclusion membrane. *Environ. Pollut.* **2014**, *193*, 233-239.
6. Roig, N.; Nadal, M.; Sierra, J.; Ginebreda, A.; Schuhmacher, M.; Domingo, J. L. Novel approach for assessing heavy metal pollution and ecotoxicological status of rivers by means of passive sampling methods. *Environ. Int.* **2011**, *37* (4), 671-677.
7. Bautista-Flores, A. N.; Rodríguez de San Miguel, E.; de Gyves, J.; Jönsson, J. Å. Optimization, evaluation, and characterization of a hollow fiber supported liquid membrane for sampling and speciation of lead(II) from aqueous solutions. *J. Membr. Sci.* **2010**, *363* (1), 180-187.
8. Konczyk, J.; Kozłowski, C.; Walkowiak, W. Removal of chromium(III) from acidic aqueous solution by polymer inclusion membranes with D2EHPA and Aliquat 336. *Desalination* **2010**, *263* (1), 211-216.
9. Fontàs, C.; Tayeb, R.; Dhahbi, M.; Gaudichet, E.; Thominet, F.; Roy, P.; Steenkeste, K.; Fontaine-Aupart, M.-P.; Tingry, S.; Tronel-Peyroz, E.; Seta, P. Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised. *J. Membr. Sci.* **2007**, *290* (1), 62-72.
10. Lazarova, Z.; Boyadzhiev, L. Kinetic aspects of copper (II) transport across liquid membrane containing LIX-860 as a carrier. *J. Membr. Sci.* **1993**, *78* (3), 239-245.
11. Aguilar Cordero, J. C. Extracción y transporte de cadmio (II) y plomo (II) mediante acarreadores selectivos en sistemas de membranas líquidas soportadas. Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2001.
12. Kislik, V. S.; *Liquid Membranes: principles and applications in chemical separations & wastewater treatment*. In: Kislik, V. S. (ed.), *Carrier-facilitated coupled transport through liquid membranes: General theoretical considerations and influencing parameters*, Chapter 2. Amsterdam: Elsevier, 2010.
13. Zhang, H.; Davison, W. Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. *Anal. Chem.* **1995**, *67* (19), 3391-3400.

14. Chen, C.-E.; Zhang, H.; Jones, K. C. A novel passive water sampler for in situ sampling of antibiotics. *J. Environ. Monit.* **2012**, *14* (6), 1523-1530.
15. Danesi, P. R. Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes. *Sep. Sci. Technol.* **1984**, *19* (11-12), 857-894.
16. Benosmane, N.; Guedioura, B.; Hamdi, S. M.; Hamdi, M.; Boutemour, B. Preparation, characterization and thermal studies of polymer inclusion cellulose acetate membrane with calix[4]resorcinarenes as carriers. *Mater. Sci. Eng., C* **2010**, *30* (6), 860-867.
17. Kolev, S. D.; St John, A. M.; Cattrall, R. W. Mathematical modeling of the extraction of uranium(VI) into a polymer inclusion membrane composed of PVC and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *J. Membr. Sci.* **2013**, *425-426*, 169-175.
18. Nghiem, L. D.; Mornane, P.; Potter, I. D.; Perera, J. M.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *J. Membr. Sci.* **2006**, *281* (1), 7-41.
19. Altier, A.; Jiménez-Piedrahita, M.; Rey-Castro, C.; Cecilia, J.; Galceran, J.; Puy, J. Accumulation of Mg to Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) Devices: Kinetic and Thermodynamic Effects of the Ionic Strength. *Anal. Chem.* **2016**, *88* (20), 10245-10251.
20. Alfaro-De la Torre, M. C.; Beaulieu, P.-Y.; Tessier, A. In situ measurement of trace metals in lakewater using the dialysis and DGT techniques. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *418* (1), 53-68.
21. Warnken, K. W.; Zhang, H.; Davison, W. Trace Metal Measurements in Low Ionic Strength Synthetic Solutions by Diffusive Gradients in Thin Films. *Anal. Chem.* **2005**, *77* (17), 5440-5446.
22. Pommier, A.-L.; Simon, S.; Buzier, R.; Guibaud, G. Evaluation of a mercapto-functionalized silica binding phase for the selective sampling of SeIV by Diffusive Gradients in Thin films. *Talanta* **2019**, *199*, 590-595.
23. Guibal, R.; Buzier, R.; Lissalde, S.; Guibaud, G. Adaptation of diffusive gradients in thin films technique to sample organic pollutants in the environment: An overview of o-DGT passive samplers. *Sci. Total Environ.* **2019**, *693*, 133537.
24. Almeida, M. I. G. S.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D. Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis - A review. *Anal. Chim. Acta* **2017**, *987*, 1-14.
25. Peters, A. J.; Zhang, H.; Davison, W. Performance of the diffusive gradients in thin films technique for measurement of trace metals in low ionic strength freshwaters. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *478* (2), 237-244.
26. Zhang, H.; Davison, W. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Anal. Chim. Acta* **1999**, *398* (2), 329-340.
27. Rodríguez-Morales, E. A.; Rodríguez de San Miguel, E.; de Gyves, J. Evaluation of the measurement of Cu(II) bioavailability in complex aqueous media using a hollow-fiber supported liquid membrane device (HFSLM) and two microalgae species (*Pseudokirchneriella subcapitata* and *Scenedesmus acutus*). *Environ. Pollut.* **2015**, *206*, 712-719.
28. EPA, Aquatic life ambient estuarine/marine water quality criteria for copper. In Agency, U. S. E. p., Ed. EPA Washington, D.C., 2016.
29. Bowes, M.; Jarvie, H.; Halliday, S. J.; Skeffington, R.; Wade, A.; Loewenthal, M.; Gozzard, E.; Newman, J.; Palmer-Felgate, E. Characterising phosphorus and nitrate inputs to a rural river using high-frequency concentration–flow relationships. *Sci. Total Environ.* **2015**, *511*, 608-620.

CAPÍTULO IV. CONTRIBUCIONES Y PERSPECTIVAS

Contribuciones

En este trabajo se ha descrito la optimización, calibración y evaluación en laboratorio de una membrana polimérica de inclusión al muestreo pasivo de Cu(II) en medios acuosos sintéticos.

A continuación, se describen las aportaciones principales de este trabajo:

La optimización de la composición es fundamental para la aplicación de una membrana polimérica de inclusión como muestreador pasivo. La optimización del material permitirá la obtención de un material estable, así como la obtención de flujos bajos y controlados.

La selección de los componentes de la membrana (acarreador, polímero base y plastificante) deberá considerar la naturaleza y reactividad del analito de interés. Si bien la gran mayoría de los acarreadores no son altamente selectivos, esto no deberá estrictamente entenderse como una limitación sino como una ventaja del material, ya que la técnica de muestreo pasivo es una técnica de monitoreo.

Como parte del proceso de calibración del muestreador pasivo es indispensable conocer el mecanismo de transporte del analito a través de esta, ya que las membranas poliméricas de inclusión son materiales de naturaleza reactiva.

Finalmente, en este trabajo se evaluó el comportamiento y la capacidad de predicción de una membrana polimérica de inclusión bajo diferentes condiciones del medio siguiendo un régimen de monitoreo pasivo para el catión metálico Cu(II).

Perspectivas

A lo largo del desarrollo de este trabajo de investigación se encontraron varias oportunidades para la extensión del proyecto. Las perspectivas que se tienen para este trabajo son numerosas, entre ellas se citan las siguientes:

Aplicar y evaluar el muestreador pasivo en un medio acuoso natural.

Extender los estudios de muestreo pasivo en presencia de otros cationes metálicos.

Para un muestreador basado en una PIM, la ecuación de calibración se encuentra directamente asociada a la permeabilidad del material, y esta puede ser afectada por diversas variables asociadas al medio, por lo cual resultaría de gran interés sería de gran interés evaluar el efecto de la especiación del metal, para ello sería deseable aplicar un diseño de experimentos al muestreo pasivo para estudiar el efecto de distintas variables fisicoquímicas a la par.

