



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN Y SUS APLICACIONES EN AGUA
DE MAR**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Macías Mendoza Mariana

Tutor: Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX., DICIEMBRE 2023



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

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN Y SUS APLICACIONES EN
AGUA DE MAR**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. Mariana Macías Mendoza

Tutor: Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero
FACULTAD DE QUÍMICA



Ciudad de México, Diciembre 2023

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dra. María del Pilar Cañizares Macías
Vocal	Dr. Mario Ávila Rodríguez
Vocal	Dra. Flor Elisa Del Rosario Arcega Cabrera
Vocal	Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillen
Secretario	Dra. Lilian Iraís Olvera Garza.

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. Mariana Macías Mendoza

DEDICATORIA

A mis padres y hermano con quienes de la mano, he tenido la fortuna de escribir cada línea de mi vida. Los amo.

A mi gatita por siempre estar a mi lado.

“De la vida no quiero mucho. Quiero apenas saber que intenté todo lo que quise, tuve todo lo que pude, ame lo que valía la pena y perdí apenas lo que nunca fue mío”.

Pablo Neruda (1904-1973).

AGRADECIMIENTOS

A la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO por ser siempre mi segunda casa y el lugar donde se han cumplido cada uno de mis sueños.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por la beca otorgada para los estudios de doctorado con número de CVU: 771184.

Al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero, por ser la guía de este proyecto, por su comprensión, confianza y apoyo a través de todos estos años.

Al Dr. Octavio Reyes Salas y sus alumnos por el apoyo en la cuantificación de mis muestras, así como por su amistad.

A los miembros del comité tutor el Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillen y el Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe. Por sus invaluable aportaciones a mi trabajo, sus consejos, tiempo y apoyo.

A los miembros del jurado por el tiempo de leer mi trabajo, realizar correcciones y por contar con su presencia en mi examen profesional.

A la M. en C. Guadalupe Espejel por su apoyo técnico, disponibilidad y su calidez humana.

Y a todos aquellos quienes durante estos años fueron o han sido parte de este proyecto.

PUBLICACIONES

- Macías M, Jiménez JA, Rodríguez de San Miguel E, Moreira-Santos M. Appraisal on the role of passive sampling for more integrative frameworks on the environmental risk assessment of contaminants. *Chemosphere*. 2023; 324:138352. Disponible el 8 de Marzo del 2023.
- Macías, M.; Rodríguez de San Miguel, E. On the Use of Polymer Inclusion Membranes for the Selective Separation of Pb(II), Cd(II), and Zn(II) from Seawater. *Membranes*. 2023, 13; 512. Publicado el 12 de Mayo del 2023.

CONTENIDO

RESUMEN	10
ABSTRACT	12
1. OBJETIVOS	14
1.1 Objetivo General.....	14
1.2 Objetivos específicos.....	14
1.3 Hipótesis.....	14
2. INTRODUCCIÓN	15
2.1 Contaminación acuática.....	15
2.2 Línea de evidencia ecotoxicológica	16
2.3 Línea de evidencia ecológica.....	17
2.4 Línea de evidencia Química	18
2.5 Elementos potencialmente tóxicos en el ambiente	18
2.6 Cadmio y Plomo en el medio ambiente	19
2.7 Cadmio y Plomo en agua de mar	20
2.8 Biocaptación de metales por biota marina	21
2.9 Mecanismos generales de transporte de iones en membranas.....	22
2.10 Membranas Aplicaciones.....	25
2.10.1 Muestreo Pasivo.....	25
2.10.2 Muestreadores pasivos basados en el uso de membranas	26
2.11 Membranas poliméricas de inclusión	27
2.11.1 Membranas poliméricas de inclusión y muestreo pasivo	28
2.12 Separación selectiva, remediación	29
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	31
3.1 Reactivos	31
3.2 Instrumentación	32
3.3 Diseño de experimentos	32
4. METODOLOGÍA.....	34
4.1 Membranas poliméricas de inclusión preparación	34
4.2 Muestras de agua de mar	34
4.3 Experimentos de transporte.....	35
4.4 Cuantificación del metal.....	36
4.5 Etapa 1. Transporte de Cd (II) y Pb (II).....	40
4.5.1 Optimización de las membranas poliméricas de inclusión	40
4.5.2 Efecto del incremento de la concentración de NaCl en la fase donadora	41
4.5.3 Efecto del cambio de pH de la fase donadora.....	41
4.5.4 Cambio de matriz	41
4.5.5 Efecto de la agitación	42
4.5.6. Selectividad de las membranas.....	42
4.6 Etapa 2. Separación selectiva de Cd (II), Pb (II) y Zn (II).....	42
4.6.1 Experimentos de Separación selectiva	42
4.6.2 Influencia de la concentración inicial de los cationes en la fase donadora	43

4.6.3 Estabilidad y preconcentración	43
4.7 Etapa 3. Experimentos de muestreo pasivo para Cd (II)	43
4.7.1 Régimen de depleción despreciable	43
4.7.2 Selectividad de la membrana.	44
4.7.3 Cambio de volumen	44
5. RESULTADOS	45
5.1 Etapa 1. Optimización de las membranas poliméricas de inclusión	45
5.1.1 Transporte individual de Cd (II).	45
5.1.2 Transporte individual de Pb (II)	50
5.1.2 Efecto del incremento de la concentración de NaCl en la fase donadora	51
5.1.3 Efecto del cambio de pH de la fase donadora.....	52
5.1.4 Cambio de matriz	53
5.1.5 Efecto de la agitación	54
5.1. 5 Selectividad de las membranas.....	55
5.2 ETAPA 2. Separación selectiva de Cd (II) y Pb (II).....	57
5.2.1 Modificación de la membrana.	57
5.2.2 Influencia de la concentración inicial de los cationes en la fase donadora	62
5.2.3 Estabilidad y preconcentración	65
5.2.4 Caracterización de las membranas	66
5.3 ETAPA 3. Muestreo pasivo.....	72
5.3.1 Régimen de depleción despreciable	72
5.3.2 Selectividad	74
5.3.3 Cambio de volumen y capacidad de preconcentración del sistema	75
6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	80
7. REFERENCIAS	82
ANEXO A. Artículo publicado	91
ANEXO B. Artículo publicado	111

GLOSARIO

2-NPOE	2-Nitrofenil octil éter
TEHP	Tris-(2-etilhexil)-fosfato
Aliquat-336	Cloruro de tricaprililmetilamonio
D2EHPA	Ácido di-2-(etilhexil) fosfórico
CTA	Triacetato de celulosa
PVC	Cloruro de polivinilo
DBL	Capa límite de difusión
DGT	Gradiente difusivo en películas delgadas
FAAS	Espectroscopia de absorción atómica de flama
PIM	Membrana Polimérica de Inclusión
HFSLM	Membrana líquida soportada de fibra hueca
SLM	Membrana líquida soportada
TRIS	Tris(hidroximetil)aminometano
MES	Ácido 2-(N morfolino)etanosulfónico
TWA	Concentración ponderada promedio en el tiempo
DOE	Diseño de Experimentos
DPV	Voltamperometría Diferencial de Pulsos
Cd (II) dos.	Concentración analítica total de Cadmio en estado de oxidación dos.
Pb (II)	Concentración analítica total de Plomo en estado de oxidación dos.
EPA	Agencia de Protección Ambiental
NOAA	Oficina Nacional de Administración Oceánica y Atmosférica
SQuiRTs	Tablas de referencia rápida de detección

RESUMEN

Los océanos son una parte fundamental de nuestro planeta ya que desempeñan un papel crucial en la regulación del clima, la provisión de oxígeno, la producción de alimentos y el sustento de una amplia variedad de especies marinas. Es importante reconocer que la salud de los océanos está estrechamente relacionada con la salud del planeta en su conjunto. El desarrollo de estrategias y acciones para reducir y eliminar la contaminación, así como promover prácticas sostenibles, son parte vital para asegurar la conservación de los recursos marinos y la preservación de la biodiversidad marina para las generaciones futuras y garantizar la sostenibilidad de nuestras sociedades.

Las PIM son un tipo de membranas ampliamente utilizadas en los últimos años para diversos fines y/o aplicaciones. Sin embargo, su uso en matrices complejas, como lo es el agua de mar, es un tema recientemente estudiado; por lo cual, aún no existe un claro panorama sobre su comportamiento, eficiencia y estabilidad en estos medios. Cómo se demuestra a lo largo del trabajo, este tipo de membranas presentan un gran potencial de ser utilizadas en aplicaciones sumamente relevantes en el sentido ambiental.

En el presente trabajo se evaluó el uso y aplicación de membranas poliméricas de inclusión (PIMs, por sus siglas en inglés) en agua de mar con tres objetivos: estudiar el comportamiento de las PIM: i) en una matriz químicamente compleja como lo es el agua de mar, ii) como sistemas de remediación de contaminación por cationes metálicos potencialmente dañinos en el océano y iii) en su aplicación en el monitoreo de contaminantes, especialmente metales, a través del desarrollo de un muestreador pasivo para su uso en sistemas marinos.

El primer punto de este trabajo representa la síntesis, optimización y estudio del comportamiento de sistemas de PIMs para el transporte individual de Cd (II) y Pb (II) en medios salinos acuosos y el estudio de la influencia de diversas variables sobre la eficiencia del transporte individual de dichos metales a través de las membranas propuestas. Así también, se llevó a cabo la evaluación del efecto de la variación de diversos parámetros de la fase donadora: concentración de NaCl, pH, naturaleza de la matriz (disoluciones de diversas concentraciones de NaCl, agua de mar sintética, comercial y muestras reales) y la concentración inicial de los iones.

Como segundo punto se muestra la aplicación de las PIM en la separación selectiva de mezclas ternarias de Cd (II), Pb (II) y Zn (II) en un dispositivo de celda triple. Para ello, fueron utilizados dos compuestos comerciales Aliquat 336 y D2EHPA, como agentes acarreadores. Los experimentos fueron llevados a cabo probando tres muestras de agua de mar: agua de mar sintética con salinidad del 35% preparada en el laboratorio, agua de mar comercial marca Panakos® y agua de mar de la playa de Tecolutla Ver., Méx. Los resultados mostraron un excelente comportamiento de separación en la configuración de tres compartimentos utilizando dos PIM diferentes con la fase de alimentación colocada en el

compartimento central y dos fases colocadas a ambos lados. La separación selectiva de Pb (II), Cd (II) y Zn (II) del agua de mar mostró factores de separación(S), cuyos valores dependen de la composición de los medios de agua de mar (concentraciones de iones metálicos y de la composición de la matriz). El sistema PIM permite $S(\text{Cd})$ y $S(\text{Pb}) \sim 1000$ y $10 < S(\text{Zn}) < 1000$, dependiendo de la naturaleza de la muestra. Sin embargo, valores tan altos como 10,000 fueron observados en algunos experimentos, permitiendo una separación adecuada de los iones metálicos. Se realizó el análisis de los factores de separación en los diferentes compartimentos en función del mecanismo de pertracción del metal, la estabilidad del sistema y sus características de preconcentración.

En el tercer punto de esta tesis una composición de PIM fue seleccionada para evaluar su pertinencia en el desarrollo de un muestreador pasivo basado en un régimen de depleción despreciable para Cd (II) en agua de mar comercial y de Tecolutla Ver. Méx. Los resultados muestran una alta relación lineal entre las concentraciones medidas en la fase receptora y la concentración presente en la fase donadora (que representaría los diferentes cuerpos de agua en los que se desplegarían los muestreadores en campo). Este resultado muestra el potencial del uso de estas membranas como membranas semipermeables en este tipo de dispositivos que de acuerdo con la revisión de la literatura, se demuestra la pertinencia del uso de estos dispositivos de manera complementaria con el fin de generar información holística dentro del enfoque de riesgo ambiental (ERA) y facilitar el proceso de toma de decisiones, por lo que se esperaría un aumento en su uso en este tipo de aplicación en el futuro cercano.

El presente trabajo, es una pauta que permitirá a la comunidad científica incrementar su conocimiento sobre el comportamiento y uso de PIMs en océanos. Siendo de suma relevancia su versatilidad al poder ser utilizada en escenarios de contaminación por elementos potencialmente tóxicos (debido a su capacidad selectiva) y en escenarios previos a contaminación (por su potencial para ser usadas en muestreadores pasivos).

ABSTRACT

The oceans are a fundamental part of our planet, playing a crucial role in climate regulation, providing oxygen, producing food resources, and sustaining a wide variety of marine species. The health of the oceans is closely tied to the well-being of the planet as a whole. Developing strategies and actions to reduce and eliminate pollution, as well as promoting sustainable practices, is vital for ensuring the conservation of marine resources, preserving marine biodiversity for future generations, and guaranteeing the sustainability of our societies.

Polymeric inclusion membranes (PIMs) have been widely used in recent years for various purposes and applications. However, their use in complex matrices, such as seawater, is a recently studied topic. Therefore, the behavior, efficiency, and stability of PIMs in these media are not yet clear. As demonstrated throughout this work, these membranes have great potential for use in extremely relevant environmental applications.

In this study, the use and application of PIMs in seawater were evaluated with three goals: i) studying the behavior of PIMs in a chemically complex matrix such as seawater, ii) assessing their effectiveness as pollution remediation systems for potentially harmful metal cations in the ocean, and iii) exploring their application in the monitoring of contaminants, especially metals, through the development of a passive sampler for use in marine systems.

The first point of this work represents the synthesis, optimization, and study of the behavior of PIMs systems for the individual transport of Cd (II) and Pb (II) in aqueous saline media. The influence of various variables on the efficiency of the individual transport of these metals through the proposed membranes was examined. The assessment also included the effect of variations in several parameters of the donor phase: concentration of NaCl, pH, nature of the matrix (solutions of various concentrations of NaCl, synthetic seawater, commercial and real samples), and the initial concentration of the ions.

In the second chapter, the application of PIMs in the selective separation of ternary mixtures of Cd (II), Pb (II), and Zn (II) in a triple cell device is presented. Two commercial compounds, Aliquat 336 and D2EHPA, were used as carrier agents. The experiments were carried out using three seawater samples: synthetic seawater with 35% salinity prepared in the laboratory, Panakos® brand commercial seawater, and seawater sample from the beach of Tecolutla Ver., Mex. The results demonstrated the separation of metal ions in the three-compartment configuration using two different PIMs with the feed phase placed in the central compartment and two strip phases placed on both sides. The selective separation of Pb (II), Cd (II), and Zn (II) from seawater showed separation factors (S) whose values are dependent on the composition of the seawater media (concentrations of

metal ions and the composition of the matrix). The PIM system allows S (Cd) and S (Pb)~1000, and $10 < S \text{ (Zn)} < 1000$, depending on the nature of the sample. However, values as high as 10,000 were observed in several tests, allowing adequate separation of metal ions. The analysis of the separation factors in the different compartments was carried out based on the metal pertraction mechanism, the stability of the system, and its preconcentration characteristics.

In the third chapter of this thesis, a PIM composition was selected to evaluate its relevance in the development of a passive sampler working under negligible depletion regime for Cd (II) in commercial seawater and seawater samples from Tecolutla Ver., Mex. The results showed a high linear relationship between the concentrations measured in the receiving phase and the concentration present in the donor phase (which would represent the different bodies of water in which the samplers would be deployed in the field). This result demonstrated the potential use of these membranes as semipermeable membranes in these types of devices. According to the literature, this underscores the relevance of using these devices in a complementary way to generate holistic information within the environmental risk approach (ERA) and facilitate the decision-making process. Therefore, an increment in their use in this type of application would be expected in the near future.

The present work serves as a guideline for the scientific community, contributing to an increased understanding of the behavior and use of PIMs in oceans. Its versatility is of utmost relevance, as it can be employed in contaminated scenarios involving potentially toxic elements (selective capacity) and in pre-contamination scenarios (use in passive samplers).

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo General

Desarrollar, optimizar y estudiar el comportamiento de PIMs para el transporte individual de Cd (II) y Pb (II) en medios salinos sintéticos y muestras de agua de mar, así como evaluar el uso de PIMs para su aplicación como método de separación selectiva de mezclas de los cationes metálicos Zn (II), Cd (II) y Pb (II) y su posible uso en el muestreo pasivo de Cd (II) en cuerpos acuíferos de interés relevante.

1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar y optimizar de membranas poliméricas de inclusión para el transporte individual de Cd (II) y Pb (II) en medios acuosos y en medios acuosos salinos.
- Evaluar la influencia de la composición de la matriz en el transporte de Cd (II) y Pb (II) en medios salinos, agua de mar sintética y muestras reales de agua de mar.
- Separar selectivamente Pb (II), Cd (II) y Zn (II) en agua de mar sintética y muestras reales de agua de mar.
- Evaluar del uso potencial de las membranas poliméricas de inclusión en el transporte pasivo de Cd (II) en diversas muestras de agua de mar.

1.3 Hipótesis

Se prepararan y optimizarán membranas poliméricas de inclusión (PIMs) que permitirán el transporte individual y eficiente de Cd (II) y Pb (II) en medios salinos sintéticos y diferentes muestras de agua de mar; estas membranas (y/o PIMs ligeramente modificadas en su composición porcentual), tendrán un alto potencial para ser utilizadas en dispositivos de muestreo pasivo y para su uso en la separación selectiva y recuperación de dichas especies de diversos cuerpos de agua contaminados.

2. INTRODUCCIÓN

2.1 Contaminación acuática

En la actualidad la sociedad se encuentra inmersa en un sistema de cambios acelerados que han obligado a las economías a promover su desarrollo tecnológico y científico. En este contexto de globalización la innovación de procesos, métodos y productos han sido piezas clave para lograr el progreso de todos los países, generando nuevas oportunidades de crecimiento y beneficios a su población. Sin embargo, durante todos los procesos de producción masivos, es necesario poder garantizar la gestión de forma sostenible de los recursos y sistemas ambientales; así como asegurar el correcto tratamiento y confinamiento de residuos potencialmente tóxicos o carcinogénicos derivados de diversas actividades industriales.

Particularmente, la gestión de sistemas marinos se ha convertido en un desafío mundial debido a su importancia e impacto en el bienestar económico y social de los seres humanos. La relevancia de esta tarea radica en la importancia que los océanos y los recursos marinos tienen tanto para la salud del planeta, como para la economía y seguridad alimentaria de millones de personas a nivel mundial (Allan J. I., *et al.* 2007; Kröger S. & Law R., 2005; Mares Mexicanos. 2020). La contaminación en el ambiente acuático puede comprometer la supervivencia de los organismos alterando su fisiología (por ejemplo, órganos y sus etapas de desarrollo). Muchos de estos efectos pueden estar presentes a lo largo de varias generaciones y pueden tener mayores efectos a nivel de población y ecosistema afectando, incluso, la diversidad biológica (Arslan O., Karaslan M. 2017; Martínez-Haro M. *et al.* 2014). Los contaminantes no sólo tienen potencial tóxico a nivel individuo, también pueden causar disturbios a nivel de hábitats haciéndolos parcial o completamente inseguros para la vida adecuada de las especies. Se ha demostrado que las especies expuestas a contaminantes no sólo pueden tomarlos del medio, sino que también pueden percibirlos, generando una respuesta como evitar estos espacios contaminados mediante la migración hacia espacios con condiciones más aptas para vivir; incluso en concentraciones menores a los límites permisibles de diferentes contaminantes o estresores (Martínez-Haro M. *et al.*, 2015).

El desarrollo del "enfoque ecosistémico" (Kröger S. & Law R. 2005) (estrategia que busca la gestión integrada de la tierra, agua y recursos vivos y promover su conservación y uso sostenible de un modo equitativo y justo (Shepherd, Gill 2006)) para la gestión de los sistemas marinos necesita la constante recolección de datos en grandes espacios de muestreo. Para lo cual, se es necesario contar con una amplia gama de mediciones simultáneas y capaces de distinguir entre la variabilidad natural y el cambio antropogénico ocasionado por diversos factores presentes en el medio (Kröger S., *et al.*, 2005); así como nuevas herramientas y técnicas alternativas de monitoreo y evaluación del efecto de los contaminantes. Todo ello enfocado a la generación, mejora o actualización de políticas y legislaciones sobre la calidad de los cuerpos de agua para proteger, regular y prevenir el deterioro de los sistemas acuáticos debido a la presencia de potenciales contaminantes químicos.

En este contexto, las observaciones marinas han migrado hacia el uso de estrategias de recopilación de datos utilizando plataformas fijas o móviles, instrumentadas para adquirir datos, a menudo, en ubicaciones remotas durante largos periodos de tiempo, a partir de tamaños de muestra considerablemente más grandes (para describir mejor la variabilidad espacial y el cambio temporal). Debido a la disponibilidad limitada de sensores adecuados, actualmente, la mayoría de las mediciones recogidas de esta manera cubre parámetros oceanográficos y meteorológicos como temperatura, conductividad, profundidad y turbidez. Sin embargo, otros parámetros químicos y biológicos deben ser agregados a la lista, entre ellos el estudio, monitoreo y cuantificación de metales pesados (Ansari T., *et al.*, 2004; Chapman, P. M., *et al.*, 1996).

Los programas de monitoreo deben describir el estatus del agua a través de todos sus elementos de calidad (biológicos, fisicoquímicos y químicos) (Martinez-Haro M., *et al.*, 2015) como herramientas complementarias que generen parámetros integradores para capturar y abordar los posibles efectos (Brack, W., *et al.*, 2017). En la actualidad, el concepto de evaluación de riesgo ecológico (ERA) es una metodología establecida para describir y evaluar la probabilidad que puedan ocurrir o estén ocurriendo efectos ecológicos adversos como resultado de la exposición a uno o más estresores (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, 1998). ERA es parte de las estrategias prioritarias para estas evaluaciones ya que puede ser usada dentro de un contexto de gestión de riesgos de cambios indeseables significativos para la estructura y características funcionales de los componentes de los ecosistemas y, puede ser aplicado en un escenario preventivo que permita la protección del medio ambiente de contaminantes potenciales (ERA prospectivo) o para evaluar el estado ecológico durante un escenario de contaminación y verificar si los riesgos ya están ocurriendo (ERA retrospectiva) (Peijnenburg, 2020). ERA hace uso del enfoque de múltiples líneas de evidencia (LoE) que permitan generar información íntegra para la toma de decisiones (Hong, 2021). En cada LoE, se incluyen varios aspectos o variables ambientales para obtener información valiosa y describir mejor el riesgo en un sitio específico. En la actualidad el enfoque LoE se basa en 3 líneas de evidencia principales: ecotoxicológica, ecológica y química, cuyos datos son analizados en conjunto para analizar el impacto de los contaminantes en sitios de estudio (Jensen *et al.* 2006; Hong 2021).

2.2 Línea de evidencia ecotoxicológica

El término ecotoxicología se utilizó por primera vez en 1969 por R. Truhaut (Truhaut R. 1977), como una extensión de la toxicología hacia los efectos ecológicos de los contaminantes. Puede considerarse una ciencia que predice los efectos de agentes potencialmente tóxicos en ecosistemas naturales. Implica el uso de biomarcadores o bioensayos que tienen la capacidad de registrar las

causas de un estado ecológico desfavorable evaluando respuestas biológicas (como la disminución en la tasa de supervivencia de los organismos, alteraciones en su reproducción, cambios en sus patrones de distribución, etc.) en un cuerpo de agua contaminado (Martínez-Haro M. *et al.*, 2015). La gran mayoría de los bioensayos son realizados en el laboratorio, ya que esto permite controlar las condiciones de exposición y establecer relaciones causa-efecto con gran precisión. Sin embargo, la realización de bioensayos *in situ* ha representado múltiples ventajas sobre los ensayos de laboratorio debido, principalmente, a que existen muchas variables ambientales que no se pueden emular en el laboratorio y que pueden causar la modificación de alguno de los parámetros ecotoxicológicos en los ensayos (por ejemplo, la alteración de las características fisicoquímicas de las muestras de agua o sedimento). Una ventaja adicional es la posibilidad de estudiar especies pertenecientes a zonas específicas que normalmente no son incluidas en pruebas de laboratorio (Baird D. J. *et al.*, 2007). En general, los bioensayos tienen el objetivo de cuantificar la toxicidad de especies químicas individuales o mezclas de sustancias químicas de composición conocida mediante la exposición completa a organismos vivos por un periodo determinado. Por su parte, los biomarcadores son herramientas que permiten medir los cambios a nivel celular, bioquímico o fisiológico en organismos expuestos a contaminantes. Estas mediciones pueden realizarse en células, fluidos corporales o en los tejidos de las especies de estudio.

2.3 Línea de evidencia ecológica

La ecología es el estudio de las relaciones entre los organismos y su entorno. El campo de estudio incluye desde organismos individuales hasta un ecosistema entero, o incluso la dinámica del planeta (Molles & Sher, 2019) que permite determinar los cambios producidos por la actividad industrial del hombre sobre su entorno. Para la evaluación del estado ecológico de un ecosistema es necesario distinguir claramente entre dos parámetros importantes (Pinto R., 2009): indicadores ecológicos e índices ecológicos. Los indicadores ecológicos son de carácter informativo puesto que muestran información clara respecto a algo de interés, como conocer el estado actual, realizar seguimientos en el tiempo e indicar cambios o tendencias en un ecosistema: estos indicadores pueden ser descriptivos de calidad ambiental o de rendimiento (Pinto R., 2009). Los índices ecológicos son valores adimensionales, basados comúnmente en la identificación taxonomía de los organismos, que indican el estado general de un ecosistema mediante la descripción de los diferentes aspectos de su estructura y la sensibilidad de sus comunidades (por ejemplo: abundancia, diversidad, tolerancia y/o la combinación de éstas) (Martínez-Haro M, 2015).

Estos índices pueden ser univariados, es decir, basados en especies individuales o multimétricos, basados en la combinación de diversas medidas de respuesta de la comunidad ante estresores (Popp J., et al., 2001). Los índices pueden ser usados como herramientas cuantitativas en la gestión de ecosistemas y como guía para en la generación e implementación de políticas y programas ambientales, ya

que de forma rigurosa simplifica los atributos y los pesos de múltiples indicadores con la intención de proveer un indicador sobre los atributos de un recurso ecológico (Pinto R., 2009).

2.4 Línea de evidencia Química

En esta línea de evidencia se pretende determinar la naturaleza, la probabilidad y la magnitud de los daños que podrían presentarse en la salud humana y en el ecosistema mediante la exposición a diversos contaminantes químicos, su concentración y biodisponibilidad en el medio. De acuerdo con diversos estudios ha sido aceptado que la biodisponibilidad y toxicidad de diversos contaminantes no pueden ser predichas sólo por sus concentraciones totales, sino más bien por la concentración de varias especies químicas (especiación).

La complejidad de análisis químico que implica la cuantificación de contaminantes en medios ambientales, por ejemplo, un tratamiento de preconcentración, separación o la necesidad de utilizar técnicas de análisis mucho más sensibles y costosas, así como la dificultad asociada a la toma y traslado de muestras desde el campo hacia el laboratorio (lo cual conlleva la posible contaminación y el cambio de las variables ambientales implicadas que afectan la especiación de las muestras), ha propiciado el desarrollado de nuevas metodologías de análisis químico y dispositivos que permiten realizar la separación, preconcentración y cuantificación *in situ* de contaminantes ambientales. Particularmente, bajo las condiciones hostiles en el mar, estos sensores tienen aplicaciones en análisis de laboratorio de muestras recolectadas durante los estudios de campo y directamente *in situ* en sitios remotos para la observación en tiempo real de las tendencias ambientales (Ansari T., *et al.*, 2004).

2.5 Elementos potencialmente tóxicos en el ambiente

Uno de los contaminantes químicos de gran relevancia en la actualidad es la presencia de metales pesados en el medio ambiente que ha crecido debido a su gran empleo en algunas actividades industriales y agrícolas. El término de metales pesados se refiere a cualquier elemento químico metálico que tiene una alta densidad relativa y que es potencialmente tóxico para animales, plantas o humanos, incluso a concentraciones muy bajas (Tchounwou, P.B., *et al.*, 2012). Aunque estos metales pesados son productos que podemos encontrar en la corteza terrestre, que pueden ser extraídos de diversos yacimientos mineros y utilizados para la producción de diversos productos de uso cotidiano; es posible, encontrar su presencia en diferentes cuerpos de agua ya que muchos de los desechos de su producción o uso pueden llegar a desembocar en el mar a través de efluentes y aguas residuales o debido a que se descargan directamente al agua de mar (Chapman, P.M., 1996; Scheifler, R., 2006). Sus concentraciones varían ampliamente según las diferentes latitudes y profundidades del agua de mar y pueden ser fuertemente influenciadas por las descargas de agua dulce de ríos altamente contaminados. De especial interés es el estudio de la especiación química, bioacumulación en biota, así como factores abióticos y bióticos que

afectan la biodisponibilidad y toxicidad de los metales (Özlem C. & Muhammet A. K. 2017).

En la actualidad metales como Cd, Hg, Ni y Pb han sido incluidos a la lista de sustancias prioritarias para ser monitoreadas para los requerimientos del marco directivo del agua en la Unión Europea (Directive 2008/105/EC. 2008). La Agencia de Protección Ambiental (EPA) de E.U.A. estableció un criterio de concentraciones máximas permitidas de diferentes metales en medios acuáticos (esto representa las concentraciones más altas, en términos de metal disuelto en la columna de agua en la que no se espera representen un riesgo significativo para la mayoría de las especies en un ambiente dado (National Recommended Water Quality Criteria-Aquatic Life Criteria Table. 2020). Adicionalmente la Oficina Nacional de Administración Oceánica y atmosférica (NOAA) en Estados Unidos, cuenta con un conjunto de tablas de referencia rápida de detección (SQiRTs) que contienen concentraciones de detección de contaminantes orgánicos e inorgánicos en diferentes medios ambientales, incluyendo los recursos costeros, en las cuales es probable que exista un daño o representar amenazas en los hábitats y los organismos en estadios tempranos de contaminación; la NOAA recomienda su uso una vez que el usuario haya visualizado la documentación adicional para determinar la pertinencia de la información en su uso específico (Buchman, Michael F.2008).

2.6 Cadmio y Plomo en el medio ambiente

Cadmio y plomo son elementos que no se asocian a funciones biológicas establecidas (por lo cual son considerados no esenciales) y sus compuestos no son biodegradables ya que permanecen en el suelo, la atmósfera y el agua y provocan múltiples impactos negativos en los medios (Tchounwou, *et al.*, 2012). Por ello su presencia en concentraciones mayores a las permisibles representa un alto riesgo toxicológico debido a los efectos perjudiciales en la salud humana y la biota marina.

El cadmio es encontrado en la corteza terrestre en pequeñas cantidades y puede ser extraído durante la producción de cobre, plomo y zinc. También puede ser emitido al ambiente mediante la quema de combustibles fósiles como carbón y petróleo o mediante la quema de residuos. Ha sido utilizado en la producción de baterías, en esmaltes, aleaciones y revestimientos metálicos. Es un irritante pulmonar y gastrointestinal severo, puede causar daños celulares y en múltiples órganos, además de síntomas de depresión en exposiciones crónicas (Tchounwou, *et al.*, 2012). Los compuestos de cadmio han sido clasificados dentro del grupo de sustancias carcinógenas humanos por diferentes agencias reguladoras como la Agencia Internacional de Investigación del cáncer (IARC).

El plomo es encontrado en la corteza terrestre en pequeñas cantidades. Sin embargo, su presencia ambiental proviene principalmente del antiguo uso de gasolina y pinturas con alto contenido de plomo, producción de cerámicas, baterías, soldaduras, tuberías, municiones o aviones con motor de encendido por chispa o mediante su propia producción minera, geoquímicamente el plomo se

encuentra estrechamente asociado al zinc, ya que más del 50% de plomo producido proviene de minerales de plomo y zinc (Ghazi A., *et al.*, 1964). La exposición aguda al plomo puede causar daño cerebral, renal y enfermedades gastrointestinales, mientras que la exposición crónica puede generar efectos adversos en sangre, sistema nervioso central, presión arterial, alteraciones del metabolismo de la vitamina D, muerte celular y estrés oxidativo. Los compuestos inorgánicos de plomo están asociados con un mayor riesgo de tumorigénesis (Silbergeld EK, *et al.*, 2000).

Ambos metales pueden ser liberados al aire desde fuentes industriales y pueden viajar largas distancias para llegar a asentarse en el suelo donde pueden adherirse a partículas de éste y finalmente moverse al agua subterránea, dependiendo del tipo de compuesto que se ha formado y las características del suelo, hasta llegar a ríos y océanos. Así mismo ambos metales pueden ser desechados directamente sobre cuerpos de agua mediante el vertido de aguas residuales de las industrias (Violante, A., *et al.*, 2010).

2.7 Cadmio y Plomo en agua de mar

El cadmio y el plomo pueden ingresar al ambiente marino mediante diversos procesos como la precipitación, deposición en seco, lixiviación del suelo o como descargas de residuos industriales (Hůnová, I., 2023). Las concentraciones de cadmio en agua de mar se encuentran en un intervalo de 0.001 a 0.1 µg/L en océanos abiertos y de 0.008 a 0.25 µg/L en aguas costeras y mares semicerrados (Angel B. M., 2016; Davis W.J., 1993)]. Su concentración máxima permisible en agua salada señalada por la EPA es 2.9×10^{-7} M (33 µg/L). En comparación a otros metales, la solubilidad del cadmio, lo hace una amenaza ambiental debido a que puede ser acumulado por organismos acuáticos vivos (Shi, W., *et al.*, 2016; Zhang, B. *et al.*, 2015). Se ha encontrado que el cadmio ingresa a las células de los mamíferos y organismos marinos principalmente a través de canales de calcio, ya que éstos pueden no distinguir entre los iones Cd^{2+} y Ca^{2+} debido a la misma carga y sus tamaños comparables: Cd^{2+} 109 pm (Hinkle, P. M., 1987) y Ca^{2+} 114 pm (Huheey, 1997). Las concentraciones de plomo en agua de mar se encuentran en un intervalo de 0.002 a 0.36 µg/L en océanos abiertos (W. J. Davis., 1993) y de 0.5 a 1 µg/L en aguas costeras y mares semicerrados (Worms, I., 2006). Su concentración máxima permisible en agua salada señalada por la EPA es 6.76×10^{-7} M (140 µg/L). Las principales especies de plomo encontradas en el medio ambiente son sus sales PbCO_3 y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, PbSO_4 , como hidróxidos $\text{Pb}(\text{OH})_2$ o como ión libre Pb^{2+} (Botté A., *et al.*, 2022). La acumulación de plomo parece preferencial en riñón y músculo, por lo cual puede inducir daño al sistema nervioso central, riñones y sistema hematopoyético en vertebrados (Jakimska A, *et al.*, 2011).

En general, la solubilidad de ambos metales en agua de mar depende de diferentes factores entre ellos su concentración, el pH del medio, la salinidad, la temperatura y la presencia de materia orgánica o de iones inorgánicos en el medio. Angel B. M., *et al.* (2016), demostraron que la solubilidad de plomo en agua

de mar sintética a pH= 8.15 era menor que el agua de mar natural, lo cual fue atribuido al rol de la materia orgánica disuelta en el medio, que permitía la solubilidad de complejos de plomo. Estas observaciones son de gran relevancia para la realización de pruebas de biodisponibilidad y toxicidad de este metal sobre especies que puedan estar expuestas en un medio natural (Angel B. M., et *al.* 2016). Por otro lado, se ha reportado (Neff. J.M. (2002), que las especies solubles predominantes de cadmio en las costas son en forma cloruros y sulfatos o en forma coloidal con materia orgánica; sin embargo, la afinidad por la complejación con materia orgánica es mucho menor que la de cobre y plomo (el cadmio no forma fácilmente complejos con ácidos húmicos y fúlvicos en agua de mar).

2.8 Biocaptación de metales por biota marina

Como ya se ha mencionado, la biodisponibilidad de metales pesados depende de su especiación en el medio, la cual, a su vez, depende de diversos parámetros fisicoquímicos ambientales. Sin embargo, es necesario mencionar que la susceptibilidad de cada especie depende también de su tipo y su tamaño. El proceso de biocaptación o toma de metales pesados del medio por parte de la biota marina se puede dividir en 3 etapas (Worms, I., 2006) que son:

- Transporte de especies en el medio

Los diferentes iones metálicos difunden desde el medio acuoso hasta la superficie de un microorganismo. Durante esta difusión la especie metálica puede reaccionar con los ligantes presentes en el medio generando complejos inertes (donde la velocidad de formación y disociación del complejo son pequeñas), lábiles (donde la velocidad de formación y disociación del complejo son altas) o libres (donde no existe alguna reacción de complejación en el medio). Las constantes cinéticas de reacción modificarán así la internalización del metal.

- Transporte de especies a través de la membrana biológica

En esta etapa la especie metálica es transportada a través de la membrana biológica hasta llegar al interior celular mediante alguno de los mecanismos mencionados en la sección 2.9.

- Modificación química y biológica de los procesos de biocaptación

Durante esta etapa existen diversos mecanismos de protección de los organismos vivos ante la presencia de las especies metálicas externas que han ingresado a la célula. Estos mecanismos incluyen el enlace intracelular por agentes complejantes o secuestro celular de las especies metálicas

(mediante elementos como aminoácidos, ácidos orgánicos, fitoquelatinas, tiorredoxina o metalotianinas), el transporte y almacenamiento en compartimentos celulares específicos (a través de proteínas transportadoras) y mecanismos de eflujo mediante los cuales los organismos expulsan las especies metálicas o los complejos metálicos formados en el interior de la célula desde el citoplasma hacia el espacio extracelular.

2.9 Mecanismos generales de transporte de iones en membranas

El transporte iones a través de una membrana se debe a la acción de una fuerza motriz que está determinada por un gradiente de potencial (químico o eléctrico, principalmente) generado a través de la membrana (Mercader F. 2002). El transporte se puede dividir en 3 tipos: transporte pasivo, transporte facilitado y transporte activo, los cuales son ilustrados en la figura 1.

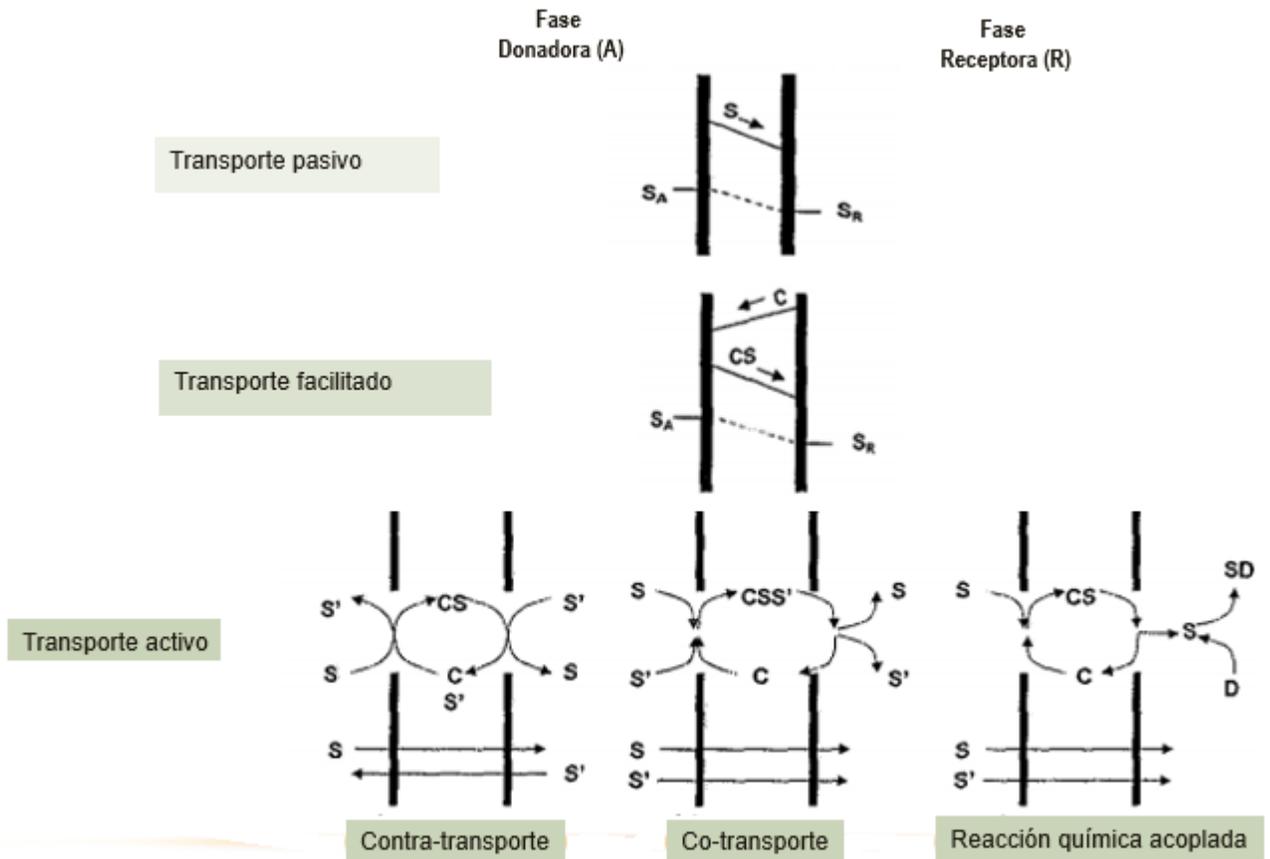


Fig. 1. Tipos de transporte de iones objetivo a través de membranas. Tomado de Mercader F. (2002).