El muestreo pasivo, además de ser una técnica de muestreo, también ha permitido su extensión a estudios de biodisponibilidad, por lo que resultaría interesante evaluar la capacidad de la membrana polimérica de inclusión como sustituto químico para estudios de biodisponibilidad, para tal efecto sería importante comparar la respuesta del material respecto a organismos biológicos usados como bioindicadores, por ejemplo, las microalgas.

El quehacer científico es una labor infinita que debe procurarse en beneficio de la sociedad. En México, sin duda alguna, el ambiente y su cuidado debería ser un tema prioritario en cualquier agenda. Como perspectiva adicional, sería benéfico extender los estudios de muestreo pasivo e impulsar el uso y desarrollo de materiales para el monitoreo de diversos contaminantes (en diferentes matrices) dado el potencial que estos tienen

ANEXOS



Contents lists available at ScienceDirect

Environmental Pollution

journal homepage: www.elsevier.com/locate/envpol



Influence of some physicochemical parameters on the passive sampling of copper (II) from aqueous medium using a polymer inclusion membrane device



René González-Albarrán, Josefina de Gyves, Eduardo Rodríguez de San Miguel*

Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, QMEX, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:
Received 31 July 2019
Received in revised form
2 October 2019
Accepted 22 October 2019
Available online 25 October 2019

Keywords:
Passive sampling
Copper (II)
Polymer inclusion membranes
Physicochemical parameters

ABSTRACT

Recently polymer inclusion membranes (PIMs) have been proposed as materials for passive sampling, nonetheless a theoretical base to describe the mass transfer process through those materials, under such conditions of monitoring, has not been elucidated. Under the assumption that: (i) the transport of the metal ion occurs at steady state conditions, (ii) the concentration gradients are linear, and (iii) the kinetics of the chemical reactions in the extraction process on the membrane are elemental; an equation for the passive sampling of copper (II) using a PIM system containing Kelex-100 as carrier is derived. The prediction capacity of this sampler under different conditions of temperature, metal concentration, flow velocity, ionic strength and pH is analyzed as well. Among the dependencies of the PIM on the physicochemical conditions, effects of concentration, temperature and flow velocity tend to increment copper (II) flux across the membrane, being the parameter temperature the one with the most pronounced effect at $T \geq 30^\circ\text{C}$. Ionic strength had no great effect on passive sampler response, however the sampler is dependent on the acidity of the medium. The comparable metal ion concentrations estimated from the PIM sampler to those obtained by direct measurements of the sampling medium suggest that PIMs can be robust materials when used as passive sampler devices.

© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In the last few decades passive sampling methods have received great attention since an increasing awareness about environmental risk issues, particularly, water monitoring quality and contaminant risk assessment, has arisen. In contrast to conventional grab sampling, where spot concentration is determined in one site and one point at a time, passive sampling has the potential to provide time-weighted average concentrations (TWA) when it is used in the integrative phase of uptake (Booij et al., 2016; Endo and Matsuura, 2018; Miège et al., 2015; Uher et al., 2017). This means that the analyte is integrated over the whole exposure time (Namiěnik et al., 2005) giving rise to a long-term overview of pollutant levels and leading then to a more representative and relevant measurement for ecotoxicological risk assessment (Endo and Matsuura, 2018).

According to Górecki and Namiěnik, passive sampling can be described as a technique based on the free flow of the analyte from the sampled medium to a collecting medium, as a result of a difference in chemical potentials between the two media (Górecki and Namiěnik, 2002; Jones et al., 2015; Roll and Halden, 2016). The principle has the convenience that it eliminates power requirements (Jones et al., 2015; Namiěnik et al., 2005) and organic and inorganic species can be monitored different mediums: water, air and sediments (Apell and Gschwend, 2016; Kaserzon et al., 2012; Okeme et al., 2018; Vrana et al., 2014). As for metals, diffusive gradients in thin films (DGT) and Chemcatcher® are the main passive sampler devices used for monitoring of surface waters (Dabrin et al., 2016) and porewater systems (Challis et al., 2016). Their advantages and promising results derived in the research and development of new materials and configurations (Peijnenburg et al., 2014; Vrana et al., 2005).

Among the reported materials, polymer inclusion membranes (PIMs) traditionally used in metal extraction and separation (Almeida et al., 2017) have been recently proposed as materials for passive sampling of the metal ions Zn (Almeida et al., 2014; Nitti

* Corresponding author.
E-mail address: edrsong@unam.mx (E. Rodríguez de San Miguel).

et al., 2018) and Hg (Turull et al., 2017), and also for non-metallic species: the organic molecule ammonia (Almeida et al., 2016) and the antibiotic sulfamethoxazole (García-Rodríguez et al., 2016). Besides the successful evaluation and application of those proposed passive samplers, to date, the research relative to PIMs under such conditions remains practically unknown. Moreover, despite the exhaustive study of the analytes transport in stirred conditions through the PIMs (Almeida et al., 2012; Nghiem et al., 2006), the mass transport process under passive sampling conditions has not been a reviewed issue. In this sense, a calibration equation, necessary for the computation of TWA, has not been described and lack of information concerning the understanding of the influence of physicochemical parameters on the passive sampling of metals, when PIMs are used as semipermeable barriers, remains. This information is imperative for the reliable calibration of the device, as well as to have a critical evaluation of the performance of this kind of systems especially if environmental conditions and chemical behavior uptake may be controlled by variations of the related physicochemical parameters (Feng et al., 2016; Kaserzon et al., 2014).

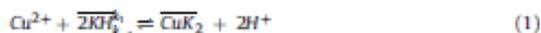
In the present study, a calibration equation model for the passive sampling of copper (II) is described and evaluated under different physical and physicochemical conditions (temperature, metal concentration, flow velocity, ionic strength and pH) in laboratory conditions using a PIM composed of Kelex-100, TEHP and CTA, to the best of our knowledge, for the first time.

1.1. Theoretical considerations

Contaminant uptake by passive sampling devices can be regarded as a multi-stage transfer process, and to be useful they need to be calibrated. The calibration model may be obtained empirically or derived from transport models. In this context, the models for calibration found in the literature mostly differ in the number of considered phases (for instance sorption or central phases, membrane, biofouling phase, etc.) and the simplifying assumptions; such as the existence of (pseudo-) steady-state conditions, the presence or absence of linear concentration gradients within the membrane phase, the transport modelling within the diffusive boundary layer (DBL) and whether or not the aqueous concentration is constant during the sampler exposure (Booij, 2007; Lohmann et al., 2012).

The calibration equations derived from transport models have the advantage that model parameters are deduced "a priori" from theoretical relationships (defined by the transport modelling). As for membranes, simplified models to describe the transport through supported liquid membranes (SLM) (Danesi, 1984) and PIMs (Aguilar et al., 2001) have proved to be effective for the quantitative description of permeation of metal ions through these membranes in conditions such that the resistance to mass transfer is mainly assumed to be due to the diffusion of species in the feed solution, chemical reactions on the feed solution-membrane interface and diffusion of species through the membrane.

As these models assume that (i) the transport of the metal ion occurs at steady state conditions, (ii) the concentration gradients are linear, and (iii) the kinetics of the chemical reactions in the extraction process on the membrane are elemental; the calibration equation by using a PIM semipermeable barrier can be derived as follows:



Equation (1) describes the extraction reaction involved in the copper transport with Kelex-100 (Matsumoto et al., 1987; Rodríguez-Morales et al., 2017). According to this counter-transport

reaction, the copper-carrier complex is formed at the donor membrane interface and it diffuses through the membrane up to the membrane acceptor solution where the metal is released; next the carrier molecules are protonated back, and they return to the donor solution membrane interface to start a new extraction and transport cycle. This process takes place until equilibrium is reached or sampling is stopped, making the transport process governed by a pH gradient with no necessity of high carrier concentrations.