Las principales características de cada tipo de transporte son las siguientes:

- Transporte pasivo. La especie de interés migra a través de la membrana desde una fase donadora de alta concentración hasta una fase receptora que cuenta con baja o nula concentración de la especie de interés, impulsado únicamente por este gradiente de concentración. Una vez que el valor del gradiente sea cero, el transporte de la especie de interés cesará. A través de este tipo de mecanismo se pueden transportar especies neutras o gases principalmente.
- Transporte facilitado. La especie de interés es transportada a través de la membrana de una fase donadora de alta concentración a una fase receptora de baja concentración, mediante la formación de un complejo o un par iónico con el agente extractante o transportador que se encuentra dentro de la estructura de la membrana. El transporte de la especie formada a través de la membrana puede llevarse a cabo mediante difusión facilitada (acarreadores móviles) o mediante difusión intramolecular “balanceándose” de una molécula de acarreador a otra (transportes encadenados) (Cussler E.L. *et al.*, 1989). De acuerdo con las propiedades de los transportadores y de las fases donadora y receptora este tipo de transporte puede ser selectivo.
- Transporte activo. La especie de interés se transporta de la fase donadora que tiene baja concentración hacia una fase receptora con alta concentración de analito. En otras palabras, esto ocurre en contra del gradiente de concentración de la especie, gracias al transporte acoplado de otra especie (en la misma o contraria dirección) o mediante la presencia de una reacción química del ion en la fase receptora.

Estos mismos mecanismos de transporte se llevan a cabo en los procesos de transporte de analito en las membranas celulares. Sin embargo, el papel de los transportadores es llevado a cabo por proteínas con sitios activos específicos (metaloproteínas). Estos procesos se muestran en la Figura 2.

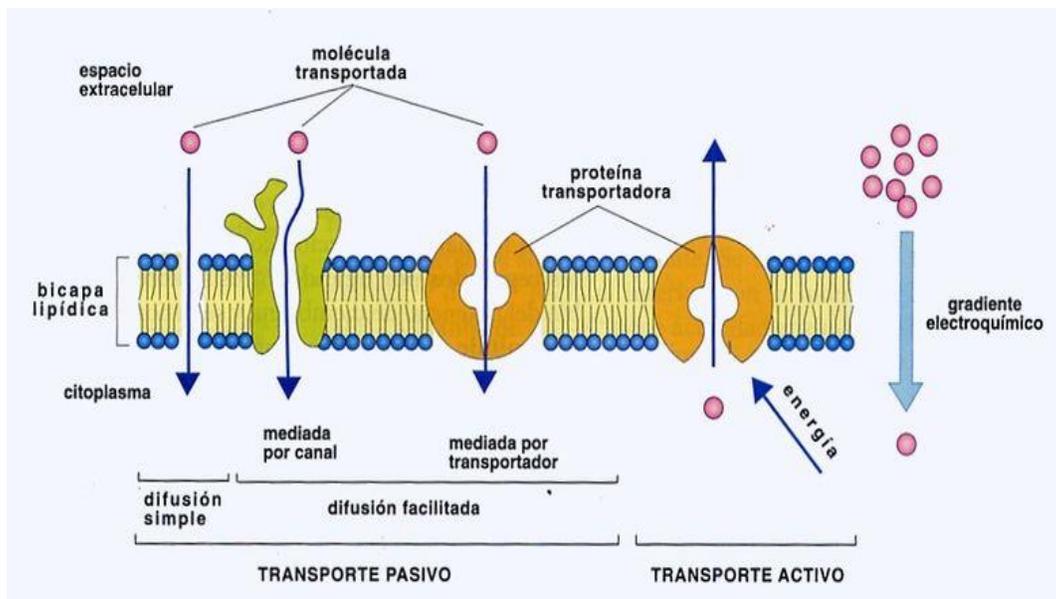


Figura 2. Mecanismos de transporte celular. Obtenido de Alberts B., et al., 2006.

Los mecanismos de transporte mostrados en esta sección son de manera general aplicables para el transporte de diversas especies químicas a través de las membranas sintéticas y membranas celulares. Las sustancias transportadas a través de membranas celulares, por ejemplo los metales pesados, pueden representar un riesgo alto de toxicidad en los organismos vivos, dependiendo de su biodisponibilidad. De acuerdo con la IUPAC, la biodisponibilidad se puede definir como la capacidad que tiene una sustancia para ser tomada por un organismo y atravesar su membrana biológica incrementando su actividad toxica; mientras que la toxicidad se refiere a la capacidad de una sustancia de causar daños a organismos vivos como resultado de la interacción fisicoquímica.

Debido a esta similitud en los mecanismos de transporte de especies químicas en membranas sintéticas y biológicas, en la actualidad diversos tipos de membranas sintéticas han sido integradas en diversas aplicaciones ambientales, dado a que los procesos basados en membranas se consideran más respetuosos con el medio ambiente (Kaczorowska, M. A., et al., 2023). Adicionalmente son energéticamente eficientes y requieren el uso de materiales relativamente simples y no dañinos y generan subproductos de reacción no tóxicos (Pabby, A.K., 2008). Además pueden recuperar componentes menores pero valiosos de una corriente principal sin costos de energía sustanciales, son mucho más económicas, versátiles y más fáciles de utilizar que muchos métodos tradicionales.

2.10 Membranas Aplicaciones

2.10.1 Muestreo Pasivo

El muestreo pasivo es una técnica de muestreo basada en flujo libre de las moléculas del analito del medio muestreado hacia una fase receptora dentro del dispositivo de muestreo, como resultado de una diferencia entre los potenciales químicos del analito entre ambos medios (Vrana B., *et al.*, 2014). Su diseño se basa en la presencia de una barrera entre el medio de muestreo y la fase receptora del dispositivo. Esta barrera representa una de sus características más importantes, ya que define la velocidad de toma del contaminante del medio hasta el dispositivo, su selectividad y estabilidad. A lo largo del tiempo se ha hecho uso de diferentes tipos de membranas sintéticas (porosas, no porosa, líquidas) como barrera dentro de muestreadores pasivos aplicados a diferentes analitos objetivo.

El uso de muestreadores pasivos es sumamente prometedor en la generación de sensores con aplicabilidad ambiental. Este tipo de muestreadores han sido reconocidos como una herramienta efectiva en la investigación ambiental desde su aparición en 1980 debido a todas las ventajas que representa su uso, entre las cuales se encuentra (Allan J. I., *et al.*, 2007; Brasnilslav V., *et al.*, 2005):

- a. La detección de la presencia y ausencia de contaminantes
- b. La investigación de tendencias temporales en los niveles de agua de diversos contaminantes
- c. El monitoreo de la distribución espacial de contaminantes; identificación de puntos de contaminación y fuentes de contaminación difusa
- d. La especiación de contaminantes en el medio
- e. La evaluación del destino y la distribución de contaminantes entre compartimentos ambientales
- f. La medición de las concentraciones promedio de agua contaminantes en tiempos específicos
- g. La comparación de patrones de contaminantes en biota y muestreadores pasivos
- h. El muestreo biomimético para estimar exposición a organismos
- i. La evaluación de la toxicidad de contaminantes biodisponibles en extractos de la fase receptora
- j. La ventaja de un monitoreo continuo dada la naturaleza integrada en el tiempo que el muestreo pasivo ofrece, y por lo tanto, más representatividad de los cuerpos de agua en los que fluctúan los niveles de contaminantes
- k. La posibilidad de preconcentración pues las masas de metal acumuladas durante el período de exposición generalmente dan como resultado concentraciones más altas en el extracto para análisis que en una muestra de botella, lo que reduce la incertidumbre asociada con la medición analítica final

I. La detección de fuentes puntuales, episodios o eventos de contaminación fácilmente

Una manera de asegurar que el muestreador no altera los equilibrios en los que participa el analito objetivo (siendo esto sumamente relevante para el caso de aplicaciones ambientales, donde la flora y la fauna pueden ser seriamente afectadas por cambios químicos, biológicos o ecológicos bruscos), es utilizar el criterio de depleción despreciable, que significa que la cantidad extraída del analito por el dispositivo debe ser menor, igual o cercano al 5% de su concentración inicial en el medio (Mayer P., 2014).

2.10.2 Muestreadores pasivos basados en el uso de membranas

Existen pocos estudios enfocados en la biodisponibilidad de metales pesados en ambientes acuáticos mediante el uso de membranas sintéticas; la mayor parte de ellos se han realizados basados en membranas líquidas, como por ejemplo el publicado por (Bayen, S. *et al.*, 2006), quienes emplearon membranas líquidas de permeación para medir la biodisponibilidad del Cd (II) en estos dispositivos y utilizando como referencia biológica algas de la especie *Chlorella Kesslerii* y también el publicado por Rodríguez Morales *et al.*, (2015) quienes estudiaron la biodisponibilidad de Cu (II) usando un dispositivo de membrana líquida soportada y dos especies de microalgas (*S. acutus* y *P. subcapitata*).

Sin embargo, las membranas líquidas anteriormente mencionadas tienen desventajas experimentales que provocan que su uso sea restringido. Por ejemplo, su inestabilidad en el tiempo o el fuerte grado de pericia requerido para su preparación. Las PIM cuentan con muchas ventajas en su aplicación, respecto a otros tipos de membranas líquidas, como lo son la mayor estabilidad de la membrana en el tiempo, su capacidad de ser reutilizadas durante varios ciclos continuos de extracción, su facilidad de síntesis y aplicación, su alta selectividad y bajos costos (Nghiem L., 2006).

La Tabla 1, muestra un resumen de los tipos de muestreadores pasivos reportados en la literatura para diferentes contaminantes objetivo, considerando la incorporación reciente de las PIMs dentro de este tipo de dispositivos.

Tabla 1. Resumen de los tipos de muestreadores pasivos desarrollados en la actualidad.

Tipo de muestreador	Ejemplos	Contaminante	Ventajas	Desventajas
Membranas porosas hidrofílicas	DGT	Metales	Muestreo in situ	Pretratamiento para liberar al analito del sorbete mediante
	Chemcatcher	Metales y compuestos orgánicos		

				disolventes orgánicos o ácidos.
Membranas líquidas	SLM	Metales y compuestos orgánicos	Análisis directo de la fase receptora. Preconcentración del analito.	Falta de estabilidad de la membrana y/o tiempos cortos de vida.
PIMs	Muestreador pasivo para Zn (II), Cu (II) y amoníaco	Metales y compuestos orgánicos	Estabilidad. Tiempos de vida largos. Selectividad.	El modelo de calibración del instrumento suele ser complejo.

2.11 Membranas poliméricas de inclusión

Las membranas poliméricas de inclusión (PIMs, por sus siglas en inglés) son un tipo de membranas generadas por la mezcla de un extractante o transportador, un agente plastificante y una base de polímero. Cada uno de estos componentes tiene una función importante para el transporte y extracción de metales, las cuales se describen a continuación (Bayen S., 2006; Nghiem L. 2006):

- Base polimérica. Este componente provee de estabilidad mecánica a las membranas, genera una película flexible y estable y sus propiedades en bulto son importantes para el transporte de iones metálicos a través de la membrana. En la actualidad existen dos polímeros ampliamente utilizados en la preparación de membranas poliméricas de inclusión, triacetato de celulosa (CTA) y policloruro de vinilo (PVC).
- Agente plastificante. Se utiliza para incrementar el flujo de la especie de interés, así como la suavidad y flexibilidad de la membrana. Este elemento penetra en los espacios intermoleculares de las cadenas del polímero reduciendo las interacciones intermoleculares dentro de la membrana.
- Agente extractante o transportador. El transporte de los iones objetivo a través de la membrana se lleva a cabo mediante un agente acarreador, que puede ser un agente complejante o un intercambiador de iones. El complejo o el par iónico formado con el ion metálico movilizado a través de la membrana.

El uso y aplicación de PIMs como una herramienta potencial para el desarrollo de dispositivos de monitoreo de metales pesados en medios marinos representa una oportunidad interesante para ser parte de metodologías integrales en un esquema de evaluación ERA prospectiva y ERA retrospectiva, respectivamente.

2.11.1 Membranas poliméricas de inclusión y muestreo pasivo

La aplicación de las PIMs en el desarrollo de muestreadores pasivos en medios acuosos es un tema recientemente investigado. Almeida G.S., *et al.*, (2014) desarrollaron y probaron un dispositivo de este tipo para medir en un periodo de tiempo promedio (siete días) la concentración de Zn (II) presente en una matriz de agua urbana, utilizando una PIM cuyo agente extractante fue el ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (DEHPA) y PVC la base polimérica. La membrana fue colocada en un dispositivo hecho en casa (Fig. 3) cuyo volumen de fase receptora es de 10 mL. Para su aplicación en campo, los dispositivos fueron desplegados en bolsas de malla. El dispositivo fue previamente calibrado en el laboratorio con muestras de agua del estanque recolectada del área de humedales de Royal Park (Victoria, Australia) enriquecidas con el ión objetivo para poder obtener la concentración media ponderada del zinc en el medio. Los resultados mostraron que no hay diferencia significativa entre el promedio de concentraciones de Zn (II) presentes en el medio, medidas con el uso del dispositivo de las obtenidas mediante el muestreo puntual (muestreo día con día).

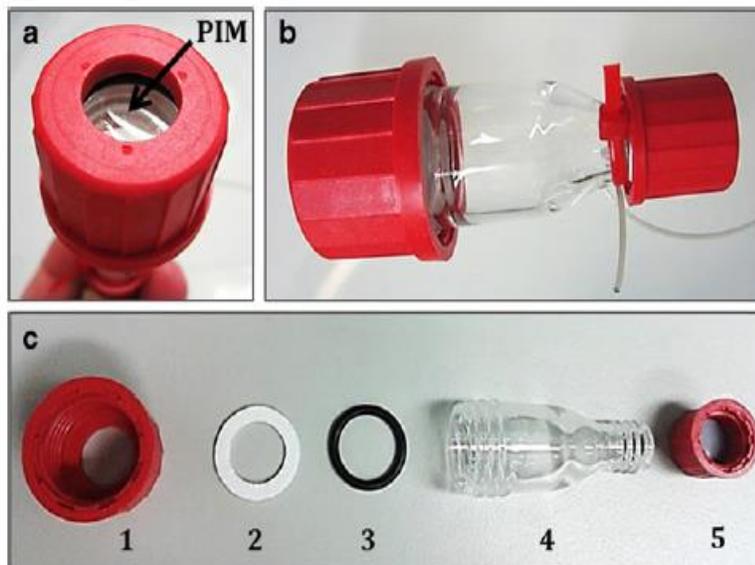


Fig. 3. Modelo de muestreador pasivo desarrollado por Almeida G.S., *et al.*, (2014).

Motsoane N., *et al.*, (2020) desarrollaron un muestreador pasivo (Fig. 4) utilizando una PIM basada en PVC como base polimérica y el D2EHPA como agente extractante. La membrana fue colocada dentro de un dispositivo de politetrafluoroetileno con un volumen de fase receptora de 5.5 mL que para su aplicación fue colocado dentro de una caja. Sus resultados mostraron la aplicación preliminar del muestreador pasivo en el campo en aguas superficiales de la presa Fleurhof, Johannesburgo, Sudáfrica afectadas por el drenaje ácido de una mina. El tiempo de muestreo fue de 12 días. Los autores mostraron que su dispositivo podría usarse para la extracción de los metales objetivo. El orden de extracción reportado fue $Cd \gg Cu \gg Co > Ni$, sin embargo, los autores reportan el transporte de contraiones como Zn, Mn, Mg, Na y K.

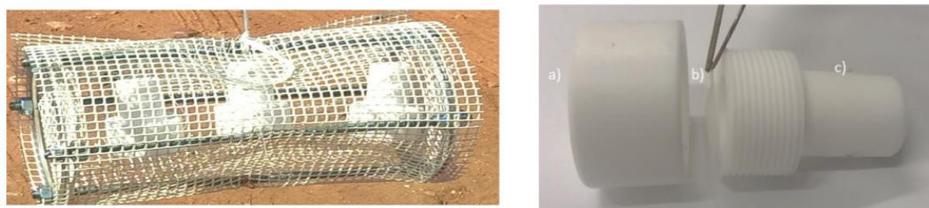


Fig. 4. Modelo de muestreador pasivo desarrollado por Motsoane N., *et al.*, (2020).

Gonzales Albarrán R., *et al.*, (2020) desarrollaron una PIM utilizando CTA como base polimérica, Kelex-100 como acarreador y TEHP como plastificante para el muestreo pasivo de Cu (II) en medios acuosos sintéticos. El volumen de la fase receptora fue de 10 mL. En este trabajo se evalúa el efecto de diversas variables asociadas al medio sobre el muestreo pasivo del metal y se propone una ecuación para la estimación de la concentración del ion objetivo en función del metal internalizado. El tiempo de experimentación fue 11 días. Los autores mostraron el potencial de este dispositivo y su modelo desarrollado para poder ser aplicado a mediciones *in situ* por periodos largos de tiempo.

2.12 Separación selectiva, remediación

Además de la importancia del monitoreo y caracterización de los metales pesados en el mar debido a todos los impactos negativos asociados a su presencia para los seres humanos y la biota marina, ante un escenario de contaminación surge la necesidad de desarrollar metodologías novedosas y seguras ecológicamente para la remediación de los cuerpos de agua (Mahendra Kumar, 2021).

A lo largo de la historia se han utilizado diferentes tecnologías para eliminar metales pesados de medios acuosos como la precipitación química, intercambio iónico, adsorción, coagulación– floculación, flotación, fotocatalisis, métodos

electroquímicos (Fu, F., et al., 2011; Saleh T. A., et al., 2022), polímeros modificados, nanopartículas magnéticas [Ge, F., 2012), métodos tradicionales como el uso de microorganismos (Greene B., et al., 1986), procesos basados en biosorción (Figueira M.M. et al., 2000), extracción por disolventes, adsorción, osmosis inversa, electrólisis y electrodiálisis (Caviedes R., et al., 2015). Sin embargo, estos métodos presentan algunas desventajas como ser caros, tener efectos nocivos sobre el medio ambiente, y no poder ser aplicados directamente en los sitios de contaminación (Otremska P., et al., 2016). En este tema, las ventajas que las PIMs tienen sobre otras tecnologías de separación son su alta selectividad, eficiencia, economía y versatilidad. También debido a que pueden ser integradas sin mucha dificultad con otros procesos, incluyendo diferentes técnicas de membrana (W. J. Davis 1993), se puede realizar la extracción y el re-extracción en el mismo momento (Başak K., 2021) y se pueden realizar separaciones a escala molecular y una amplia gama de polímeros y medios inorgánicos pueden ser utilizados como membranas, proporcionando un gran control sobre las selectividades de separación, extracción y recuperación de metales (Angel B. M., et al. 2016; Neff. J.M. 2002).

Diversas PIMs basadas en el uso de CTA como polímero base han sido utilizadas para el transporte de diversos iones como níquel, cadmio, plomo, cobalto, cobre, y zinc de diferentes soluciones acuosas (Başak K., 2021). Sin embargo, a pesar de los múltiples trabajos para el transporte y extracción de metales pesados en medios acuosos, pocos son los estudios de las aplicaciones de las PIMs en medios de alta salinidad, como lo es el agua de mar, y aun menor, la aplicación de esta tecnología en muestras reales de agua de mar. (Cai. C., et al., 2019) reportaron la separación de Li (I) de Na (I) y K (I) de disoluciones acuosas utilizando tenoiltrifluoroacetona (TTA) y óxido de trioctilfosfina (TOPO) como agentes transportadores y triacetato de celulosa (CTA) como polímero base. Sus resultados mostraron altos factores de separación de litio respecto a los otros iones, en un amplio rango de pH y con altas concentraciones de los iones concomitantes. Los autores consideran que su sistema presenta un gran potencial para ser aplicado a muestras de agua de mar.

Elias G., et al., (2019) utilizaron una PIM con NPOE como agente plastificante, CTA como base polimérica e incorporando en ella dos líquidos iónicos como agentes transportadores basados en el catión trioctilmetilamonio pero uno con el anión tiosalicilato (TOMATS) y otro con salicilato (TOMAS) para el transporte y preconcentración de mercurio (Hg) en un dispositivo especial en diferentes tipos de aguas naturales como ríos, aguas subterráneas y agua de mar sin ningún tratamiento previo. Este dispositivo puede ser colocado *in situ* y por largos periodos de tiempo para el monitoreo de este metal. Los autores señalan que no encontraron ningún efecto de matriz asociado al transporte del mercurio en los diferentes medios probados y además mostraron que los dispositivos desplegados *in situ* pueden ser utilizados por 7 días sin ningún efecto por bioinscrustación de microorganismos en la membrana, por lo cual sugieren su posible aplicación como dispositivo de muestreo pasivo para la detección global de la presencia y cuantificación del metal.

López-Guerrero, et al. (2020) utilizaron una PIM utilizando poli(cloruro de vinilo) (PVC) y fosfato de tributilo (TBP) y piridin-2-acetaldehído benzoilhidrazona (2-APBH) para la preconcentración y extracción simultánea de Cu (II), Ni (II) y Cd (II) de aguas naturales de diferentes salinidades. Mediante un mecanismo de dos pasos: la captación de los iones metálicos mediante la formación de un complejo metal-extractante en la membrana y su posterior extracción de ésta a una solución ácida. Sus resultados mostraron que los iones Cu (II), Cd (II) y Ni (II) fueron preconcentrados y cuantificados con éxito en las muestras reales de agua de mar sin observarse diferencias significativas entre los valores de las concentraciones de Cu, Ni y Cd cuantificadas y las concentraciones conocidas, por lo cual sugieren la satisfactoria aplicabilidad de la membrana propuesta.

Paredes C. y Rodríguez de San Miguel, E. (2020) desarrollaron una PIM compuesta por triacetato de celulosa (CTA) y dos acarreadores LIX-54-100 y Cyanex 923, sin adición de plastificante, para su aplicación en la extracción y concentración de litio de muestras de agua de mar sintética y reales con una eficiencia general del 43% y factor de concentración de 1.73 después de 4 ciclos continuos de extracción.

Es así que en este trabajo se presenta el estudio del comportamiento de membranas poliméricas de inclusión de composición variable en el transporte de Cd (II) y Pb (II) en medios salinos acuosos, agua de mar sintética y su aplicación a muestras de agua de mar de venta libre (Panakos ®) y muestras de agua de mar de la playa de Tecolutla, así como su aplicación potencial para la construcción de dispositivos de muestreo pasivo y su uso en procesos de separación selectiva en dichos medios.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos

Para la realización de todos los experimentos fueron preparadas disoluciones de los cationes metálicos Cd (II) y Pb (II) a partir sus respectivas sales solubles $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3 al 2%. Para la cuantificación de las muestras se prepararon diluciones a partir de disoluciones estándar para espectroscopia de absorción atómica (1000 mg/L) Sigma Aldrich Corporation St. Louis MO, USA.

Disoluciones de ácido nítrico (J.T Baker, R. A, Center Valley, USA) y ácido clorhídrico (Sigma Aldrich, R.A) a diferentes concentraciones fueron utilizadas como fase receptora en los experimentos de transporte.

Hidróxido de sodio (Sigma Aldrich, R.A), ácido 4-morfolina etensulfónico (MES, Sigma Aldrich, R.A.), ácido clorhídrico (Sigma Aldrich, R.A), tris (hidroximetil)aminometano (TRIS, Sigma Aldrich, R.A.) y acetato de sodio (Sigma

Aldrich, R.A.) fueron utilizados para ajustar y amortiguar el pH de la solución donadora y receptora.

Para la preparación de las membranas se utilizaron ácido di(2-etil-hexil) fosforico (D2EHPA, Rhodia), cloruro de tricapril metil amonio (Aliquat 336 ®): Aldrich, como agentes extractantes; triacetato de Celulosa (CTA, Sigma Aldrich, R.A.), como base polimérica; 2 Nitrofenil octil éter (NPOE, Aldrich R.A.), tris (2-etilhexil) fosfato (TEHP, Aldrich R.A.) y tris-(2-butoxyethyl) fosfato (TBEP, Aldrich R.A.) como agentes plastificantes; diclorometano (CH_2Cl_2) Sigma Aldrich o J.T. Baker $\geq 99\%$ y alcohol etílico absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) J.T. Baker 99.99% P.M. 46.07 g/mol y agua desionizada como disolventes.

MgCl_2 anhidro Sigma Aldrich $\geq 98\%$, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Sigma Aldrich 99%, NaCl Sigma Aldrich $\geq 99.5\%$, KCl Sigma Aldrich $\geq 99\%$, NaSO_4 Sigma Aldrich $\geq 99\%$, KBr Sigma Aldrich $\geq 99\%$, H_3BO_3 Sigma Aldrich $\geq 99.97\%$ y CaCl_2 Sigma Aldrich $\geq 96\%$, fueron utilizados para la preparación del agua de mar sintética.

3.2 Instrumentación

Para la cuantificación de Cd (II) y Pb (II) fueron utilizadas las técnicas de Espectroscopía de Absorción Atómica en Flama (FAAS) para lo cual se utilizó un espectrómetro de absorción atómica en flama Perkin Elmer 3100 (Waltham, MA, USA), Polarografía diferencial de pulsos (DPP) para lo cual se usó un potencióstato Voltalab 150 combinado con el stand MDE 150 Radiometer, así mismo para la técnica de voltamperometría diferencial de pulsos (DPV) fue utilizado un potencióstato portátil Sensit Smart y el módulo autónomo EmStat Pico incluido en el dispositivo (PalmSens Compact Electrochemical Interfaces, Utrecht, Nederland).

Un pH-metro Metromhm 620 con un electrodo combinado de vidrio Cole-Parmer fue utilizado para todas las mediciones de pH.

Un espectrómetro FTIR Spectrum GX de Perkin Elmer (Waltham, MA, EUA) acoplado con un accesorio de muestreo ATR de diamante (DuraSampl IR II de SensIR Technologies, Danbury, CT, USA) fue utilizado para la adquisición de espectros FTIR utilizando el software del fabricante (AutoImage v. 5.0). Los mapas infrarrojos se obtuvieron mediante microscopía cartográfica infrarroja de reflexión (RIMM) utilizando un espectrómetro Perkin-Elmer GX-FTIR acoplado a un microscopio Autoimage FTIR con el software Autoimage v. 5.0. Los mapas se realizaron utilizando una apertura de $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ en áreas de $2000\ \mu\text{m} \times 2000\ \mu\text{m}$, resolución de $4\ \text{cm}^{-1}$, 30 escaneos por punto, en el rango de $4000\text{--}700\ \text{cm}^{-1}$, y todas las medidas se corrigieron a cero con la línea en $3840\ \text{cm}^{-1}$ como referencia.

3.3 Diseño de experimentos

Para la creación y el análisis de los diseños de experimentos, así como la optimización de los diversos parámetros de influencia sobre el transporte de Ni (II), se utilizó el programa Statgraphics Centurion XVI (Statistical Graphics, Rockville,

MD, USA). La evaluación de la función G_{strip} y G_{feed} se realizó con ayuda del programa Origin Pro 8.0 Graphing and Analysis (OriginLab Corp., Northampton, Massachusetts, USA).

Los programas 797 VA computrace (Metrohm Ion analysis, versión 1.2) y el PStouch (PalmSens Compact Electrochemical Interfaces, Utrecht, Nederland), fueron utilizados para la medida, el registro y el procesamiento de datos electroquímicos.

La fracción de especies químicas del analito en el medio experimental de trabajo se evaluó mediante el software MEDUSA utilizando los valores de las constantes requeridas que se encuentran en la base de datos HYDRA, contenida dentro del programa.

4. METODOLOGÍA

4.1 Membranas poliméricas de inclusión preparación

Las membranas poliméricas de inclusión fueron preparadas mediante el procedimiento solución- evaporación (casting- evaporation) reportado previamente (Lamb *et al.*, 1997). Las cantidades específicas de plastificante, agente extractante y base polimérica fueron pesadas y disueltas en 10 mL de diclorometano. En el caso particular donde el agente extractante fue DE2HPA fue adicionado 1 mL de alcohol etílico para mejorar su solubilidad (García-Beleño J., *et al.*, 2022), la mezcla fue agitada durante al menos 2 horas y al termino fueron transferidas a cajas Petri Pyrex® de vidrio de 5 cm de diámetro y se dejaron reposar durante 48 horas a temperatura ambiente hasta su total evaporación. La película homogénea y transparente formada fue remojada con agua destilada para favorecer su manipulación y poder ser montada en las celdas de transporte. La composición específica de las membranas se reporta a lo largo del texto.

4.2 Muestras de agua de mar

Se probaron 3 diferentes muestras de agua de mar; la primera, fue preparada en el laboratorio acorde con lo reportado por Millero F.J. (2006), la composición se muestra en la tabla 2. Donde I_i representa la contribución de esa especie (i) a la fuerza iónica total.

La segunda muestra, corresponde a agua de mar comercial marca y la tercer muestra, corresponde fue colectada en la playa de Tecolutla Ver. Méx. Para las muestras de agua de mar Panakos® y de Tecolutla Ver., fueron cuantificadas las concentraciones iniciales de Cd (II), Pb (II) y Cl^- mediante voltamperometría diferencial de impulsos, durante esta cuantificación se detectó la presencia de Zn (II), por lo que también fue cuantificada su concentración inicial. Los resultados de cuantificación se muestran en la Tabla 3.

Tabla 2. Composición promedio de 1kg de agua de mar con S= 35%. Obtenido de Millero F.J. 2006.

Especie	g_i	$mol_i (n_i)$	I_i
Na^+	10.7838	0.46907	0.46907
Mg^{2+}	1.2837	0.05282	0.21127
Ca^{2+}	0.4121	0.01028	0.04113
K^+	0.3991	0.01021	0.01021
Sr^{2+}	0.0079	0.00009	0.00036
Cl^-	19.3529	0.54588	0.54588
SO_4^{2-}	2.7124	0.02824	0.11294
HCO_3^-	0.1070	0.00175	0.00175
Br^-	0.0672	0.00084	0.00084
CO_3^{2-}	0.0161	0.00027	0.00107
$B(OH)_4^-$	0.0079	0.00079	0.00079
F^-	0.0013	0.00013	0.00013

OH^-	0.0001	0.00001	0.00001
B(OH)_3	0.0193	0.00031	
$1/2 \Sigma =$		0.55981	0.69717
	$g_T=35.171$	$n_T=0.56012$	$I_T=0.69717$

Tabla 3. Concentración molar inicial de Cd (II), Pb (II), Zn (II) y Cl⁻ en muestras de agua de mar comercial y de Tecolutla Ver. Méx.

Agua de mar	Cd (II) (M)	Pb (II) (M)	Zn (II) (M)	Cl ⁻ (M)
Panakos ®	No detectado	7.2×10^{-8}	1×10^{-7}	0.542 M
Tecolutla Ver. Méx.	No detectado	1.46×10^{-7}	1.31×10^{-6}	0.521 M

4.3 Experimentos de transporte

Las PIMs fueron colocadas como barrera intermedia en una celda de permeación hecha en casa. El área expuesta de la membrana fue de 4.9 cm^2 , cada uno de los compartimentos tenían una capacidad de 100 mL en el cual fueron colocadas las disoluciones donadoras y receptoras correspondientes y fueron agitadas a 450 rpm mediante motores mecánicos en todos los casos.

El arreglo de las celdas correspondiente a dos compartimentos se muestra en la figura 5a., este arreglo fue utilizado para los experimentos de optimización de las membranas. Para el transporte cuantitativo de los metales pesados la celda de permeación estaba constituida por dos compartimentos (fase donadora, fase receptora), mientras que los experimentos de separación selectiva fueron realizados en una celda de permeación de tres compartimentos de acuerdo con el arreglo mostrado en la figura 5b.

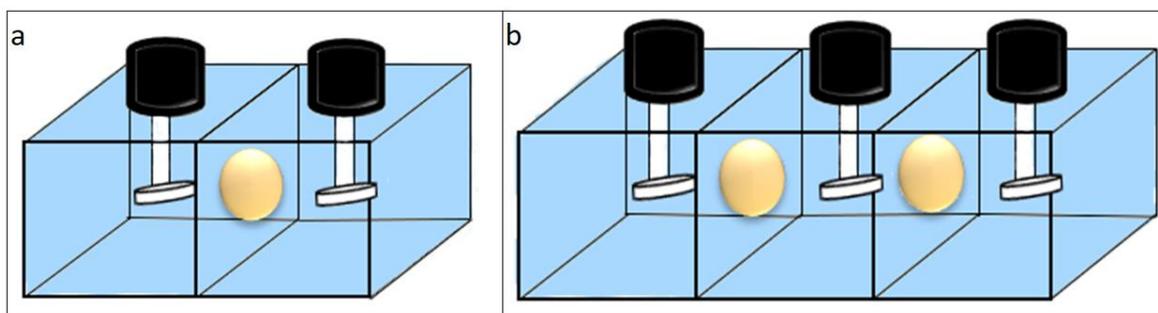


Figura 5. Esquema de las celdas hechas en casa para el transporte de los iones metálicos utilizando PIMs. Figura a, celda de dos compartimentos que contiene una fase donadora, una fase receptora y una PIM. Figura b, celda de 3 compartimentos que contiene una fase donadora en el compartimento central y dos fases receptoras distintas en los compartimentos adyacentes y dos PIMs.

4.4 Cuantificación del metal

La cuantificación de la cantidad de Cd (II) y Pb (II), en cada fase se llevó a cabo mediante Espectroscopia de Absorción Atómica en Flama (Pekin Elmer 3100) utilizando lámparas de cátodo hueco marca Perkin Elmer para ambos metales. Las condiciones específicas de análisis para cada metal se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de para la cuantificación de diferentes iones por FAAS

Elemento*	Longitud de onda (nm)	Dispositivo de impacto	Sensibilidad (mg/L)	Rango lineal (mg/L)	Rendija (nm)
Cadmio	326.1	Flow spoiler	11	----	0.7
Plomo	217	Flow spoiler	0.19	20	0.7

*La flama ocupada para ambos iones fue de aire-acetileno.

Este método sólo fue utilizado para los experimentos donde la concentración de NaCl no fue mayor a 0.1 M, debido a las interferencias espectrales que se presentan en la técnica de absorción atómica en flama por la presencia de NaCl en una o en ambas fases, según sea el caso, se decidió utilizar técnicas electroquímicas para la cuantificación del analito en los experimentos subsecuentes.

En una primera etapa para la cuantificación de cationes metálicos en diferentes muestras y para la caracterización de las muestras de agua de mar se eligió utilizar la técnica de polarografía diferencial de impulsos usando un potenciostato Voltalab 150 combinado con el stand MDE marca Radiometer. El sistema de electrodos fue el siguiente; electrodo de trabajo: gota de mercurio; electrodo de referencia: Ag/AgCl en KCl 3.5 M; electrodo auxiliar: platino. Se encontraron los siguientes límites de detección y de cuantificación para cada catión metálico:

Tabla 5. Potencial de pico, límites de detección y cuantificación en HNO₃, pH= 1.0 para Cd (II) y Pb (II).

	Límite de detección (M)	Límite de cuantificación (M)	Potencial de pico (V)
Cd (II)	8.95×10^{-8}	4.74×10^{-7}	-0.579
Pb (II)	7.97×10^{-8}	4.97×10^{-7}	-0.356

Tabla 6. Potencial de pico, límites de detección y cuantificación en [MES]= 1×10^{-4} M, pH= 6.3, NaCl= 0.5 M de Cd (II) y Pb (II).

	Límite de detección (M)	Límite de cuantificación (M)	Potencial de pico (V)
Cd (II)	7.39×10^{-8}	4.89×10^{-7}	-0.579
Pb (II)	8.83×10^{-8}	5.85×10^{-7}	-0.356

Tabla 7. Potencial de pico, límites de detección y cuantificación en agua de mar S= 35%.

	Límite de detección (M)	Límite de cuantificación (M)	Potencial de pico (V)
Cd (II)	3.8×10^{-8}	1.29×10^{-7}	-0.595
Pb (II)	2.02×10^{-8}	6.7×10^{-8}	-0.384
Zn (II)	7×10^{-8}	2.46×10^{-7}	-0.973

Tabla 8. Potencial de pico, límites de detección y cuantificación en agua de mar Tecolutla Ver. Méx.

	Límite de detección (M)	Límite de cuantificación (M)	Potencial de pico (V)
Cd (II)	4.5×10^{-8}	1.47×10^{-7}	-0.609
Pb (II)	3.25×10^{-8}	1×10^{-7}	-0.411
Zn (II)	5.8×10^{-8}	2.1×10^{-7}	-0.99

Posteriormente, con la intención de migrar de una cuantificación en un equipo fijo de laboratorio, a un equipo portátil (Sensit Smart), la cuantificación de los metales fue realizada mediante la técnica utilizada para la cuantificación de los metales fue voltamperometría de onda cuadrada utilizando un potenciostato portátil llamado Sensit Smart comercializado por PalmSens y el cual requiere de un sensor ItaiSens que es un sensor de grafito modificado con una sal de mercurio (IS-HM1) que está compuesto de 3 electrodos: un electrodo de trabajo de grafito modificado con una sal de mercurio, un contra electrodo de grafito y un electrodo de pseudo-referencia de plata. El sensor está impreso en tiras de poliéster. El sensor fue utilizado usando una celda simple con agitación constante a 650 rpm durante la etapa de deposición de la medición.

Los electrodos fueron colocados dentro del conector del sensor. Antes de realizar cualquier cuantificación se realizó un pre-acondicionamiento del electrodo corriendo un método estándar (precargado en el programa) en 10 mL de HCl 20 mM. El proceso de acondicionamiento se divide en dos etapas primero se realiza un método con un largo periodo de deposición (tabla 9) y enseguida se repite diez veces el mismo método de la tabla 10. Al terminar las corridas la celda y el electrodo fueron enjuagados con HCl 20 mM y agua desionizada.

Tabla 9. Primera etapa del proceso de acondicionamiento del sistema de electrodos.

Parámetro	Valor
Técnica	Voltamperometría de onda cuadrada
Rango de corriente ($\mu\text{A-A}$)	1– 100
E cond (V)	-0.18
t cond (s)	30
E dep (V)	-1.1
t dep (s)	300
t eq (s)	10
Potencial inicial (V)	-1.1
Potencial final (V)	-0.15
Incremento (E step) (V)	0.005
Amplitud (V)	0.025
Frecuencia (Hz)	15

Tabla 10. Segunda etapa del proceso de acondicionamiento del sistema de electrodos.

Parámetro	Valor
Técnica	Voltamperometría de onda cuadrada
Rango de corriente ($\mu\text{A-A}$)	1 – 100
E cond (V)	-0.18
t cond (s)	30
E dep (v)	-1.1
t dep (s)	0
t eq (s)	10

Potencial inicial (V)	-1.1
Potencial final (V)	-0.15
Incremento (E step) (V)	0.005
Amplitud (V)	0.025
Frecuencia (Hz)	15

Las muestras que contenían los iones de interés fueron cuantificadas mediante el método de adiciones estándar utilizando el modo de análisis en el programa PStouch. La técnica utilizada fue voltamperometría de onda cuadrada. Los parámetros utilizados para el análisis se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Parámetros utilizados en la técnica de voltamperometría de onda cuadrada.

Parámetro	Valor
Técnica	Voltamperometría de onda cuadrada
Rango de corriente ($\mu\text{A-A}$)	1– 100
E cond (V)	-0.12
t cond (s)	45
E dep (V)	-1.15
t dep (s)	120
t eq (s)	10
Potencial inicial (V)	-1.1
Potencial final (V)	-0.1
Incremento E step (V)	0.005
Amplitud (V)	0.025
Frecuencia (Hz)	25

Los límites de detección, cuantificación y los potenciales de pico obtenidos para ambas fases se encuentran en las tablas 12 a 14.

Tabla 12. Potencial de pico, límites de detección y cuantificación en HNO₃ pH= 1.0 para Cd (II) y Pb (II). Técnica de voltamperometría de onda cuadrada.

	Límite de detección (M)	Límite de cuantificación (M)	Potencial de pico (V)
Cd (II)	1.82x10 ⁻⁷	7.63x10 ⁻⁷	-0.645
Pb (II)	1.25x10 ⁻⁷	6.74x10 ⁻⁷	-0.425
Zn (II)	5.65x10 ⁻⁷	2.64 x10 ⁻⁶	-0.914

Tabla 13. Potencial de pico, límites de detección y cuantificación en agua de mar S= 35% para Cd (II) y Pb (II). Técnica de voltamperometría de onda cuadrada.

	Límite de detección (M)	Límite de cuantificación (M)	Potencial de pico (V)
Cd (II)	1.53x10 ⁻⁷	7.35x10 ⁻⁷	-0.675
Pb (II)	1.87x10 ⁻⁷	8.31x10 ⁻⁷	-0.511
Zn (II)	6.06 x10 ⁻⁷	2.8 x10 ⁻⁶	-0.96

Tabla 14. Potencial de pico, límites de detección y cuantificación en agua de mar de Tecolutla Ver. Méx., para Cd (II) y Pb (II). Técnica de voltamperometría de onda cuadrada.

	Límite de detección (M)	Límite de cuantificación (M)	Potencial de pico (V)
Cd (II)	2.03x10 ⁻⁷	8.61x10 ⁻⁷	-0.692
Pb (II)	2.18x10 ⁻⁷	9.1x10 ⁻⁷	-0.531
Zn (II)	8.1x10 ⁻⁷	3.2x10 ⁻⁶	-1.16

4.5 Etapa 1. Transporte de Cd (II) y Pb (II)

4.5.1 Optimización de las membranas poliméricas de inclusión

El proceso de optimización de la PIM para el transporte individual de Cd (II) se logró mediante el uso de un diseño de experimentos (DDE) tipo Box-Behnken en el cual múltiples composiciones de membrana fueron probadas, utilizando como fase donadora una disolución acuosa 0.1 M de NaCl pH= 6.5 y como fase receptora [HNO₃]= 0.1 M. La tabla 15 muestra la codificación de las variables para el diseño mencionado. La selección de los componentes de membrana fue realizada considerando lo reportado en G. Briones Guerash Silva (2016), y los niveles de cada variable fueron tomados considerando las composiciones que permitían la estabilidad mecánica de las membranas y su fácil manipulación.

Tabla 15. Codificación de variables del DDE Box-Behnken

Variable codificada	CTA (g)	NPOE (g)	Aliquat 336 (g)
1	0.15	0.0475	0.12
0	0.1	0.0325	0.08
-1	0.05	0.0175	0.04

Para el caso de Pb (II), el agente extractante D2EHPA fue seleccionado debido a su uso para el transporte de éste a través de PIMs con base polimérica CTA reportado por Salazar-Álvarez (2005). La composición de la membrana utilizada fue 0.05 g de CTA, 0.0302 g de agente plastificante y 0.0503 g de D2EHPA, utilizando como fase donadora una disolución acuosa 0.1 M de NaCl pH= 6.5 y como fase receptora $[\text{HNO}_3]= 0.1 \text{ M}$. Fueron probados 3 posibles extractantes TBEP, NPOE y TEHP. Para este caso, no fue necesaria la optimización de la membrana puesto que la reportada por Salazar-Álvarez 2005, resultó eficiente para el transporte del ión objetivo. La selección del agente plastificante se describe en la sección 5.1.2.

4.5.2 Efecto del incremento de la concentración de NaCl en la fase donadora

Para estos experimentos, las membranas optimizadas fueron utilizadas en experimentos de transporte individual de cada catión para evaluar el efecto del incremento de NaCl en la fase donadora desde 0.1 M a 0.3 M y 0.5 M para llegar a la concentración aproximada de NaCl presente en agua de mar. Para ambos casos Cd (II) y Pb (II) las fases donadoras fueron: $[\text{M (II)}]= 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, pH= 6.5, $[\text{NaCl}]=$ variable y las fases receptoras: $[\text{HNO}_3]= 0.1 \text{ M}$

4.5.3 Efecto del cambio de pH de la fase donadora

Se evaluó el efecto de del cambio de pH en la fase donadora desde 6.3 a 8.2 utilizando un amortiguador TRIS-HCl con la finalidad de tener un intervalo amplio similar al informado para los océanos (considerando incluso las tendencias futuras) que va desde 7.7 a 8.2 (Jiang, LQ., 2019). Los experimentos fueron realizados utilizando como fase donadora: $[\text{M (II)}]= 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, pH= 6.5, $[\text{NaCl}]=$ variable y las fase receptora: $[\text{HNO}_3]= 0.1 \text{ M}$

4.5.4 Cambio de matriz

Se evaluó el efecto del cambio del cambio de matriz de la fase donadora, utilizando agua de mar sintética S= 35% preparada según lo reportado en (ASTM D1141 – 98. 2013, Millero F.J. 2006) y pH= 8.2, agua de mar comercial Panakos® pH= 8.05 y agua de mar de la playa de Tecolutla Ver. Méx. pH= 8.15. Los experimentos fueron realizados utilizando como fase donadora: $[\text{M (II)}]= 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ en agua de mar y la fase receptora: $[\text{HNO}_3]= 0.1 \text{ M}$. Los experimentos fueron realizados en agitación constante.

4.5.5 Efecto de la agitación

Fueron realizados experimentos de extracción en ausencia de agitación utilizando las membranas de composición óptima para el transporte individual de Cd (II) y Pb (II), el tiempo de extracción fue de 18 días y la relación de volúmenes de 100:100 mL. Las fases donadoras fueron 100 mL $[M(II)] = 1 \times 10^{-4}$ M en agua de mar sintética y 100 mL de fase receptora: $[HNO_3] = 0.1$ M.

4.5.6. Selectividad de las membranas

La selectividad cruzada de las membranas óptimas fue probada (la membrana que originalmente fue óptima para el transporte de Cd (II) fue utilizada para evaluar el transporte de Pb (II) y viceversa) mediante experimentos de transporte individuales donde las fases donadoras fueron $[M(II)] = 1 \times 10^{-4}$ M en agua de mar sintética y 100 mL de fase receptora (HNO_3 pH= 1.0). El experimento fue llevado a cabo sin agitación, con una relación de volúmenes 100:100 mL.

4.6 Etapa 2. Separación selectiva de Cd (II), Pb (II) y Zn (II)

4.6.1 Experimentos de Separación selectiva

La composición de las membranas óptimas y las fases receptoras fueron modificadas ligeramente para obtener los resultados deseables y fueron colocadas en un arreglo de 3 compartimentos como el mostrado en la figura 1b. El arreglo final consistió en una membrana de composición (M1): 0.05 g de CTA, 0.06 g de Aliquat 336, 0.0325 g de NPOE y una segunda membrana de composición (M2): 0.0503 g de CTA, 0.045 g de TEHP y 0.0503 g de DE2HPA que fueron utilizadas para la separación selectiva de tres cationes objetivo: Cd (II), Pb (II) y Zn (II). La adición de Zn (II) en esta sección se debe a que inicialmente las muestras de agua de mar, contenían Zn (II), tal como se muestra en la Tabla 3. Los experimentos fueron realizados utilizando como fase donadora agua de mar sintética, agua de mar Panakos® y agua de mar de la playa de Tecolutla Ver. Méx. La fase donadora (F) fue una disolución que contenía: $[M(II)] = 1 \times 10^{-4}$ M Zn (II), Cd (II) y Pb (II) , en agua de mar; la fase donadora fue colocada en el compartimento central y a ambos lados fueron colocadas dos fases receptoras distintas. La fase de recuperación uno (S1) fue una disolución acuosa de $[HCl] = 0.1$ M, $[NaCl] = 0.1$ M y la fase de recuperación dos (S2) fue $[HNO_3] = 0.1$ M. El tiempo de extracción fue de 48 horas.

Debido a que durante toda la experimentación se notó que no existen diferencias significativas entre el uso de agua de mar sintética o agua de mar comercial Panakos®, se decidió que los experimentos 2.6.1 y 2.6.2 se realizarían sólo utilizando el agua de mar Panakos® y agua de mar de Tecolutla Ver., Méx.

4.6.2 Influencia de la concentración inicial de los cationes en la fase donadora

El efecto de la concentración inicial de los cationes en la fase donadora sobre el rendimiento del sistema se evaluó utilizando un DDE factorial 2^3 . Las membranas M1 y M2 fueron utilizadas como barreras selectivas, las disoluciones S1 y S2 como fases receptoras, mientras que la concentración inicial de los cationes inicial fue colocada acorde con los niveles y factores mostrados en la tabla 16. Los experimentos fueron realizados utilizando agua de mar comercial y agua de mar de la playa de Tecolutla Ver. Méx.

Tabla 16. Variables codificadas y valores reales del DDE factorial 2^3 .

Experimento	Zn (II)	Pb (II)	Cd (II)	[Zn (II)] M	[Pb (II)] M	[Cd (II)] M
A	1	-1	-1	1×10^{-4}	5×10^{-5}	5×10^{-5}
B	-1	-1	-1	5×10^{-5}	5×10^{-5}	5×10^{-5}
C	1	1	1	1×10^{-4}	1×10^{-4}	1×10^{-4}
D	-1	1	1	5×10^{-5}	1×10^{-4}	1×10^{-4}
E	-1	1	-1	5×10^{-5}	1×10^{-4}	5×10^{-5}
F	1	1	-1	1×10^{-4}	1×10^{-4}	5×10^{-5}
G	-1	-1	1	5×10^{-5}	5×10^{-5}	1×10^{-4}
H	1	-1	1	1×10^{-4}	5×10^{-5}	1×10^{-4}

4.6.3 Estabilidad y preconcentración

La estabilidad y la capacidad de preconcentración de las membranas fueron evaluadas mediante experimentos sucesivos en los que se renovó la fase de donadora del sistema sin cambiar las fases receptoras, ni la membrana utilizada. Esta renovación se realizó en 3 ocasiones una vez cumplido el tiempo total de experimentación (horas) utilizando agua de mar comercial y agua de mar de la playa de Tecolutla Ver. Méx. (cumpliendo así 3 ciclos completos de experimentación)

4.7 Etapa 3. Experimentos de muestreo pasivo para Cd (II)

4.7.1 Régimen de depleción despreciable

La membrana óptima seleccionada en la etapa 1 para el transporte de Cd (II) fue modificada para causar la disminución de la eficiencia del transporte del catión con la finalidad de alcanzar un régimen de depleción despreciable en la fase donadora y ser, posiblemente, utilizada en un dispositivo de muestreo pasivo. La modificación consistió en la disminución de la cantidad de agente extractante, seguido de la disminución del agente plastificante. La membrana seleccionada como adecuada para los experimentos de muestreo pasivo contiene 0.05 g de CTA, 0.03 g de Aliquat 336 y 0.024 g de NPOE. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando como fase donadora: agua de mar sintética, agua de mar comercial Panakos® o agua de mar de Tecolutla Ver., y $[Cd (II)] = 1 \times 10^{-4}$ M y

como fase de recuperación $[\text{HNO}_3]= 0.1 \text{ M}$. La relación de volúmenes fue 100:100 durante 18 días de muestreo en ausencia de agitación.

4.7.2 Selectividad de la membrana.

La selectividad de la membrana fue probada mediante la adición de Pb (II) en concentraciones equimolares e iguales a $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ a la fase donadora. El arreglo experimental es equivalente al de la Figura 5a. Las muestras de agua de mar fueron Panakos® y agua de mar de Tecolutla Ver. Méx. El tiempo de muestreo fue de 18 días en ausencia de agitación.

4.7.3 Cambio de volumen

La membrana seleccionada fue colocada en un sistema “prototipo” de muestreo pasivo mostrado en la figura 6, propuesto anteriormente por González-Albarrán R (2020). Se evaluó el efecto del cambio de volumen de la fase donadora y la capacidad de preconcentración de la membrana, la relación de volúmenes fue de 500 mL de la fase donadora ($[\text{M (II)}]= 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ en agua de mar) y 10 mL de la fase receptora ($[\text{HNO}_3]= 0.1 \text{ M}$). El tiempo de experimentación fue de 10 días cuando la fase donadora fue agua de mar comercial Panakos® y de 12 días para el caso de agua de mar de Tecolutla Ver., los experimentos se realizaron en ausencia de agitación.



Figura 6. Dispositivo prototipo para el desarrollo de un muestreador pasivo.

5. RESULTADOS

5.1 Etapa 1. Optimización de las membranas poliméricas de inclusión

5.1.1 Transporte individual de Cd (II).

Los resultados de los experimentos generados por el DDE Box-Behnken se muestran en la tabla 17., donde ϕ_{FEED} representa la fracción de Cd(II) que permaneció en la fase donadora (depleción) y ϕ_{STRIP} la fracción de Cd (II) extraído en la fase receptora (recuperación), ambas después 24 horas de transporte. Se incluye, además, la composición de las membranas en variables codificadas y reales.

La fracción de especies se define como:

$$\phi_F = C_F^i / C_F^\circ \quad \text{Ec. 1.1}$$

$$\phi_S = C_S^i / C_F^\circ \quad \text{Ec. 1.2}$$

Donde C_F^i representa la concentración de metal que permanece en la fase donadora C_S^i la concentración de metal acumulado en la fase receptora ambos después de un tiempo de extracción i y C_F° la concentración inicial de metal en la fase donadora.

Tabla 17. Perfiles de transporte obtenidos en para el diseño de experimentos tipo Box-Behnken.

Experimento	CTA	NPOE	Aliquat 336	CTA (g)	NPOE (g)	Aliquat 336 (g)	ϕ_{FEED}	ϕ_{STRIP}
1	0	0	0	0,1	0,0325	0,08	0.25	0.63
2	0	-1	1	0,1	0,0175	0,12	0.41	0.48
3	0	0	0	0,1	0,0325	0,08	0.5	0.36
4	-1	0	-1	0,05	0,0325	0,04	0.42	0.53
5	1	0	1	0,15	0,0325	0,12	0.52	0.37
6	1	1	0	0,15	0,0475	0,08	0.24	0.68
7	0	-1	-1	0,1	0,0175	0,04	0.71	0.22
8	-1	0	1	0,05	0,0325	0,12	0	0.98
9	-1	1	0	0,05	0,0475	0,08	0.28	0.68
10	1	-1	0	0,15	0,0175	0,08	0.72	0.21
11	0	0	0	0,1	0,0325	0,08	0.3	0.6
12	0	1	1	0,1	0,0475	0,12	0.014	0.96
13	0	1	-1	0,1	0,0475	0,04	0.52	0.46
14	1	0	-1	0,15	0,0325	0,04	0.69	0.28
15	-1	-1	0	0,05	0,0175	0,08	0.61	0.32

En la figura 7, se presentan los perfiles de transporte obtenidos para cada uno de los experimentos del DDE; en ellos se representa gráficamente las fracciones del metal en cada una de las fases, a lo largo de diferentes tiempos de muestreo.

La membrana considerada como óptima será aquella que permita la máxima recuperación de Cd (II) (mayor depleción) al término del experimento. Para lograr la mejor selección de la membrana los perfiles de transporte fueron ajustados mediante una función de regresión no lineal según la siguiente ecuación (Rodríguez de San Miguel E., *et al.*, 2014):

$$\phi_i = Ae^{-t/d} + y_0 \quad \text{Ec. 2}$$

Donde ϕ representa la fracción del ion metálico en la fase donadora o receptora, A define la intersección de las curvas con la ordenada, d proporciona información sobre la variación de la pendiente y por tanto de la velocidad del transporte (mayor pendiente, mayor velocidad de transporte) y y_0 representa la concentración máxima o mínima que se alcanza en las fases feed y strip, respectivamente, y t el tiempo de extracción. Para la elección de la membrana óptima, se hizo uso de dos funciones (Ec. 3, Ec. 4) que fueron utilizadas como respuestas cuantitativas y para el cálculo de la función deseabilidad (Ec 5)

$$G_{feed} = \frac{1}{y_0 d} \quad \text{Ec. 3}$$

$$G_{stripping} = \frac{y_0}{d} \quad \text{Ec. 4}$$

$$D = \{G_{feed,0}^{I_1} G_{stripping,0}^{I_2}\}^{1/\sum I_k} \quad \text{Ec. 5}$$

En la Fig. 8 se muestran gráficos de contorno de la función de deseabilidad, en ellos se puede notar que la combinación que favorece los resultados de extracción implica el uso de PIMS con un alto contenido de Aliquat 336, un contenido intermedio a alto de NPOE y bajo contenido de CTA. De acuerdo con los contornos de deseabilidad mostrados en la figura 8, es posible alcanzar un valor de deseabilidad óptimo de 0,8 (representado en la figura 8a con un símbolo \odot) con una membrana cuya composición en variables codificadas sería -0,60 CTA, 1,0 NPOE, 1,0 Aliquat 336. Sin embargo, al preparar dicha membrana, esta era frágil y difícil de manipular, por lo cual, pese a teóricamente ser “idonea” para maximizar el porcentaje de extracción del metal, no fue utilizada experimentalmente. Por su parte, la membrana 8 de la Tabla 13 (-1.0 CTA, 0.0 NPOE, 1.0 Aliquat 336) alcanzó una deseabilidad de 0.77, mostrando una diferencia no relevante con respecto al valor óptimo de 0.8, obtenido con la función deseabilidad. La membrana 12, en cambio, tiene una deseabilidad de 0.39, menor respecto a la membrana 8, debido posiblemente a que se ha informado que un exceso de agente plastificante puede crear una barrera adicional para el transporte del ion metálico, disminuyendo la resistencia mecánica de la membrana (Keskin B., *et al.*, 2021) y aumentando la posibilidad de que exude hacia alguna de las fases acuosas del sistema, disminuyendo así la estabilidad. Por esta razón y debido a que se lograron características de manipulación adecuadas de la PIM con su composición, la membrana número 8 fue seleccionada como óptima y utilizada para experimentos posteriores.

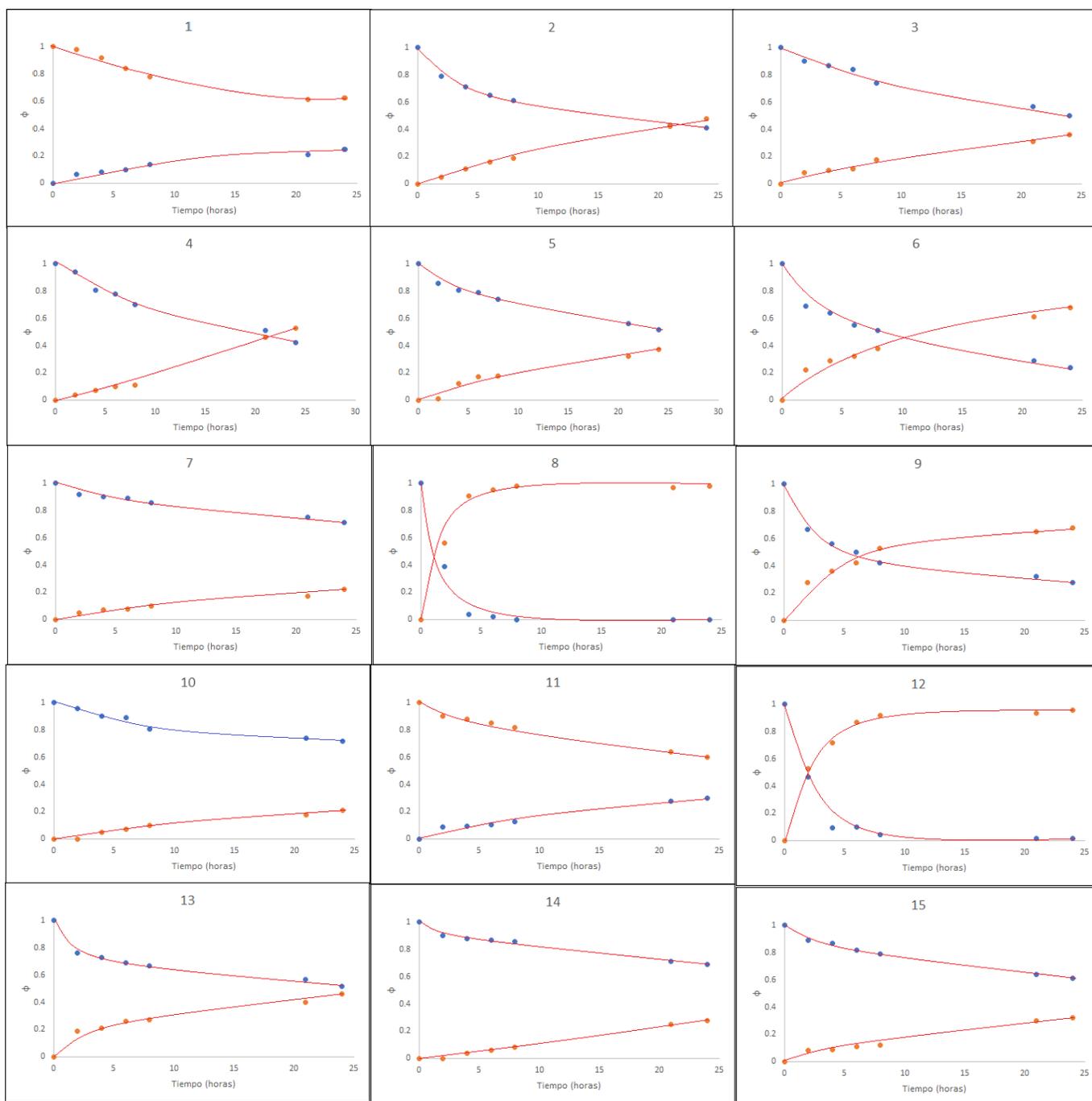


Figura 7. Perfiles de transporte para las fracciones de Cd (II) en la fase donadora (puntos azules) y la fase receptora (puntos rojos) obtenidos de cada uno de los 15 experimentos del DDE Box-Behnken mostrado en la tabla 1. Los puntos representan datos experimentales y las líneas un modelo de ajuste no lineal. Fase donadora: fase donadoras fueron: $[M(II)] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 6.5$, $[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ M}$. Fase receptora: $[\text{HNO}_3] = 0.1 \text{ M}$. La numeración de los gráficos es equivalente a la numeración de los experimentos en la tabla 1.

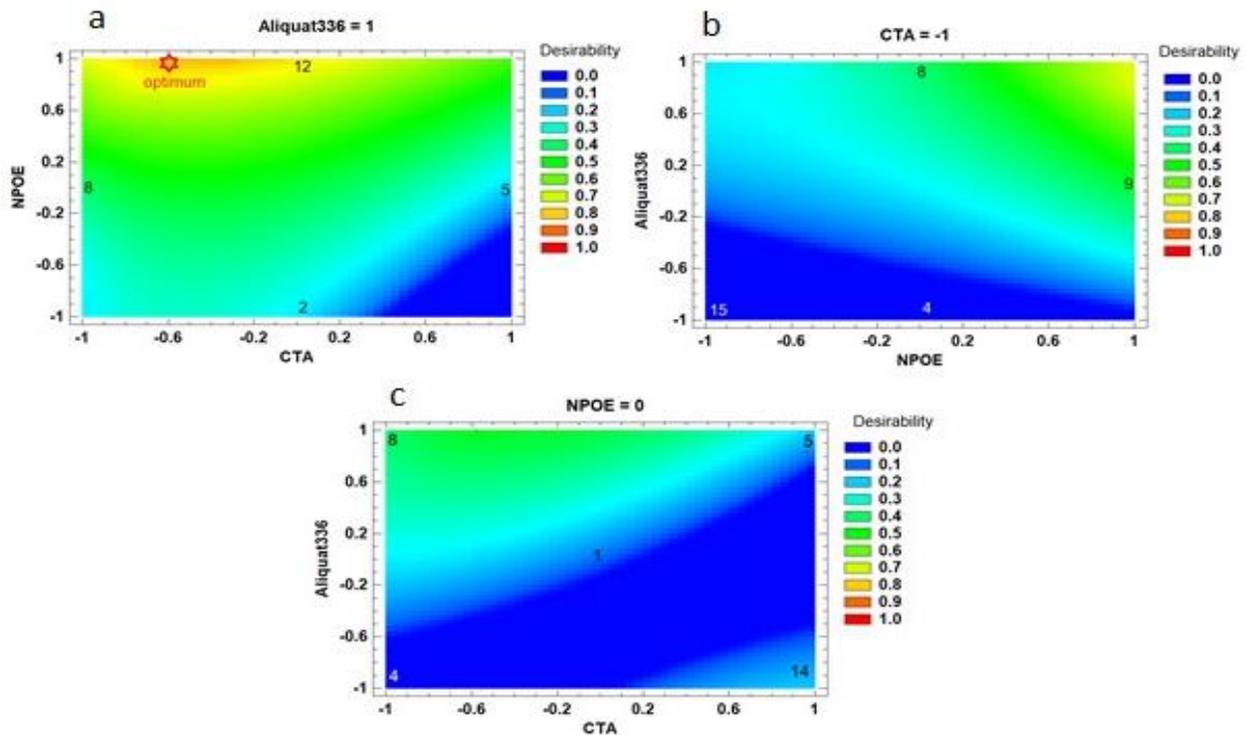


Figura 8. Gráficos de contorno de la función de deseabilidad (Ec. 5) para la optimización del transporte de Cd (II), en función de las variables codificadas de los experimentos DDE de Box-Behnken que se muestran en la Tabla 11. Los números dentro de las figuras representan los experimentos elementales informados Tabla 13. La figura a representa la variación de la función deseabilidad con la variación en los niveles de concentración de CTA y NPOE manteniendo constante e igual a 0.12 g la cantidad de Aliquat 336 en la membrana. La figura b representa la variación de la función deseabilidad con la variación en los niveles de concentración de Aliquat 336 y NPOE manteniendo constante e igual a 0.05 g la cantidad de CTA en la membrana. La figura c representa la variación de la función deseabilidad con la variación en los niveles de concentración de Aliquat 336 y CTA manteniendo constante e igual a 0.0325 g la cantidad de CTA en la membrana.

La figura 9., muestra un diagrama de fracción de concentraciones para Cd (II), considerando la concentración de trabajo= 0.1 mM con la que se desarrolló todo esta investigación; y la presencia y concentración de los dos aniones mayoritarios presentes en el agua de mar $[Cl^-]= 545.9$ mM, $[SO_4^{2-}]= 28.24$ mM y la fuerza iónica $I= 0.697$, según lo reportado en la Tabla 2.

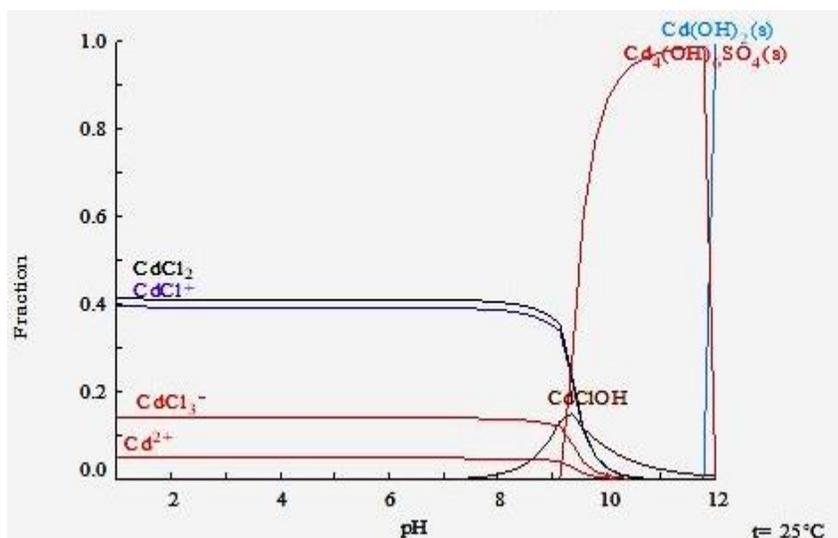
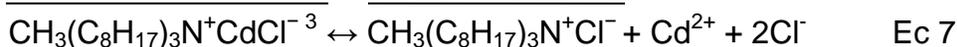
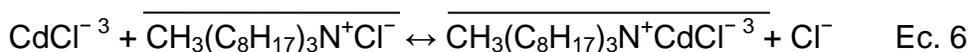


Figura 9. Diagrama de fracción de especies para $[Cd(II)] = 0.1 \text{ mM}$, considerando $[Cl^-] = 545.9 \text{ mM}$, $[SO_4^{2-}] = 28.24 \text{ mM}$ y $I = 0.697$ a $T = 25^\circ\text{C}$.

Considerando la información del diagrama de fracción de especies y la naturaleza básica del agente extractante (Aliquat 336), el transporte de Cd (II) a través de PIM en los medios de cloruro estudiados utilizando Aliquat 336 ($\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+\text{Cl}^-$) se puede describir de acuerdo con la siguiente reacción (Adelung, S., *et al.*, 2012):



La barra superior colocada en las especies químicas representa que esas especies se encuentran dentro de la membrana y no en alguna de las fases acuosas. La ecuación 6 muestra que un complejo aniónico de Cd (II) es tomado de la fase donadora por el agente extractante que se encuentra dentro de la membrana y a su vez liberará iones cloruro a la fase donadora. Históricamente el término intercambio aniónico tiene su origen en las reacciones de metátesis de sales, en las que el anión que se encuentra presente inicialmente en la fase orgánica es intercambiado por otro anión inicialmente presente en la fase acuosa. Por lo general, se supone que la extracción de metales mediante extractantes básicos (como lo es Aliquat 336) se ve facilitada por la formación del complejo aniónico del tipo MX_y^{n-y} donde M: metal, X: agente complejante, por ejemplo, cloruro) en la fase acuosa. Sin embargo, la evidencia experimental ha demostrado que la presencia de aniones cargados negativamente en la fase acuosa no es obligatoria, ya que el metal también puede extraerse a la fase orgánica a pesar de que tales especies no estén presentes en la fase acuosa, proporcionando un nuevo modelo de extracción basado en la hipótesis de que la especie de metal menos estabilizada en la fase acuosa por hidratación (es decir, la especie de metal con la densidad de carga más baja) se extrae de manera más eficiente que la especie más estabilizada en agua (es decir, la especie con densidades de carga

más altas). Una vez que se transfiere a la fase orgánica, la especie extraída puede sufrir más reacciones de formación de aductos ácido-base de Lewis con los aniones cloruro disponibles en la fase orgánica para formar complejos de cloro cargados negativamente en esa fase, es decir, los compuestos aniónicos se forman directamente en la fase orgánica sin necesidad de estar presentes inicialmente en la fase acuosa (Lommelen, R., *et al.*, 2019). Una vez que la especie de Cd(II) es tomada por el agente extractante, es transportado a través de la membrana hasta la fase receptora donde es liberado y el agente extractante regenerado en la membrana Ec. 7

5.1.2 Transporte individual de Pb (II)

La figura 10 muestra que la composición de membrana reportada por Salazar-Álvarez, 2005: 0.05 g de CTA ,0.0302 g de agente plastificante y 0.0503 g de D2EHPA), permite el transporte eficiente de Pb (II) sin importar cuál de los 3 plastificantes propuestos sea utilizado (TEHP, TBEP, NPOE), empleando como fase donadora una disolución de composición: [M (II)]= 1×10^{-4} M, NaCl 0.1 M, pH= 6.5 y fase receptora [HNO₃]= 0.1 M. El TEHP fue seleccionado como el mejor agente plastificante debido a que su uso permite obtener altos porcentajes de extracción al incrementar la cantidad de NaCl en el medio (Ver sección 5.1.2).

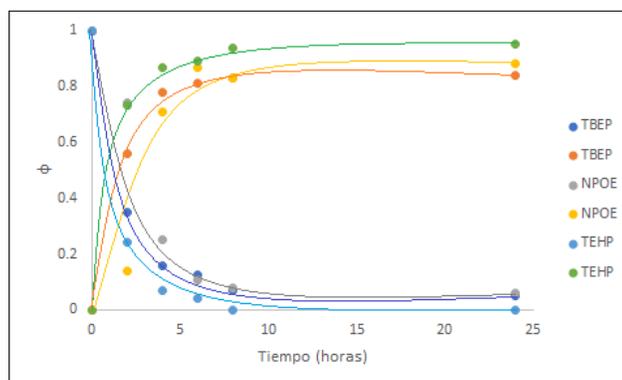
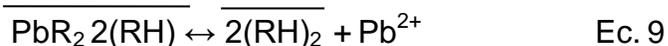
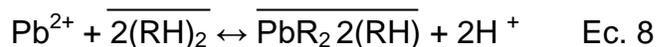


Figura 10. Perfiles de transporte para las fracciones de Pb (II) en la fase donadora (curvas descendentes) y la fase receptora (curvas ascendentes) obtenidos para tres diferentes plastificantes (TEHP, TBEP, NPOE) utilizados para la preparación de las PIMs. Los puntos representan datos experimentales y las líneas un modelo de ajuste no lineal. Fase donadora: [M (II)]= 1×10^{-4} M, NaCl 0.1 M, pH= 6.5. Fase receptora: [HNO₃]= 0.1 M.

El mecanismo de transporte de Pb (II) en una PIM con D2EHPA (RH) ha sido reportado por Kebiche-Senhadji, O., *et al.* (2015):



Sin embargo, debido a que el ion cloruro está presente en la fase donadora, existe la formación de los complejos de cloro complejos de plomo, del tipo:

$PbCl_n^{2-n}$, tal como se muestra en el diagrama de fracción de concentraciones para Pb (II) de la figura 11, estableciéndose una competencia entre el ion libre y esos complejos. Los resultados obtenidos muestran que este efecto “inhibidor” es compensado por la eficacia en la reacción de extracción por el D2HPA en la membrana. En este caso, el contra-transporte de iones hidronio es la fuerza motriz del proceso, es decir, en la fase donadora se agota del metal mientras que un aumento de la concentración de iones hidronio se establece. El complejo es transportado hasta la fase receptora donde el Pb^{2+} es liberado a cambio de $2H^+$ que son tomados del medio, para la regeneración del extractante ácido.

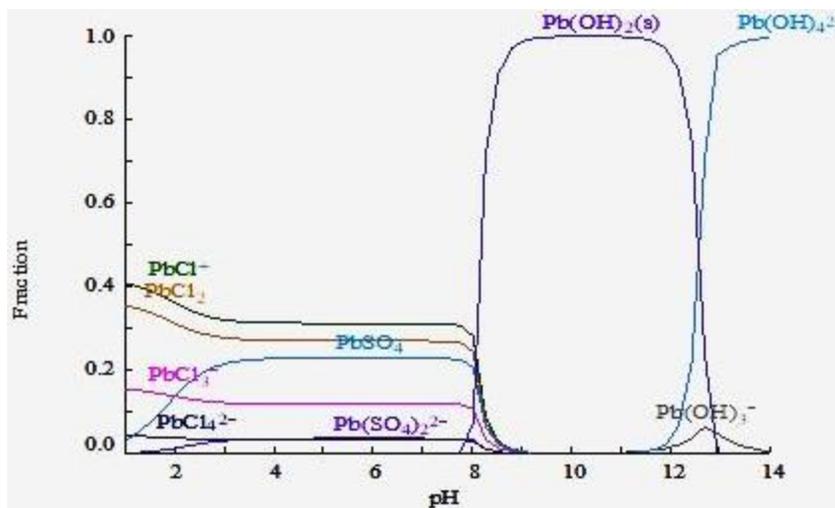


Figura 11. Diagrama de fracción de especies para $[Pb(II)] = 0.1$ mM, considerando $[Cl^-] = 545.9$ mM, $[SO_4^{2-}] = 28.24$ mM y $I = 0.697$ a $T = 25$ °C.

5.1.2 Efecto del incremento de la concentración de NaCl en la fase donadora

La figura 12, contiene los perfiles de transporte de Cd (II) utilizando la membrana óptima y de Pb (II) utilizando la composición de membrana óptima pero utilizando los 3 plastificantes propuestos. Para el caso de Cd (II) se observa que no existe una modificación significativa (mayor al 5%) de los perfiles de transporte y la eficiencia de extracción obtenidos al incrementar sucesivamente la concentración de NaCl en la fase donadora. Este mismo comportamiento fue obtenido por López-Guerrero M.M. (2020), y fue atribuido al hecho de que el agente extractante no forma complejos con el catión sodio.

Respecto a Pb (II), fueron probadas las membranas con los 3 plastificantes propuestos, siendo los perfiles de 3b, 3c y 3d los correspondientes a cada uno de ellos. Se observa que al incrementar la concentración de NaCl a 0.3 M los perfiles de transporte no muestran alteración significativa (mayor al 5%) para el caso de TEHP y NPOE, mientras que el uso de TBEP muestra una reducción muy significativa en el rendimiento de transporte, mientras que la adición de 0.5 M de NaCl causa la disminución de la eficiencia de transporte en los 3 casos. La

eficiencia de transporte para esta condición sigue el orden THEP > NPOE > TBEP. Este resultado es asociado a que además de transportar el ion metálico hacia la fase receptora, los plastificantes NPOE y TBEP también permiten el transporte de cloruros hacia dicha fase (representando un transporte competitivo para el ion metálico). Este hecho fue comprobado cualitativamente tras la adición de 5 gotas de AgNO_3 0.1 M a 2 mL de la fase receptora colectada al final de los experimentos de transporte, donde se observó la presencia del precipitado de AgCl .