Considering assumptions (i) to (iii), the aqueous film flux (J_a), the interfacial flux (J_i), and the species flux through the membrane (J_b) can be described with the following equations:

$$J_a = \frac{D_a}{d_a} ([\text{Cu}^{2+}]_f - [\text{Cu}^{2+}]_i) \quad (2)$$

$$J_i = k'_1 [\text{Cu}^{2+}]_i - k'_{-1} [\overline{\text{CuK}_2}]_i \quad (3)$$

$$J_b = \frac{D_b}{d_b} ([\overline{\text{CuK}_2}]_f - [\overline{\text{CuK}_2}]_i) \quad (4)$$

where D_a and D_b stand for the diffusion coefficients in the feed and membrane phases, respectively; d_a and d_b for the DBL and membrane thicknesses, respectively; k'_1 and k'_{-1} for the pseudo-rate reaction constants of equilibrium (1), and the subscripts "if" and "is" for the feed solution-membrane and stripping solution-membrane interfaces, respectively. The latter constants are related to the distribution coefficient, D , through:

$$\frac{[\overline{\text{RH}}]_i^2}{[\text{H}^+]_i} = \frac{k'_1}{k'_{-1}} = D \quad (5)$$

Under steady state conditions $J_a = J_i = J_b = J$. Using equations (2)–(5) and assuming that equilibrium (1) in the stripping solution is displaced to the left due to the very low distribution coefficient value on this side of the membrane as a consequence of the low pH value fixed in the sampler (i.e., $[\overline{\text{CuK}_2}]_i = 0$), the following expression is obtained:

$$P = \frac{J}{[\text{Cu}^{2+}]_f} = \frac{D}{1/k'_{-1} + D\Delta_a + \Delta_b} \quad (6)$$

where $\Delta_a = d_a/D_a$ and $\Delta_b = d_b/D_b$ are mass transfer coefficients, and P the permeability coefficient. Equation (6) shows that P becomes constant when the pH of the feed solution is maintained (as k'_{-1} and D varies with pH) and the DBL thickness reaches a constant value (as it depends on the agitation of the system). Under such conditions it is possible to integrate equation (6) to obtain:

$$\ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]_f}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = -P \frac{Q}{V} t \quad (7)$$

where Q is the permeation area and V the volume of the feed solution. If no accumulation is present in the membrane:

$$\ln \left(1 - \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_f} \right) = -P \frac{Q}{V} t \quad (8)$$

which after rearrangement takes the form:

$$[Cu^{2+}]_s = [Cu^{2+}]_0 \left(1 - e^{-PQ t} \right) \quad (9)$$

Equation (9) closely resembles the first-order one-compartment model (Kaserman et al., 2012; Kot-Wasik et al., 2007) used to model the accumulation in a passive sampling device which includes the kinetics between the water and the sample. So, under the assumptions that the sampler is in an infinite sink and works in the linear uptake phase, it is reduced to:

$$[Cu^{2+}]_s = \frac{[Cu^{2+}]_0 P Q t}{V} \quad (10)$$

equation (10) correlates the concentration measured in the stripping phase of the PIM passive sampling device ($[Cu^{2+}]_s$) to that present in the sampling medium ($[Cu^{2+}]_0$). This equation may further be transformed to obtain:

$$[Cu^{2+}]_0 = \frac{M}{R_S t} \quad (11)$$

Where M stands for the copper amount in the stripping phase (in grams) and R_S is the so-called calibration constant or sampling rate ($L \cdot day^{-1}$), defined as the volume of water cleared of the analyte in a unit of time:

$$R_S = P \frac{V_s}{V} Q \quad (12)$$

It is interesting to point out that analogous equations to equation (11) have been used for the field calibration of two of the most popular techniques for the passive sampling of organic compounds from water matrices: the Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) and the Chemcatcher® (Męczykowska et al., 2017). In addition, equation (12) highlights that once the geometry of the device is fixed (Q and V_s are constant) the calibration constant may be influenced by the factors that affects the permeability coefficient (as the membrane composition, pH, temperature and ionic strength) and the volume of the sampling medium, for this reason an analysis of such variables together with metal ion concentration was further performed.

2. Materials and methods

2.1. Reagents

A copper standard solution (1000 mg L^{-1}), purchased from Sigma-Aldrich, was used to prepare all working solutions. 7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline (Kelex-100, Sherex Chemical Co. Inc.) (used as received), cellulose triacetate (CTA, Sigma-Aldrich), tris(2-ethylhexyl)phosphate (TEHP, Aldrich 97%), dichloromethane (J.T. Baker, 99.99%) and ethanol (Analyka, 99.9%) were employed in the PIM preparation. Solutions of acetic acid (Sigma-Aldrich, 99.7%), tris(hydroxymethyl)aminomethane (TRIS, Aldrich 99.83%) and sodium tetraborate (Merck, 99%) were employed as buffers. HNO_3 (J.T. Baker, 66.5%). The donor solution was buffered with 2-(*N*-morpholino)ethanesulphonic acid (MES, Sigma >99.5%; $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), and HCl (Sigma-Aldrich, 37%) was employed to prepare the stripping solution. Sodium hydroxide (Meyer, 97%) and sodium nitrate (J.T. Baker, 100.4%) were employed to adjust pH and ionic strength, respectively.

2.2. Equipment

For copper quantification, a PerkinElmer 3100 atomic absorption spectrometer was used and a Thermo Scientific ICAP 6000 series ICP-OES spectrometer, when required. A Metrohm 620 pH-Meter with a Cole-Parmer combination glass electrode assembly was employed for pH measurements. An IKA KS 260 control S1 orbital shaker and a Memmert constant climate chamber HPP were employed when the effects of agitation and temperature were studied, respectively. A fowler IP54 digital micrometer was used to measure the average membrane thickness from five different points per membrane.

2.3. Membrane preparation

PIMs were prepared according to the procedure described by Rodríguez de San Miguel et al. (2006). Weighted amounts of CTA (support), TEHP (plasticizer) and Kelex-100 (carrier) were dissolved in a mixture 1:10 (v/v) of ethanol-dichloromethane. The mixture was stirred until homogeneity, and then poured into a glass Petri dish (5 cm diameter) to form the polymeric films through overnight solvent evaporation. Membranes were carefully peeled off after adding water. For most of the experiments the average membrane thickness was $(85 \pm 12) \mu\text{m}$ or otherwise indicated. The PIMs were used both in cell transport or passive sampling experiments.

2.4. Passive sampler device design

Passive sampling experiments were carried out in a home-made device which consisted of a round 100 cm^3 high density polypropylene flask with screw cap. Holes at each end were made: a 0.021 m hole diameter in the screw cap, for membrane exposition to the donor solution, and an opposed 0.005 m hole for sampling the receiving solution, similar to the sampler system developed by Almeida et al. (2016). The membrane was placed between the screw cap and polyethylene flask. To avoid leaks, a flat rubber o-ring was used (previously sonicated in HNO_3 1%). Membranes of 0.038 m diameter were employed; however, effective exposed area was $3.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

2.5. Passive sampler calibration and accuracy evaluation

The prediction capacity of PIM-based sampler was evaluated by comparing the Cu(II) concentration obtained by the PIM-sampler (C_{PIM}) to the Cu(II) concentration in donor phase directly measured by FAAS (C_{solution}). Along the work, copper (II) estimated accuracy is represented by the $C_{PIM}/C_{\text{solution}}$ ratio as a function of the studied factor; consequently, as the ratio value approaches to unity, it means that the sampler estimates the correct concentration present in the donor phase. The C_{PIM} value can only be obtained after sampler calibration. As the calibration constant, R_S , depends on the permeability of the PIM (equation (12)), it is necessary to calibrate the PIM-based sampler by computing the permeability of the membrane. Once the R_S is obtained the mass of Cu(II) (M) can be related to the sampling time (t) and the $[Cu(II)]_0$ estimated through equation (11).

2.6. Passive sampling studies

For passive sampling studies, the sampler device was filled with 10 cm^3 of receiving phase (HCl, pH 2) and deployed in 500 cm^3 of donor solution ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ MES, pH 6.6). Before the exposition of sampler assemblies, the donor phase was fortified with appropriate volume of copper standard solution, and diluted with MES to 500 cm^3 , to obtain an analytical concentration of 6.355 mg L^{-1} .

Optimization of membrane composition and transport conditions are described in Supplementary material (Text S1).

The donor phase container consisted of a 1000 cm³ glass flask with screw cap; sealed to prevent any evaporation during experiment. To maintain the sampler floating in a vertical position, with the membrane end-side of the device facing the donor phase, a polypropylene flat sheet (100 cm² area, and a 12.56 cm² hole at the center) was adjusted to the sampler base. All experiments were carried out in triplicate, in absence of any agitation, and one sampler per container. After the first 24 h of monitoring, aliquots were taken every third day until 11-exposure days (unless otherwise specified), and samples were preserved in refrigeration before analysis. For copper quantification, a PerkinElmer 3100 atomic absorption spectrometer was used and a Thermo Scientific ICP 6000 series ICP-OES spectrometer, when required.