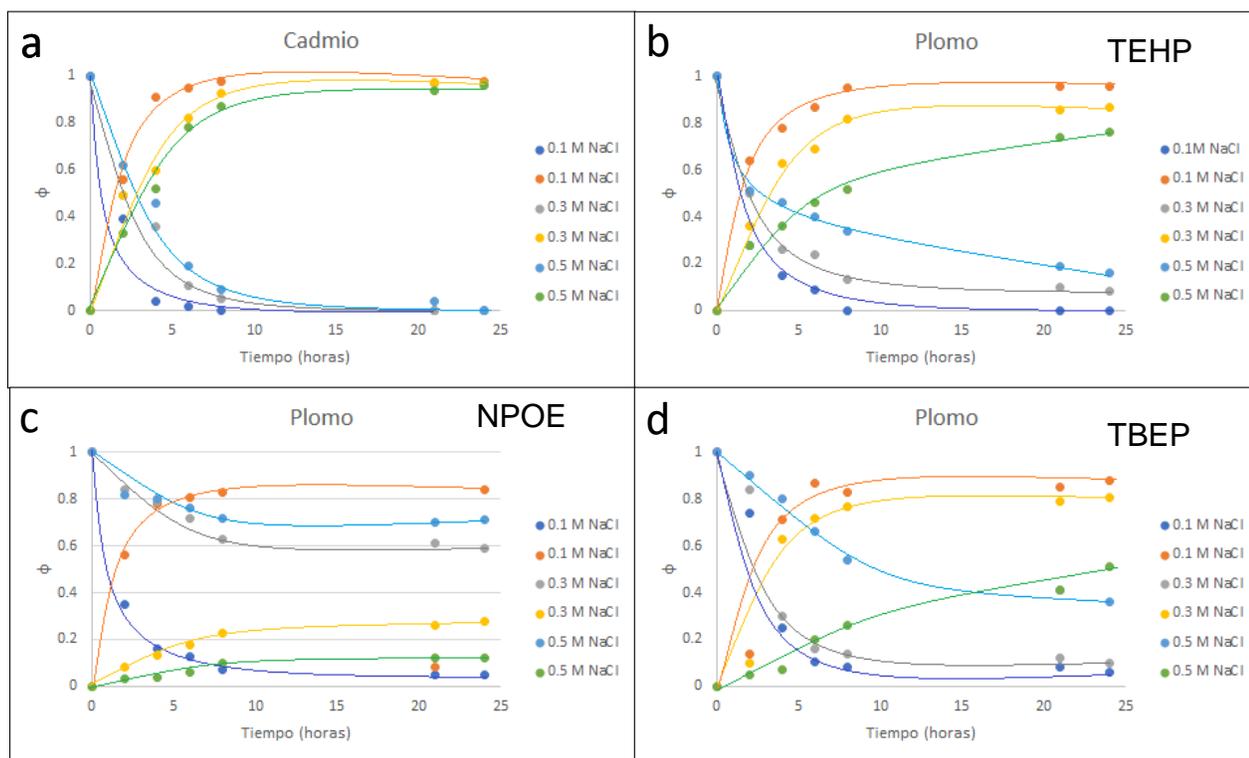


Figura 12. Perfiles de transporte para las fracciones de Pb (II) y Cd (II) en la fase donadora (curvas descendentes) y la fase receptora (curvas ascendentes) obtenidos para tres diferentes plastificantes para adiciones sucesivas de NaCl en la fase donadora. Los puntos representan datos experimentales y las líneas un modelo de ajuste no lineal. Fase donadora: fase donadoras fueron: $[\text{M}(\text{II})] = 1 \times 10^{-4}$ M, $\text{pH} = 6.5$, $[\text{NaCl}] = \text{variable}$ y las fase receptora: $[\text{HNO}_3] = 0.1$ M

5.1.3 Efecto del cambio de pH de la fase donadora

El efecto del cambio de pH inicial en la fase donadora se observa en la figura 13. Se muestra que no hay un efecto significativo (mayor al 5%) en los perfiles de transporte de Cd (II) a $\text{pH} = 6.5$ y 8.2 . Sin embargo, en el caso de Pb (II) existe un decremento significativo en su eficiencia del transporte al incrementar el pH de la fase donadora obteniéndose un rendimiento del 64%; este efecto se puede atribuir a la baja solubilidad del Pb (II) en ese valor de pH, donde la especie predominante es $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

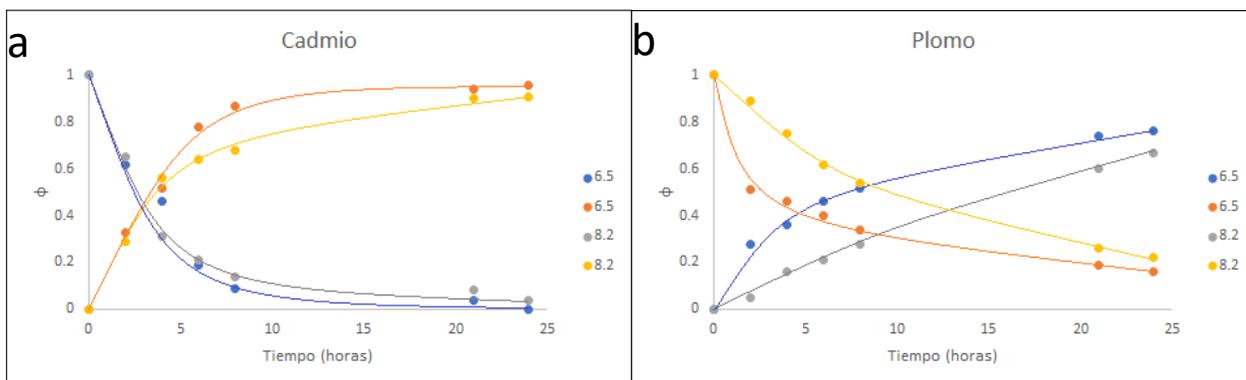


Figura 13. Perfiles de transporte para las fracciones de Cd (II), figura a, y Pb (II), figura b, en la fase donadora (curvas descendentes) y la fase receptora (curvas ascendentes) obtenidos para dos valores de pH (6.5 y 8.2) en la fase donadora. Los puntos representan datos experimentales y las líneas un modelo de ajuste no lineal. Fase donadora: fase donadoras fueron: $[M(II)] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{NaCl}] = 0.5 \text{ M}$, $\text{pH} = \text{variable}$. Fase receptora: $[\text{HNO}_3] = 0,1 \text{ M}$.

5.1.4 Cambio de matriz

En los perfiles de transporte mostrados en la figura 14 se observa que no existe un efecto considerable en la eficiencia del transporte de Cd (II) por efecto del cambio de matriz (utilizando las 3 muestras de agua de mar) respecto al uso de una solución de NaCl 0.5 M $\text{pH} = 8.2$ como fase donadora, permitiendo la recuperación de un 94% de Cd (II) y un 65% de Pb (II) después de 24 horas de experimentación. Sin embargo, se observó que la cinética del transporte disminuye significativamente para ambos iones. Este efecto puede ser atribuido a la saturación de la interfase formada entre la membrana y la fase donadora (Macías M. *et al.*, 2021) debido a la presencia de materia orgánica y otros cationes bivalentes como Ca (II) y Mg (II) que son parte del agua de mar. El porcentaje de recuperación de los cationes es de 91% Cd (II) y 62% para Pb (II) para el agua de mar comercial, mostrando una pequeña disminución en el porcentaje de extracción respecto al agua de mar sintética. Esta similitud puede ser atribuida a que para el agua de mar comercial se reporta una doble microfiltración esterilizante en frío a 0.22 micras (<https://www.panakosaguademar.com/>), lo que tiene como resultado que su composición es similar al agua de mar sintética. Mientras que los resultados obtenidos utilizando agua de mar de Tecolutla Ver. Méx., fueron de 86% para Cd (II) y un 71% para Pb (II).

El incremento del porcentaje de extracción de Pb (II) en agua de mar de Tecolutla respecto al agua de mar comercial y sintética puede deberse a la presencia de materia orgánica en el medio. Angel B. M., et al. (2016), demostraron que la solubilidad de plomo en agua de mar sintética a pH= 8.15 era menor que el agua de mar natural, lo cual fue atribuido al rol de la materia orgánica disuelta en el medio, que permitía la solubilidad de complejos de plomo. Esto ocasiona el incremento del porcentaje de extracción de Pb (II) en agua de mar de Tecolutla Ver. Méx., ya que el complejo formado entre el agente extractante D2EPHA de la membrana debe ser mucho más estable que los complejos formados con la materia orgánica de la muestra.

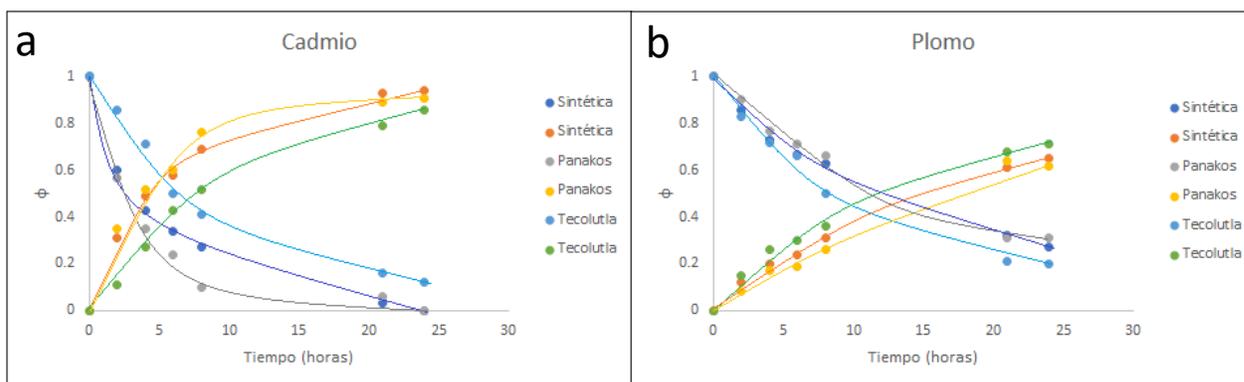


Figura 14. Perfiles de transporte para las fracciones de Cd (II), figura a, y Pb (II), figura b, en la fase donadora (curvas descendentes) y la fase receptora (curvas ascendentes) obtenidos utilizando agua de mar sintética, agua de mar comercial marca Panakos® y agua de mar colectada en la playa de Tecolutla Ver. Mex., como la fase donadora. Los puntos representan datos experimentales y las líneas un modelo de ajuste no lineal. Fase donadora: $[M(II)] = 1 \times 10^{-4}$ M en muestras diferentes de agua de mar. Fase receptora: $[HNO_3] = 0,1$ M

5.1.5 Efecto de la agitación

La figura 15 muestra los perfiles de transporte individual de ambos iones, utilizando las membranas de composición óptima seleccionadas. Es posible observar que la ausencia de agitación tiene un efecto significativo en ambos casos, ya que la velocidad de transporte de los cationes pasa de horas a días y se obtiene un porcentaje de extracción menor respecto al experimento realizado en condiciones de agitación constante. En el caso de Pb (II) el porcentaje de recuperación fue de 68% y para Cd (II) de 89% en los 18 días de experimentación. De acuerdo con los mecanismos de transporte propuestos en la sección 2.9 ambos agentes extractantes toman de la fase donadora el catión de interés y liberan en la fase donadora un protón en el caso de D2EHPA y un ión cloruro en el caso de Aliquat 336, siendo este intercambio llevado a cabo en la interfase membrana-fase donadora, en el que se establece una capa límite de difusión dependiente de la agitación, por lo cual la movilidad de las especies liberadas de la interfase al seno de la disolución y de los cationes del seno de la disolución a la interfase quedarán únicamente controladas por la difusión en ella, haciendo este

proceso mucho más lento comparado al llevado a cabo en agitación. Ya ha sido mencionado previamente que un exceso de iones en la interfase puede tener un efecto de “saturación” de la capa límite de difusión, disminuyendo así la velocidad de transporte de los cationes de interés. (Macías, M., *et al.*, 2021).

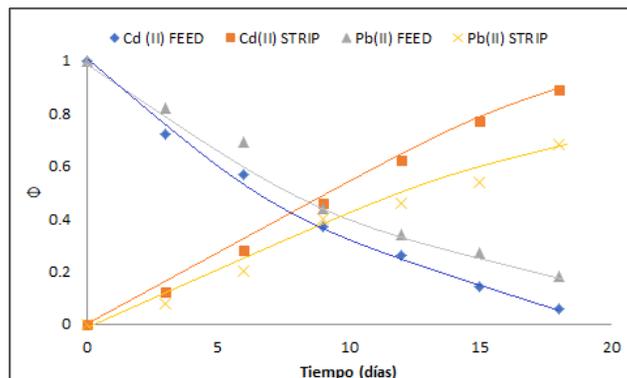


Figura 15. Perfiles de transporte para el transporte de Pb (II) y Cd (II) fase donadora $[M(II)] = 1 \times 10^{-4}$ M en agua de mar sintética y 100 mL de fase receptora (HNO_3 pH= 1.0). Relación de volúmenes 100:100. Sin agitación.

5.1.5 Selectividad de las membranas

Los resultados de esta prueba se muestran en los perfiles de transporte de la figura 16. La figura 16a, que muestran el comportamiento de la membrana originalmente seleccionada como “óptima” para el transporte de Cd (II) frente a la presencia de ambos iones en la fase donadora. Es posible notar que esta membrana no es selectiva para cadmio, puesto que ambos metales son transportados a la fase receptora. Sin embargo, se muestra una diferencia en la velocidad de recuperación de ambos metales en la fase receptora, ya que el cadmio se transporta en un tiempo menor incluso al que es transportado en ausencia de plomo, mientras que plomo es transportado mucho más lentamente que Cd (II). Trabajos previos han hecho uso de Aliquat 336 para la extracción de Pb (II) de diferentes fases acuosas (McDonald C., *et al.*, 1978; Cui H., *et al.*, 2013), por lo que de acuerdo a nuestros resultados, la selectividad del sistema con este extractante podrá ser mejorado mediante la manipulación de la fase receptora o la relación de concentraciones de los componentes de membrana.

En la figura 16b se muestra el comportamiento de la membrana de composición “óptima” para el transporte de Pb (II), se observa que el Pb (II) es transportado de forma eficiente en un lapso de 18 días sin el transporte simultáneo de Cd (II), por tanto, es posible decir que la membrana es selectiva al transporte de plomo.

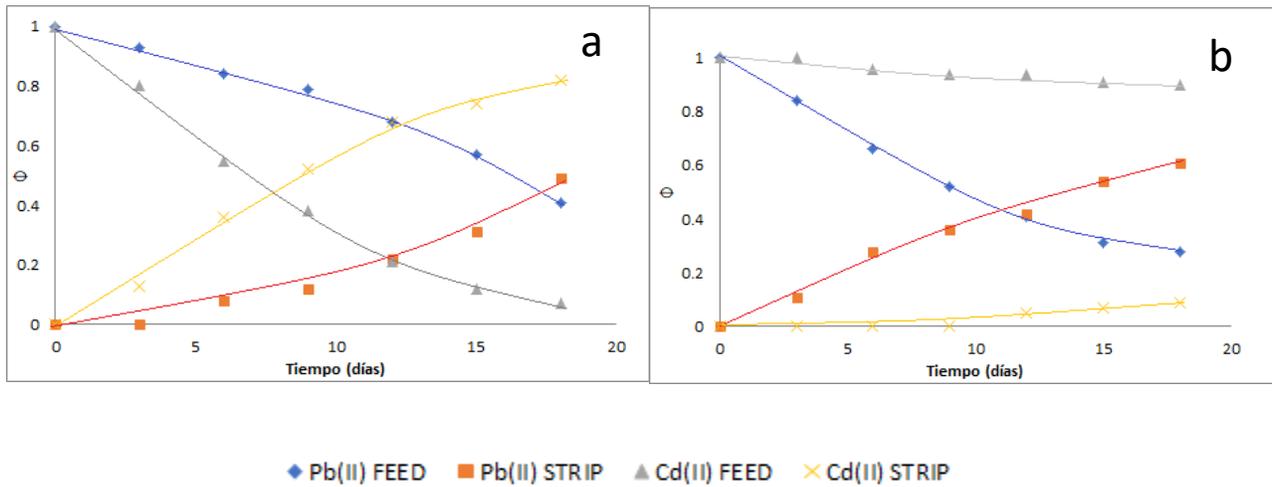


Figura 16. Perfiles de transporte para el transporte de Pb (II) y Cd (II) fase donadora 100 mL [$\text{M}(\text{II}) = 1 \times 10^{-4}$ M en agua de mar sintética y 100 mL de fase receptora (HNO_3 pH= 1.0), sin agitación. La figura a representa el comportamiento de la membrana considerada como “optima” para el transporte de Cd (II) y la figura b representa el comportamiento de la membrana considerada como “optima” para el transporte de Pb (II) en diversos medios salinos.

5.2 ETAPA 2. Separación selectiva de Cd (II) y Pb (II)

5.2.1 Modificación de la membrana.

La modificación del sistema de membrana que mostró mejores resultados resultó de una disminución de la cantidad del agente plastificante de la membrana colocada en S1, de tal forma que la composición final utilizada para todos los experimentos posteriores fue de 0.05 g de CTA, 0.06 g de Aliquat 336 y 0.0325 g de NPOE. Por el contrario, la modificación de la membrana colocada en la interfase S2 requirió el incremento de la cantidad de agente extractante tal que la composición final utilizada para todos los experimentos posteriores fue de 0.05 g de CTA, 0.0453 g de TEHP y 0.0503 g de D2EPHA.

Ante la presencia simultánea de Zn (II), Pb (II) y Cd (II) en la fase donadora, el transporte de Cd (II) hacia la fase receptora S1 fue eficiente y altamente selectivo hacia la fase receptora S1 en todas muestras de agua de mar utilizadas para la fase donadora. El porcentaje de extracción del metal hacia la fase receptora fue de 92% para la muestra de agua de mar sintética, 94% agua de mar Panakos® y de 90% para el agua de mar de Tecolutla Ver. Méx. El transporte de Pb (II) hacia la fase receptora S2, resultó altamente selectivo aunque con una menor cinética de transporte respecto al transporte de Cd (II) para todas las muestras de agua de mar utilizadas como fase donadora. El porcentaje de extracción del metal hacia la fase receptora que consistió en una disolución HNO₃ 0.1 M, fue de 96% para la muestra de agua de mar sintética, 93% agua de mar Panakos® y de 87% para el agua de mar de Tecolutla Ver. Méx. El porcentaje remanente de Zn (II) en la fase donadora para las tres muestras de agua de mar fue de 90% para la muestra de agua de mar sintética, 93% agua de mar Panakos® y de 85% para el agua de mar de Tecolutla Ver. Méx. No se observó diferencia significativa (mayor al 5%) en los perfiles de transporte para los tres iones utilizando agua de mar sintética y agua de mar comercial marca Panakos®; esta nula diferencia se atribuye a la doble microfiltración esterilizante en frío a 0.22 micras que reporta el vendedor y cuyo proceso permite separar tamaños de partículas de distinta naturaleza como macromoléculas, sólidos en suspensión, coloides, algas y microorganismos como bacterias (Charcosset C. 2012) volviendo prácticamente indiferentes ambas muestras de agua de mar. Los perfiles de transporte para las muestras de agua comercial y de Tecolutla se muestran en las figuras 16 y 17. Para el caso del agua de mar de la playa de Tecolutla, no se observa una disminución significativa (mayor al 5%) en el transporte de Cd (II). Liu P.C. (1987), reportó que las especies solubles predominantes de cadmio en las costas son en forma cloruros y sulfatos o en forma coloidal con materia orgánica; sin embargo, la afinidad por la complejación con materia orgánica es mucho menor que la de cobre, plomo y zinc (el cadmio no forma fácilmente complejos con ácidos húmicos y fúlvicos en agua de mar, lo cual explica la poca variabilidad entre el porcentaje de recuperación de Cd (II) utilizando las tres muestras de agua de mar). Por otra parte, la disminución del porcentaje de transporte de Pb (II) utilizando agua de mar de Tecolutla está asociado directamente con la formación de los complejos solubles de Pb (II) con la materia orgánica presente en la muestra. Este hecho está relacionado con la

disminución de los coeficientes de difusión de los complejos metálicos y el tamaño del complejo formado, el cual debe difundir a través de la membrana (Ritcey, G.M., 1984).

En todos los casos se puede observar la acumulación de Zinc en alguna de las membranas que componen el sistema, esto sugiere que esta acumulación se da justo en la membrana que contiene Aliquat 336 y que es utilizada como barrera entre la fase donadora y la fase de receptora 1. Juang R. S., *et al.*, 2004 reportaron el uso de Aliquat 336 para la separación selectiva de Cd (II) y Zn (II) utilizando un sistema de membrana líquida de disoluciones acuosas con alta concentración de cloruros, concluyendo que su capacidad selectiva es alta mientras que la concentración de zinc se encuentre a nivel de trazas, mientras que la selectividad del extractante disminuye al incrementar la concentración de Zinc en el medio; ese mismo efecto fue reportado por P.R. Danesi, R 1983 quien utilizó un sistema de membrana líquida soportada.

Acorde con los mecanismos de transporte propios de cada extractante en cada sistema de membrana (ver sección 5.1.1), la depleción constante de los cationes en la fase donadora hacia sus respectivas fases receptoras, tendrá como efecto el incremento de la concentración de protones y de iones cloruro intercambiados por los extractantes a cambio del ion metálico. De acuerdo con los diagramas de fracción de concentraciones mostrados en la figura 17, obtenidos mediante el uso del programa ChemEQL v 3.1, el incremento de la concentración de cloruros en el medio favorece la formación de cloro complejos de orden superior de todos los cationes, por tanto, el Zn (II) que inicialmente no es transportado en el sistema hacia la fase donadora al incrementar la concentración de cloruros en el medio, ve favorecido su transporte hacia dicha fase, por lo cual la selectividad de la membrana se pierde con el tiempo indirectamente con el transporte de Cd (II). Estos resultados son congruentes con los reportados por Sandra Adelung S. (2012) que mostraron la pérdida de selectividad de su membrana con el incremento de la concentración de cloruros en el medio.

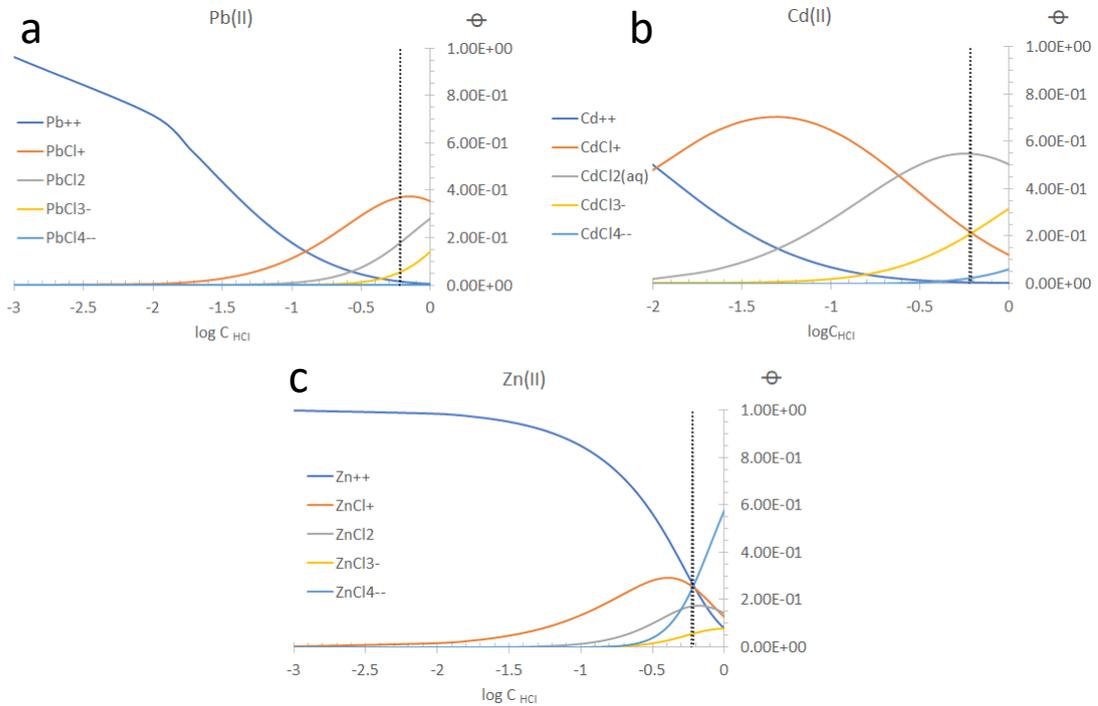


Figura 17. Especiación de los iones metálicos en función del contenido de medio HCl según el programa ChemEQL.

Considerando esto, en la figura 20 se propone un mecanismo de transporte simplificado en donde por simplicidad, únicamente se considera una especie de los cationes metálicos.

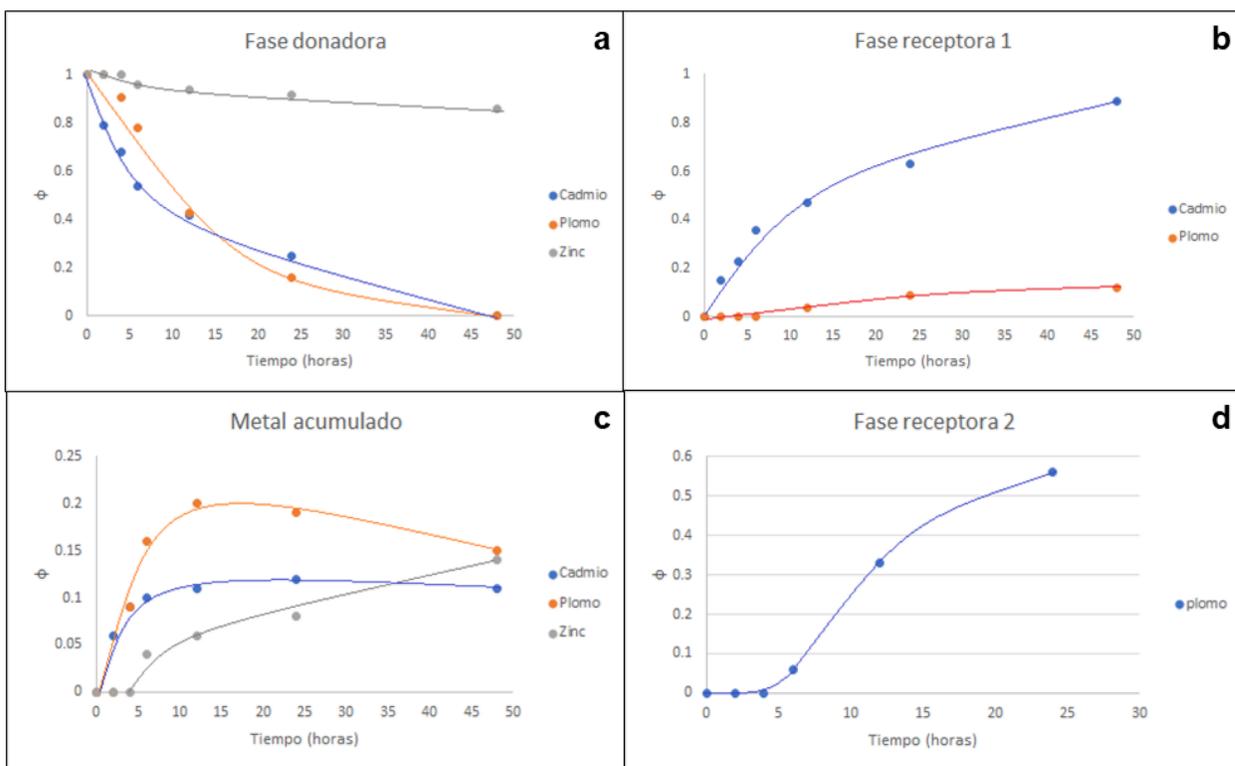


Figura 18. Perfiles de transporte para las fracciones de Pb (II) y Cd (II) en la fase donadora (curvas descendentes) y la fase receptora (curvas ascendentes) obtenidos para los experimentos de separación selectiva. Los puntos representan datos experimentales y las líneas un modelo de ajuste no lineal. Fase donadora: $[M(II)] = 1 \times 10^{-4}$ M en agua de mar sintética. Fase receptora 1: $[HCl] = 0.1$ M, $NaCl$ 0.1 M. Fase receptora 2: $[HNO_3] = 0,1$ M.

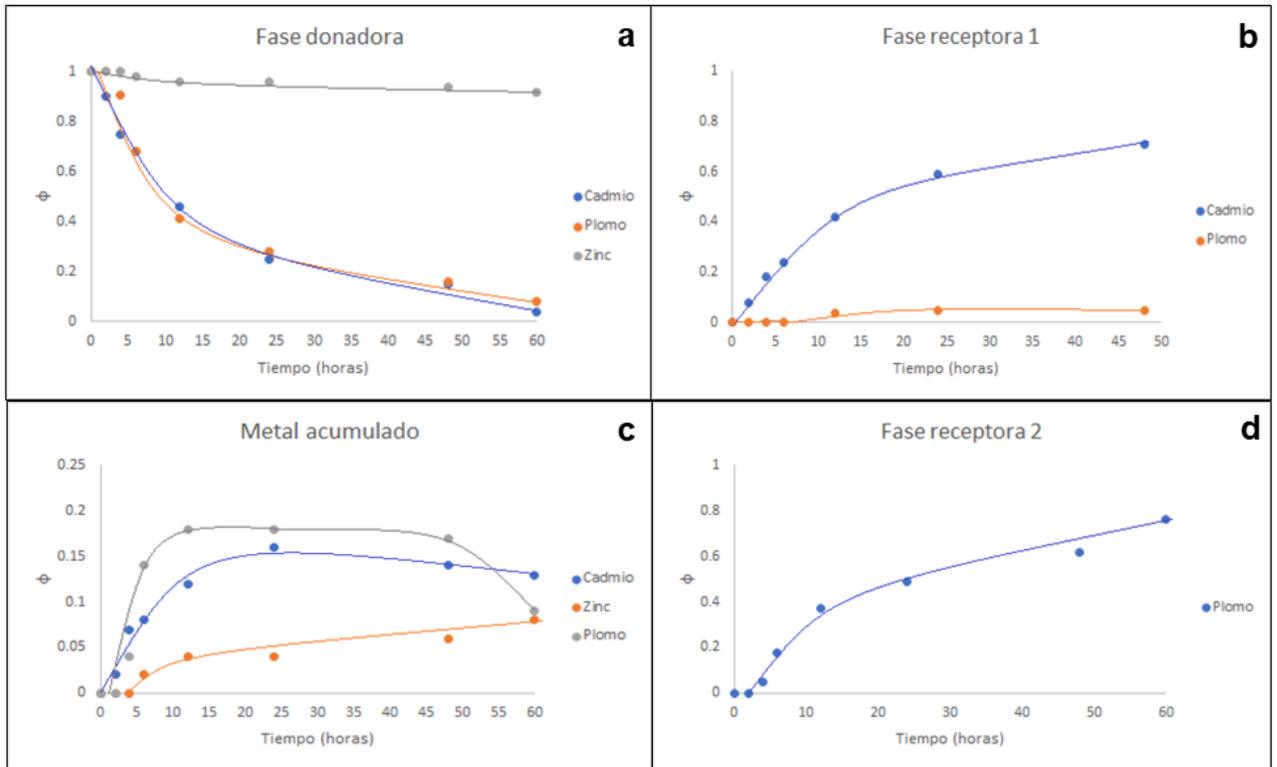


Figura 19. Perfiles de transporte para las fracciones de Pb (II) y Cd (II) en la fase donadora (curvas descendentes) y la fase receptora (curvas ascendentes) obtenidos para los experimentos de separación selectiva. Los puntos representan datos experimentales y las líneas un modelo de ajuste no lineal. Fase donadora: $[M(II)] = 1 \times 10^{-4}$ M en agua de mar de Tecolutla Ver. Méx. Fase receptora 1: $[HCl] = 0.1$ M, $[NaCl] = 0.1$ M. Fase receptora 2: $[HNO_3] = 0.1$ M.

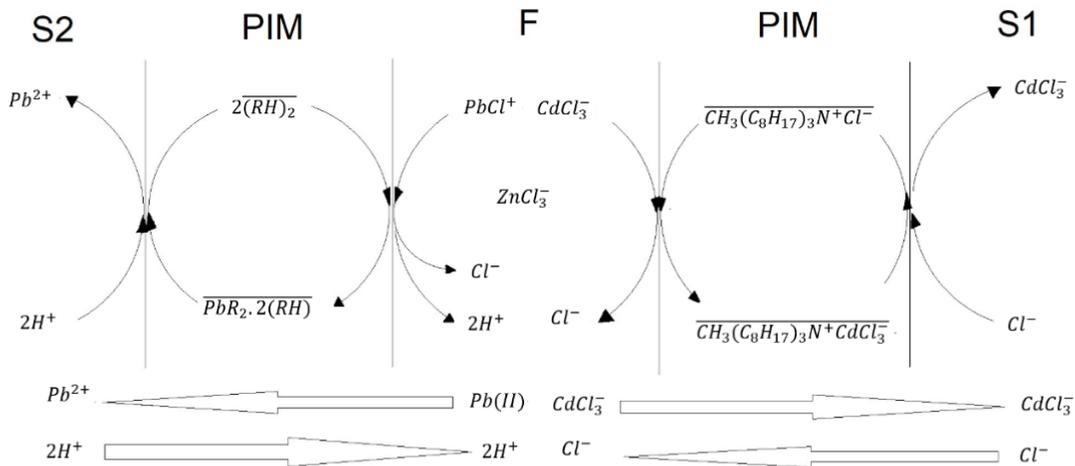


Figura 20. Mecanismo de transporte propuesto para la separación selectiva de Cd (II), Pb (II) y Zn (II), en un sistema de membranas en una celda triple.

5.2.2 Influencia de la concentración inicial de los cationes en la fase donadora

Posteriormente se evaluó el efecto de la concentración inicial de los iones en la fase donadora. Las figuras 21 y 22, muestran los gráficos de los factores de separación de cada uno de los iones en las fases S1, S2 Y F para cada experimento del DDE realizado para agua de mar comercial Panakos® y agua de mar de Tecolutla, respectivamente (Tabla 16). Estos factores de separación corresponden a:

$$S(\text{Cd}) = [\text{Cd}] / ([\text{Zn}] + [\text{Pb}]) \quad \text{Ec. 10}$$

$$S(\text{Pb}) = [\text{Pb}] / ([\text{Cd}] + [\text{Zn}]) \quad \text{Ec. 11}$$

$$S(\text{Zn}) = [\text{Zn}] / ([\text{Pb}] + [\text{Cd}]) \quad \text{Ec. 12}$$

Con este diseño experimental, se pudo observar que al disminuir la concentración inicial de los tres iones en la fase donadora, el recobro y la eficiencia del transporte incrementan debido a la menor saturación de los sitios activos de las membranas (Macias M. 2021), este efecto es el mismo para ambas muestras de agua de mar (Panakos® y de la playa de Tecolutla).

Para el caso de la muestra de agua comercial se observa en los experimentos A hasta C que la separación de Cd (II) se ve favorecida durante todo el tiempo de experimentación. Mientras que en los experimentos D hasta H el factor de separación de Cd (II) ve disminuido por el transporte de Zn (II) hacia la fase S1. En experimento G se obtuvo el mayor porcentaje de Zn (II) en dicha fase, de acuerdo con la tabla 16 esta situación se vio favorecida debido a la baja concentración de Zn (II) y Pb (II); este hecho se atribuye a la menor saturación de la interfase formada entre la membrana y la fase donadora, lo que permite el ingreso y difusión de Zn (II) a través de la membrana. En los experimentos D y E se observa que el incremento de la concentración inicial de Pb (II) en la fase donadora mejora el factor de separación de Cd (II) ya que el transporte de Zn (II) a S1 disminuye. De acuerdo con los perfiles de separación obtenidos para los experimentos utilizando agua de mar de Tecolutla Ver. Méx., de la figura 21 se observa un menor efecto en la disminución de la separación selectiva de Cd (II) comparado con los obtenidos en agua de mar comercial, esto puede atribuirse a que a una fracción significativa de la concentración total de zinc en agua de mar, puede estar adsorbida como partículas o como complejos con materia orgánica disuelta, pues más del 90% del porcentaje de zinc presente en agua de mar es complejo con materia orgánica coloidal (Neff. J.M., 2002). En los gráficos de las figuras 21 y 22 se muestra que la separación selectiva de Pb (II) para ambas muestras de agua de mar está completamente favorecida durante todo el tiempo de experimentación, ya que no se observa la presencia de Zn (II) ni de Cd (II) en la fase receptora S2.

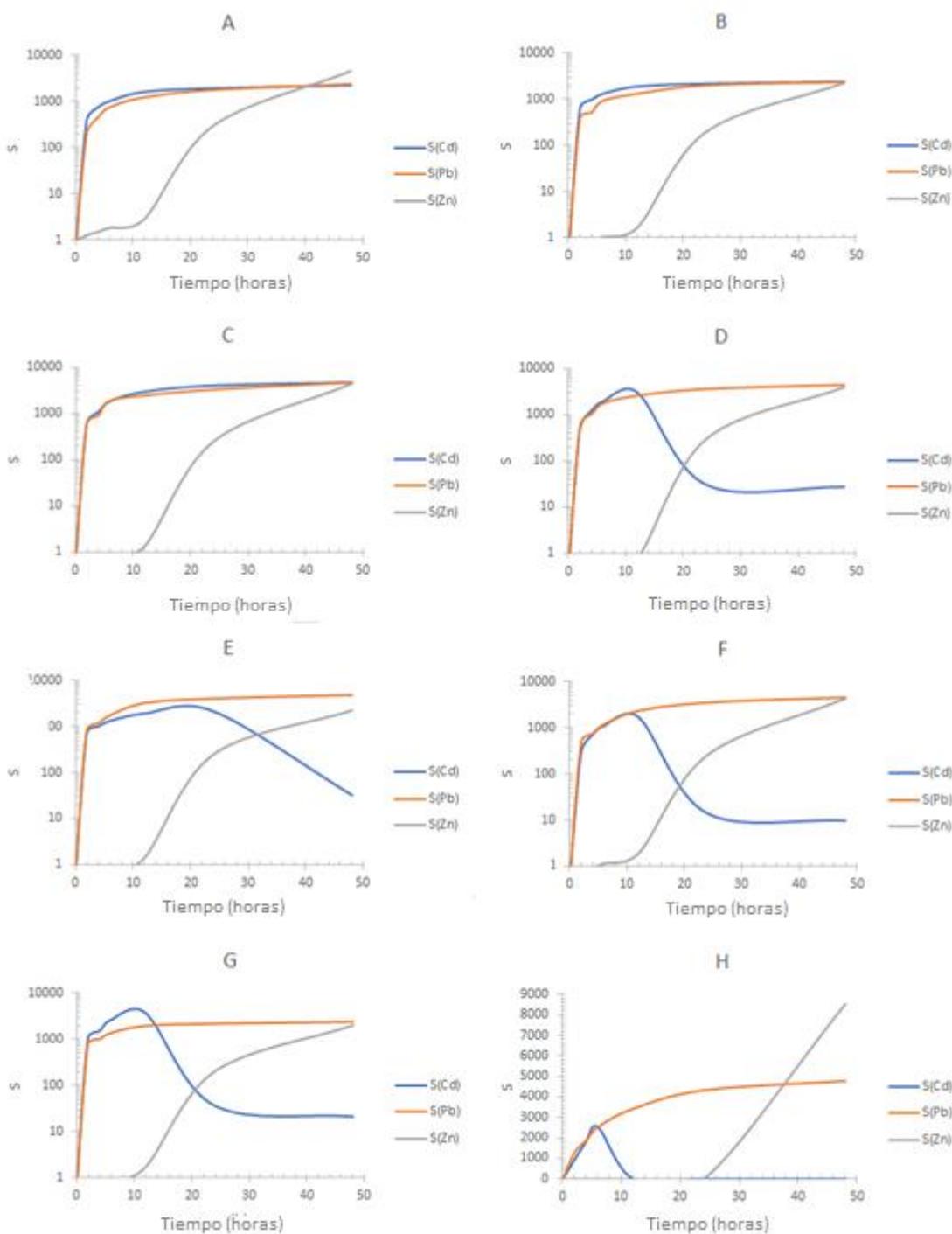


Figura 21. Factores de separación (S) de los iones metálicos para cada experimento elemental del diseño 2^3 que se muestra en la Tabla 12, utilizando agua de mar comercial Panakos® y el montaje de tres compartimentos. Fase de alimentación para cada experimento según la composición mostrada en la Tabla 2. Fase de decapado S1: 0.1 M HCl + 0.1 M NaCl; fase de extracción S2: 0.1 M HNO₃. Las letras de los gráficos se refieren a los experimentos informados en la Tabla 12.

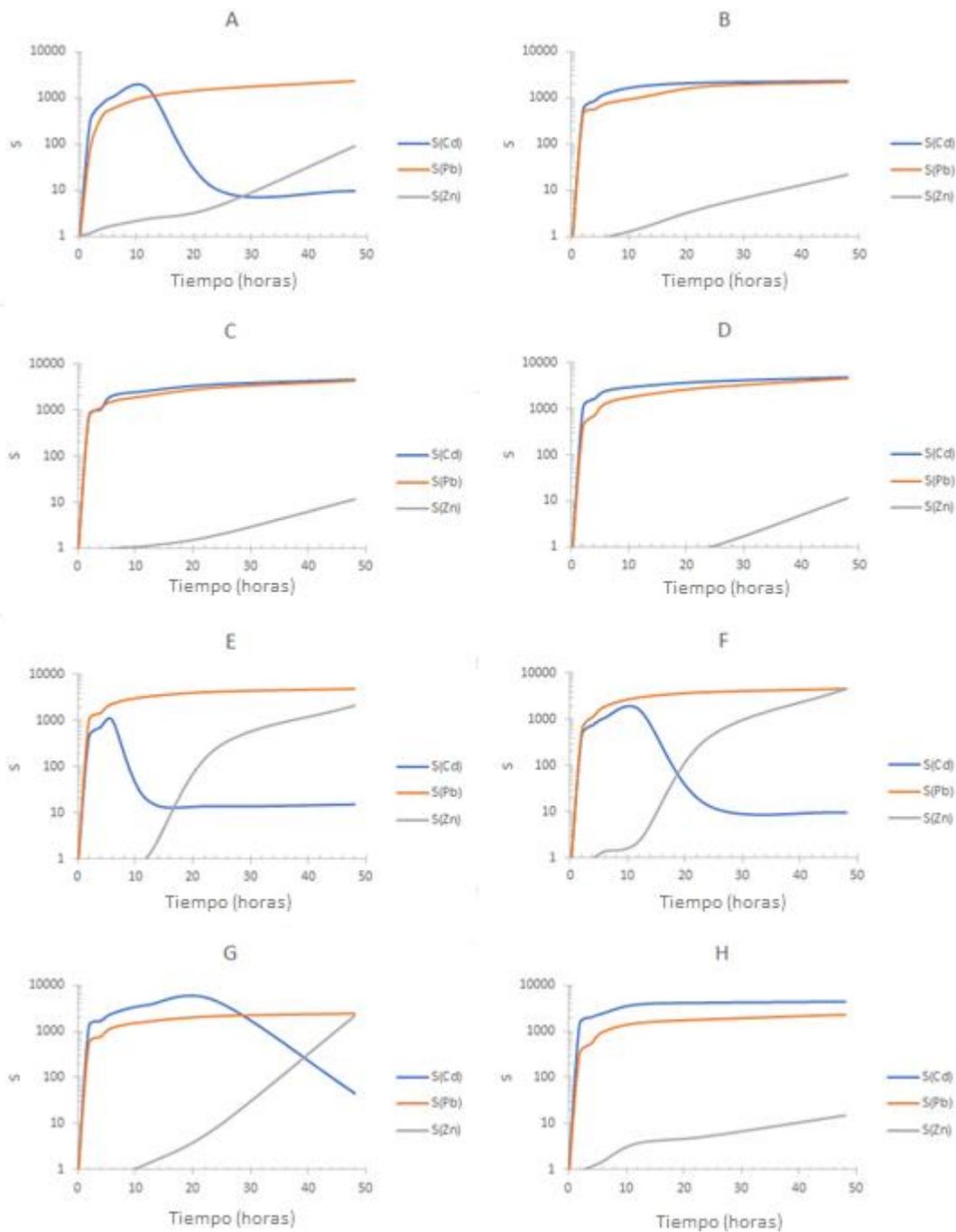


Figura 22. Factores de separación (S) de los iones metálicos para cada experimento elemental del diseño 2^3 que se muestra en la Tabla 12, utilizando agua de mar de Tecolutla y el montaje de tres compartimentos. Fase de alimentación para cada experimento según la composición mostrada en la Tabla 2. Fase de decapado S1: $[HCl]=0,1\text{ M}+ [NaCl] 0,1\text{ M}$; fase de extracción S2: $[HNO_3]=0.1\text{ M}$. Las letras de los gráficos se refieren a los experimentos informados en la Tabla 16.

5.2.3 Estabilidad y preconcentración

La renovación constante de la fase donadora, durante ciclos continuos de experimentación y manteniendo constante la fase receptora y utilizando la misma membrana en todos los ciclos, permitió evaluar la estabilidad y la propia capacidad de preconcentración del sistema, se observa que durante cada ciclo incrementa la cantidad acumulada de todos los metales dentro de las membranas (figura 23). Este experimento permite confirmar que el Zn (II) se acumula dentro de la membrana que contiene Aliquat 336 ya que en el tercer ciclo de experimentación se pierde significativamente la capacidad selectiva y eficiente del sistema, ya que en la fase S1 se puede encontrar la presencia de Zn (II) y Cd (II) y este efecto es el mismo para ambas muestras de agua de mar. En el caso de Pb (II) hay una disminución gradual de la eficiencia de transporte tras cada ciclo de experimentación, sin embargo, no se observa la pérdida de la selectividad de la membrana que contiene DE2HPA ya que no se detecta ningún otro ion metálico en la fase receptora S2. La acumulación del complejo metálico dentro de la membrana implica la disminución de la eficiencia de transporte de los iones metálicos, ya que muchos sitios activos de la membrana están saturados. Esta eficiencia está relacionada con los coeficientes de difusión de los complejos formados y su movilidad dentro de la membrana.

Respecto a la capacidad de preconcentración se corroboró que el sistema tiene un alto potencial de preconcentración que puede incrementarse al disminuir el volumen de las fases receptoras, siendo un punto de suma relevancia para eliminar los problemas de análisis químico cuantitativo debido a las concentraciones tan bajas de los metales en océanos y los límites de detección de las técnicas de cuantificación más accesibles. Particularmente, en nuestro caso, es posible separar selectivamente los tres iones únicamente durante dos ciclos continuos de experimentación.

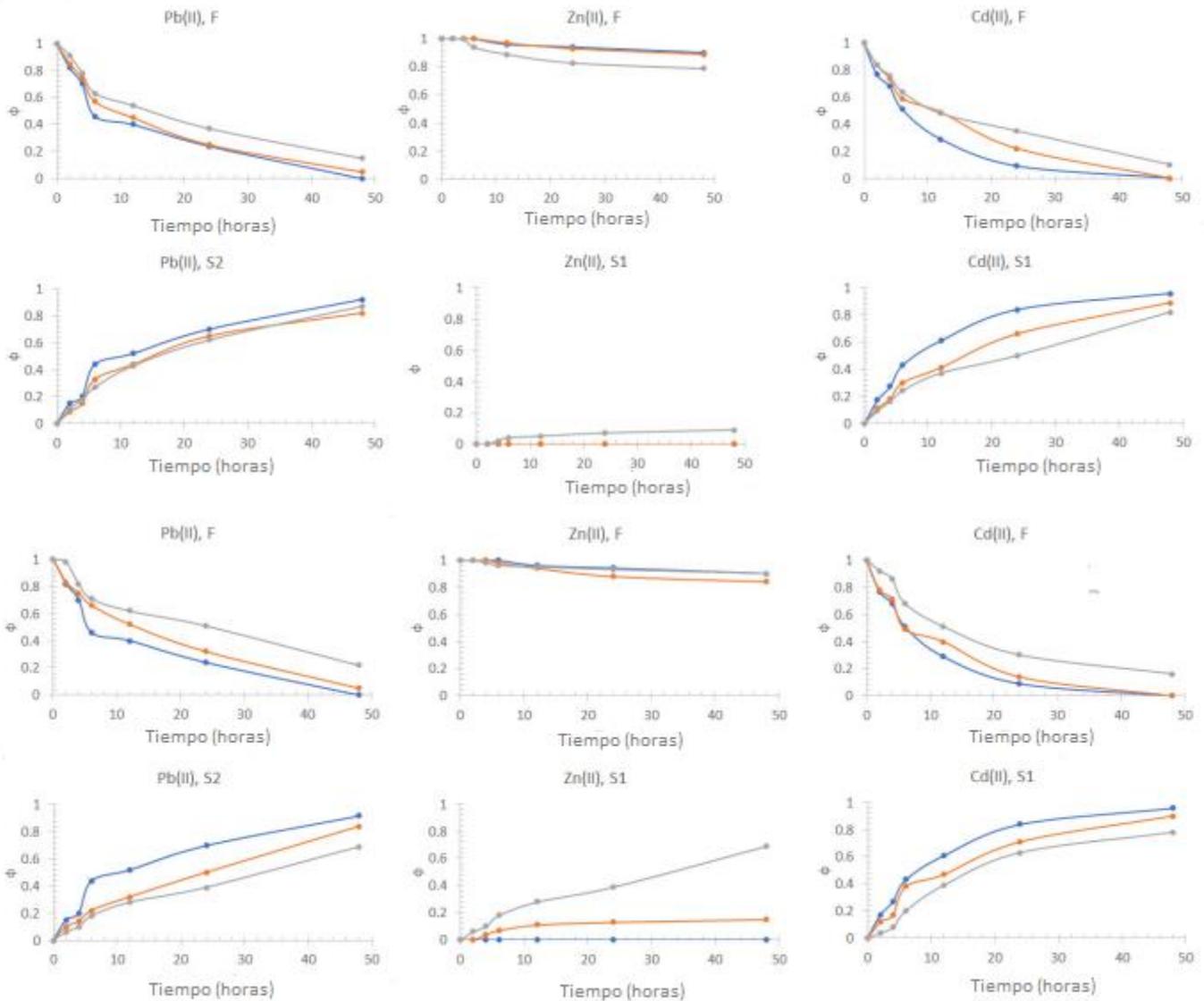


Figura 23. Perfiles de separación de Cd (II), Pb (II), Zn (II), en muestras de agua de mar comercial y muestras de agua de la playa de Tecolotla Méx, para ciclos continuos de extracción. Las líneas azules representan el ciclo 1, las líneas naranjas el ciclo 2 y las líneas grises el ciclo 3.

5.2.4 Caracterización de las membranas

Los espectros de ATR-FTIR de las membranas utilizadas para la separación selectiva de Zn (II), Cd (II) y Pb (II), así como de cada uno de sus componentes se muestran en las figuras 24 y 25 (es importante mencionar que los espectros de Aliquat 336, NPOE, TEHP Y D2HPA fueron adquiridos directamente debido a su estado líquido, mientras que el espectro de CTA fue obtenido de una membrana cuyo contenido fue de únicamente CTA). Por otro lado en las tablas 19 y 20 se muestran las bandas más importantes asignadas a los respectivos espectros. Tras el análisis de los espectros y las bandas asignadas, se observa que las bandas

distintivas de los grupos funcionales presentes en los espectros de los componentes de las membranas también se encuentran en la PIM respectiva. Por lo tanto, en dichos espectros, no hay evidencia de la formación de nuevos enlaces covalentes entre los componentes, lo que lleva a la conclusión que las fases líquidas (extractante y plastificante) se encapsulan dentro del entramado de la cadena polimérica del polímero base, como se esperaba para este tipo de membranas (Nitti F., 2022).

Por otro lado, las figuras 24 y 25 muestran los resultados de RIMM a través de los cuales es posible visualizar los perfiles de distribución de los componentes dentro de las PIM. Como se observa en los perfiles de la membrana que contiene CTA, NPOE, Aliquat 336 (Figura 26), NPOE y CTA se encuentran prácticamente bien distribuidos a lo largo de la membrana, este hecho se atribuye al efecto de plastificación bien definido del NPOE. Kumar R. (2013) realizó la caracterización de una PIM que contenía NPOE, CTA y Aliquat 336. Los análisis de EIS, confirmaron el efecto de plastificación del NPOE en la membrana, mientras que los termogramas DSC mostraron un aumento en la temperatura de transición vítrea (T_g) y la entalpía de cristalización (ΔH) atribuidos a la incorporación de Aliquat 336 con respecto al soporte polimérico solo. Esto sugiere que Aliquat 336 puede tener interacciones polares con CTA que conducen a fases altamente cristalinas en la PIM. Como era de esperar, los valores de T_g también dependían del plastificante. Los altos valores de ΔH cuando se empleó NPOE como plastificante indicaron una fase más cristalina en las matrices de estas membranas (Kumar R., 2013).

Aunque no fue posible aislar una banda pura para Aliquat 336, al comparar las imágenes para NPOE y NPOE + Aliquat 336, parece que Aliquat 336 muestra regiones definidas con alto contenido de extractante lo que puede implicar la formación de micelas invertidas, tal como fue demostrado por O'Rourke, M., (2011), que sugirieron que el plastificante podría influir en la disponibilidad de Aliquat 336 en la membrana; esto ocurrió cuando el Aliquat 336 formó una estructura de sitio fijo móvil o disposición lineal de micelas invertidas; en ausencia de un plastificante, se necesitó del 50% w/w de Aliquat 336 para formar micelas inversas en la membrana, mientras que en presencia de NPOE, la formación de micelas ocurrió al 30% y 35% w/w de Aliquat 336 (O'Rourke, M., 2011). Por otro lado, aunque se observan variaciones en las absorbancias a lo largo de las secciones transversales de las imágenes, éstas son mínimas e indicativas de cambios muy leves en la composición sobre la superficie del PIM. El análisis por AFM de la PIM de CTA/NPOE/Aliquat 336 realizado por Kumar, R. (2013) mostró un aumento en la rugosidad de la superficie de la PIM, que tenía aspecto de canastas de huevos al ser incorporado el agente plastificante (Kumar R., 2013).

En el caso de la membrana que contenía CTA, D2EHPA y TEHP, debido a la dificultad para aislar bandas puras por la similitud de las estructuras entre el extractante y plastificante y el fuerte traslapamiento con las bandas del polímero base, no fue posible obtener los perfiles de los componentes individuales excepto del CTA. Se observa una ligera distribución irregular de los componentes en la membrana (figura 25). Este resultado concuerda con el obtenido por Mancilla-

Rico, A (2021) quien mediante el análisis RIMM mostró que la distribución de NPOE en CTA es homogénea, mientras que para el caso de TBEO y Ionquest® (otros compuestos organofosforados) fue irregular; sin embargo, se debe tener cuidado en la interpretación de la distribución de los componentes ya que dependen en gran medida de las características de la mezcla ternaria y de su composición (Mancilla-Rico, A., 2021; Rodríguez de San Miguel, E., 2011). Por otro lado se observa que las variaciones de la sección transversal son indicativas de cambios muy leves en la composición sobre la superficie del PIM, los resultados obtenidos en este caso, respaldan la presencia de entornos químicos localizados debido a las faltas de homogeneidad de la PIM que no necesariamente se correlacionan con la morfología de la superficie, tal como se describe en estudios que utilizan microscopía de fluorescencia (Henderson, C.A, 2014).

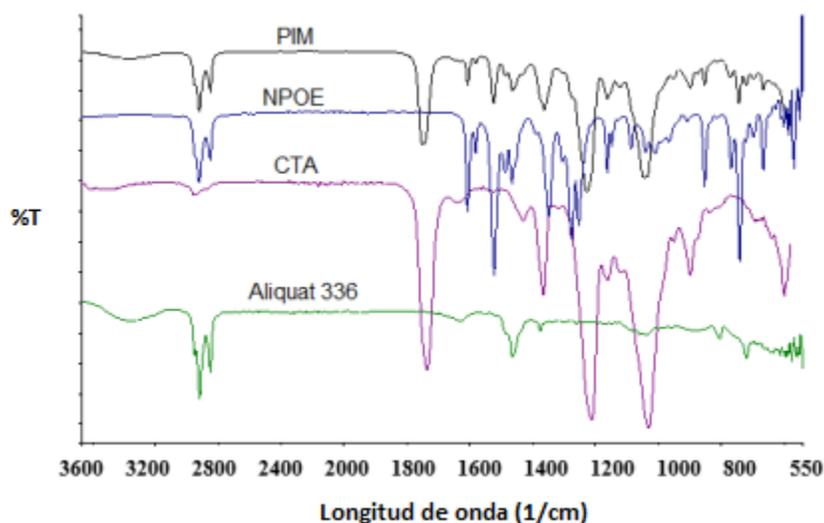


Figura 24. Espectros ATR-FTIR de CTA/NPOE/Aliquat 336 y la membrana colocada en S1, CTA, TEHP, D2HPA.

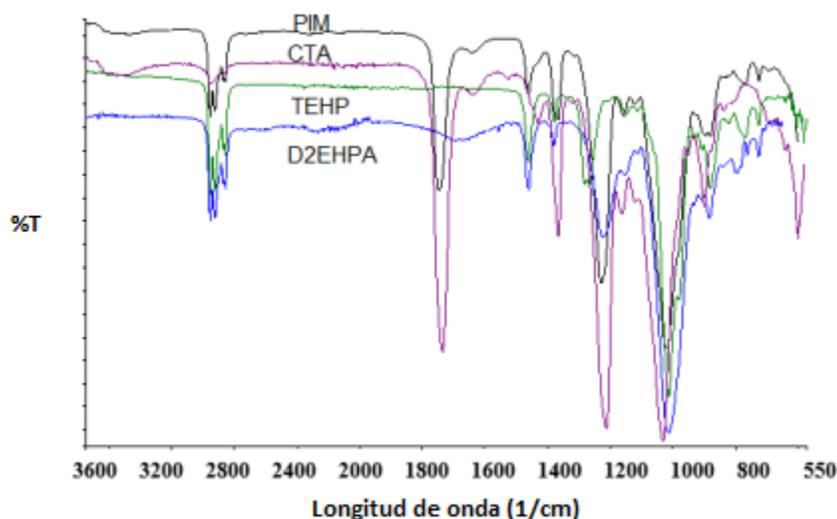


Figura 25. Espectros ATR-FTIR de CTA/TEHP/D2HPA y la membrana colocada en S2.

Tabla 19. Principales señales identificadas en los espectros de ATR-FTIR mostrado en la figura 23.

Grupo	Longitud de onda (cm ⁻¹)	D2EHPA	TEHP	CTA	PIM
CH	3000-2840 (m) 880 ± 20 (s)	X	X	X	X
CH ₂	1464-1467 (s)	X	X	X	X
CH ₃	1465-1440 (m) 1390-1365 (m)	X	X	X	X
P=O	1280-1238 (s)	X	X		
P-O-C	1250-700 (m)	X	X		X
P-O-H	909-1040 (s)	X			
P=O	1195-1250 (s)	X	X		X
C=O	1750-1735 (s)			X	
OH	3550-3200 (s)			X	
C-O	1310-1250 (s)			X	
-C-O-C-	1275-1200 (s)			X	
-C-O-C-	1075-1020 (s)			X	
CH ₂	720 ± 20 (m)	X	X		X

Tabla 20. Principales señales identificadas en los espectros de ATR-FTIR mostrado en la figura 22.

grupo	Longitud de onda (cm ⁻¹)	CTA	Aliquat336	NPOE	PIM
C=O	1750-1735 (s)	X			X
C-H	3000-2840 (m) 880 ± 20 (s)	X		X	X
OH	3550-3200 (s)	X			
CH ₃	1465-1440 (m) 1390-1365 (m)	X	X		X
C-O	1310-1250 (s)	X			
-C-O-C-	1275-1200 (s)	X		X	X
-C-O-C-	1075-1020 (s)	X		X	X
C-O	1275-1200 (s)			X	
N-O	1550-1500 (s)			X	X
N-O	1372-1290 (s)			X	
-C=C-	1650-1566 (m)			X	
=C-H	3100-3000 (m)			X	
CH ₂	1464-1467 (s)		X	X	
C-N	1250-1020 (s)		X		X
CH ₂	720 ± 20 (m)		X	X	

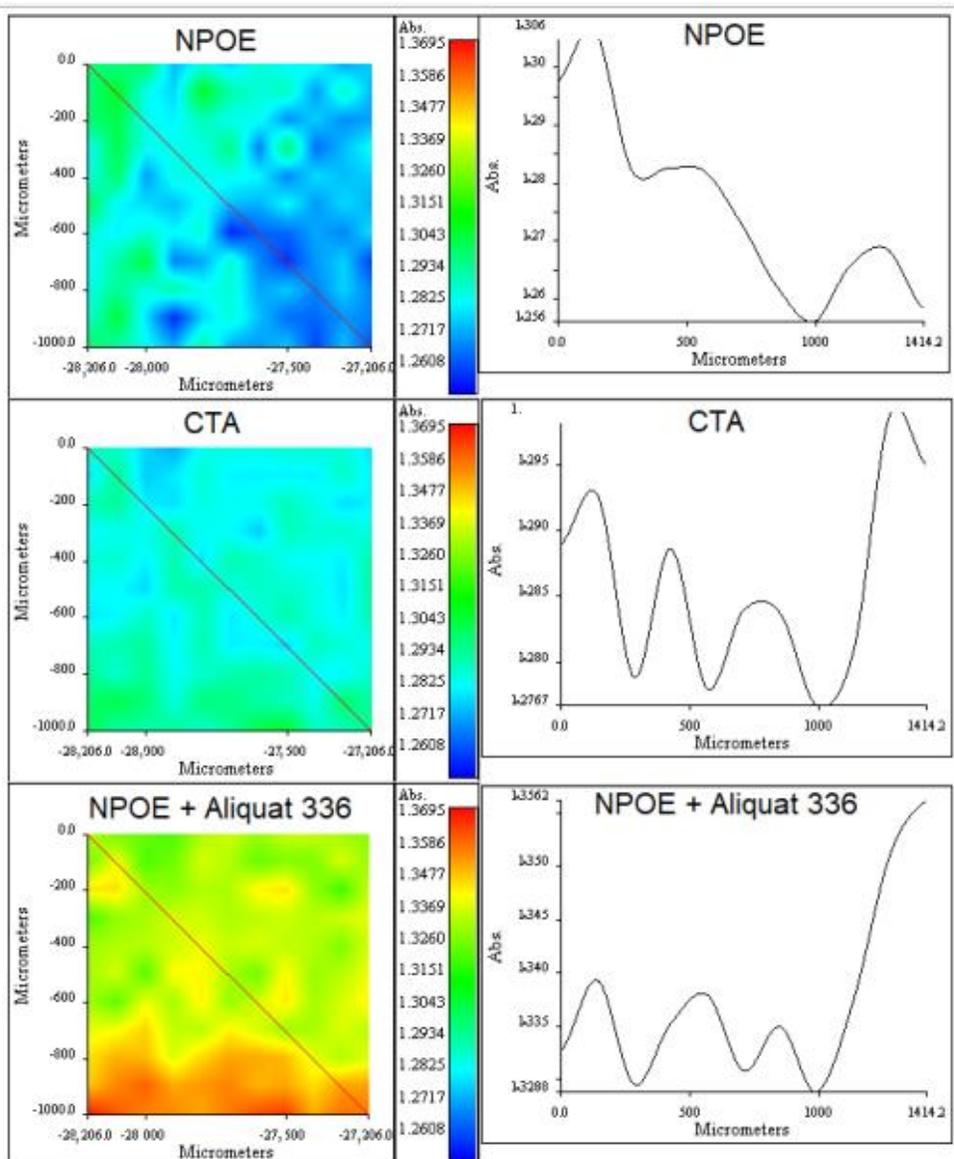


Figura 24. Columna derecha: mapas de RIMM obtenidos para NPOE (1520 cm^{-1}), CTA (1750 cm^{-1}) and NPOE + Aliquat 336 (2923 cm^{-1}). Columna izquierda: sección transversal que muestra las variaciones de las absorbancias medidas a lo largo de las líneas indicadas en los mapas.

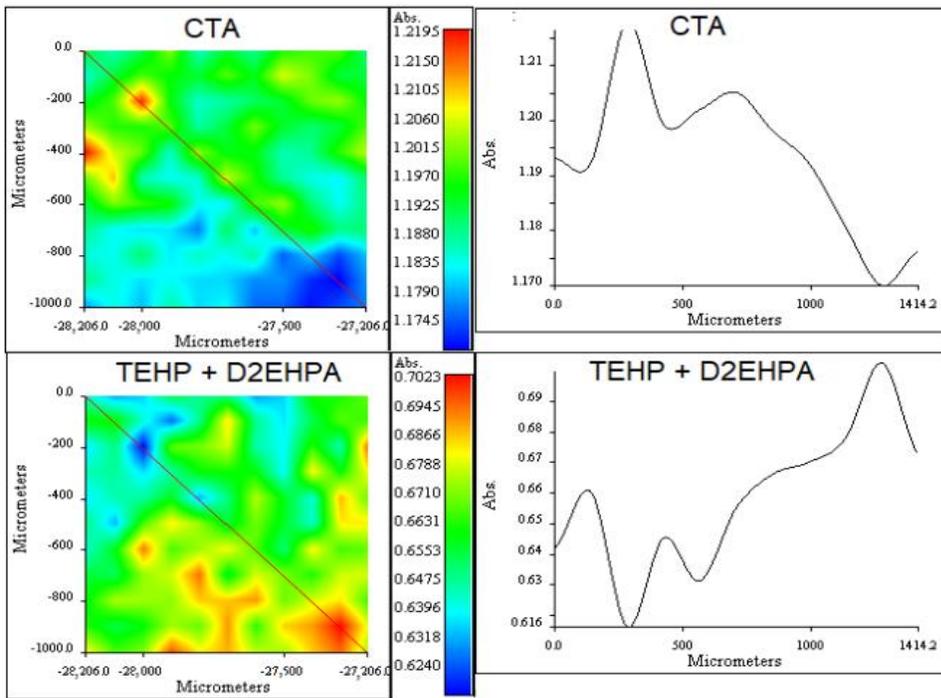


Figura 25. Columna derecha: mapas de RIMM obtenidos CTA (1750 cm⁻¹) and TEHP + D2EHPA (727 cm⁻¹). Columna izquierda: sección transversal que muestra las variaciones de las absorbancias medidas a lo largo de las líneas indicadas en los mapas.

5.3 ETAPA 3. Muestreo pasivo

5.3.1 Régimen de depleción despreciable

De acuerdo con Nghiem L. (2006) la disminución de la cantidad de agente extractante en la composición de la membrana tiene un efecto directo en la disminución de la eficiencia del transporte de iones a través de la misma. Por lo cual, la figura 26, muestra los perfiles de transporte obtenidos para membranas cuyo contenido de Aliquat 336 fue disminuido respecto a la composición inicial, se observa que la disminución de la cantidad de Aliquat 336 en la membrana sí tuvo un efecto directo sobre la eficiencia de transporte. En el caso de la membrana que contenía 0.008 g de extractante se obtuvo un porcentaje de transporte del 36% al término de los 18 días de experimentación. Para lograr disminuir aún más la eficiencia se decidió disminuir la cantidad de agente plastificante de 0.0323 g a 0.024 g y 0.016 g, y realizar los experimentos en agua de mar sintética. De acuerdo con los resultados obtenidos, la membrana que contiene 0.024 g de NPOE permite obtener un 17% transporte de Cd (II) después de los 18 días de experimentación. Sin embargo la disminución a 0.016 g de agente plastificante trae como consecuencia la acumulación del metal dentro de la membrana, ya que Cd (II) no fue detectado en la fase receptora después de los 18 días de experimentación, pero su concentración en la fase donadora fue disminuyendo a lo largo del tiempo.

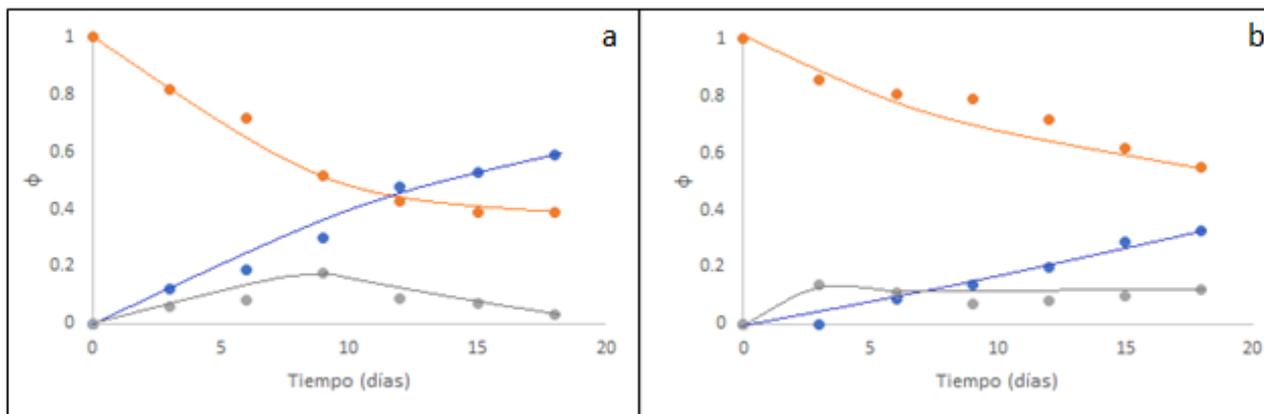


Figura 26. Perfiles de transporte para el transporte de Cd (II) fase donadora: 100 mL agua de mar sintética $[Cd(II)] = 1 \times 10^{-4}$ M y 100 mL de fase receptora (HNO_3 pH= 1.0). Composición de membranas: base polimérica (CTA)= 0.05 g, agente plastificante (NPOE)= 0.0323 g, agente extractante: a) 0.015 g, b) 0.008 g. Sin agitación. Línea azul: fracción de Cd (II) en la fase receptora, línea anaranjada: fracción de Cd (II) en la fase donadora y línea gris: fracción de especie acumulada en la membrana.

Considerando lo anteriormente mencionado, la composición de membrana seleccionada como “óptima” para la realización de los experimentos de muestreo pasivo fue de 0.05 g de CTA, 0.024 g de NPOE y 0.008 g de Aliquat 336. Esta membrana fue utilizada para realizar el mismo experimento pero utilizando agua de mar Panakos y agua de Tecolutla Ver. El porcentaje de Cd (II) obtenido fue de 15.6% utilizando agua de mar comercial Panakos® y de 9.8% utilizando agua de

mar de Tecolutla Ver. Los perfiles de transporte utilizando las tres muestras de agua de mar se muestran en la figura 27. Es posible observar que, al igual que los experimentos mostrados en capítulos anteriores de este trabajo, no existe una diferencia significativa (mayor al 5%) entre los resultados obtenidos utilizando agua de mar sintética y agua de mar Panakos®, por lo cual, los experimentos posteriores se realizaron utilizando agua de mar Panakos®. Por otro lado se observa una ligera disminución en la cinética de transporte de Cd (II) y en la eficiencia de extracción de dicho metal utilizando agua de mar de Tecolutla Ver. Es importante observar que en los tres casos existe una acumulación de Cd (II) dentro de la membrana, y que en todos los casos este porcentaje es aproximadamente del 15%. Sin embargo, en el caso del agua de mar sintética y el agua de mar comercial existe una “saturación” más rápida de la membrana, dado que el 15% de metal acumulado se alcanza entre los días 9 y 12 de muestreo, mientras que para el caso del agua de mar de Tecolutla esta acumulación es más lenta y creciente hasta el día 15 de muestreo. Con base en estos resultados y considerando que se pretende que este estudio sirva de preámbulo para el desarrollo de muestreadores pasivos en muestras reales y en campo, se continuó el desarrollo del muestreador pasivo con la PIM obtenida.

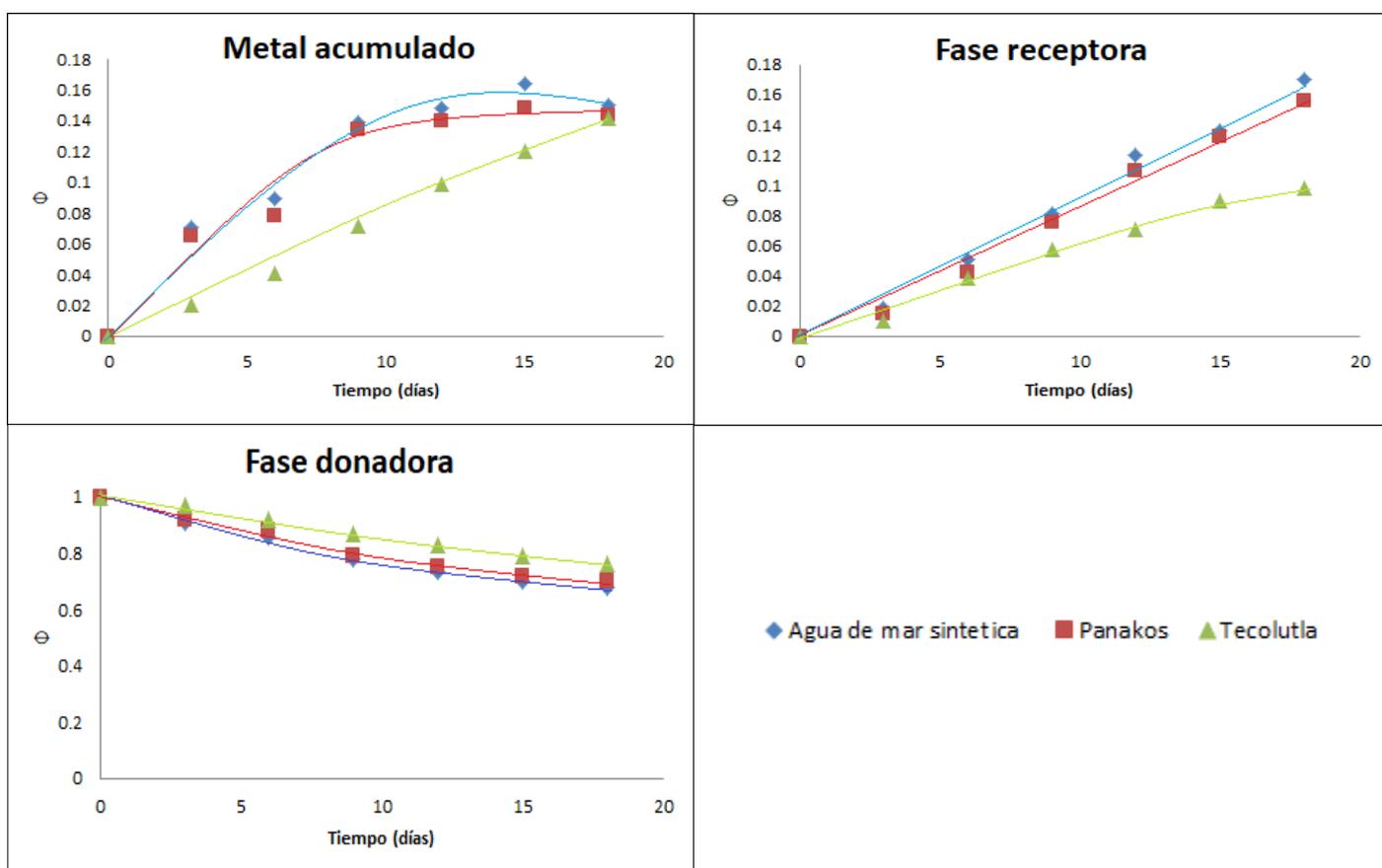


Figura 27. Perfiles de transporte para el transporte de Cd (II) fase donadora: 100 mL agua de mar sintética, comercial marca Panakos®, o agua de mar de Tecolutla Ver. Mex. [Cd (II)]= 1×10^{-4} M y 100 mL de fase receptora (HNO_3 pH= 1.0). Sin agitación. Línea azul agua de mar sintética, línea roja agua de mar comercial marca Panakos® y línea verde agua de mar de Tecolutla Ver. Méx.

5.3.2 Selectividad

La figura 28 muestra el perfil de transporte de Cd (II) obtenido en presencia de Pb (II), utilizando como fase donadora agua de mar comercial Panakos® y agua de mar de Tecolutla. Es importante destacar que bajo estas condiciones experimentales y en ambos casos, Pb (II) no es transportado a través de la membrana, incluso su concentración permanece prácticamente constante en la fase donadora, lo cual indica que tampoco es retenido dentro de la membrana (después de 18 días de experimentación se detectó un 96% de Pb (II) en la fase donadora), esto permite concluir que la membrana es selectiva en el muestreo pasivo de Cd (II) en ambas muestras de agua de mar. Por otro lado, el porcentaje de Cd (II) transportado a la fase receptora fue de 11% en agua de mar Panakos® y de un 5.8 % en agua de mar de Tecolutla Ver. Méx en 18 días de muestreo.

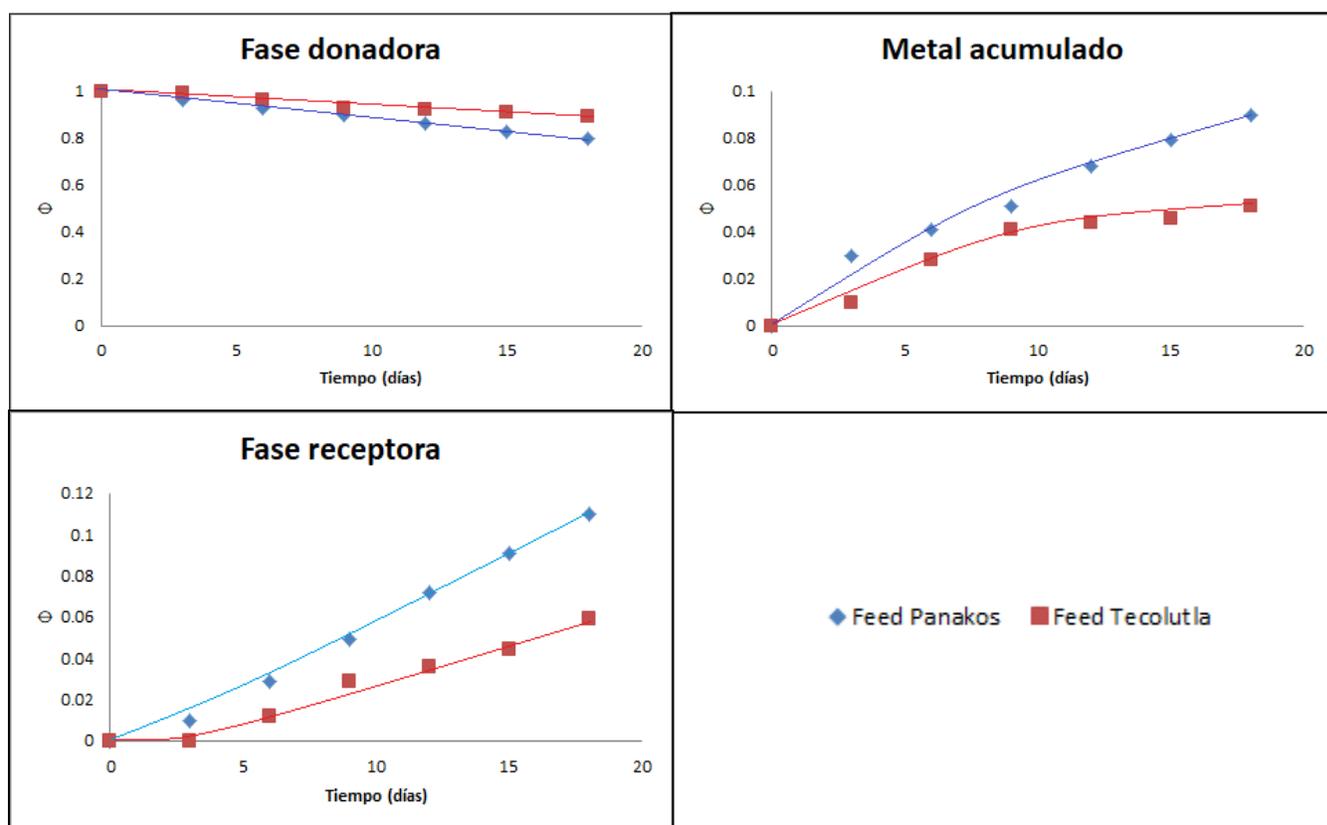


Figura 28. Perfiles de transporte para el transporte de Cd (II) en presencia de Pb (II): 100 mL agua de mar comercial marca Panakos® (línea azul) o agua de mar de Tecolutla Ver. Méx. (Línea roja). [Cd (II)]= [Pb (II)]= 1×10^{-4} M y 100 mL de fase receptora (HNO₃ pH= 1.0), sin agitación.

5.3.3 Cambio de volumen y capacidad de preconcentración del sistema

La membrana de composición óptima sintetizada, en aras de ser utilizadas para el desarrollo de un dispositivo de muestreo pasivo de Cd (II), fue colocada ahora en un sistema cuya relación de volúmenes fue de 10:500 mL (fase receptora/fase donadora) en un dispositivo como el mostrado en la sección 4.7.3. Con ello, se pretende evaluar la factibilidad de este sistema como muestreador pasivo. Los perfiles de transporte para este experimento se muestran en la figura 29. Es importante destacar que pese a que la cantidad de metal transportada de la fase donadora a la fase receptora es mínima (régimen de depleción despreciable). Las fracciones de Cd (II) cuantificadas en la fase receptora son mayores que la unidad, esto por la capacidad de preconcentración del sistema ante la relación de volúmenes propuesta, lo cual representa una ventaja grande (en conjunto con la selectividad del sistema) respecto a la cuantificación del metal en matrices tan complejas como lo es el agua de mar; evitando así una gran cantidad de problemas asociados a interferencias en los métodos de cuantificación, así como los asociados a los límites de detección de las técnicas. El porcentaje de Cd (II) transportado fue de 6.9% en 10 días para el caso de la muestra de agua comercial Panakos® y de 5.4% en 12 días para la muestra de agua de Tecolutla Ver. Méx. En los perfiles de transporte se observa para el caso de agua de mar de Tecolutla el Cd (II) no es transportado a través de la membrana los primeros 3 días, lo cual muestra un posible efecto relacionado con la saturación de la interface fase donadora/membrana debido a la presencia de materia orgánica presente en el agua de mar.