2.7. Influence of volume and concentration of donor solution

To assess the effect of volume over passive sampling response, a series of assemblies were exposed to 0.5, 3 and 21 L of donor phase with a constant receiving phase volume (10 cm³), and constant initial copper concentration of 6.355 mg L⁻¹. Experiments were carried out in high density polyethylene containers; sealed to prevent any evaporation. No mechanical agitation was applied during the experiments; however, 1 min of manual agitation was realized every 24 h to favor a constant copper concentration in the entire volume (the samplers were momentarily removed during agitation). To study the influence of copper initial concentration in the donor phase over passive sampling performance, four different copper concentrations were evaluated, ranging from 6.355 × 10⁻⁴ to 6.355 × 10⁻¹ mg L⁻¹, with increments in concentration of one order of magnitude. ICP-OES technique was used for copper quantification along experiment, following experimental conditions described in passive sampling studies section.

2.8. Influence of temperature, agitation, pH and ionic strength

Passive transports were carried out in a range of temperatures from 20 to 35 °C in four levels, in a constant climate chamber, with 50% of relative humidity. Effect of agitation was evaluated by testing copper sampling under different stirring rates (from 0 to 200 rpm in five levels), using an orbital shaker. A 7 day-period was selected as sampling deployment time. To assess the influence of pH the assemblies were exposed to copper (II) solutions of different acidities, from 4.5 to 9.5 in six levels. All donor phases were buffered, and the corresponding pH value was adjusted by adding 3 mol L⁻¹ HCl or NaOH. The effect of ionic strength was evaluated by immersing the sampler assemblies in the donor phases (10⁻² mol L⁻¹ MES, pH 6.6) with different content of NaNO₃ to adjust the ionic strength (from 3.9 × 10⁻³ to 0.5 mol L⁻¹ in four levels).

3. Results and discussion

3.1. Membrane composition

Traditionally, the membrane composition effect on metal transport efficiency has been evaluated by changing the plasticizer or carrier content. None the less, in passive sampling it is of interest to obtain low and controlled fluxes of the analyte (Stephens and Mueller, 2007). In PIM systems, besides plasticizer and carrier content, the flux can be modified by increasing or decreasing the material thickness (Kusumocahyo et al., 2004) which is almost entirely governed by the content of base polymer. In this way, the influence of composition was evaluated by preparing membranes

with different amounts of CTA. Seven compositions were evaluated, ranging from 26.08 to 63.83% of CTA (m/m); and maintaining constant the plasticizer and carrier content. Experiments were carried out in the two-compartment cell in a nine-day period, with no mechanical stirring. After experiment copper flux in donor solution decreased inversely with membrane thickness, as expected (Fig. S1). Membranes with the lowest content of CTA showed the highest fluxes of metal with similar values between them. As CTA content diminished in the membrane, its mechanical stability decreased as well, and despite the increment in flexibility, manipulation became more difficult due to the fragility of the support. On the contrary, copper flux in membranes with high content of CTA decreased due to the increment in membrane thickness; thereby the lowest flux was observed in membranes with 63.83% of base polymer content and this composition was selected as the optimum for further experiments. Due to practical reasons, membranes with higher content of CTA were not evaluated because of the compromise of rigidity that began to appear in the material.

3.2. Evaluation of calibration equation

In optimized membranes a very low concentration of carrier was used, 5.672 × 10⁻⁴ mol cm⁻³ of Kelex-100, with no reduction in performance through the exposure time. Copper (II) transport was possible as a pH gradient between the receiving and the donor phases was established, leading copper (II) to migrate against its own concentration gradient (Danesi, 1984). Furthermore, integrative copper accumulation in receiving phase over the time was observed in a 19-day period of deployment of the PIM sampler (R² = 0.9941), as shown in Fig. 1A. Based on these results an 11-day period was selected for subsequent experiments (unless otherwise specified). Aqueous copper concentrations estimated from PIM as passive sampler were calculated using equation (1), and estimation of metal concentration in the aqueous medium gave similar results to those obtained by direct measurements of the sample medium (Fig. 1B), however estimations of metal concentration were not possible at times lower than 48 h of depletion due to the lag phase associated with the copper diffusion process from the external water through the DBL up to the membrane (Endo et al., 2019) before reaching steady state conditions. In polyethersulfone membranes, used in POCIS and Chemcatcher systems, the presence and extension of the lag phase is related to the nature of the organic compounds (Vermeirssen et al., 2012). On the contrary, the lag phase extension observed with the PIM is associated with the transport of the metal under static conditions, i.e., lag time depends on the flow conditions of the monitored aqueous medium, as typically observed in stirred conditions. According to the obtained results (Fig. 1A–B), the deduced equation resembles to those used in other passive sampler devices with the additional advantage that it is easy to correlate Rs with fundamental variables of the system, owing to the calibration constant may be influenced by the factors that affects the permeability coefficient.

3.3. Influence of volume of the donor phase

Usually, a high transport of analytes through PIM systems is desirable (Rodríguez de San Miguel et al., 2006), especially if the metal is removed or recovered from the donor solution. In passive sampling, this is not the case, as the sampler should not perturb the sampling medium. In this way, as the membranes contain an acidic carrier and protons are the driving force of the system, it was necessary to investigate if a negligible depletion of metal could be attained in the linear regime. Membrane assemblies were deployed in different volumes of donor solution 0.5, 3 and 21 L. After 11 days of deployment, the percentages of copper remaining in donor

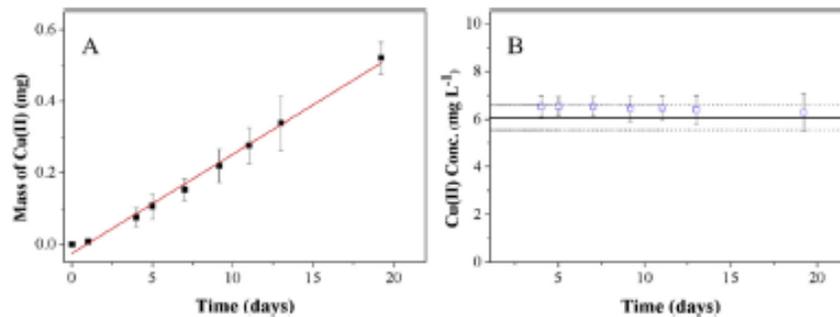


Fig. 1. (A) Mass of copper (II) accumulated in receiving phase after 19 days of deployment of PIM sampler system (B) Copper (II) concentration (mg L^{-1}) determined by grab sampling (\square) and the time-weighted average value estimated through the PIM (\circ). Dashed lines correspond to the standard deviation ($n = 3$).

phase were 87.13 ± 1.4 , 97.22 ± 3.5 , $97.83 \pm 2.04\%$, respectively (Fig. S4). According to this, if the donor solution volume is increased, copper depletion diminishes over time, which might be a direct consequence of a higher number of moles available in the medium as the ratio $V_{\text{donor}}/V_{\text{receiving}}$ tends to an infinite bath. The negligible depletion criterion establishes that the amount extracted must be kept below 5% (Mayer et al., 2014). This behavior suggests that negligible depletion of the metal can then be achieved, ensuring at the same time, that the chemical equilibria involved in the sampled aqueous medium are not affected by the PIM passive sampling system.

3.4. Influence of metal concentration

The influence of metal concentration was evaluated by deploying samplers in solutions with different amounts of copper (II) in a concentration ranging from 6.355×10^{-4} to $6.355 \times 10^{-1} \text{ mg L}^{-1}$. At all initial concentrations, transport across the membrane and pre-concentration was observed. The mass of copper (II) accumulated in the receiving phase was proportional to its initial concentration in the donor phase, as explained by the Fick's first law of diffusion (equation (13)):

$$J = PC \quad (13)$$

Where J stands for the flux, P for the permeability constant, and C for the metal concentration. According to this relationship, copper (II) flux across the membrane depends directly on the concentration in the donor phase; expecting that an augment in metal concentration promotes an increment of the flux, as noticed. This observation is in good agreement with that reported by Almeida et al. for the passive sampling of zinc, using a PVC-D2EHPA PIM (Almeida et al., 2014), in which increasing profiles of zinc(II) transient concentration in a 10-day period were obtained, suggesting that metal fluxes across the membrane were determined by the metal concentration in the donor solution.

Since metal levels vary among different aquatic environments, the passive sampling device must overcome this feature to provide accurate estimations. A linear relationship between estimated and real concentrations of copper was obtained from the mass of copper (II) accumulated in the receiving phase relative to the initial metal concentration in the donor phase ($R^2 = 0.9885$) (Fig. S5). This linear correlation suggest that the investigated PIM does not lose its estimation capacity as sampler device, even at the lowest evaluated concentration, a remarkable observation since most of the reported passive samplers monitor analytes at trace levels (Roig et al., 2011; Zhu and Guéguen, 2016). Additionally, it was also noticeable that

firstly, the usage of an aqueous solution as receiving phase avoided the elution/desorption process of the analyte, characteristic of some passive sampling systems (Charriau et al., 2016; Knutsson et al., 2014), because of the one-step extraction re-extraction process associated with PIMs (Nghiem et al., 2006), and secondly, due to the low volume of receiving solution (0.01 L) the obtained pre-concentration clearly favored copper (II) quantitation.

3.5. Influence of temperature on copper (II) estimation

The effect of temperature on the estimated concentration of the passive sampler was evaluated in the range 20–35 °C. In Fig. 2, copper (II) estimation accuracy as a function of temperature is represented. In the ideal case, the sampler response should not depend on temperature. However, slightly overestimations were observed as temperature increased, particularly at values higher than 30 °C, probably as consequence of an increase in analyte mobility and acceleration in the mass transfer due to temperature, resulting in an enhancement of copper (II) ions flux. To corroborate this assumption, the natural logarithm of flux was plotted as function of the reciprocal value of absolute temperature ($1/T$) (Fig. S6) through an Arrhenius-type equation (equation (14)):

$$J(t) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (14)$$

Where A stands for the pre-exponential factor, R for the universal gas constant ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T for the absolute temperature (K).

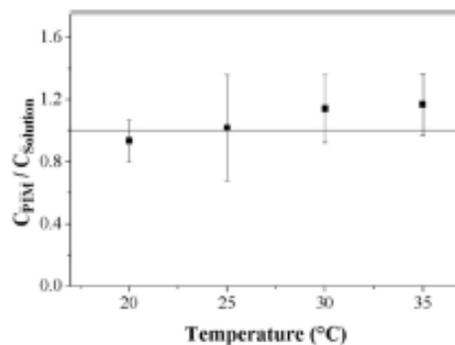


Fig. 2. Effect of temperature on PIM Cu(II) estimation. Response assessed as $C_{\text{PIM}}/C_{\text{Solution}}$. Temperature: 20, 25, 30, and 35 °C.

and E_a for the apparent activation energy. The linear equation related to the data is ($R^2 = 0.9765$):

$$\ln J = -4054.136(1/T) - 8.903 \quad (15)$$

To describe the type of process controlling the solute transfer in the membrane (Lazarova and Boyadzhiev, 1993), the activation energy value was obtained from equation (15) as $E_a = 33.706 \text{ kJ mol}^{-1}$. This value suggests that the process is controlled by a mixed diffusional-kinetic regime, which might be interpreted as an increase in the mobility of copper (II) ions and an increase in the chemical reactions responsible of permeation as the temperature increases (Bautista-Flores et al., 2010). Whereas this process occurs at the interface of the boundary layers (Konczyk et al., 2010), alternatively, internal modifications in the membrane might take place; such as a decrease of plasticizer viscosity and base polymer motion (Fontàs et al., 2007). The sum of both processes (interfacial and internal membrane modifications) could be responsible of the enhanced copper (II) ions flux leading to overestimations, observations that have also been reported in DGT systems (Zhang and Davison, 1995).

3.6. Copper (II) passive sampling and estimation in non-static conditions

Passive sampling was carried out under stirring over a 7-day period to evaluate the effect of water flow on metal estimation (Fig. 3). Two significant deviations were observed, at 0 and 200 rpm. In the former, an underestimation of 8.85%, and in the latter an overestimation of 10.47% to the real copper (II) concentration were obtained. The observed behavior may be understood as consequence of the mixed diffusional-kinetic process that controls metal transfer, as suggested before, especially a more pronounced influence in a static medium (0 rpm), whose influence likely diminishes with the increment of stirring rate (i. e. 50–150 rpm). When permeability was evaluated (as log P), it was observed that it changed with the increase in stirring rate (Fig. S7). This increment in permeability is associated with the reduction of the DBL thickness (this might explain the overestimation at 200 rpm), which only becomes constant when a minimum thickness is reached (Danesi, 1984), suggesting that reaction kinetics has a much greater influence. The overestimation at 200 rpm is probably due to the existence of a significant, but not minimal, DBL thickness. Moreover, some reports (Benosmane et al., 2010; Kolev et al., 2013) have also found that the stirring rate provokes only a slight increase in analyte transport efficiency across PIMs because

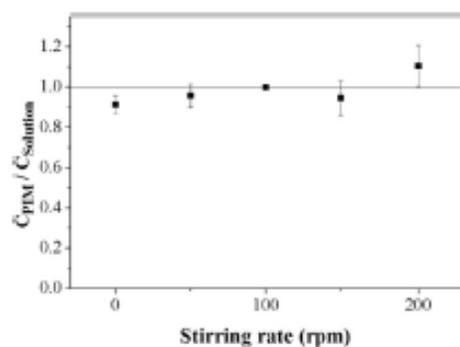


Fig. 3. Effect of stirring rate on PIM Cu(II) estimation. Response assessed as C_{PIM}/C_{Sol} . Stirring rate: 0, 50, 100, 150 and 200 rpm.

diffusion through the membrane has a great influence on extraction rate (Kolev et al., 2013). In this sense, a comparison of the results may explain the uncertainty of the estimated values in the same range of stirring rates (0–200 rpm) in DGT (or o-DGT) systems (Chen et al., 2012; Zhang and Davison, 1995) where DBL has a significant effect.

3.7. Influence of ionic strength

To study the effect of ionic strength on copper (II) passive sampling, 0.5 L of donor solutions were spiked with different amounts of NaNO_3 , to impose an ionic strength to the medium, in the range $3.9 \times 10^{-3} - 0.5 \text{ mol L}^{-1}$. The minor value was self-determined by the donor phase composition ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ MES, pH 6.6 and 6.355 mg L^{-1} copper (II)), for this reason solutions with less ionic strength were not evaluated. In data obtained after 11 days, a diminishment in copper (II) preconcentration was observed as the content of NaNO_3 increased in the donor phase, as reported by Almeida et al. (2016) for the transport of NH_4^+ with a DNNS-1-tetradecanol-PVC PIM, where the NH_4^+ uptake diminished with the Na^+ content. However, when the $C_{PIM}/C_{Solution}$ ratio was plotted against the ionic strength, data appeared to be independent of it, and a slight tendency to overestimation was observed as ionic strength diminished, especially with reduced accuracy at values below 0.01 mol L^{-1} (see Fig. 4).

On the other hand, permeabilities were obtained and plotted in the logarithmic form as a function of ionic strength, and a constant behavior was observed over the evaluated range (Fig. S8). In hollow fiber supported liquid membranes (HFSLM) systems, it has been suggested that the increment in permeability (log P) with ionic strength corresponds to a permeation process of metal ions fully governed by membrane diffusion, and a none dependency of permeability with this physicochemical parameter is associated with a permeation process controlled only by the diffusion of metal ions through the DBL (Danesi, 1984). In this context, two observations could be inferred: i) as permeability does not increase with ionic strength, it strengthens the suggested mixed-process which controls the copper (II) passive transport (diffusional-kinetic on the donor-membrane interface and diffusion through the membrane); ii) as log P is not dependent of ionic strength, the copper (II) ions permeation is almost entirely influenced by the DBL at the donor-membrane interface, and probably as Na^+ and NO_3^- concentration decreases, the viscosity of the medium does (Zhang and Davison, 1999) enhancing metal diffusion and resulting in the overestimations at ionic strength $< 0.01 \text{ mol L}^{-1}$.