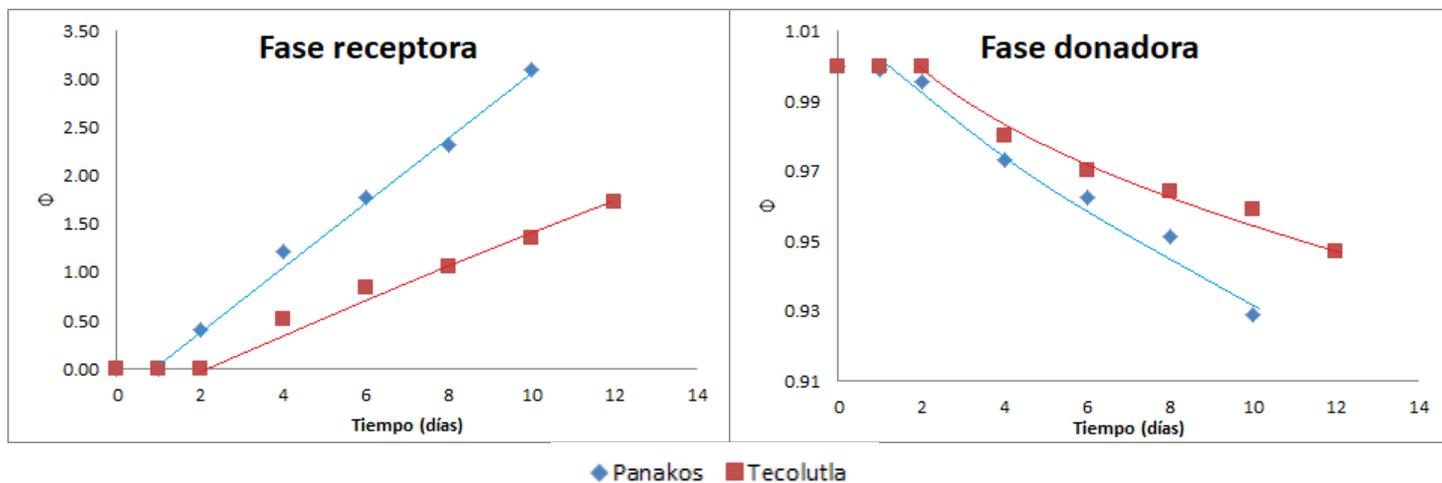


Figura 29. Perfiles de transporte de $[Cd(II)] = 1 \times 10^{-4}$ M para las fases donadoras (500 mL de agua de mar comercial o de Tecolutla Ver. Méx.) y receptoras (10 mL HNO_3 pH=1 M). En ausencia de agitación.

Por otro lado, en la actualidad existen trabajos que han mostrado el uso de PIMS para la construcción de muestreadores pasivos como se discutió en la sección 2.10.2. El DGT, al ser desarrollado para el muestreo de metales, fue utilizado por González-Albarrán como modelo de referencia para el desarrollo del modelo de calibración de un dispositivo de muestreo pasivo para Cu (II) en medio acuoso.

El modelo matemático de referencia es desarrollado con la finalidad de describir el proceso de transferencia de masa; es decir, este modelo representará la ecuación de calibración del sistema; dicha transferencia de masa está basada en la primera ley de difusión de Fick. Este trabajo se hace uso del modelo modificado por González-Albarrán (2020). El modelo aplicado es el mostrado en la ecuación 13.

$$C_{\text{Feed}} = \frac{m}{R \cdot t} \quad \text{Ec 13}$$

Donde C_{Feed} representa la concentración de Cd (II) predicha por el modelo matemático, m la masa de Cd (II) presente en la fase receptora, t el tiempo de integración en días y R la constante de calibración. Mientras que la constante de calibración o velocidad de muestreo (L/día) fue definida como:

$$R = (P \cdot A) / Y \quad \text{Ec 14}$$

Donde A es el área activa de la membrana en el muestreador y cuyo valor fue constante durante los experimentos e igual a 2.83 cm^2 y P la permeabilidad de la membrana, e Y representa la relación de volúmenes (fase donadora receptora/fase donadora), cuyo valor fue constante e igual a 0.02 .

En el caso de la permeabilidad de la membrana en cada fase, su valor fue calculado mediante la pendiente del gráfico $\ln C/C_i$ en función del tiempo de integración. La pendiente del gráfico representa $m = -P(A/V)$; donde P es la permeabilidad, A el área de la membrana y V el volumen de la fase correspondiente. Los valores de permeabilidad de las membranas en cada fase se presentan en la tabla 21.

Tabla 21. Permeabilidades por fase obtenidas para la membrana utilizada en los experimentos de muestreo pasivo de Cd (II). La fase donadora fue 500 mL agua de mar comercial marca Panakos® o agua de mar de Tecolutla Ver. Méx. $[Cd(II)] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ y 10 mL de fase receptora (HNO_3 pH= 1.0), sin agitación y un tiempo de muestreo de 10 días en Panakos® y 12 días en agua de mar de Tecolutla Ver. Méx.

	Agua de mar comercial Panakos®	Agua de mar de Tecolutla Ver. Méx.
Permeabilidad Fase donadora (cm/min)	8.33×10^{-4}	5.27×10^{-4}
Permeabilidad Fase receptora (cm/min)	1.69×10^{-5}	8.59×10^{-6}

Por otro lado, los resultados del modelo de calibración aplicado se muestran en las tablas 22 y 23. Es importante notar que el valor de permeabilidad utilizado para la predicción de la concentración de Cd (II) en la fase donadora utilizando el modelo de la ecuación 13, es el valor de la permeabilidad en la fase receptora. Los resultados muestran que para el caso del agua de mar comercial marca Panakos®, el modelo propuesto predice en un nivel altamente aceptable para la concentración presente en la fase donadora, mostrando un error del 8.7% en la concentración media ponderada predicha. Por otro lado, respecto al agua de mar de Tecolutla Ver., se puede observar que el modelo propuesto genera resultados cuyo error es mayor respecto al comportamiento en agua de mar comercial, en este caso el error de la concentración media ponderada predicha por el modelo difiere en un 16.63% del valor real. Respecto a estos resultados se observa que para ambos casos, el error representa una subestimación de la concentración (es decir, los valores predichos son menores que los reales en todos los casos), esto pudiera deberse a la falta de consideración de diversas variables que pueden afectar la transferencia de masa a través de la membrana como lo son la acumulación del metal en la membrana, factores cinéticos, el coeficiente de difusión del metal en las fases acuosas y dentro de la membrana, el grosor de la membrana, entre otros, y que no fueron considerados en la derivación del modelo. Respecto a lo sugerido, en la figura 27 se puede observar que en ambos casos, se comprueba que existe una acumulación de metal dentro de la membrana durante los primeros días de transporte, este hecho podría considerarse un “acondicionamiento” de la membrana (Macías M. 2021) y esta acumulación es mayor en el caso donde la fase donadora estuvo constituida por agua de mar de Tecolutla Ver. También se observa que la cinética de transporte es menor para estas muestras. Este último hecho puede atribuirse a la menor permeabilidad de la membrana en ambas fases (donadoras, receptora), reportadas en la tabla 21 respecto a las permeabilidades obtenidas para la membrana en contacto con agua de mar comercial.

Sin embargo, a pesar de que el modelo seleccionado para la ecuación de calibración no es completamente bueno (y presenta mayores dificultades en el caso de las muestras de agua de mar colectadas directamente de la playa), la figura 30, muestra los gráficos de la relación de calibración existente entre la concentración de la fase donadora y la de la fase receptora, para ambas muestras de agua de mar. En ellos es posible corroborar que existe una proporcionalidad lineal entre la concentración de metal en ambas fases en diferentes tiempos de muestreo, lo que muestra que el sistema responde perfectamente a la concentración de Cd (II) presente en la fase donadora, por lo cual se concluye que este sistema es potencialmente útil como muestreador pasivo para Cd (II) presente en agua de mar.

Tabla 22. Relación de concentraciones medidas y predichas por el modelo de calibración para muestra de agua de mar comercial marca Panakos®. Fase donadora 500 mL agua de mar comercial marca Panakos® o agua de mar de Tecolutla Ver. Méx. [Cd (II)]= 1×10^{-4} M y 10 mL de fase receptora (HNO₃ pH= 1.0), sin agitación y con un tiempo de muestreo de 10 días.

Tiempo de muestreo (DIAS)	Concentración (M) fase receptora	Concentración (M) real fase donadora	Concentración (M) predicha fase donadora	Error (%)
0	0	9.02E-05		
1	0	9.02E-05		
2	0.000036	8.98E-05	5.22E-05	41.90
4	0.00011	8.78E-05	7.97E-05	9.21
6	0.00016	8.68E-05	7.73E-05	10.95
8	0.00021	8.58E-05	7.61E-05	11.32
10	0.00028	8.38E-05	8.12E-05	3.15
	Promedio	8.61E-05	7.86E-05	8.70

Tabla 23. Relación de concentraciones medidas y predichas por el modelo de calibración para muestra de agua de mar de Tecolutla Ver. Méx. Fase donadora 500 mL agua de mar comercial marca Panakos® o agua de mar de Tecolutla Ver. Méx. [Cd (II)]= 1×10^{-4} M y 10 mL de fase receptora (HNO₃ pH= 1.0), sin agitación y con un tiempo de muestreo de 12 días.

Tiempo de muestreo (DIAS)	Concentración (M) fase receptora	Concentración (M) real fase donadora	Concentración (M) predicha fase donadora	Error (%)
0	0	1.03E-04		
1	0	1.03E-04		
2	0	1.03E-04		
4	0.000054	1.01E-04	7.65E-05	24.20
6	0.000087	9.99E-05	8.24E-05	17.53
8	0.000104	9.93E-05	7.95E-05	19.98
10	0.000150	9.88E-05	8.55E-05	13.48
12	0.000189	9.75E-05	9.01E-05	7.68
	Promedio	9.93E-05	8.28E-05	16.63

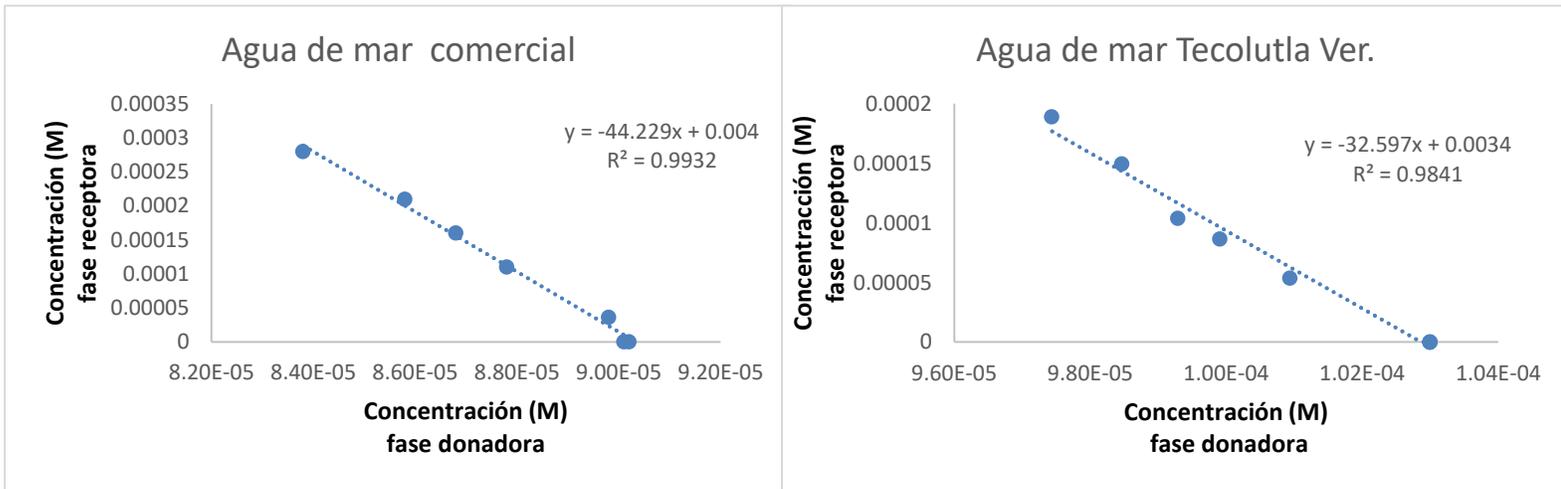


Figura 30. Relación de calibración entre la concentración de Cd (II) presente en la fase donadora (agua de mar comercial marca Panakos® y agua de mar de Tecolutla Ver. Méx.) y en la receptora. Fase donadora 500 mL agua de mar comercial marca Panakos® o agua de mar de Tecolutla Ver. Méx. [Cd (II)]= 1×10^{-4} M y 10 mL de fase receptora (HNO_3 pH= 1.0), sin agitación y con un tiempo de muestreo de 10 días en Panakos® y 12 días en agua de mar de Tecolutla Ver. Méx.

Adicionalmente a los hechos anteriormente mencionados, es importante considerar que, en el caso de los muestreadores pasivos, al ser aplicados en muestras reales y/o desplegados en campo existe una variable considerablemente importante y es la formación de una biopelícula compuesta por bacterias, microalgas, hongos y/o células planctónicas (Melo, L. F., *et al.*, 1997) presentes en diversas muestras de agua; así como la presencia de organismos incrustantes que podrían colonizar el muestreador pasivo y cuyo efecto negativo sobre el desempeño de los muestreadores pasivos basados en diferentes tipos de membranas líquidas ha sido mostrado por diversos autores. La capa de biopelícula puede afectar el grosor de la capa de difusión y/o afectar los coeficientes de difusión del metal (Emmanuelle Uher., 2012); este hecho fue corroborado en los experimentos pues a partir del día 13 de experimentación las membranas colocadas en los experimentos de muestreo pasivo con agua de mar de Tecolutla mostraron una formación de una ligera y casi imperceptible capa color café/marrón sobre la superficie expuesta al agua de mar. La biocontaminación de la membrana se encuentra fuertemente asociada a interacciones interfaciales entre la superficie de la membrana y los contaminantes en las fases de contacto. La interacción entre los biocontaminantes y la membrana dependen principalmente de la composición de la membrana, sus propiedades fisicoquímicas (tales como su grosor, rugosidad, hidrofobicidad, carga superficial) y sus propiedades espaciales (tamaño de poro o morfología) (Meng F., 2009), lo cual conlleva como resultado a una biocapa con arquitectura variable (Seviour, T., 2019), cuya influencia en el transporte de cada catión debe ser estudiada particularmente para cada sistema. Por lo tanto, este hecho representa una variable importante que debería ser considerada en el modelo matemático de calibración de este tipo de dispositivos, sin embargo; este objetivo queda fuera de los alcances del presente trabajo.

6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se logró optimizar una composición de PIM que presentó altos porcentajes de eficiencia en el transporte individual de Cd (II) y Pb (II) en medios salinos acuosos. Se estudió el efecto que ejerce la presencia de altas concentraciones de NaCl en el transporte de Cd (II) y Pb (II), así como el efecto asociado al uso de diferentes muestras de agua de mar en la eficiencia del transporte. Para el caso de Cd (II) el efecto del cambio de matriz no ejerce un efecto significativo en su transporte a través de la membrana optimizada. Sin embargo, para el caso de Pb (II) su cinética y eficiencia de transporte disminuyen por el cambio de matriz; este hecho se atribuyó a la disminución de sus coeficientes de difusión en la fase donadora y dentro de la membrana por efecto de la presencia de otros iones presentes en la matriz y que pueden ser transportados a través de la membrana.

Las membranas optimizadas para el transporte individual de ambos iones fueron ligeramente modificadas para lograr la separación selectiva y simultánea de Cd (II), Pb (II) y Zn (II) de diferentes muestras de agua de mar, debido a que al ser montadas en un sistema de 3 celdas con fases donadoras que contenían la mezcla ternaria equimolar de Cd (II), Pb (II) y Zn (II) , su eficiencia para el transporte de Cd (II) y Pb (II) a sus respectivas fases receptoras disminuyó y el Zn (II) era transportado junto con el Cd (II) en proporción relevante hacia una de las fases receptoras . Las composiciones de membrana fueron; la membrana colocada en S1:0.05 g de CTA, 0.06 g de Aliquat 336 y 0.0325 g de NPOE; la composición de membrana colocada en la interfase S2 fue de 0.05 g de CTA, 0.0453 g de TEHP y 0.0503 g de D2EHPA. La disminución de la cantidad de plastificante (NPOE) en la membrana colocada en la fase receptora 1, permitió lograr la selectividad del transporte de Cd (II) sobre Zn (II) y el incremento del agente extractante (D2EHPA) de la membrana colocada en la fase receptora 2, incremento el porcentaje de extracción de Pb (II).

Los resultados obtenidos fueron satisfactorios ya que Cd (II) y Pb (II) fueron extraídos cuantitativamente hacia ambas fases receptoras, mientras que Zn (II) permaneció en la fase donadora, el tiempo de extracción fue de 48 horas. Por lo cual se concluye que este sistema de membranas, en teoría, podría ser aplicado como método de remediación de sitios oceánicos contaminados con estos metales. Sin embargo, es necesario estudiar los efectos asociados a su aplicación que van desde el diseño de un dispositivo a gran escala, hasta los efectos asociados a las condiciones ambientales como lo son la presión hidrostática de la columna de agua, la agitación, temperatura, nivel de oxigenación del agua, cambios de pH, etc.

La modificación de la membrana para el transporte de Cd (II) bajo condiciones de régimen despreciable, permitieron obtener una primera aproximación a la construcción de un muestreador pasivo para Cd (II) en diferentes muestras de agua de mar. El resultado del modelo de calibración muestra predicciones altamente aceptables para el caso de agua de mar comercial, sin embargo, para muestras directamente tomadas de la playa de Tecolutla y sin ningún tratamiento previo, el modelo de calibración requiere de la consideración de algunas otras

variables que mejoren la predicción de las concentraciones de metal en la fase donadora. Sin embargo, los resultados muestran que este tipo de dispositivos, podrían ser potencialmente utilizados como muestreadores pasivos en sistemas reales, debido a que el modelo de calibración fue capaz de predecir las concentraciones reales de los metales en las muestras de agua de mar con un margen de error puede considerarse aceptable, debido a la complejidad de la matriz y a la relación lineal que existe entre el enriquecimiento de Cd (II) de las fases receptoras y la depleción de Cd (II) de la fase donadora, lo cual representará amplias ventajas para la generación de información pertinente que permita la integración de la información de múltiples líneas de evidencia de sitios contaminados, la movilidad de contaminantes y su variabilidad temporal. Se espera que en estudios subsecuentes, el modelo de calibración pueda ser perfeccionado para alcanzar errores menores al 5% en la predicción.

El presente trabajo, muestra el potencial que tienen las PIMs para ser utilidades en diferentes aplicaciones ambientales, en matrices tan complejas como lo es el agua de mar. En general se muestra, su capacidad selectiva, su eficiencia en el transporte de los iones objetivo, y su capacidad de preconcentración.

7. REFERENCIAS

Adelung S., Lohrengel B. y Nghiem L. D. 2012. Selective transport of Cadmium by PVC/ Aliquat 336 polymer inclusion membranes (PIMs): The role of membrane composition and solution chemistry. *Membrane Water Treatment* 3 (2): 123-131.

Alberts B., Bray D., Hopkin K., Johnson A., Lewis J., Raff M., Roberts K. y Walter P. 2006. *Introducción a la biología celular*. Argentina: Editorial Médica Panamericana, p. 393.

Allan J. I., Knutsson J., Guigues N., Mills G. A., Fouillac A. y Greenwood R. 2007. Evaluation of the Chemcatcher and DGT passive samplers for monitoring metals with highly fluctuating water concentrations. *Journal of Environmental Monitoring* 9 (7): 672-681.

Almeida M. I. G. S., Chan C., Pettigrove V. J., Cattrall R. W. y Kolev S. D. 2014. Development of a passive sampler for Zinc(II) in urban pond waters using a polymer inclusion membrane. *Environmental Pollution* 193: 233-239.

Angel B. M., Apte S. C., Batley G. E. y Raven M. D. 2016. Lead solubility in seawater: an experimental study. *Environmental Chemistry* 13 (3): 489-495.

Ansari T. M., Marr I. L. y Tariq N. 2004. Heavy metals in Marine Pollution Perspective- A Mini Review. *Journal of Applied Sciences* 4 (1): 1-20.

ASTM D1141 – 98. 2013. Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. USA.

Baird D. J., Brown S. S., Lagadic L., Liess M., Maltby L., Moreira-Santos M., Schulz R. y Scott G. I. 2007. In situ-based effects measures: Determining the ecological relevance of measured responses. *Integrated Environmental Assessment and Management* 3 (2): 259-267.

Bayen S., Worms I., Parthasarathy N., Wilkinson K. y Buffle J. 2006. Cadmium bioavailability and speciation using the permeation liquid membrane. *Analytica Chimica Acta* 575 (2): 267-273.

Botté A, Seguin C., Nahrgang J., Zaidi M., Guery J. y Leignel V. 2022. Lead in the marine environment: concentrations and effects on invertebrates. *Ecotoxicology*. 31: 194-207.

Boughammoura S., Kessabi K., Chouchene L. y Messaoudi I. 2013. Effects of cadmium and high temperature on some parameters of calcium metabolism in the killifish (*Aphanius fasciatus*). *Biological Trace Element Research* 154: 73–80.

Brack W., Dulio V., Ågerstrand M., Allan I., Altenburger R., Brinkmann M., Bunke D., Burgess R. M., Cousins I., Escher B. I., Hernández F. J., Hewitt L. M., Hilscherová K., Hollender J., Hollert H., Kase R., Klauer B., Lindim C., López

Herráez D., Miège C., Vrana B. et al. 2017. Towards the review of the European Union Water Framework Directive: Recommendations for more efficient assessment and management of chemical contamination in European surface water resources. *Science of The Total Environment* 576: 720-737.

Briones Guerash Silva U. 2016. Transporte de Cd(II), Fe(III), Pb(II) y Zn(II) en Membranas Poliméricas Empleando Aminas Terciarias y Sales de Amonio Cuaternarias Como Acarreadores. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México. Disponible en: https://repositorio.unam.mx/contenidos/transporte-de-cdii-feiii-pbii-y-znii-en-membranas-polimericas-empleando-aminas-terciarias-y-sales-de-amonio-cuaternar-62564?c=VpebGM&d=true&q=*&i=2&v=1&t=search_0&as=0

Buchman, M. F. 2008. Screening Quick Reference Tables (SQuiRTs). Corporate Author(s): United States, National Ocean Service, Office of Response and Restoration; United States, National Ocean Service; United States, National Oceanic and Atmospheric Administration: NOAA OR & R Report.

Cai C., Yang F., Zhao Z., Liao Q., Bai R., Guo W., Chen P., Zhang Y. y Zhang H. 2019. Promising transport and high-selective separation of Li(I) from Na(I) and K(I) by a functional polymer inclusion membrane (PIM) system. *Journal of Membrane Science* 579: 1-10.

Caviedes Rubio, D. I., Muñoz Calderón, R. A., Perdomo Gualtero, A., Rodríguez Acosta, D., y Sandoval Rojas, I. J. 2015. Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Ingeniería Y Región*, 13(1): 73–90.

Chapman P. M., Allen H. E., Godtfredsen K. y Z'Graggen M. N. 1996. Evaluation of Bioaccumulation Factors in Regulating Metals. *Environmental Science and Technology* 30 (10): 448A-452A.

Charcosset C. 2012. Capítulo 3. Microfiltration. En Charcosset C. (Ed). *Membrane Processes in Biotechnology and Pharmaceutics*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier: 101–141.

Cui H., Chen J., Yang H., Wang W., Liu Y., Zou D., Liu W. y Men G. 2013. Preparation and application of Aliquat 336 functionalized chitosan adsorbent for the removal of Pb(II). *Chemical Engineering Journal* 232: 372-379.

Cussler E. L., Aris R. y Bhowan A. 1989. On the limits of facilitated diffusion. *Journal of Membrane Science* 43 (2-3): 149-164.

Danesi P. R., Chiarizia R. y Castagnola, A. 1983. Transfer rate and separation of Cd(II) and Zn(II) chloride species by a trilaurylammonium chloride-triethylbenzene supported liquid membrane. *Journal of Membrane Science* 14 (2): 161–174.

Davis W. J. 1993. Contamination of coastal versus open ocean surface waters: A brief meta-analysis. *Marine Pollution Bulletin* 26 (3): 128-134.

Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council.

Elias G., Díez S. y Fontàs C. 2019. System for mercury preconcentration in natural waters based on a polymer inclusion membrane incorporating an ionic liquid. *Journal of Hazardous Materials* 371: 316-322.

Figueira M. M., Volesky B., Ciminelli V. S. T. y Roddick F. A. 2000. Biosorption of metals in Brown seaweed biomass. *Water Research* 34 (1): 196-204.

Fu F. y Wang Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 92 (3): 407–418.

García-Beleño J. y Rodríguez de San Miguel E. 2022. Optimization of Cr(III) transport in a polymer inclusion membrane system through experimental design strategies. *Chemical Papers* 76: 2235–2247.

Ge, F., Li M. M., Ye H. y Zhao B. X. 2012. Effective removal of heavy metal ions Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 211–212: 366–372.

Ghazi, A.M. y Millette J. R. 1964. Lead. *Environmental Forensics*: 55-79.

González-Albarrán R, de Gyves J. y Rodríguez de San Miguel E. 2020. Influence of some physicochemical parameters on the passive sampling of copper (II) from aqueous medium using a polymer inclusion membrane device. *Environmental Pollution* 258, num. 113474.

Greene B., Hosea M., McPherson R., Henzl M., Alexander M. D. y Darnall D. W. 1986. Interaction of gold(I) and gold(III) complexes with algal biomass. *Environmental Science and Technology* 20 (6): 627-632.

Henderson C. A., Nagul E. A., Cattrall R. W., Kolev S. D. y Smith T. A. 2014. Imaging chemical extraction by polymer inclusion membranes using fluorescence microscopy. *Methods and Applications in Fluorescence* 2, num. 2.

Hinkle P. M., Kinsella P. A. y Osterhoudt K. C. 1987. Cadmium uptake and toxicity via voltage-sensitive calcium channels. *The Journal of Biological Chemistry* 262 (34): 16333-16337.

Hong Y. K., Yoon D. H., Kim J. W., Chae M. J., Ko B. K. y Kim S. C. 2021. Ecological risk assessment of heavy metal-contaminated soil using the triad approach. *Journal of Soils and Sediments* 21: 2732-2743.

Huheey J. E., Keiter E. A. y Keiter R. L. 1997. Química inorgánica: principios de estructura y reactividad. 4a ed. Harla.

Hůnová I., Kurfürst P., Schreiberová M., Vlasáková L. y Škáchová H. 2023. Atmospheric Deposition of Lead and Cadmium in a Central European Country over the Last Three Decades. *Atmosphere* 14 (1): 19.

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Website: <http://iupac.org>.

Jakimska A., Konieczka P., Skóra K. y Namiesnik J. 2011. Bioaccumulation of metals in tissues of marine animals, Part II: metal concentrations in animal tissues. *Polish Journal of Environmental Studies* 20 (5): 1127–1146.

Jensen J. y Mesman M. (Eds). 2006. *Ecological risk assessment of contaminated land. Decision support for site specific investigations*. Netherlands: Liberation.

Jiang L. Q., Carter B. R., Feely R. A., Lauvset S. K. y Olsen A. 2019. Surface ocean pH and buffer capacity: past, present and future. *Scientific Reports* 9, num. 18624.

Juang R. S., Kao H. C. y Wu W. H. 2004. Analysis of liquid membrane extraction of binary Zn(II) and Cd(II) from chloride media with Aliquat 336 based on thermodynamic equilibrium models. *Journal of Membrane Science* 228 (2): 169-177.

Kaczorowska, M. A., Bożejewicz D. y Witt K. 2023. The Application of Polymer Inclusion Membranes for the Removal of Emerging Contaminants and Synthetic Dyes from Aqueous Solutions—A Mini Review. *Membranes* 13 (2): 132.

Kebiche-Senhadji O., Mansouri L. y Benamor M. 2015. Consideration of Polymer Inclusion Membranes Containing D2EHPA for Toxic Metallic Ion (Pb²⁺) Extraction Recovery. En *Proceedings of the 5th International Conference on Environment Science and Engineering*, Istanbul, Turkey 83, 169-176.

Keskin B., Zeytuncu-Gökoğlu B. y Koyuncu I. 2021. Polymer inclusion membrane applications for transport of metal ions: A critical review. *Chemosphere* 279, num. 130604.

Kröger S. y Law R. J. 2005. Sensing the sea. *Trends in Biotechnology* 23 (5): 250-256.

Kumar M., Seth A., Kumar Singh A., Rajput M. S. y Sikandar M. 2021. Remediation strategies for heavy metals contaminated ecosystem: A review, *Environmental and Sustainability Indicators* 12, num. 100155.

Kumar, R. 2013. Synthesis and characterization of Membrane Supported Metal Nanoparticles. Tesis Doctoral, Bhabha Atomic Research Centre. Disponible en: <http://www.hbni.ac.in/phdthesis/chem/CHEM01200604013.pdf>

Lamb J. D. y Nazarenko A. Y. 1997. Selective metal ion sorption and transport using polymer inclusion membranes containing dicyclohexano-18-crown-6. *Separation Science and Technology* 32 (17): 2749–2764.

Liu P. C. y Chen J. C. 1987. Effects of heavy metals on the hatching rates of brine shrimp *Artemia salina* cysts. *Journal of the World Aquaculture Society* 18 (2): 78–83.

Lommelen R., Hoogerstraete T. V., Onghena B., Billard I. y Binnemans K. 2019. Model for Metal Extraction from Chloride Media with Basic Extractants: A Coordination Chemistry Approach. *Inorganic Chemistry* 58 (18): 12289–12301.

López-Guerrero M. M., Granado-Castro M. D., Díaz-de-Alba M., Lande-Durán J. y Casanueva-Marengo M. J. 2020. A polymer inclusion membrane for the simultaneous determination of Cu(II), Ni(II) and Cd(II) ions from natural waters. *Microchemical Journal* 157, num. 104980.

Macías M. y Rodríguez de San Miguel E. 2021. Optimization of Ni (II) Facilitated Transport from Aqueous Solutions Using a Polymer Inclusion Membrane. *Water, Air, & Soil Pollution* 232, num. 62.

Mancilla-Rico A., de Gyves J. y Rodríguez de San Miguel, E. 2021. Structural Characterization of the Plasticizers' Role in Polymer Inclusion Membranes Used for Indium (III) Transport Containing IONQUEST® 801 as Carrier. *Membranes* 11 (6): 401.

Mares Mexicanos. 2020. Recuperado 15 de abril de 2020, de Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Website: <https://www.gob.mx/semarnat/articulos/mares-mexicanos?idiom=es>

Martínez-Haro M., Beiras R., Bellas J., Capela R., Coelho J. P., Lopes I., Moreira-Santos M., Reis-Henriques A. M., Ribero, R., Santos M. M. y Marques J. C. 2015. A review on the ecological quality status assessment in aquatic systems using community based indicators and ecotoxicological tools: what might be the added value of their combination? *Ecological Indicators* 48: 8-16.

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. y Escher B. I. 2014. Passive sampling methods for contaminated sediments: Scientific rationale supporting use of freely dissolved concentrations. *Integrated Environmental Assessment and Management* 10 (2): 197-209.

McDonald C., Mahayni M. M. y Kanjo M. 1978. Solvent Extraction Studies of Lead Using Alamine 336 and Aliquat 336-S. *Separation Science and Technology* 13 (5): 429-437.

Melo L. F. y Bott T. R. 1997 Biofouling in water systems. *Experimental Thermal and Fluid Science* 14 (4): 375–381.

Meng F, Chae S. R., Drews A., Kraume M., Shin H. S. y Yang F. 2009. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Research* 43 (6): 1489-1512.

Mercader F. 2002. Transporte de Hg(II) a través de membranas poliméricas usando compuestos sulfurados como acarreadores. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México.

Millero F. J. 2006. *Chemical Oceanography*. 3ª ed. New York: CRC Press.

Motsoane N., Maiphetho K., Ncube S., Richards H., Kotze I., Tutu H., Cukrowska E. y Chimuka L. 2020. Technical development and optimisation of a passive sampler based on polymer inclusion membrane for uptake of copper, nickel, cobalt and cadmium in surface waters. *Environmental Technology & Innovation* 19, num. 100939.

National Recommended Water Quality Criteria-Aquatic Life Criteria Table. 2020. Recuperado 15 de mayo de 2020, de United States Environmental Protection Agency. Website: <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table>

Neff J. M. 2002. Capítulo 5. Cadmium in the Ocean y Capítulo 9. Lead in the ocean. En Neff J. M. (Ed). *Bioaccumulation in Marine Organisms*, 89-102, 161-173 y 175-189. Elsevier Science.

Nghiem L. D., Mornane P., Potter I. D., Jilska M. P., Cattrall R. W. y Kolev S. D. 2006. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science* 281 (1-2): 7-41.

Nitti, F., Edison Selan O. T., Hoque B., Tambaru D. y Djunaidi M. C. 2022. Improving the Performance of Polymer Inclusion Membranes in Separation Process Using Alternative Base Polymers: A Review. *Indonesian Journal of Chemistry* 22 (1): 284–302.

O'Rourke M., Duffy N., De Marco R. y Potter I. 2011 Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Simple Method for the Characterization of Polymer Inclusion Membranes Containing Aliquat 336. *Membranes* 1 (2): 132–148.

Otremska P. y Gega J. 2016. Separation of nickel(II) and cadmium(II) ions with ion-exchange and membrane processes. *Separation Science and Technology* 51 (15-16): 2675-2680.

Özlem Ç. A. y Muhammet A. K. 2017. Bioavailability of Sea Urchin to Aquatic Toxicity Tests. *Journal of Aquatic Pollution and Toxicology* 1 (1).

Pabby A. K., Rizvi S. S. H. y Sastre A. M. (Eds). 2008. *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press.

Panakos, agua de mar profundo. Website: <https://www.panakosaguademar.com/>. Consultado el 17 de abril de 2023.

Paredes C., y Rodríguez de San Miguel E. 2020. Selective lithium extraction and concentration from diluted alkaline aqueous media by a polymer inclusion membrane and application to seawater. *Desalination* 487, num. 114500.

Peijnenburg W. J. G. M. 2020. Implementation of Bioavailability in Prospective and Retrospective Risk Assessment of Chemicals in Soils and Sediments. En Ortega-Calvo J. J. y Parsons J. R. (Eds). *Bioavailability of Organic Chemicals in Soil and Sediment. The Handbook of Environmental Chemistry, Vol 100*. Springer.

Pinto R., Patrício J., Baeta A., Fath B. D., Neto J. M. y Marques J. C. 2009. Review and evaluation of estuarine biotic indices to assess benthic condition. *Ecological Indicators* 9 (1): 1-25.

Popp J., Hoag D. y Hyatt D. E. 2001. Sustainability indices with multiple objectives. *Ecological Indicators* 1 (1): 37–47.

Ritcey G. M. y Ashbrook A. W. 1984. *Solvent Extraction: principles and applications to process metallurgy*. 2a ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science Publishers.

Rodríguez de San Miguel E., Monroy-Barreto M., Aguilar J. C., Ocampo A. L. y de Gyves J. 2011. 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. *Journal of Membrane Science* 379 (1-2): 416–425.

Rodríguez de San Miguel E., Vital X. y de Gyves J. 2014. Cr(VI) transport via a supported ionic liquid membrane containing CYPHOS IL101 as carrier: System analysis and optimization through experimental design strategies. *Journal of Hazardous Materials*. 273: 253-262.

Rodríguez-Morales E. A., Rodríguez de San Miguel E. y 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 (*Pseudokirchneriella subcapitata* and *Scenedesmus acutus*). *Journal Environmental Pollution* 206: 712-719.

Salazar-Alvarez G., Bautista-Flores A. N., Rodríguez de San Miguel E., Muhammed M. y de Gyves J. 2005. Transport characterization of a PIM system used for the extraction of Pb(II) using D2EHPA as carrier. *Journal of Membrane Science* 250 (1-2): 247–257.

Saleh T. A., Mustaqeem M. y Khaled M. 2022. Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* 17, num. 100617.

Scheifler R., Coeurdassier M., Morilhat C., Bernard N., Faivre B., Flicoteaux P., Giraudoux P., Noël M., Piotte P., Rieffel D., de Vauffleury A. y Badot P-M. 2006. Lead concentrations in feathers and blood of common blackbirds (*Turdus merula*) and in earthworms inhabiting unpolluted and moderately polluted urban areas. *Science of the Total Environment* 371 (1-3): 197-205.

Seviour T., Derlon N., Dueholm M. S., Flemming H. C., Girbal-Neuhauser E., Horn H., Kjelleberg S., Loosdrecht M. C. M., Lotti T., Malpei M. F., Nerenberg R., Neu T. R., Paul E., Yu H. y Lin Y. 2019. Extracellular polymeric substances of biofilms: suffering from an identity crisis. *Water Research* 151: 1-7.

Shepherd, G. 2006. El Enfoque Ecosistémico: Cinco Pasos para su Implementación. *Ecosystem Management Series* of International Union of Conservation of Nature, num. 3.

Shi W., Zhao X., Han Y., Che Z., Chai X. y Liu G. 2016. Ocean acidification increases cadmium accumulation in marine bivalves: a potential threat to seafood safety. *Scientific Reports* 6, num. 20197.

Silbergeld E. K., Waalkes M. y Rice J. M. 2000. Lead as a carcinogen: experimental evidence and mechanisms of action. *American Journal of Industrial Medicine* 38 (3): 316-323.

Tchounwou P. B., Yedjou C.G., Patlolla A. K. y Sutton D.J. 2012. Heavy Metal Toxicity and the Environment. En Luch, A. (Eds). *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology. Experientia Supplementum Vol 101*. Basel, Switzerland: Springer.

Truhaut R. 1977. Ecotoxicology: Objectives, principles and perspectives. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 1 (2): 151-173.

Uher E, Zhang H., Santos S., Tusseau-Vuillemin M. H. y Gourlay-Francé C. 2012. Impact of Biofouling on Diffusive Gradient in Thin Film Measurements in Water. *Analytical Chemistry* 84 (7): 3111-3118.

Violante A., Cozzolino V., Perelomov L., Caporale A. G. y Pigna M. 2010. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 10 (3): 268-292.

Vrana B., Allan I. J., Greenwood R., Mills G. A., Dominiak E., Svensson K., Knutsson J. y Morrison G. 2014. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends in Analytical Chemistry* 24 (10): 845-868.

Worms I., Simon D. F., Hassler C. S. y Wilkinson K. J. 2006. Bioavailability of trace metals to aquatic microorganisms: importance of chemical, biological and physical processes on bio uptake. *Biochimie* 88 (11): 1721-1731.

Zhang B., Shi Z., Wang X., Deng S. y Lin H. 2015. Depuration of cadmium from blue mussel (*Mytilus edulis*) by hydrolysis peptides and chelating metal elements. *Food Research International* 73: 162-168.



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

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

Appraisal on the role of passive sampling for more integrative frameworks on the environmental risk assessment of contaminants

Mariana Macías^a, Jesús A. Jiménez^a, Eduardo Rodríguez de San Miguel^{a,*},
Matilde Moreira-Santos^b

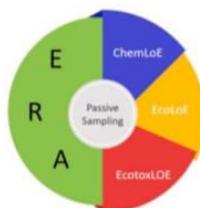
^a Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510, Cd.Mx., Mexico

^b CFE-Centre for Functional Ecology – Science for People and the Planet, Associate Laboratory TERRA, Department of Life Sciences, University of Coimbra, Calçada Martim de Freitas, 3000-456, Coimbra, Portugal

HIGHLIGHTS

- Integrating passive sampling within the ERA framework is promising.
- The incorporation of passive sampling into each line of evidence (LoE) is discussed.
- A more integrative and holistic form to obtain information is attained.
- Passive samplers are combined with models, bioassays, biomarkers, and indexes.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Handling Editor: Michael Bank

Keywords:
Passive sampling
ERA
Line of evidence
Integrative approach

ABSTRACT

Over time multiple lines of research have been integrated as important components of evidence for assessing the ecological quality status of water bodies within the framework of Environmental Risk Assessment (ERA) approaches. One of the most used integrative approaches is the triad which combines, based on the weight-of-evidence, three lines of research, the chemical (to identify what is causing the effect), the ecological (to identify the effects at the ecosystem level) and the ecotoxicological (to ascertain the causes of ecological damage), with the agreement between the different lines of risk evidence increasing the confidence in the management decisions. Although the triad approach has proven greatly strategic in ERA processes, new assessment (and monitoring) integrative and effective tools are most welcome. In this regard, the present study is an appraisal on the boost that passive sampling, by allowing to increase information reliability, can give within each of the triad lines of evidence, for more integrative ERA frameworks. In parallel to this appraisal, examples of works that used passive samplers within the triad are presented providing support for the use of these devices in a complementary form to generate holistic information for ERA and ease the process of decision-making.