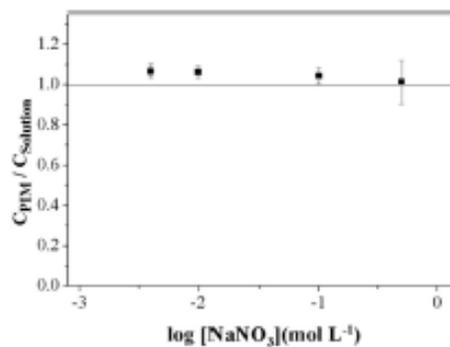


Fig. 4. Influence of ionic strength on PIM Cu(II) estimation. Response assessed as C_{PIM}/C_{Sol} . Ionic strength: 3.9×10^{-3} , 0.01, 0.1 and 0.5 mol L^{-1} . Electrolyte: NaNO_3 .

3.8. Influence of pH

The passive sampling of copper (II) was studied in the 4.5–9.5 pH range. It was observed that the $C_{PIM}/C_{Solution}$ ratio was dependent on the pH of donor solution (Fig. 5A). In the most acidic interval (4.5–5.5) overestimations were observed, especially at pH 5.5, with an estimation significantly higher (24.61%) in respect of the real concentration. By contrast, underestimations at the range 6.5–8.5 were observed. At pH 9.5 no transport took place, so no estimation could be carried out. In Fig. 5B, metal preconcentration was plotted as a function of pH, from which it is clear the influence of pH on the copper (II) uptake. This transport profile of copper (II) has also been reported in a previous work (Rodríguez-Morales et al., 2015) using HFSLM with Kelex-100 as carrier, associating the fraction of free copper with the observed behavior.

The reaction mechanism described in equation (1) suggests a most favored reaction when the free metal ion (Cu^{2+}) is present. According to the logarithmic concentration diagram of copper (II) (Fig. S9), in the range 4.5–5.5 overestimations probably resulted from an increment in metal permeability compared to higher pH values due to the predominant form of copper (II) as Cu^{2+} ions, as suggested by their permeability values: 3.85×10^{-4} , 5.29×10^{-4} , 2.36×10^{-4} ($cm \text{ min}^{-1}$) for pH 4.5, 5.5 and 6.5 respectively. Whereas, over the range 6.5–8.5, the diminishment in copper (II) preconcentration may be associated with the constant decrease of Cu^{2+} ions in solution to form species associated with OH^- ions (e. g. $CuOH^+$ and $Cu_2(OH)_2^{2+}$), resulting in the absence of transport at pH 9.5 where less labile copper complexes predominate, probably the neutral $Cu(OH)_2$ species. It is important to notice that precipitation was not observed either in solution nor in the membrane surface. In this context, it could be suggested that metal estimation inaccuracies were a consequence of metal speciation as acidity in donor phase varied.

3.9. Presence of concomitant species

Considering the high selectivity of Kelex-100 for copper (II) ($pH_{1/2}$ values: Cu^{2+} (<0), Ni^{2+} (3.0), Zn^{2+} (3.2), Co^{2+} (3.3), Fe^{2+} (3.6), Mn^{2+} (3.6), Mg^{2+} (4.8)) (Ritcey and Ashbrook, 1984) and a similar behavior to its parent structure 8-hydroxyquinoline ($\log K_{extraction}$: Cu^{2+} (1.77) \gg Ni^{2+} (-2.18) $>$ Zn^{2+} (-2.41) $>$ Co^{2+} (-3.7) $>$ Cd^{2+} (-5.29) $>$ Mg^{2+} (-15.13) $>$ Ca^{2+} (-17.89) (Stary and Freiser, 1978)), then a minor interference from these cations is expected, as has already been observed in HFSLM devices using this carrier reagent (Rodríguez-Morales et al., 2015). Also, the presence of

concomitant anions and dissolved organic matter (DOM) may affect the free metal ion concentration, determining membrane uptake when this species is crucial in transport, as in other passive sampling techniques, such as DGT. The latter technique is known to be sensitive to chemical speciation in solution, as it will measure only those complexes that can dissociate (labile) and diffuse through the gel (mobile) (van Leeuwen et al., 2005), i.e., speciation of the metal ion may affect uptake both in DGT and PIMs as well. Webb and Keough (2002) have investigated whether DGT could be used as surrogate for the bioaccumulation of trace metals (Cu, Cd, Pb and Zn) by mussels. In this subject, to evaluate the performance of a PIM-based sampler as a three-compartment device (sampling medium, membrane and acceptor solution), in comparison to the traditional two-compartment ones (sampling medium and sampler material) as surrogate for the trace metals bioaccumulation would be of interest and future research.

On comparing the obtained results in the present work with those reported for previous PIMs-based passive samplers with DZEHFA, for Zn (II) (Almeida et al., 2014), and DNNS for antibiotics (García-Rodríguez et al., 2016), an agreement was found as linear uptakes profiles as a function of time were observed in all cases.

4. Conclusions

A CTA, TEHP and Kelex-100 polymeric membrane was successfully applied for the passive sampling of copper (II) in synthetic aqueous solutions under different physical and physicochemical parameters associated with aquatic systems; namely metal concentration, temperature, water flow conditions, ionic strength and pH. From the obtained results some general observations are made:

A calibration equation was described and applied to the estimation of copper (II) concentration in aqueous solutions obtaining similar results to those obtained by direct measurements of the sampled medium.

The composition of the polymeric membrane plays a fundamental role in passive sampling; since mass transfer depends on both, the characteristics of the analyte and the membrane phase, its optimization to obtain low and controlled fluxes is essential.

In static conditions the copper (II) transport regime is mainly controlled by a mixed diffusional-kinetic process; in addition, internal processes in the membrane may be involved making necessary the determination of permeability under different conditions to apply the equation when PIMs are considered as passive samplers.

Concentration, temperature and flow velocity (evaluated as

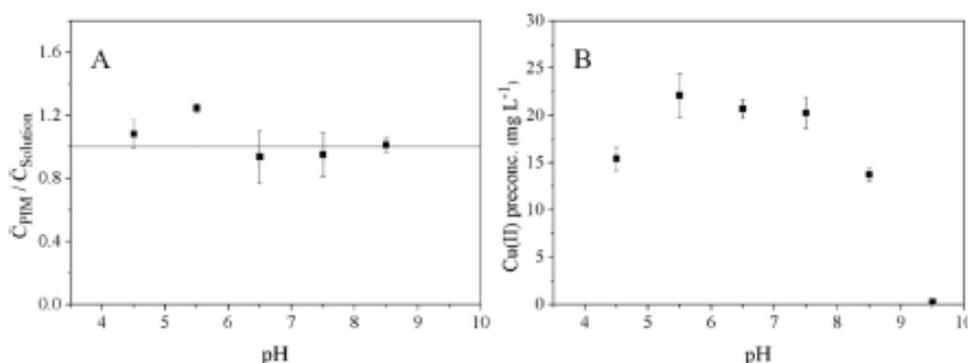


Fig. 5. Influence of pH, at day 11, in the range 4.5–9.5 on A) PIM Cu(II) estimation (response assessed as $C_{PIM}/C_{Solution}$) B) Cu(II) preconcentration ($mg \text{ L}^{-1}$) in receiving solution.

stirring rate) tend to increment the flux of copper (II) across the membrane, being the parameter temperature the one with the most pronounced effect at $T \geq 30^\circ\text{C}$. Ionic strength has no great effect on the passive sampler response. The pH influences the metal speciation and so, the membrane response as passive sampler is dependent on the acidity of the medium. This dependency might offer an alternative in the monitoring of specific metal species, more than an inherent limitation of the material.

Despite the observed dependencies on the analyzed variables, the deviations in the estimated concentrations measured by the PIM passive sampler does not exceed on average about 20% under all type of variations, leading to a robust device with an enormous potential for passive sampling purposes.

Acknowledgments

Authors wish to thank financial support from PAPIIT IN229219 project. R. González-Albarán acknowledges the Ph. D. grant received from CONACYT. Support of Q. Nadia Marcela Munguía Acevedo for ICP-OES measurements and Q.F.B. María Guadalupe Espejel Maya for AAS analyses was highly appreciated.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113474>.

References

Aguilar, J.C., Sánchez-Castellanos, M., Rodríguez de San Miguel, E., de Gyves, J., 2001. Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SIM and PM systems using Kelex 100 as carrier. *J. Membr. Sci.* 190, 107–118. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00433-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00433-1).

Almeida, M.J.G.S., Cattail, R.W., Kolev, S.D., 2002. Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs). *J. Membr. Sci.* 415–416, 9–23. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2002.05.006>.

Almeida, M.J.G.S., Cattail, R.W., Kolev, S.D., 2007. Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis - a review. *Anal. Chim. Acta* 587, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.032>.

Almeida, M.J.G.S., Chan, C., Pettigrove, V.J., Cattail, R.W., Kolev, S.D., 2014. Development of a passive sampler for Zinc(II) in urban pond waters using a polymer inclusion membrane. *Environ. Pollut.* 193, 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.05.040>.

Almeida, M.J.G.S., Silva, A.M.L., Gileman, R.A., Pettigrove, V.J., Cattail, R.W., Kolev, S.D., 2016. Development of a passive sampler based on a polymer inclusion membrane for total ammonia monitoring in freshwaters. *Anal. Bioanal. Chem.* 408, 3213–3222. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9394-2>.

Apell, J.N., Gohlwend, P.M., 2016. In situ passive sampling of sediments in the Lower Duwamish Waterway Superfund site: replicability, comparison with ex situ measurements, and use of data. *Environ. Pollut.* 218, 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.023>.

Bautista-Flores, A.N., Rodríguez de San Miguel, E., de Gyves, J., Jönsson, J.Å., 2010. Optimization, evaluation, and characterization of a hollow fiber supported liquid membrane for sampling and speciation of lead(II) from aqueous solutions. *J. Membr. Sci.* 363, 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.07.028>.

Bensouane, N., Guedioua, B., Hamdi, S.M., Hamdi, M., Boutrineur, B., 2010. Preparation, characterization and thermal studies of polymer inclusion cellulose acetate membrane with calcium(II) mesocyanates as carriers. *Mater. Sci. Eng. C* 30, 860–867. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.09.023>.

Booij, K., 2007. Theory, modeling and calibration of passive samplers used in water monitoring. In: Greenwood, R., Mills, G., Vrana, B. (Eds.), *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. 48. Elsevier, Amsterdam, p. 141.

Booij, K., Robinson, C.D., Burgess, R.M., Mayer, P., Roberts, C.A., Ahrens, I., Allan, U.J., Bian, J., Jones, L., Kraus, U.R., Larsen, M.M., Lepom, P., Petersen, J., Proffock, D., Rouse, P., Schäfer, S., Smedes, F., Trier, C., Vorkamp, K., Wiltheuse, P., 2016. Passive sampling in regulatory chemical monitoring of nonpolar organic compounds in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* 50, 3–17. <https://doi.org/10.1021/jacs.est.5b04050>.

Challis, J.K., Hanson, M.L., Wong, C.S., 2016. Development and calibration of an organic-diffusive gradient in thin films aquatic passive sampler for a diverse suite of polar organic contaminants. *Anal. Chem.* 88, 10583–10591. <https://doi.org/10.1021/jacs.analchem.6b02749>.

Charfou, A., Ueno, H., S., Proulx, G., Mazzella, N., Butler, R., Guibaud, G., 2016. Overview of the Chemcatcher for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments Part A: principles, calibration, preparation and analysis of

the sampler. *Talanta* 148, 556–571. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.054>.

Chen, C.-E., Zhang, H., Jones, K.C., 2002. A novel passive water sampler for in situ sampling of antibiotics. *J. Environ. Monit.* 4, 1523–1530. <https://doi.org/10.1039/C2EM30091E>.

Dabrin, A., Ghestem, J.P., Uher, E., González, J.I., Allan, U.J., Schinta, M., Montero, N., Balaam, J., Peñafiel, E., Miega, C., Coquery, M., 2016. Metal measurement in aquatic environments by passive sampling methods: lessons learned from an in situ intercomparison exercise. *Environ. Pollut.* 208, 299–308. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.08.049>.

Danesi, P.R., 1984. Separation of metal species by supported liquid membranes. *Sep. Sci. Technol.* 19, 857–894. <https://doi.org/10.1080/0149639840868398>.

Endo, S., Matsuzawa, Y., 2018. Characterizing sorption and permeation properties of membrane filters used for aquatic integrative passive samplers. *Environ. Sci. Technol.* 52, 2118–2125. <https://doi.org/10.1021/jacs.est.7b05144>.

Endo, S., Matsuzawa, Y., Vermeirssen, E.L.M., 2019. Mechanistic model describing the uptake of chemicals by aquatic integrative samplers: comparison to data and implications for improved sampler configurations. *Environ. Sci. Technol.* 53, 1482–1489. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b06225>.

Feng, Y., Wu, C.-C., Bao, L.-J., Shi, L., Song, L., Zeng, E.Y., 2016. Examination of factors dominating the sediment-water diffusion flux of DDT-related compounds measured by passive sampling in an urbanized estuarine bay. *Environ. Pollut.* 219, 866–872. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.046>.

Fontes, C., Tayeb, R., Dhalbi, M., Gaudichet, E., Thomine, F., Roy, P., Sreenkseth, K., Fontaine-Aupart, M.-P., Tigny, S., Troillet-Peyroz, E., Seta, P., 2007. Polymer inclusion membranes: the concept of fixed sites membrane reviewed. *J. Membr. Sci.* 290, 62–72. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.12.019>.

García-Rodríguez, A., Fontes, C., Matamoros, V., Almeida, M.J.G.S., Cattail, R.W., Kolev, S.D., 2016. Development of a polymer inclusion membrane-based passive sampler for monitoring of sulfamethoxazole in natural waters. Minimizing the effect of the flow pattern of the aquatic system. *Micromol. J.* 124, 175–180. <https://doi.org/10.1016/j.microm.2015.08.017>.

Glonek, T., Namiesnik, J., 2002. Passive sampling. *TRAC Trends Anal. Chem.* (Reference Ed.) 21, 276–291. [https://doi.org/10.1016/S0165-9939\(02\)00407-7](https://doi.org/10.1016/S0165-9939(02)00407-7).

Jones, L., Roman, J., McHugh, B., McGovern, E., Regan, F., 2015. Emerging priority substances in the aquatic environment: a role for passive sampling in supporting WFD monitoring and compliance. *Anal. Methods* 7, 7976–7984. <https://doi.org/10.1039/C5AY00590>.

Kaserzon, S.L., Hawker, D.W., Booij, K., O'Brien, D.S., Kennedy, K., Vermeirssen, E.L.M., Mueller, J.F., 2014. Passive sampling of perfluorinated chemicals in water: in-situ calibration. *Environ. Pollut.* 186, 98–108. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.11.030>.

Kaserzon, S.L., Kennedy, K., Hawker, D.W., Thompson, J., Carter, S., Raach, A.C., Booij, K., Mueller, J.F., 2012. Development and calibration of a passive sampler for perfluorinated alkyl carboxylates and sulfonates in water. *Environ. Sci. Technol.* 46, 4985–4998. <https://doi.org/10.1021/es30093a>.

Knutson, J., Raach, S., Morrison, G.M., 2014. Estimation of measurement uncertainties for the DGT passive sampler used for determination of copper in water. *Int. J. Anal. Chem.* 2014, 389125–389125. <https://doi.org/10.1155/2014/389125>.

Kolev, S.D., St John, A.M., Cattail, R.W., 2013. Mathematical modeling of the extraction of uranium(VI) into a polymer inclusion membrane composed of PVC and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *J. Membr. Sci.* 425–426, 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.050>.

Konczyk, J., Kozłowski, C., Walkowiak, W., 2010. Removal of chromium(III) from acidic aqueous solution by polymer inclusion membranes with D2EHPA and Aliquat 336. *Desalination* 263, 211–216. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.061>.