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

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138352>

Received 30 November 2022; Received in revised form 20 February 2023; Accepted 7 March 2023

Available online 8 March 2023

0045-6535/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The ecological impact of chemical contaminants in aquatic systems is currently a topic of global concern. Particularly within environmental quality management such systems have become an international challenge due the high impact of their loss on the economic and social populations well-being, as well as on the health and food safety of millions of people at worldwide level (Kröger and Law, 2005; Almeida et al., 2016). The myriad of contaminants of various chemical groups of distinct health and environmental hazard, produced widely in high amounts, for various commercial purposes and uses, together with their interactions and spatial and temporal variation in contamination profiles, can adversely affect aquatic environments, primarily by affecting the habitat and life-history of diverse species, i.e., biodiversity, being their ecological impact thus of utmost importance.

To address this issue, regulatory bodies around the world have developed policies and frameworks for the derivation and implementation of water quality guidelines (WQGs) or their equivalent (e.g. environmental quality standards, criteria, objectives or limits) to protect, regulate and prevent the deterioration of aquatic systems due to the presence of potential chemical pollutants, being a good example the European Water Framework Directive 2000/60/EC (hereafter WFD; European Commission, 2000). Despite these advancements, new tools to monitor and evaluate water quality continue to emerge and are most welcomed, especially to address chemical pollution considering a more holistic insight into the quality of water bodies, as the WQGs approach just ensures that “guidelines” for single substances are not exceeded permitting to identify those for which regulatory intervention is necessary (Merrington et al., 2014). Integrated approaches are absolutely needed because the individual assessment of contaminant effects may lead to misinterpretations in terms of environmental assessment (Amiard-Triquet et al., 2015).

A significant advancement for a holistic approach to environmental issues is well expressed in the global public health strategy called “One Health approach” developed as a “collaborative effort of multiple disciplines—working locally, nationally and globally—to attain optimal health of people, animals, and our environment” (American Veterinary Medical Association, 2008) by considering the bonds between human, animal, and environmental health thought a multidisciplinary approach represented by a complex biological and social system, multiple actors and processes and their interactions overtime at the local, national, and global level (De Macedo Couto and Brandespin, 2020). The “One Health approach” is considered in several global commitments and political declarations (Essack, 2018) to assess, among others, the ecological status of aquatic ecosystems, to protect the biodiversity (the variability among living organisms from all sources), the ecosystem services (activities or functions of ecosystems that provide benefits -or occasionally disbenefits- to humans) and to create policies that allow cleaning polluted waters and guarantee that waters are kept clean (Mace et al., 2012). The Global Health Security agenda (GHSA) and the Sustainable Development Goals (SDG) promoted by Agenda 2030 of the United Nations (UN) are key examples of these political integrative initiatives.

Under this global scenario the ecological risk assessment (ERA) approach is a very powerful decision-making methodology, established to describe and evaluate the likelihood that adverse ecological effects may occur or are occurring as a result of exposure to one or more stressors (United States Environmental Protection Agency, 1998), e.g., chemical, physical or biological, with the ultimate goal of taking management decisions to reduce, prevent or mitigate the risks (Vegter et al., 2002). Thus, the ERA approach should be used within a risk management context of undesirable changes (significant for the structural and functional characteristics of ecosystems components) and can be applied either to protect the environment before potential contaminants are commercialized (prospective ERA) or to assess the ecological status to verify whether risks are already occurring (retrospective ERA) (Peijnenburg, 2020). Both these ERA frameworks are commonly realized in

phases or tiers, going from simple to more complex exposure and effects assessment tools, which may comprise predictive as well as descriptive approaches; typical modeling tools are (quantitative) structure-activity relationships ((Q)SARs) and grouping and read-across approaches, as these facilitate the optimal use of existing information on structurally similar chemicals, whereas descriptive tools are generally parameters to describe cause effect relationships like median effective concentrations (EC50 values) or no observed effect concentrations (NOEC) for the measured response (United States Environmental Protection Agency, 1998). Apart from the optimal use of scarcely available experimental data and cost considerations, animal welfare considerations also play an important role in tools selection. In addition, considerations of reduced bioavailability may be included in higher-tier assessments (Peijnenburg, 2020).

Particularly in retrospective ERA, because the ultimate objective is to establish and/or ensure compliance standards to assess the risk at sites where the standards were exceeded (e.g., the WQGs above mentioned), the identification and prioritization of the contaminated sites for conducting an ERA requires the integration of information provided by different lines of research (Critto et al., 2007). Only such integrative assessments allow to best describe the risk characteristics and reduce the uncertainty in the risk estimation, to finally ensure optimal strategies for risk management (Burton et al., 2002). In this context, the triad approach based on the method of the weight-of-evidence (WoE) is among the most widely used (Burton et al., 2002; Jensen and Mesman, 2006; Hong et al., 2020). It intends to generate crucial information to best characterize the risk through the following three lines of evidence (LoE): (i) the chemical (ChemLoE), to identify and quantify relevant (total or bioavailable) concentrations of the stressor(s) causing the effect, (ii) the ecological (EcoLoE), to identify the effects at the ecosystem level based on site-specific biological properties and surveys, and the (iii) ecotoxicological (EcotoxLoE), to ascertain the causes of ecological damage by using biological cause effect techniques at different levels of biological organization, which typically include bioassays and biomarkers (Martinez-Haro et al., 2015; Moreira et al., 2019; Hong et al., 2020). The information generated is integrated based on the WoE from each LoE to reduce the probability of bias increasing the probability of accurate predictions, to be able to make appropriate environmental decisions and conclusions (Burton et al., 2002; Jensen and Mesman, 2006). The basic premise of the WoE approach is that, if most of the results obtained through the different LoE suggest environmental deterioration, then the existence of environmental risks at the study site is highly probable, whereas if most of the LoE suggest there is no impairment, this is very likely to be the case. Alternatively, a high discrepancy among the results of the three LoE will be indicative of a high level of uncertainty for decision-making, signaling the need to generate more information by conducting the following ERA tier (Burton et al., 2002).

Being ERA one of the most followed approaches to assess the impacts of contaminants across geographic regions, both at the scientific and at the regulatory level, it is the authors believe that there is still some room for improvement by using advanced integrative and effective tools. In this regard, there is a recognized need to identify/quantify the bioavailable/bioaccessible chemical fraction to which the organisms are really exposed. Therefore, the present study is an appraisal on the use of passive sampling methods as complementary tools within the three main LoE in ERA, as a boost to conduct more integrative ERA frameworks and best prevent the pollution of aquatic systems. In parallel to this appraisal, examples of works that used passive samplers within the triad are presented in the following sections.

2. Lines of evidence (LoE) in ERA

2.1. The chemical line of evidence (ChemLoE)

This ChemLoE aims to identify and quantify the contaminants present at the impacted site and to compare the measured concentrations

with reference values, either natural or legislated (e.g. WQGs), to infer on the probability and magnitude of damage to the ecosystem. For instance, within the European Union the WFD defines the good chemical status of water bodies in function of the compliance of the measured chemicals with the respective environmental quality standards (EQS) legally established for that chemical (European Commission, 2000). The EQS under the WFD are established not only for the listed 45 priority substances, of which 21 are priority hazardous substances, but also for substances that are considered to potentially cause environmental problems in specific member states. For all these chemicals, measurements must be taken to reduce their discharges and eliminate those that are most harmful, i.e., their bioavailability and toxicity are high (priority hazardous substances) (European Commission, 2000).

According to various studies, it is widely demonstrated that the bioavailability and consequently the toxicity of contaminants cannot be predicted solely based on their measured total environmental concentrations (Ansari et al., 2004; Hirose, 2006; Arslan and Karaslan, 2017), but rather by taking into account the temporal and spatial influence of the various factors (e.g. pH, organic matter content) determining the distribution and behavior of the chemical species of the original substance (speciation) under the real field scenarios. However, a high degree of complexity is inherent to the laboratory chemical analysis of real environmental samples (Peijnenburg, 2020). Such complexity is often associated either to the sampling collection, manipulation and analysis due to: (i) the frequent requirements for a pre-concentration and/or pre-separation treatment or for the use of highly sensitive analytical techniques (usually expensive), (ii) the difficulties associated with the collection and transport of samples to the laboratory, which entails possible contamination and/or alterations in chemicals speciation (thus toxicity), and last but not least (iii) the sources of contamination are generally a mixture of various contaminants, which are all impossible to identify and expensive to analyze (Greenwood et al., 2007a,b; Peijnenburg, 2020). In addition, the sampling design (usually instant sampling at a limited number of sites) will hardly be representative of the real contamination scenario, where levels of chemicals can vary spatially and temporally (Allan et al., 2006).

The above-mentioned limitations have led to the development of a range of alternative tools for on-site detecting and monitoring chemical and even biological water quality parameters, like field test kits, passive samplers, (bio)sensors, and immunoassays (Allan et al., 2006; Greenwood et al., 2007a,b). These methods can be classified in several different ways. Overall, one effective form to categorize the various tools available within the ChemLoE is based on the relationship between sampling and analytical methods. Three main categories of tools can be established: (i) in situ (sensing devices are immersed in the water body), (ii) on-line (analytical instruments are located in the field nearby the water body being studied), and (iii) off-line (samples are collected and taken to the analytical equipment) (Greenwood et al., 2007a,b).

2.2. The ecological line of evidence (EcoLoE)

Ecology studies the relationships between organisms, from individuals to an entire ecosystem, and their environment, also including the dynamics of the planet that allow determining the anthropogenic environmental changes (Molles and Sher, 2019). To evaluate the ecological status of an ecosystem it is imperative to distinguish between two important condition parameters: ecological indicators and ecological indices (Pinto et al., 2009). Ecological indicators are informative in nature since they combine numerous environmental factors in a single value (e.g., number of species, population growth), clearly informing on the condition of ecosystems either sporadically or over time indicating changes or trends in ecosystem status; these indicators can be descriptive of environmental quality or performance (Pinto et al., 2009). Ecological indices are dimensionless values commonly based on the identification of the taxonomy of organisms, to express the general state of an ecosystem by describing the different aspects of its structure and

the sensitivity of its communities (e.g., species abundance, diversity, or dominance) and the effects caused by their combination (Pinto et al., 2009; Martínez-Haro et al., 2015). Ecological indices can be univariate, i.e., based on individual species or community structure measures, or multi-metric, i.e., based on the combination of various measures of community response to stressors. These indices are widely used as a quantitative tool in ecosystem management and as a guide for the generation and implementation of environmental policies and programs since they rigorously simplify the attributes and weights of multiple indicators (Pinto et al., 2009).

2.3. The ecotoxicological line of evidence (EcotoxLoE)

Ecotoxicology can be described as the science that predicts the effects of potentially toxic agents on natural ecosystems (Hoffman et al., 2003). To achieve this goal, the EcotoxLoE is centered on the use of biological assessment tools, or biological cause-effect approaches, to investigate the causes of an unfavorable ecological status by evaluating biological responses (e.g., survival, feeding, reproduction) in a (potentially) impacted system (Baird et al., 2007; Martínez-Haro et al., 2015; Blasco et al., 2020). Thus, biological assessment tools, namely bioassays and biomarkers (two major types), are integrative techniques for response assessment that allow a diagnosis of the degree of impact by toxic chemicals (Werner et al., 2017).

In general, bioassays are designed to quantify the toxicity of individual chemicals or mixtures of known composition through the exposure of living organisms to a gradient of concentrations for a specific time-period at the end of which biological responses can be measured at different levels of biological organization (Baird et al., 2007; Martínez-Haro et al., 2015). Most bioassays are performed in the laboratory under controlled exposure conditions so that cause-effect relationships can be established with great precision. Despite this clear advantage, laboratory bioassays lack ecological realism and thus there is a high degree of uncertainty in the extrapolations that are needed to predict effects on real scenarios of contamination (Moreira-Santos et al., 2004; Crane et al., 2007; Martínez-Haro et al., 2015). In the search for more ecological relevant tools (including modeling approaches) to be used in effects assessment, in situ-based effect measures have emerged as an attractive alternative. By exposing organisms in cages at field sites, in situ bioassays eliminate sampling collection and manipulations (thus alterations in the physicochemical characteristics and toxicity of water or sediment samples), while exposing organisms under the natural fluctuating exposure conditions (Moreira-Santos et al., 2004; Baird et al., 2007; Crane et al., 2007). An additional advantage is the possibility of using autochthonous species, not normally included in laboratory tests, as test organisms (Moreira-Santos et al., 2004; Baird et al., 2007). In situ bioassays provide thus a mechanism to integrate contaminants partition and bioavailability, determine effects, and contribute for modeling the fate and effects of chemical contaminants (Martínez-Haro et al., 2015). Furthermore, modeling tools can also be used to maximize the ecological relevance of in situ data and to extrapolate responses from low to high biological levels. Ecotoxicological evidence studies can be compared with population-level studies, many of which have shown positive correlations; however, the integration of new techniques is still needed to strengthen the interpretation and integration of the results obtained between each trial (Martínez-Haro et al., 2015).

Regarding biomarkers tools, they allow to measure changes at the cellular, biochemical, or physiological level in organisms exposed to contaminants, following exposure designs similar to bioassays. These measurements can be made in cells (as a whole or in its individual components), body fluids or in tissues of the study species. Biomarkers employed in environmental assessments are usually divided into biomarkers of exposure and biomarkers of effect (Depledge and Galloway, 2005; Galloway, 2006). A biomarker of exposure is associated to alterations in a biochemical parameter that might not have an effect at the

individual level, and even less at the population level; it includes measurements of metabolites, DNA, or proteins (e.g., metallothioneins), and thus reflect internal/biologically effective doses. Biomarkers of effect include organism changes at the biochemical (e.g., DNA or chromosomal damage due to genotoxins), physiological or behavioral level with a great potential to reflect a health impairment (Silins and Högberg, 2011).

3. Passive sampling

Passive sampling is a sampling technique based on the free flow of specific analytes from the sampled medium towards a receptor phase within the sampling device, because of a difference between the chemical potentials of the analyte between both media (Vrana et al., 2005). Its design is based on the presence of a barrier between the sampling medium and the receiving phase of the device. This barrier represents one of its most important characteristics since it defines the speed of migration of the contaminant from the medium to the device, as well as its selectivity and stability. Several studies have shown that passive sampling could be a promising alternative for obtaining a time-integrated evaluation of the bioavailable contaminants in water bodies because devices based on this technique might be useful to obtain a realistic evaluation about the effects produced by different contaminants in aquatic organisms (Vrana et al., 2005; Vermeirssen et al., 2005; Sonavane et al., 2018). Over time, different types of synthetic membranes (porous, non-porous, liquid) have been used as a barrier within the passive sampler for different target analytes. While the physical deployment of passive samplers is quite simple, the sampling strategy involves choosing the number and type of passive samplers for implementation, their exact locations, and the time and duration of exposure. The quantification in the laboratory requires additionally careful considerations.

At present, the use of passive sampler devices is an extremely promising area of research to produce sensors with environmental applicability. This type of samplers has been recognized as an effective tool in environmental studies since their appearance in 1980 due to all the advantages that their use embodies, among them:

- a. Have no pumps or moving parts.
- b. Do not require power to operate.
- c. May be inexpensive and simple to construct.
- d. Sampling can be done over prolonged durations (hours to days to months) providing time weighted average concentrations.
- e. Can detect episodic changes in environmental contaminant concentrations that are often missed with grab samples.
- f. Reflect more accurately metal concentrations that are bioavailable to organisms.
- g. In-situ sample preconcentration is possible and the handling of large water volumes can be avoided.

In addition, some disadvantages can also be addressed:

- a. All possible concentrations over the sampler deployment time are included in the average value measured so that the complete range of contaminant concentrations over the deployment time at a single site cannot be determined.
- b. There is not a universally accurate way to convert contaminant masses accumulated in the sampler into water concentrations.
- c. Their response is strongly influenced by the specific environment when deployed in the field.
- d. Integrative samplers are designed for long-term sampling periods; there is little benefit over grab sampling for durations less than a few days.
- e. At present, not all possible chemicals of interest may be targeted.

Two general types of passive samplers may be distinguished:

equilibrium and integrative (Vrana et al., 2005). In equilibrium samplers the chemicals reach the equilibrium partitioning condition with the sampler media, while in integrative samplers a kinetics uptake regime is established. However, some samplers may be used in both forms depending on their exposure time. Górecki and Namiesnik (2002) defined four classification parameters for passive sampling techniques: i) the medium used for sampling, ii) the type of sample, iii) the type of analytical information acquired, and iv) the mode analytical information is acquired. Even though the details of implementation vary widely between samplers, nearly all share certain common characteristics, the most important of which is the presence of a barrier between the sampled medium and the collecting one. This barrier may function by diffusion or permeation. Diffusion is established through a static layer of the examined medium contained in well-defined opening(s) in the sampler, and permeation is usually performed through a nonporous membrane. Some other elements may be present in the sampler as well, either to give structural support to the device (e.g., plastic, polymers, or metal elements), to protect the barrier (e.g., filters), to enhance flexibility and permeation (plasticizers) or to selectively bind the analyte (e.g., binders, carriers). Once the sampling session is completed, the amount of the analyte collected in the sampler is determined using various procedures and analytical techniques and converted to the amount of analyte present in the sample mainly by a calibration procedure.

According to the Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC, 2005), passive samplers can also be classified based on the following three categories: i) devices that recover a grab sample and give an instantaneous representation of conditions at the sampling point at the moment of sample collection (e.g., HydraSleeve™ Samplers, Snap Sampler™), ii) devices that rely on diffusion of the analytes to reach equilibrium between the sampler and the water medium where the samples are time-weighted toward conditions at the sampling point during the latter portion of the deployment period (e.g., Regenerated-Cellulose Dialysis, Membrane Samplers, Nylon-screen passive diffusion samplers (NSPDS), Passive vapor diffusion samplers (PVDs), Peeper Samplers, Polyethylene diffusion bag samplers (PDBs), Rigid porous polyethylene samplers (RPPS)), and iii) devices that rely on diffusion and sorption to accumulate analytes in the sampler where the samples are a time-integrated representation of conditions at the sampling point over the entire deployment period (e.g., Semipermeable membrane devices (SPMDs), GORE™ Sorber Module, Polar organic chemical integrative sampler (POCIS), Passive in-situ concentration extraction sampler (PISCES)).

Recently, Shakallis et al. (2022) have identified 40 passive sampler configurations used in wastewater surveillance. Briefly, the authors classified these samplers according to its nature, the type of configuration and the target analyte(s). As for the type of configuration, passive samplers are distinguished as complete devices or a type of material. Configurations vary in a wide extent associated to the binding agent (AG MP-1, Chelex®, TiO₂, polysulfone membrane, mixed cation exchange gel, hydrophilic-lipophilic balanced (HLB) binding gel, XAD 18 or XDA-1 resin, Septra-ZT binding gel, weak anion exchanger, Sigma-MIP resin, etc.), the filter (polysulfone membrane, nylon, polyethersulfone (PES), polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVDF), hydrophilic Millipore membrane, polycarbonate), and the diffusive phase (open pore gel, polyacrylamide, agarose gel, polyacrylamide and agarose gel, Oasis HLB sorbent between two PES membranes, triphasic admixture of hydroxylated polystyrene-divinylbenzene resin and adsorbent dispersed on a styrene divinylbenzene co-polymer, polydimethylsiloxane (PDMS) or PES or polyoxymethylene (POM), silicone sheets, among others). The target analytes comprise endocrine disrupting compounds, per- and polyfluoroalkyl compounds, platinum group elements, organophosphorus flame retardants, optical brighteners, nitrate and phosphate, antibiotic resistant genes, biofilms, paratyphoid bacilli, *Salmonella* spp., *Mycobacterium tuberculosis*, enteric organisms, epa, and pathogenic viral genomes.

The United States EPA/SERDP/ESTCP 2017 Manual (Burgess et al., 2017) indicates that in North America, the most widely used materials to construct passive samplers include low density polyethylene (LDPE), POM, and PDMS for sampling of hydrophobic organic chemicals (HOCs) as target contaminants. Although various configurations for these samplers are possible in terms of their size and shape, currently, the two major configurations used are sheets and thin films, and coatings. For metals, most passive sampling has used the diffusive gradient in thin films (DGT) sampler which uses a chelating resin to capture labile metal ions. Currently, DGTs are available in two configurations, disks and flat rectangular probes.

Extensive presentations of passive sampling, the performance of the various manifestations of this technology in the field and laboratory, and the underpinning physicochemical models that describe the behavior of these systems in the various compartments of the environment have been presented elsewhere (Vrana et al., 2005; Greenwood et al., 2007a, b).

As mentioned before, different phases and techniques have been employed for passive sampling, e.g., DGT, chemcatcher, gellyfish, hollow-fiber supported liquid membranes, porewater peepers, Teflon sheets, diffusive equilibration in thin films (DET), SPMDs, polyethylene devices (PEDs), POM samplers, solid-phase microextraction (SPME) fibers, multi-walled carbon nanotubes, and octadecyl sorbents, among others (Esteve-Turrillas et al., 2007; Cui et al., 2013; Li et al., 2013; Peijnenburg et al., 2014). Recently, polymer inclusion membranes (PIMs), primary employed for separations, have also been used as their composition can be tuned according to the characteristic and restrictions of the target application (Almeida et al., 2017; Rojas-Challa et al., 2020; Kuswandi et al., 2020). Extensive summarizing papers and reviews can be found in the literature concerning passive sampling, namely: related to its applications to monitor priority substances and specific pollutants comparing the benefits of passive sampling to biomonitoring (Smedes et al., 2010), a practical guidance for the selection, calibration, and implementation for the use of passive samplers in sediments (Ghosh et al., 2014), the scientific rationale supporting the use of freely dissolved concentrations (Mayer et al., 2014), the applications for passive sampling of hydrophobic organic contaminants in water (Taylor et al., 2021), the applications of passive samplers and environmental sensors in strategic site management (Driscoll et al., 2016), passive sampling for monitoring of inorganic pollutants in water (Knutsson, 2013), passive samplers for determining the fate of toxic metals in wetlands polluted by mining activities (Motsaane et al., 2021), passive sampling in the study of dynamic and environmental impact of pesticides in water (Narvaez et al., 2013), passive sampler for chlorinated pesticides in estuarine water (Peterson et al., 1995), the use of passive sampling in 200 monitoring sites (Smedes et al., 2010), the use of passive sampling of emerging pollutants in aquatic environments (Vrana et al., 2009), and the state of the science of passive sampling methods for contaminated sediments with metals (Peijnenburg et al., 2014), among others. Particularly the special series "Passive Sampling Methods for Contaminated Sediments," which was generated from the SETAC Technical Workshop "Guidance on Passive Sampling Methods to Improve Management of Contaminated Sediments" have reviewed recent advances in passive sampling methods (PSM) to improve risk-based decision making. By far the most studied sampler is DGT for which extensive literature is available (Menegário et al., 2017; Li et al., 2019; Guan, 2019; Marrugo-Madrid et al., 2021) followed probably by SPMD (Lu et al., 2002; Gilli et al., 2005a,b; Esteve-Turrillas et al., 2007). Thus, as summarized in Table 1 passive sampling is nowadays an established methodology which has been employed for field monitoring of a variety of pollutants. According to Peijnenburg et al. (2014), to use passive sampling for metal contaminated sediments in a regulatory context, data from passive sampling methods are more readily accepted by decision makers where unambiguous linkage to parameters has been established and vetted by the scientific community, while techniques that express results in a manner that is less directly linked to regulatory paradigms, for example,

that measure the rate of metal accumulation, will likely meet with more resistance. This is a direct consequence that not all passive samplers measure the same, i.e., free, labile, total concentrations and fluxes, etc. and the device design (e.g., volume sampled, size, membrane size) affects rates of metal accumulation and interpretation of the response. In addition, shorter times of deployment of the sampler can account for temporal changes in the environment (short-term episodic events) whereas longer ones can yield time-averaged estimates of the ambient analyte concentrations. Suggestions for the improvement in the use of passive samplers in the design of monitoring programs include the harmonization of the work in the area and bring together the disparate research groups to develop sound validation procedures for all aspects of the use of passive sampling devices, including handling, laboratory calibration, field deployment, chemical and toxicological analysis, and data interpretation (Greenwood et al., 2007a,b). In this regard, to move forward in the acceptance of the DGT monitoring technique for assessment of marine water bodies, sensu the WFD, an Inter-Laboratories Comparison (ILC) exercise (nine European laboratories) has been organized in the framework of the Interreg Atlantic Area MONITOOL project, which focused on the use of the DGT technique for the measurement of WFD priority metals (Cd, Ni and Pb) (Gonzalez et al., 2022). Reproducible results were obtained for each metal by several laboratories, supporting the assertion that DGT analysis can be performed satisfactorily by laboratories experienced in measuring metals at trace levels in marine environments, even if they have limited practice in DGT analysis, providing support for the use of this technique in environmental studies. Further research in the DGT technique included the development and implementation of new materials species-specific as binding layers as a challenge that will allow the determination of even more environmental contaminants, e.g., metals, nutrients or even organics (Marrugo-Madrid et al., 2021), the application of a protective outer filter membrane that may cause a significant interaction or adsorption towards specific groups of compounds, biofouling studies particularly for metals, and the storage stability of compounds on intact DGT samplers (Ji et al., 2022a).

4. Integration of passive sampling withing the LoEs

4.1. Passive sampling and the ChemLoE

Depending on their origin, trace elements exist in different mineral forms and chemical compounds, and in different combinations with mineral and organic components of soil and sediments which may vary according to various conditions, e.g., pH, dissolved organic matter (DOM), inorganic ions present in the medium, etc., giving rise to the presence of different chemical species in the medium. Speciation analysis of the target analytes can be performed in at least five different types, depending on the aim and scope of the analytical investigation, i. e., physical speciation and chemical speciation (screening, group, distribution, and individual speciation), used within environmental and ecotoxicological areas (Kot and Namiesnik, 2000). In addition, seven possible chemical and physical forms for metal ions presented in water have been emphasized: i) free metal ions; ii) labile metals coupled with organic complexes; iii) metals permanently coupled with organic complexes; iv) labile metals coupled with inorganic complexes; v) metals permanently coupled with inorganic complexes; vi) metals absorbed in organic matter; and vii) metals absorbed in inorganic matter (Kot and Namiesnik, 2000). Due to the difficulty in determining individual species, also within group speciation, fractionation techniques have been employed, where fractionation is defined as the "classification of an analyte or a group of analytes from a sample according to physical or chemical properties" (Templeton et al., 2000). Different types of fractionation techniques can be performed: i) in single lot (a single fractionation operation), ii) sequential (use of successive schemes of fractionation in a single batch, e.g., exchangeable, acid soluble, reducing, oxidizing, and residual fractions), and iii) dynamic (single

Table 1
Summary of relevant studies concerning the use and evaluation of the suitability and efficacy of different types of passive samplers for monitoring a variety of contaminants.

Remarks	Type of sampler	Target analytes	Reference
The possibilities of silicon rubber as a passive sampler are analyzed. A closer look at the relationship between concentrations measured using passive samplers of silicon rubber and concentrations in biota (mussels, higher organisms) is performed.	SPMD, LDPE, silicon rubber, SPME, POM, POCIS, Empore disk, Chemcatcher	Priority substances and the specific pollutants	Smedes et al. (2010)
The present state and future developments in using SPMDs for environmental monitoring of organic pollutants is discussed. The contaminants and especially, developments for controlling air pollution are reviewed.	SPMDs	Organic pollutants (e.g., organotin compounds, polycyclic musk, triclosan, petroleum biomarkers, nitrated PAHs, polychlorinated naphthalenes and a wide range of pesticides)	Esteve-Turrillas et al. (2007)
The use of three out of four integrative samplers (SPMDs, POCIS, SLMDs) to sequest and concentrate waterborne hydrophobic and hydrophilic organic contaminants, and ionic metals in the treated municipal wastewater source for a constructed wetland was demonstrated. This approach minimizes cost, maximizes precision and breadth of application, and is suitable for systems with temporally variable concentrations of contaminants of concern.	SPMDs, POCIS, SLMDs	Organochlorine pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons, organophosphate pesticides, and pharmaceutical chemicals	Petty et al. (2004)
Authors developed an improved modeling tool for predicting the behaviors of PRCs and contaminant compounds in devices in cylindrical geometry, such as PDMS fibers or dialysis samplers of cylindrical cross-section. The result suggests that the cylindrical model provides a more accurate prediction for the transient behavior of PRC and target compounds as well as a better estimate of transport properties in the media.	PDMS	Hydrophobic organic contaminants	Shen and Reible (2019)
A first test of the field capabilities of a novel in situ sampling technique combining active and passive sampling (APS) was conducted in the sea. Overall, the results indicate that the APS technique provides a promising approach for the determination of a wide range of contaminants simultaneously, and independently from the hydrodynamic conditions in the bulk solution.	o-DGT, SR	Metal cations, polar and non-polar organic compounds	Amato et al. (2021)
The development, evaluation and preliminary application of a novel passive sampler for monitoring of selected pharmaceuticals in environmental waters is demonstrated. Effects of biofouling, deployment time and solvent type for the receiver phase were optimized for selective uptake of analytes in surface water.	Membrane assisted solvent-extraction-molecularly imprinted polymer based passive sampler	Carbamazepine, methocarbamol, etilefrine, venlafaxine and nevirapine	Khulu et al. (2022)
A DGT probe for rapid sampling of eight PFAS in waters is developed and applied. It has a much larger sampling area (27 cm ²) and as a result lower method quantification limits (0.15–0.21 ng/L for one-day deployment and 0.02–0.03 ng/L for one-week deployment) and much higher (by > 10 factor) sampling rate (100 mL/day) compared to the standard DGT (piston configuration). The sampler could linearly accumulate PFAS from wastewater, was sensitive enough even for a 24 h deployment with performance comparable to grab sampling (500 mL).	DGT	Organic contaminants including PFAS	Yang et al. (2022)
The prediction capacity of a PIM sampler under different conditions of temperature, metal concentration, flow velocity, ionic strength and pH is analyzed. 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 ≥ 30 °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.	PIM	Cu	González-Albarrán et al. (2020)
Concentrations of antipsychotic drugs decreased with sediment depth with the greatest concentrations observed in the top 2 cm. Positive fluxes of antipsychotic drugs were observed from sediment to surface water. When results were further interpreted using the DGT-induced fluxes in soils and sediments (DIFS) model, partial resupply of antipsychotic drugs from sediment particles to porewater was demonstrated.	DGT	Nine environmentally relevant antipsychotic drugs	Ji et al., 2022a, 2022b
The DGT and eDGT was used to perform speciation studies on systems of several metals in presence of synthetic ligands. The obtained preliminary results, though indicating that the method might work, are not sufficiently satisfactory and more work should be devoted to its development, especially to the theoretical framework of equilibrium binding in the eDGT resin discs.	DGT, eDGT	Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Ca(II), Mg(II), and Mn(II)	Quattrini (2018)

(continued on next page)

Table 1 (continued)

Remarks	Type of sampler	Target analytes	Reference
The target ions were simultaneously transported and preconcentrated into a citric acid acceptor solution within the lumen of the hollow fiber with enrichment factors between 5 and 4000 times. A multivariate analysis of several physical and chemical parameters that affect transport was performed. Under conditions of constant concentration profiles a more robust performance of the device was observed.	HFSLM	Pb(II), Cu(II), Zn(II), Mn(II), Ni(II), and Cd(II)	Rodríguez de San Miguel et al., 2008
The effect of flow velocity that alter passive sampling accuracy was studied. POCIS and o-DGT are helpful in limiting the effects of flow on accuracy, but only o-DGT is efficient in quiescent conditions. However, o-DGT currently suffers from poorer sensitivity compared to POCIS, but the future development of o-DGT devices with wider windows could overcome this limitation.	POCIS, o-DGT	Pharmaceutical compounds	Buzier et al. (2019)
An optimization of surface water quality monitoring program to consider variability of pollutants was performed. This study leads to a more accurate assessment of the background pollution in metals and PAHs within surface waters than when based on spot sampling data.	DGT, SPMD	Metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)	Guigues et al. (2022)
Paired passive sampling devices samples were simultaneously analyzed in African and US laboratories with quality control evaluation and traceability. The joint study included sampling from 63 sites across six western African countries, generating a 9000 data point pesticide database with virtual access to all study participants.	Low-density polyethylene tubing	Pesticides	Anderson et al. (2014)
Through research and consultancy projects, the Norwegian Geotechnical Institute is working towards the wider employment of passive samplers to monitor a diverse range of contaminants. The case studies presented illustrate the ways in which passive samplers can be used to determine the freely dissolved pollutant concentrations and use these data to select site remediation, monitor concentrations over time, investigate the life cycle of pollutants in waste and assess water quality.	DGT (Chelex), POM, PDMS	PAHs and PCBs	Hale (2014)
Three kinetic models were developed to correct uptake of target compounds in nonequilibrium conditions via release processes of performance reference compounds (PRCs). The second-order kinetic model was recommended for ex-situ measurements. Concentration estimates from the in-situ and ex-situ passive samplings were comparable in order of magnitude with traditional estimation from equilibrium partitioning models considering both organic and black carbon fractions.	LDPE	PAHs	Liu et al. (2021)
This review is about the application of passive samplers in pesticides analysis, the importance of these devices in the bioaccumulation studies and the evaluation of the ecotoxicological risks.	SPMD, POCIS	Pesticides	Narvaez et al. (2013)
The study evaluates the effect of seawater physicochemical characteristics on the relationship between the concentration of metals measured by DGT (i.e., DGTlabile concentration) and the concentrations measured in discrete water samples. Additionally, lead and cadmium conditional labile fractions were determined by anodic stripping voltammetry (ASV) and total dissolved nickel was measured by cathodic stripping voltammetry (CSV).	DGT	Lead, cadmium, nickel, zinc	Rodríguez et al., 2021
The current study was aimed at the development, optimization, and application of a DGT passive sampler for arsenic, selenium and mercury. Further, development, optimization and application of PIM sampler for metal uptake of copper, nickel, cobalt and iron was investigated. Recommendations for the application of PIM and DGT samplers are given.	PIM, DGT	Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II), mercury, arsenic and selenium	Motsoane et al. (2021)
The research presented aims at further developing passive sampling for aquatic monitoring. It includes field trials, the development of a novel application for nutrient monitoring in wastewater treatment plant effluents and the identification of scenarios for which passive samplers can be used. An analysis of measurement uncertainties associated with passive samplers is also presented.	Chemcatcher®, DGT	Heavy metals	Knutsson (2013)
This study deals with the metal partitioning and bioavailability of metal/oids in the estuary Ria of Huelva (SW Spain) which is strongly affected by historical mining and industrial activities. Metal concentrations exceed those reported in other polluted estuaries worldwide.	DGT	Cu, Zn, Cd, Sn, Ni, Pb, Mn, Co, As, Sb, V, and Fe	Ruiz Cánovas et al., 2020
Three different diffusion membranes including cellulose acetate (CA), polyethersulphone (PS) and cellulose dialysis membrane (D) were tested. The best performance was obtained with the CHE-PS tandem. The detection limit of the sampler obtained in flowing waters ranged between 2.2 and 2.9 ng L ⁻¹ Hg.	Chemcatcher	Mercury	Aguilar-Martínez et al., 2009

(continued on next page)

Table 1 (continued)

Remarks	Type of sampler	Target analytes	Reference
Results showed that depth and time did not have a statistically significant influence on mercury concentration on both passive samplers and grab sampling. However, concentration of Fe and Hg in passive samplers had a high positive correlation, but it may be because depth increase during sampling period caused the dilution of both analytes.	Chemcatcher	Mercury, iron, and manganese	Murillo et al. (2017)
The technical development, optimization, and preliminary application of a passive sampler based on polymer inclusion membrane is reported. This sampler was found to have large time lag up to five days and then linear uptake observed up to 12 days. The stripping phase into the receiving phase was limiting the rate in the transport of the metals across the membrane.	PIM	Copper, nickel, cobalt, and cadmium	Motsoane et al. (2020)

batch or sequential methods automated in continuous flow).

From an effects assessment perspective, bioavailability refers to the fraction of freely available (not sorbed or sequestered) contaminant that is mobile and thus most likely to lead to biota exposure (Guan, 2019). There are two complementary ways to assess bioavailability: i) chemical measurements used for example in the soil matrix, which determine a defined fraction of a well-defined class of contaminants assumed to be available for specific receptors (e.g., macro- and meso-fauna living in soil) or their mobility in the soil, and ii) biological measurements using organisms exposed to e.g. soil or soil eluates to monitor effects (Harmsen, 2007).

As an alternative to chemical measurement, various theoretical models for the prediction of the toxicity of metal ions have been developed to explain their behavior in aqueous media. The free ion activity model (FIAM) suggests that the activity of the free metal ion species determines the bioavailability and toxicity of metals in aqueous media (Hough et al., 2005). This model is based on the concept of chemical equilibrium between the metal cation and a biological receptor that gives rise to the formation of a complex with a conditional formation constant of the metal with the active sites present in the biological membrane. Considering that a rapid chemical equilibrium is established a proportional relationship between the biological response (internalization and toxicity) and the activity of the complex can be obtained (Morel, 1983; Brown and Markich, 2000). On the other hand, the biotic ligand model (BLM), based on the free ion model, allows to improve the criteria to assess water quality at specific sites (Paquin et al., 2002). The main characteristic of this model is the incorporation of the competition of the free metal ion with other species in the medium, for example, the formation of organic compounds with dissolved organic matter, the formation of species with chlorides, carbonates, sulfides, and the presence of other cations (Niyogi and Wood, 2004). The cornerstone of this model is chemical equilibrium, but it adds another component that is "the site of action of toxicity of the organism which corresponds to the biotic ligand". The BLM is used to predict the degree of metal binding at this site of action, and this level of accumulation is in turn related to a toxicological response (Paquin et al., 2002). Mebane et al. (2020) have recently reviewed BLM and related constructs in terms of 1) the evidence for the mechanistic approach underlying metal bioavailability models; 2) considerations for the use and refinement of bioavailability-based toxicity models; 3) considerations for the incorporation of metal bioavailability models into environmental quality standards; and 4) some consensus recommendations for developing or applying metal bioavailability models.

Passive samplers have also been used in the determination of bioavailability, fractionation, or speciation of different pollutants (Table 2). Guan (2019) has made an excellent discussion over the use of DGT as a predictor of bioavailability of contaminants to terrestrial plants, aquatic plants, and other organisms. Among different conclusions, the author determines that if uptake of contaminant by organisms is controlled by soil/sediment diffusion or supply process, DGT gives a good predication. According to Cui et al. (2013), the broader adoption of

biomimetic methods to assess bioavailability of hydrophobic organic contaminants will also depend on method standardization or commercialization. At present, various versions of these methods are being used, which often hinders direct data comparisons because of inconsistencies in the operational protocols, materials used, or even methods of data interpretation; the development of proper validation schemes are thus of utmost importance. Brand et al. (2009, 2013) in their reports on the Implementation of bioavailability measurements in the Dutch regulatory framework" have concluded that in general passive sampling with SPME, POM-SPE and silicone rubber and Tenax extractions are the most promising methods for implementation, although still the policy framework and protocols on how to use these methods must be determined. The authors also indicated that bioavailability can only be implemented if the measured concentrations of contaminants can be related to toxicity data for biota. This topic will be covered in a further section below. As for the DGT technique, Marrugo-Madrid et al. (2021) have reviewed the latest developments achieved in speciation and bioavailability of metals and metalloids using this technique. They indicate that overcoming the interference to DGT measurements when applying in the field for long period of time is a big challenge since biofilms have been demonstrated to potentially affect analyte diffusion, as well as competition of other ions that also interfere in the diffusion and final adsorption performance in the binding gel. Likewise, they pointed out toward the need to unify the operating procedures for the assembly, deployment, and treatment of samples of DGT devices to simplify comparison between different studies. They agree that few studies have been conducted trying to understand the relationships between DGT determinations of trace elements and their absorption by different organisms and whether DGT represents the definitive bioavailable fraction in aquatic systems remains a matter of debate.