Koz-Wasik, A., Zabiegała, B., Urbanowicz, M., Dominik, E., Wasik, A., Namiesnik, J., 2007. Advances in passive sampling in environmental studies. *Anal. Chim. Acta* 602, 141–163. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.09.013>.

Kozumocayto, S.P., Kanamori, T., Saitama, K., Aonuma, S., Matsuyama, H., Teramoto, M., Shinbo, T., 2004. Development of polymer inclusion membranes based on cellulose triacetate: carrier-mediated transport of cerium(III). *J. Membr. Sci.* 244, 251–257. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.07.013>.

Lazavova, Z., Boyalzhiev, L., 1993. Kinetic aspects of copper (II) transport across liquid membrane containing LDH-860 as a carrier. *J. Membr. Sci.* 78, 239–245. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)80003-G](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)80003-G).

Lohmann, R., Booij, K., Smedes, F., Vrana, B., 2012. Use of passive sampling devices for monitoring and compliance checking of POP concentrations in water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 1885–1895. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0748-9>.

Matsumoto, M., Shimauchi, H., Kondo, K., Nakashio, F., 1987. Kinetics of copper extraction with Kelex 100 using a hollow fiber membrane extractor. *Solvent Extr. Ion Exch.* 5, 301–323. <https://doi.org/10.1080/07366298708918560>.

Mayer, P., Parkerton, T.F., Adams, R.G., Gargill, J.G., Gan, J., Gouin, T., Gschwend, P.M., Hawthorne, S.B., Helm, P., Witt, G., You, J., Escher, B.J., 2014. Passive sampling methods for contaminated sediments: Scientific rationale supporting use of freely dissolved concentrations. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 10, 197–209. <https://doi.org/10.1007/s11018-013-9508-3>.

Męczyłowska, H., Kobylis, P., Stepienowski, P., Caban, M., 2017. Calibration of passive samplers for the monitoring of pharmaceuticals in water-sampling rate variations. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 47, 204–222. <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1259063>.

Miega, C., Mazzella, N., Allan, U., Dulio, V., Smedes, F., Tixier, C., Vermeirssen, E.,

- Brant, J., O'Toole, S., Budzinski, H., Ghestem, J.-P., Staub, P.-F., Lardy-Fortan, S., Gonzalez, J.-L., Coquery, M., Vrana, B., 2015. Position paper on passive sampling techniques for the monitoring of contaminants in the aquatic environment – achievements to date and perspectives. *Trends Environ. Anal. Chem.* 8, 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2015.07.001>.
- Namielak, J., Zabiegala, B., Kot-Walick, A., Partyka, M., Wasik, A., 2005. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* 381, 279–301. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2830-8>.
- Nghiem, L.D., Mornane, P., Potter, L.D., Perera, J.M., Cattrell, R.W., Kolev, S.D., 2006. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *J. Membr. Sci.* 281, 7–41. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.03.035>.
- Niu, F., Almeida, M.L.G.S., Morrison, R., Cattrell, R.W., Pettigrove, V.J., Coleman, R.A., Kolev, S.D., 2018. Development of a portable 3D-printed flow-through passive sampling device free of flow pattern effects. *Microchem. J.* 143, 359–366. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.08.029>.
- Okeme, J.O., Yang, C., Abdolrhak, A., Dhal, S., Harris, S.A., Jantunen, L.M., Tórlin, D., Diamond, M.L., 2018. Passive air sampling of flame retardants and plasticizers in Canadian homes using PDMS, XAD-coated PDMS and PUF samplers. *Environ. Pollut.* 230, 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.033>.
- Peijnenburg, W.J., Toxdale, P.R., Reible, D., Mondon, J., Bennett, W.W., Campbell, P.G., 2014. Passive sampling methods for contaminated sediments: state of the science for metals. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 10, 179–196. <https://doi.org/10.1007/s11367-014-0150-2>.
- Ritzy, G.M., Ashbrook, A.W., 1984. In: Rev (Ed.), *Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy*. Elsevier, Amsterdam.
- Rodríguez-Morales, E.A., Rodríguez de San Miguel, E., de Gyves, J., 2015. Evaluation of the measurement of Cu(II) bioavailability in complex aqueous media using a hollow-fiber supported liquid membrane device (HFSLM) and two microalgae species (*Paealochromococcus subcapitata* and *Sceerdesmus acutus*). *Environ. Pollut.* 206, 712–719. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.08.011>.
- Rodríguez-Morales, E.A., Rodríguez de San Miguel, E., de Gyves, J., 2007. Evaluation of a hollow fiber supported liquid membrane device as a chemical surrogate for the measurements of zinc (II) bioavailability using two microalgae strains as biological references. *Chemosphere* 171, 435–445. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.083>.
- Rodríguez de San Miguel, E., Hernández-Andaluz, A.M., Bantolón, J.G., Saniger, J.M., Aguilár, J.C., de Gyves, J., 2006. LDH-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport: I. Composition–performance relationships through membrane characterization and solubility diagrams. *Mater. Sci. Eng. A* 434, 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.029>.
- Roig, N., Nadal, M., Siersa, J., Ginebreda, A., Schultmacher, M., Domingo, J.L., 2011. Novel approach for assessing heavy metal pollution and ecotoxicological status of rivers by means of passive sampling methods. *Environ. Int.* 37, 671–677. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.01.007>.
- Roll, L.B., Hulten, R.U., 2016. Critical review of factors governing data quality of integrative samplers employed in environmental water monitoring. *Water Res.* 94, 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.048>.
- Stary, J., Feiler, H., 1978. 8-Hydroxyquinolines. In: Stary, J., Feiler, H. (Eds.), *Chelating Extractants*. Pergamon Press, Oxford, pp. 66–94.
- Stephens, B., Marlet, J., 2007. Techniques for quantitatively evaluating aquatic passive sampling devices. In: Greenwood, R., Mills, G., Vrana, B. (Eds.), *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. 43. Elsevier, Amsterdam, pp. 329–349.
- Tarull, M., Elias, G., Fontés, C., Díez, S., 2017. Exploring new DGT samplers containing a polymer inclusion membrane for mercury monitoring. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 24, 10919–10928. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8813-z>.
- Uher, E., Compère, C., Combe, M., Mazzas, F., Gourlay-Francé, C., 2017. In situ measurement with diffusive gradients in thin films: effect of biofouling in freshwater. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 24, 13797–13807. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8972-y>.
- van Leeuwen, H.P., Town, R.M., Buffle, J., Cleven, R.F.M.J., Davison, W., Puy, J., van Remondt, W.H., Sigg, L., 2005. Dynamic speciation analysis and bioavailability of metals in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8545–8556. <https://doi.org/10.1021/es050404x>.
- Vemmelssen, E.J.M., Dierschweiler, C., Eicher, B.J., van der Voet, J., Hollender, J., 2012. Transfer kinetics of polar organic compounds over polyether sulfone membranes in the passive samplers pocis and chemcatcher. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6759–6766. <https://doi.org/10.1021/es3007854>.
- Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominká, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TotC Trends Anal. Chem. (Reference Ed.)* 24, 845–868. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.06.006>.
- Vrana, B., Klutánová, V., Benická, E., Abou-Mud, N., Amáry, R., Horáková, S., Dráxler, A., Hauer, F., Gans, O., 2014. Passive sampling: an effective method for monitoring seasonal and spatial variability of dissolved hydrophobic organic contaminants and metals in the Danube river. *Environ. Pollut.* 184, 101–112. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.018>.
- Webb, J.A., Keough, M.J., 2002. Measurement of environmental trace-metal levels with transplanted mussels and diffusive gradients in thin films (DGT): a comparison of techniques. *Mar. Pollut. Bull.* 44, 222–229. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00244-2](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00244-2).
- Zhang, H., Davison, W., 1995. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Anal. Chem.* 67, 3391–3400. <https://doi.org/10.1021/a00015a005>.
- Zhang, H., Davison, W., 1999. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Anal. Chim. Acta* 398, 329–340. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00458-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00458-4).
- Zhu, Y., Guéguen, C., 2006. Evaluation of free/labile concentrations of trace metals in Athabasca oil sands region streams (Alberta, Canada) using diffusive gradient in thin films and a thermodynamic equilibrium model. *Environ. Pollut.* 210, 1140–1147. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.018>.