Among the two major analytical methods for determination of the free metal ion concentration, the electrochemical, i.e., labile species fraction and metal complexation capacity of environmental waters (anodic stripping voltammetry, stripping chronopotentiometry, voltametric in situ measurement, etc.) and non-electrochemical (ion exchange, Donnan dialysis, etc.) (Pesavento et al., 2009), it is also possible to estimate speciation of contaminants using computer programs to calculate the equilibrium composition of dilute aqueous solutions in the laboratory or in natural aqueous systems to have a critical understanding of how pollution affects the environment, such as Visual MINTEQ (<https://vminteq.lwr.kth.se>), WHAM (<https://www.ceh.ac.uk/services/windermere-humic-aqueous-model-wham>), CHEAQS Next (<https://www.cheaqs.eu>), MINEQL+ (<https://mineql.com>), and PHREEQC (<https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>), among others. Results from such calculations may also be compared with measurements using passive samplers as reported in Table 3. Commonly, a good agreement between computer modeling and passive samplers has been observed when comparing results in simple systems in the laboratory environment, while field applications in complex environments often show discrepancies to a varying extent. The difficulties in field application are a consequence of the fact that most modeling approaches to

Table 2

Some representative works related to the use of passive samplers in the determination of bioavailability, fractionation, or speciation of different pollutants.

Remarks	Type of sampler	Target analytes	Reference
The application of the DGT measurement for fractionation and speciation analysis of metal or metalloids in aqua are surveyed. Use of DGT in fresh, estuarine and marine waters, as well as effluents has improved the knowledge based on in situ data related to fractionation processes (e.g., labile and inert species; organic and inorganic species; dissolved and nanoparticles), and speciation analysis.	DGT	Metals	Menegário et al., 2017
The PSM approaches for assessing metal toxicity to, and bioaccumulation by, sediment-dwelling biota, including the recognized advantages and limitations of each approach, the need for standardization, and further work needed to facilitate broader acceptance and application of PSM-derived information by decision makers are reviewed.	Forewater peepers, DET, DGT, Teflon sheets	Metals, metalloids, and some nonmetals	Peijnenburg et al. (2014)
The commonly used metal bioavailability assessment methods are reviewed, including passive sampling. The latest scientific advances that might be applied to environmental management in the future are introduced.	DGT, Chemcatcher, DMG	Metals	Väänänen et al. (2018)
Labile Hg species were measured. The results showed labile Hg species changing with season in the water column of Zenne River, while the sediments are the source of bioavailable MeHg to the water column that is transported further creating a halo effect in the region. Values of labile Hg species for water column and sediments in Gulf of Trieste differ from previous research, highlighting the need for more investigation into Hg bioavailability.	DGT	Hg, MeHg	Bratkic et al. (2019)

Table 2 (continued)

Remarks	Type of sampler	Target analytes	Reference
MeHg/THg ratios were compared to other sampling methods for labile Hg species.			
This study deals with the metal partitioning and bioavailability of metal/loids in the estuary Ria of Huelva (SW Spain) which is strongly affected by historical mining and industrial activities. A spatial pattern was observed in the metal distribution. There was a strong positive correlation between dissolved and DGT concentrations for Cd and Mn, and to a lesser extent for Fe and Cu, highlighting the direct relationship between the concentrations in water and availability to living organisms in the estuary.	DGT	Metals	Ruiz Cánovas et al., 2020
The speciation model indicated Hg methylation in the water occurred on settling particles and the most bioavailable Hg species to bacteria were complexes of inorganic Hg and labile organic ligands. Correspondingly, dissolved organic carbon concentrations were positively related to MHg concentrations in the water. Meanwhile, DGT-Hg concentrations in the water were positively correlated to biofilm Hg concentrations, which can be combined with the MHg biomagnification model to generate a modified biomagnification model that estimates MHg bioaccumulation with only labile Hg concentrations in the water.	DGT	Hg	Xu et al. (2019)
The effects of modeling natural organic matter (NOM) on the transport of Hg(II) into diffusive gradient in DGTs was evaluated in order to better understand their ability to measure colloidal Hg species in porewater.	DGT	Hg(II)	Bland et al. (2020)

(continued on next page)

Table 2 (continued)

Remarks	Type of sampler	Target analytes	Reference
The results also suggest that Hg(II) associated with colloidal or larger particles of negligible diffusivity are unlikely to contribute significantly to DGT measurements.			
The diffusive gradients in thin films technique is introduced here for in-situ measurements of Pu bioavailability and speciation. The calibration of this technique and the results obtained in the laboratory experiments enable to develop a specific DGT device for in-situ Pu measurements in freshwaters.	DGT	Pu	Cusnir et al. (2015)
Sampler materials with the potential to mimic MeHg partitioning into animals and sediments and to provide reversible sorption in a time frame appropriate for in situ samplers were identified. Investigation of the MeHg accumulation mechanism by AC embedded in agarose suggested that sampling was kinetically influenced by MeHg interactions with AC particles and not limited by diffusion through the gel for this material. Also, AC exhibited relatively rapid desorption of Hg and MeHg, indicating that this sorbent is capable of reversible, equilibrium measurements.	Activated carbon embedded in agarose, thiol-self-assembled monolayers on mesoporous supports embedded in agarose, and cysteine-functionalized polyethylene terephthalate	Methylmercury	Sanders et al. (2020)
Sediment cores were collected from rivers, after which sequential extraction and diffusive gradients in thin films (DGT) method were employed to determine Cd potential bioavailability in the sediments and pore water. Cd concentrations measured by DGT were lower than that in pore water profiles, and Cd distribution in various fractions changed remarkably.	DGT	Cadmium	Song et al. (2020)

Table 2 (continued)

Remarks	Type of sampler	Target analytes	Reference
Diffusive gradients in thin-films (DGT) and traditional chemical extraction methods, including six single-step extractions and modified-BCR sequential extraction were used to predict the bioaccumulation of Sb and As by maize. Sb and As measured by DGT, DTPA and modified-BCR correlated better with Sb and As in the shoots and roots of field/potted maize compared to H ₂ O, CaCl ₂ , NH ₄ NO ₃ , Na ₂ HPO ₄ and EDTA.	DGT	Sb, As	Zhang et al. (2018)
DGT and equilibration (DET) in thin-films have been combined in a single probe that can determine Cr(III) and Cr(VI) simultaneously in solution. Therefore, it has great potential for assessing Cr(III) and Cr(VI) concentrations in situ in environments near redox boundaries where possible dynamic changes in Cr(III) and Cr(VI) concentrations are occurring.	DGT, DET	Cr(III) and Cr(VI)	Ernstberger et al. (2002)
This work evaluated the efficacy of plant and manure-derived hydrochar and pyrochar for alleviating Cd bioavailability in soils using conventional chemical extraction, DGT and plant uptake. The bioavailable Cd amount determined by DGT had the best correlation with the Cd content in ryegrass, showing that DGT technology could better represent the effects of biochars on Cd phytoavailability in the studied soil.	DGT	Cd	Han et al. (2019)
In this first deep-water in situ study of DGT-ability, the approach in bottom waters of the Clarion-Clipperton Zone in the central NE Pacific was demonstrated. In the dissolved fraction (<0.2 μm), 70–100% of Cd, Ni, V, and REY, but only 25% of Cu and less than 50% of	DGT	Mn, Cd, Cu, Ni, V, As, and REY	Schmidt et al. (2022)

(continued on next page)

Table 2 (continued)

Remarks	Type of sampler	Target analytes	Reference
As were determined, reflecting their prevailing dominance of organic vs. inorganic complexation.			

compound speciation and relationships with bioavailability/toxicity ignore dynamic aspects, i.e., the passive sampler labile fraction is not restricted to the strictly dissolved fraction, but as described by a lability criterion (Van Leeuwen et al., 2005). This means that as passive sampler measurements respond to dynamic changes, as opposed to equilibrium models, it is unlikely that a full agreement between results of equilibrium speciation calculations (e.g., FIAM and BLM models) and passive sampler measurement can be then achieved. Using computer programs and databases for the computation of dynamic physicochemical processes in environmental systems (called “dynamic speciation”), e.g., FLUXY 3.11, and MHEDYN (<http://www.unige.ch/cabe/dynamic>) an improvement is expected between theoretical predictions and empirical observations for passive samplers to determine the way in which such measurements are linked to biouptake, bioavailability and dynamic sensor functioning. On this basis a modeling and simulation tool for DGT induced trace metal remobilization in sediments and soils, named DIFS, has been developed (Harper et al., 2000) and improved (Sochaczewski et al., 2007) such that a quantitative interpretation of DGT measurements in terms of fundamental kinetics and equilibrium resupply parameters can be performed. Table 3 shows some representative works integrating speciation and bioavailability models within passive sampling measurements. As pointed out by Guan (2019), the comparisons among the relationships of biota uptake versus DGT measurements and other assessments (e.g., chemical extractions, FIAM, and BLM models) provide key evidence for deducing information about the biouptake mechanisms, that is, supply or organism itself limitation. However, as the relationships between contaminant accumulated by DGT and in organisms depend on the biological species, medium, and contaminant together with its chemical form, DGT is not an infallible predictive tool. This observation should be consistent within other types of passive samplers.

4.2. Passive sampling and the EcoLoE

As discussed above, there are various studies focused on evaluating the impact of the presence of diverse contaminants in aqueous media. Most of them use chemical methods for the quantification and use biomarkers, indicators or bioindicators as complementary studies. The improved chemical techniques are used as a complement in several ecological, and ecotoxicological studies because the information related with the concentration and speciation of chemical contaminants can be related with the responses obtained by measured parameters using bioindicator species or ecological/biotic indexes. The most recent step in the evolution of the indicator concept represents the “environmental indicator systems for ecosystem health”, health being based on the pressure-state-impact-response model with parameters such as biodiversity and sustainability (Gerhardt, 2022). As such, their response to pollution must be representative for the community. In the environmental indicator system approach, bioindicators are being selected, that not only indicate stresses in the ecosystem such as toxic emissions, but also have indicative function in greater contexts as ecological function, environmental problems (water quality, land use) and measures (reduction of emissions, ecological restoration goals). Furthermore, in holistic integrated approaches it is essential to identify the full impact of chemical contamination for ecosystem management. Although few studies in this direction were found using passive samplers, the

Table 3

Representative works concerning the use of passive samplers in comparison to speciation or bioavailability models.

Remarks	Type of sampler	Target analytes	Reference
Concentrations of bioavailable Cu predicted by BLM, the species complexed with biotic ligands of aquatic organisms, were highly correlated to DGT-measured Cu.	DGT	Cu	Philipps et al. (2018)
The potentially bioavailable fractions of each PTE was estimated by modeling their chemical speciation using three programs (WHAM7.0, VisualMINTEQ 3.1 and Bio-met). For most PTEs, the bioavailability estimated by deploying DGTs in river waters tends to be slightly lower than the estimation obtained with speciation models, since in real conditions more environmental factors take place comparing to the finite number of parameters considered in models.	DGTs	Potentially Toxic Elements (PTEs) Cd, Pb, Hg, Ni, Cu, Zn, As, Cr and Se	Sierra et al. (2017)
A linear equation described well the dependency of enrichment factor on sample pH in the 5.7–7.0 interval, the presence of Cu(II), Cr(VI), Co(II), Cd(II), Ni(II), or Zn(II) did not interfere in Pb(II) enrichment factor, 50 mg dm ⁻³ of anions capable of forming labile complexes (NO ₂ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻) and 5 mg dm ⁻³ of CN ⁻ produced a catalyzing effect in the permeation rate, which increased as lead concentration diminished. The possibilities for using the hollow fiber device for lead speciation in terms of permeation of free and labile species and rejection of inert complexes are discussed based on such analyses.	HFSLM	Pb(II)	Bautista-Flores et al. (2010)
Bioavailable Cd measured by DGT correlated well with Cd in maize grains (R ² = 0.92). The DGT and DIFS model predicted the metals release from the agricultural lands, the total concentration of Cd in soil was relatively low, but the labile Cd in the soils has adequate metal release capability.	DGT	Cd	Chen et al. 2021a

(continued on next page)

Table 3 (continued)

Remarks	Type of sampler	Target analytes	Reference
A method is described for measurement of freely dissolved copper concentrations in natural water samples using SLM extraction under equilibrium conditions. When different ligands such as humic acids, phthalic acid, and EDTA were added to the sample solution, and sample pH ranged from 6 to 8, the results obtained for freely dissolved copper concentrations were in a good agreement with results from speciation calculations performed with Visual Minteq V 2.30, Cheqqs VL20.1, and WinHumic V.	SLM	Cu	Romero and Jönsson (2005)
The latest developments achieved in speciation and bioavailability of metals and metalloids using DGT are reviews. Laboratory procedures to prepare the gels, and calculations using DIFS modeling are given. DIFS models can predict the resupply capacities from soils to porewater, and the uptake of trace elements by plants. Procedures for in situ field deployments, including issues of biofilm growth, are also discussed.	DGT	Environmental pollutants	Marrugo-Madrid et al. (2021)
Positive fluxes of antipsychotic drugs were observed from sediment to surface water. The dynamic fraction transfer model indicated that the labile fraction can be resupplied with a lag time (>21 d). When results were further interpreted using the DIFS model, partial resupply of antipsychotic drugs from sediment particles to porewater was demonstrated.	DGT	Antipsychotic drugs	Ji et al. (2022b)
Preconcentration factors as high as 4240 were observed depending on the values of the different variables. The effects of the presence of inorganic anions (NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , CN^-) and dissolved organic matter (DOM) in the form of humic acids were additionally considered to carry out a speciation analysis study. Nickel	HFSLM	Ni(II)	Bautista-Flores et al. (2011)

Table 3 (continued)

Remarks	Type of sampler	Target analytes	Reference
preconcentration was observed to be independent of both effects, except when cyanide was present in the donor phase. In the study, with the assumption that the combination of BLM predicted inorganic metals species, BLM Cu (I) and BLM Zn(II), were the bioavailable and toxic species. DGT-Cu did not correlate to BLM Cu(II) ($P = 0.47$), but DGT-Zn positively correlated to BLM Zn(II) ($R^2 = 0.35$, $P < 0.001$).	DGT	Cu(II), Zn(II)	Qin et al. (2022)

integration of multiple measurement tools and ecological indicators and indices looks promising, especially when also integrated with the Eco-toxLoE, as evidence in the works exemplified below.

The use of multiple tools for risk assessment, including sediment sampling, passive sampling (DGT) and biological tests (MTLP, metallothionein-like proteins) in caged mussels and clams have supported the relevance of DGT to predict metal bioaccumulation and that these monitoring tools are comparable in the field to provide a time-integrated assessment of metals such as Cu and Zn in mangroves (Segovia-Estrada et al., 2017).

Correlations among toxicity assay and potential measures of bioavailability (e.g., results of passive sampling) may prove to be very useful, particularly because many of the biotic indices in current use may not be specific enough in terms of the different types of stress. For instance, Zhang et al. (2019) when studying the environmental impact of metal contamination concluded that the DGT and overlying water measurements made in separate containers to the toxicity tests were not useful for predicting the observed toxicity, and this may be due to either the low contribution of dissolved metals to the metal exposure that the organisms received or due to the different conditions between the measurements (different container) and the actual exposure that the organisms received.

The combination of passive sampling, bioassays and multi-residue analysis emphasized the need to apply bioassays as a complementary tool in routine monitoring of water quality, because chemical analysis alone cannot indicate effects elicited by mixtures of compounds occurring in low concentrations in environmental mixtures. The combination of SPMDs and POCIS samplers enabled sampling of a broad range of contaminants from hydrophobic (polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), PCBs (polychlorinated biphenyls), Organochlorine pesticides (OCPs)) to hydrophilic compounds (pesticides, pharmaceuticals, and hormones), which were determined by use of GC-MS and LC-MS (MS) (Toušová et al., 2019).

Aqueous and organic solvent extracts of sediments samples and organic extracts of SPMDs were performed to assess acute toxicity to *Vibrio fischeri* by Microtox®, and chronic toxicity to the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata*. The Microtox® test was also performed with DGT extracts. A good correlation was found between toxicity values of extracts (from sediments and DGTs) and PTE levels in sediments. The current results support the suitability of using combined point and passive sampling methods for assessing the chemical and ecotoxicological status of aqueous environments (Roig et al., 2011).

Finally, De Baat et al. (2020) exposed to the passive sampler extracts a battery of 20 *in vivo* and *in vitro* bioassays and the bioanalytical responses were divided by their respective effect-based trigger values to

obtain effect-based risk quotients, which were summed per sampled location. The bioanalytical assessment of the joint risks of metals and (non-)polar organic compounds resulted in the successful identification of pollution source-specific ecotoxicological risk profiles.

4.3. Passive sampling and the EcotoxLoE

As for biological measurements, if the uptake of the contaminant for an organism or a group of organisms can be mimicked by a chemical process, then a chemical test can be used, as a surrogate of the biological one (Harmsen, 2007). As such, one of the most promising applications for passive sampling devices is as a substitute or complementary method to bioassays or toxicity screening tests. Several studies have looked at the correlation between passive sampler results and observed biological responses as presented in Table 4.

Passive sampling devices can be used as complementary to ecotoxicological analysis under two main approaches.

- A. The first is to build a passive sampler in such a way that it is directly compatible with the ecotoxicity test; its main advantage is that contaminants present in the environment can be explored without solvent extraction to perform a bioassay analysis of the accumulated chemical substances in the device. Werner et al. (2017) recommended to apply passive sampling together with monitoring of biota tissues for improved compliance when checking for hydrophobic, bioaccumulative substances and to obtain a temporally representative monitoring.
- B. The second approach is to employ a device based on chemical analysis alone, to prepare an extract of the sampled contaminants and apply this extract in an ecotoxicity test. In this way any passive sampler suitable for specific environments can be applied if an extract of the sampled chemical can be derived.

As mentioned before, the DGT technique provides most of the information to evaluate the potential of its application to predict the bioavailability of contaminants to terrestrial and aquatic plants as well as to other organisms (Guan, 2019). As relationships between contaminant accumulated by DGT and in organisms depend on the test species, medium, and the contaminant as well as its chemical form, DGT is not an infallible predictive tool. However, for instance, most studies on the relationships between the plant uptake of inorganic contaminants and DGT measurements are generally confirming the predictability of the DGT. The relationships between inorganic contaminants uptake by fauna and accumulated in DGT are somewhat complex. Nevertheless, DGT does mimic some key processes that may be dominant for some situations, especially in dynamic environments (Guan, 2019). Also, DGT standardizes many variables which are highly variable but inherent to the studies involving living organisms. Despite all the above-described DGT advantages on the study of bioavailability, the development of a DGT method and its validation by an established biological model remains a challenge, given the difficulty in the interpretation of the data obtained from the two different techniques (Menegário et al., 2017).

Studies using DGT combined with bioassays to predict the adverse effects of environmental mixtures on aquatic or terrestrial biota to be considered for future research have been discussed by Ji et al. (2022a). Authors argue that limited evidence suggests promising possibilities for DGT to be combined with bioassays, including with ERE-CALUX and *in vivo* bioaccumulation in zebrafish and suggest that further studies considering using DGT coupled with bioassays to predict bioavailable fractions or to reveal toxic/adverse effects on aquatic or terrestrial biota should be further developed. In addition, they recommend for soils and sediments the combination of dynamic models (e.g., DIFS model) with bioavailability to predict the bio-uptake of organic contaminants during different desorption stages. Under these scenarios the development of passive sampling linked with ecotoxicity tests for the design of improved monitoring programs and toxicological assessments continues to be a

challenge for future research. Guan (2019) has pointed out some advantages associated with the use of DGT for biomonitoring: (i) in places where there are no potential bioindicator species, biomonitoring studies can also be performed; (ii) more importantly, by doing so it is possible to control some biotic factors, such as sex, age, exposure time and site of exposure. The author indicated that Integrative approaches coupling bioassay and DGT measurements have been proven to be effective for assessing the bioavailability of contaminants in the environment. Based on the existing knowledge, it is not convincing or even wrong to conclude that DGT provides a generally applicable tool for assessing the responses of organisms at contaminated sites. However, as the labile fraction of an analyte that is bioavailable for one species may not be available for another, the precise representation of all mechanisms and processes involved in the uptake of contaminants by aquatic and terrestrial fauna represents a challenging task for a single technique, as for the case of DGT. In dynamic environments DGT seems to mimic some key processes that may be dominant for some situations.

Furthermore, an integrated effect-directed analysis (EDA) scheme combining passive sampling techniques and bio-analytical approaches to characterize and identify toxicants causing effects in the aquatic environment has been proposed (Budzinski and Dévier, 2013). The latter authors indicated that by their combined ability to provide time weighted average concentrations and to concentrate bioavailable waterborne contaminants, these integrative passive devices allow increasing representativeness and reliability of the data obtained.

5. Future trends

Although some of the passive sampling technologies are relatively mature and accepted for appropriate applications by regulators in some regions and states within USA (e.g., United States Geological Survey (USGS) as part of NAWQA monitoring program, as part of contaminant tracking studies in the Great Lakes, and using SPMDs in PCB remediation studies; USEPA as part of wastewater source tracking studies; DOT's NRDAR program using SPMDs in oil spill cases; State of WA Dept of Ecology; State of OR and State of VA; State of PA Dept of Environmental Protection; State of FL DEP (Alvarez, 2019)), the EU (British Standards Institution (2006), Brand et al., 2009, 2013) and worldwide (ISO 5667-23:2011), they are still considered to be innovative technologies making difficult their inclusion into official regulations. For this to occur improvement in different aspects include.

- a. The establishment of QA/QC and standardized deploying schemes that allows the measurement of uncertainties and minimize the risk of misinterpretations of the data.
- b. The implementation of more robust samplers that are less influenced by their environment and biofouling when deployed in the field.
- c. The development and testing of sampler designs and materials for biological and other emerging contaminants.
- d. The miniaturization of the devices to decrease transportation costs, the consumption of solvents during sampling treatment, and the equipment requirements for their deployment.
- e. To find approaches to accurately account for the effect of environmental conditions on sampling in the absence of PRCs, e.g., when they are used for bioindicator/toxicity determinations.
- f. To continue the effort on the proper calibration and validation of the devices. In this aspect the development of standard certified reference materials, setting-up round robin exercises and the publication of standard methods will remain of utmost importance.
- g. To continue the research on the type of information given by each passive sampling method and the comparability among them as the different techniques should be considered complimentary, but not necessarily interchangeable.
- h. To continue fundamental research on passive sampling as the sampler performance is dependent on the interaction between the

Table 4

Some representative works related to the use of passive samplers in the determination of bioaccumulation and toxicity of different pollutants as well as their comparison or use in conjunction with bioassays and biomarkers.

Remarks	Type of sampler	Target analytes	Bioassay/Biomarker	Reference
In general, DGT measured Cu fit Cu accumulations in fish, and this passive sampling technique is acceptable at predicting Cu concentrations in fish in waters with low NOM concentrations.	DGT	Cu	Yellow lampmussel (<i>Lampsilis cariosa</i>) and fathead minnow (<i>Pimephales promelas</i>)	Philipps et al. (2018)
To check the usefulness of PIM devices in metal speciation studies and metal availability to potato plants, Zn was chosen as a case study. Good correlation has been found when comparing PIM fluxes and metal accumulation in potato plants roots in the presence of EDTA. But the root uptake did not change when adding citrate and HA to the hydroponic medium, so the uptake does not always follows the Free Ion Activity Model (FIAM).	PIM	Zn	Potato plants (<i>Solanum tuberosum</i>)	Vera et al. (2018)
This study investigated the feasibility of DGT as a biomimetic tool to estimate the accumulation of heavy metals in <i>Venerupis philippinaram</i> (Manila clam). The results supported the notion that a DGT device can be used as a biomimetic tool that predicts and monitors the accumulation of heavy metals in aquaculture ponds.	DGT	Heavy metals	Manila clam (<i>Venerupis philippinaram</i>)	Chen et al. (2021b)
Aqueous sample extraction and spiking, passive sampler extraction and spiking, and passive sampling and dosing were compared for first sampling and then introducing mixtures in toxicity bioassays. The analytical and toxicity results show that the correct way to first sample the bioavailable mixture profile, and then to reproduce and maintain this in the toxicity test, is by combining equilibrium passive sampling and dosing.	PDMS	PAH	Microtox and ERE-Calux	Smith and Jeong (2021)
This paper briefly reviews research on passive in situ samplers for aquatic environments but focuses on the development and application of the triolein-containing semipermeable membrane device in aquatic environmental monitoring. Also, the suitability of the technique for incorporation with selected bioassays is examined.	Triolein-SPMD	Organic compounds	<i>Anodonta piscinalis</i> , <i>Crassius auratus</i> , <i>Mytilus edulis</i> and <i>Lumbriculus variegatus</i>	Lu et al. (2002)
Side-by-side comparisons of PAH concentrations in resident blue mussels and in SPMDs were made at four sites in Prince William Sound, Alaska. Mussels are the preferred monitoring tool when the assessments involve food-chain effects. At locations where the absence of mussels necessitates the use of SPMDs or other passive sampling devices, their limitations need to be carefully considered in the interpretation of results.	SPMD	PAH	Blue mussels (<i>Mytilus trossulus</i>)	Boehm et al. (2005)
Mercury bioavailability was assessed by exposing the dipteran <i>Chironomus riparius</i> for the whole life cycle to legacy-contaminated fluvial sediments. Results showed a good agreement between accumulation kinetics of <i>C. riparius</i> and DGTs, both approximating an apparent steady-state. A strong correlation was found between values in tissues and in both types of DGTs (r between 0.74 and 0.99).	DGTs	Hg	Dipteran (<i>Chironomus riparius</i>)	Marziali and Valsecchi (2021)
The contaminant residues, monthly extracted from SPMDs by dialysis in organic solvent, were tested with the MicrotoxTM acute toxic test and with the Ames mutagenicity test. The data indicate that the SPMD is a suitable tool to assess the possible toxicity in drinking water.	SPMDs	Hydrophobic organic compounds	MicrotoxTM acute toxic test and the Ames mutagenicity test.	Gilli et al., 2005
Two sorbents, octadecyl (C_{18}) and MWNTs were individually evaluated as sorbents in passive sampling devices as biomimetic samplers to assess the uptake of PAHs from soil. C_{18} -PSDs were an excellent biomimetic tool for PAHs with a low molecular weight in	C_{18} -PSDs, MWNTs	PAHs	Adult earthworms (<i>Eisenia fetida</i>)	Li et al. (2013)

(continued on next page)

Table 4 (continued)

Remarks	Type of sampler	Target analytes	Bioassay/Biomarker	Reference
complex exposure conditions with different soil types, types of PAHs, aging periods, and initial PAH concentrations in soil.				
The collection of butter clams was spatially and temporally paired with deployment of sediment pore water passive samplers at 20 locations. A linear regression model was constructed to predict PAH concentrations in the edible fraction of butter clams from the freely dissolved fraction in porewater.	LDPE	PAHs	Butter clams (<i>Saxidomus giganteus</i>)	Minick et al. (2019)
In situ DMG passive sampler assesses metal bioavailability in waters. DMG-labile copper measurements predictive of toxicity to water flea. Copper lability, bioavailability and toxicity were strongly influenced by dissolved organic carbon.	DMG	Copper	Water flea (<i>Ceriodaphnia dubia</i>)	Perez et al. (2016)
In this study, chemical extraction methods, diffusive gradients in thin films (DGT) and bioindicator methods were used to evaluate Cd bioavailability in soils with the same properties but different aging times. DGT is more suitable to reflect Cd bioavailability to barley compared to chemical extraction methods.	DGT	Cd	Plants	Ma et al. (2022)
This study was accomplished by the adoption of a novel combination of DGTs in-situ passive sampling coupled with high-performance liquid chromatography/mass spectrometry analysis (HPLC/MS) and the Yeast Estrogen Screen (YES). Estradiol equivalency quantities, integrated in time, were evaluated theoretically (cEEQ) by DGT-HPLC/MS and experimentally (EEQ) by DGT-YES assay.	DGT	Estrogenic compounds that include 17 α -ethynylestradiol (EE2), 17 β -estradiol (E2) bisphenol A (BPA), and bisphenol AF (BPAF)	Yeast Estrogen Screen (YES)	Luele et al. (2022)
This review reports different approaches for monitoring the presence of organic contaminants in marine environments. From the traditional standard chromatographic methodologies coupled to different detectors to the recent advances in sensor technology, different strategies have been adopted by researchers aiming to provide more comprehensive, realistic and accurate environmental monitoring data sets.	Different passive sampling techniques	Organic contaminants	Marine biota	da Costa Filho et al. (2022)
A PIM is proposed as passive sampler material and compared with two filamentous fungi for As(V) uptake. A linear uptake profile as a function of time was observed. The correlation coefficients between the PIM passive sampler with <i>Aspergillus niger</i> ($r = 0.83$) and <i>Rhizopus</i> sp. ($r = 0.13$) uptake, show that the first species is the best modeled by the PIM.	PIM	As(V)	Filamentous fungi (<i>Aspergillus niger</i> and <i>Rhizopus</i> sp.)	Rojas-Chaila et al. (2021)
The coupling of passive sampling and in vivo bioassays with early life stages of fish shows promise as a method to assess the potential for risks from biologically available fractions of organic contaminants in water. A novel aspect of the present study is the development of a bioassay procedure with early life stages of lake whitefish involving exposures at low temperatures over durations of time that are longer than the bioassays with more conventional model fish species.	SPMDs	PAHs	Japanese medaka (<i>Oryzias latipes</i>) and lake whitefish (<i>Coregonus clupeaformis</i>)	Buell et al. (2021)
The environmental bioavailability of copper was determined using an HFSLM device as a chemical surrogate and two microalgae species. Several experimental conditions were studied: pH, organic matter, inorganic anions, and concomitant cations. The results indicated a strong relationship between the response given by the HFSLM and the microalgae species with free copper concentrations measured by an ion selective electrode (ISE), in accordance with the free-ion activity model (FIAM).	HFSLM	Cu(II)	Microalgae species (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> and <i>Scenedesmus acutus</i>)	Rodríguez-Morales et al. (2015)
The environmental bioavailability of zinc (II) was determined using two microalgae species and estimated using an HF-SLM device as the	HFSLM	Zn(II)	Microalgae species (<i>Scenedesmus acutus</i> and <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)	Rodríguez-Morales et al. (2017)

(continued on next page)

Table 4 (continued)

Remarks	Type of sampler	Target analytes	Bioassay/Biomarker	Reference
chemical surrogate. The results showed strong positive correlation coefficients between the responses given by the HF-SLM and the microalgae species ($r = 0.900$ for <i>S. acutus</i> and $r = 0.876$ for <i>P. subcapitata</i>) in multivariate environments (changes in pH, calcium, humic and citrate concentrations).				
A simple tool based on a PIM intended to monitor Zn in river water by mimicking metal accumulation in the biofilm was presented. The results for Zn accumulation with the PIM-based probe were found to be comparable to those obtained for a biofilm confirming the effectiveness of this new probe in mimicking Zn accumulation in the biofilm.	PIM	Zn	Biofilm	Anticó et al. (2020)
A strong positive correlation ($R^2 = 0.97$ – 1.00 , $p < 0.001$) between the mass of METH uptake by the DGT and the METH concentrations in vivo in zebrafish was found. Similarly, there was also a significant correlation ($R^2 = 0.95$, $p < 0.001$) between the AMP concentration in zebrafish and the mass of AMP uptake by the DGT at a METH exposure concentration of $1.0 \mu\text{g/L}$.	DGT	Methamphetamine (METH) and its metabolite Amphetamine (AMP)	Zebrafish (<i>Danio rerio</i>)	Yin et al., 2019
Comparable estrogen activities in water samples measured by o-DGT and grab sampling were obtained, confirming that o-DGT can be efficiently used in various aquatic systems. The advantage of the sampling and measuring method is that very low, time averaged estrogenic activities can be determined, with a minimum of sample treatment. The risk of sample contamination is very low as well as the cost of the whole analytical procedure.	o-DGT	Estrogen and estrogen-like compounds	Estrogen Responsive Elements-Chemically Activated Luciferase gene expression (ERE-CALUX)	Guo et al. (2019)
The detection limit of this combined DGT/ERE-CALUX method for 1 day of sampling ($0.026 \pm 0.003 \text{ ng L}^{-1}$ of E2) was significantly lower than that obtained by spot sampling combined with GC-MS/MS or LC-MS/MS analysis (0.1 – 7.0 ng L^{-1}). The method is independent of pH (5–8), ionic strength (0.001 – 0.5 M), and dissolved organic matter (DOM; concentrations up to 30 mg L^{-1}).	DGT	Estrogens	Luciferase gene expression bioassay (CALUX)	Guo et al. (2017)

sampler material, the medium being sampled, and the analyte of interest.

- i. To continue the research on the chemical and toxicological data interpretation.
- j. To continue the integration between computer modeling and passive samplers (e.g., Quantitative structure-permeability relationships (QSPR), BLM, FIAM).

6. Conclusions

Implementing ERA legislation and methods is challenging. Through the triad approach by integrating three LoE (chemical, ecological, and ecotoxicological), based on the WoE, it is possible to obtain more accurate and precise information on the environmental quality status of aquatic systems. The incorporation of passive sampling monitoring into each LoE allows a more integrative and holistic form to obtain information that can be used to improve legislation, prevent risks and impacts due to chemical contamination, as well as optimize bioremediation process at aquatic sites. As exemplified in the present review, passive sampling can be integrated as an important part of the different LoEs to decrease uncertainties, thus, to provide support on the status of water bodies.

The information generated by passive samplers combined with that obtained by theoretical approaches, as FIAM and BLM, and their responses used in complementary form with those obtained by bioassays or measured parameters using biomarkers and ecological indexes or

indicators is very promising within ERA. In a similar way as bio-indicators, passive samplers can be used to give information about early warning, compliance, and diagnosis indications of contamination, toxicity, and environmental changes. Considerations about the suitability of passive samplers for routine use in terms of its handling, biofouling characteristics, their applicability to sediments analysis, and their possibilities for equilibrium and non-equilibrium sampling should be evaluated before selecting one of such devices. As passive sampling can be used for different types of contaminants depending on the type of sampler, they can also be used in conjunction to provide information about a broad range of contaminants from hydrophobic to hydrophilic compounds and metal ions. Finally, as the costs of passive sampling are not substantially larger than measuring total concentrations, the added value to complement bioaccumulation assays and toxicity test worths its monitoring use.

Author contribution statement

Conceptualization, ER and MM-S; methodology, ER, MM-S; formal analysis, ER and MM-S; investigation, MM and JAJ; resources, ER and MM-S; writing—original draft preparation, MM and JAJ; writing—review and editing, MM, ER and MM-S; supervision, ER; project administration, ER; funding acquisition, ER and MM-S.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgments

This research was funded by the Centre for Functional Ecology (UID/BIA/04004/2020) and Terra (LA/P/0092/2020) Strategic Projects, within the PT2020 Partnership Agreement and Compete 2020. MM-S is a contracted researcher (IT057-18-7285, nr. 71) supported by the Portuguese Foundation for Science and Technology (nr. 1370). It also received support from DGAPA-UNAM grant number PAPIIT IN229219. ER and MM thank Q. Nadia Marcela Munguía Acevedo and Q.F.B. María Guadalupe Espejel Maya for technical services. MM acknowledges to CONACYT for her PhD. Scholarship.

Acronyms

APS	(Active and passive sampling)
BLM	(Biotic ligand model)
DET	(Diffusive equilibration in thin films)
DGT	(Diffusive gradients in thin films)
DIFS	(DGT-induced fluxes in soils)
DMG	(Diffusive Milli-Gel)
DOM	(Dissolved organic matter)
eDGT	(Equilibrium-diffusive gradients in thin films)
FIAM	(Free ion activity model)
HFSLM	(Hollow-fiber supported liquid membrane)
HLB	(Hydrophilic-lipophilic balanced)
HOCs	(Hydrophobic organic chemicals)
LDPE	(Low density polyethylene)
MWNTs	(Multi-walled carbon nanotubes)
NOM	(Natural organic matters)
NSPDS	(Nylon-screen passive diffusion samplers)
OCs	(Organochlorine pesticides)
o-DGT	(Organic diffusive gradients in thin films)
PAHs	(Polycyclic aromatic hydrocarbons)
PCBs	(Polychlorinated biphenyls)
PDBs	(Polyethylene diffusion bag samplers)
PDMS	(Polydimethylsiloxane)
PEDs	(Polyethylene devices)
PES	(Polyethersulfone)
PFAS	(Per- and polyfluoroalkyl substances)
PISCES	(Passive in-situ concentration extraction sampler)
POCIS	(Polar organic chemical integrative sampler)
POM	(Polyoxymethylene)
PRCs	(Performance reference compounds)
PSM	(Passive sampling methods)
PTFE	(Polytetrafluoroethylene)
PVDF	(Polyvinylidene fluoride)
PVDs	(Passive vapor diffusion samplers)
QSPR	(Quantitative structure-permeability relationships)
RPPS	(Rigid porous polyethylene samplers)
SLM	(Supported liquid membrane)
SLMD	(Stabilized liquid membrane device)
SPME	(Solid-phase microextraction)
SPMDs	(Semipermeable membrane devices)
SR	(Silicone rubber)

References

- Aguilar-Martínez, R., Gómez-Gómez, M.M., Greenwood, R., Mills, G.A., Vrana, B., Palacios-Corvillo, M.A., 2009. Application of Chemcatcher passive sampler for monitoring levels of mercury in contaminated river water. *Talanta* 77, 1483–1489. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.09.037>.
- Allan, L.J., Vrana, B., Greenwood, R., Mills, G.A., Roig, B., Gonzalez, C., 2006. A “toolbox” for biological and chemical monitoring requirements for the European Union’s Water Framework Directive. *Talanta* 69, 302–322. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.09.043>.
- Almeida, M.I.G.S., Silva, A.M.L., Coleman, R.A., Pettigrove, V.J., Cattrall, R.W., Kolev, S. D., 2016. Development of 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>.
- Almeida, M.I.G.S., Cattrall, R.W., Kolev, S.D., 2017. Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis - a review. *Anal. Chim. Acta* 987, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.07.032>.
- Alvarez, D., 2019. Overview of Passive Samplers for Assessing Contaminants in Water. Columbia Environmental Research Center accessed on February 15th, 2023). <https://www.usgs.gov/media/images/overview-passive-samplers-assessing-contaminants-water>.
- Amato, E.D., Pfeiffer, F., Estoppey, N., Subotic, D., Herweyer, L., Breugelmans, T., Weyn, M., Du Bois, E., 2021. Field application of a novel active-passive sampling technique for the simultaneous measurement of a wide range of contaminants in water. *Chemosphere* 279, 130598. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130598>.
- American Veterinary Medical Association, 2008. One Health: A New Professional Imperative. One Health Initiative Task Force: Final Report. Retrieved from: https://www.avma.org/sites/default/files/resources/onehealth_final.pdf.
- Amiard-Triquet, C., Amiard, J.-C., Mouneyrac, C., 2015. Predictive ecotoxicology and environmental assessment. In: *Aquatic Ecotoxicology. Advancing Tools for Dealing with Emerging Risks*. Elsevier Inc. Waltham, MA. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800949-9.00019-X>.
- Anderson, K.A., Seck, D., Hobbie, K.A., Traore, A.N., McCartney, M.A., Ndaye, A., Forsberg, N.D., Halgh, T.A., Sower, G.J., 2014. Passive sampling devices enable capacity building and characterization of bioavailable pesticide along the Niger, Senegal and Bani Rivers of Africa. *Phil. Trans. R. Soc. B* 369, 20130110. <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0110>.
- Ansari, T.M., Marr, L.L., Tariq, N., 2004. Heavy metals in marine pollution perspective- A mini review. *J. Appl. Sci.* 4, 1–20. <https://doi.org/10.3923/jas.2004.1.20>.
- Anticó, E., Fontàs, C., Vera, R., Mostazo, G., Salvadó, V., Guasch, H., 2020. A novel Cyphos II 104-based polymer inclusion membrane (PIM) probe to mimic biofilm zinc accumulation. *Sci. Total Environ.* 715, 136938. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136938>.
- Arslan, Ö.C., Karaslan, M.A., 2017. Bioavailability of sea urchin to aquatic toxicity tests. *J. Aquat. Pollut. Toxicol.* 1 (1). Retrieved from: <http://www.imedpub.com/aquat-pollution-and-toxicology/>.
- Baird, D.J., Brown, S.S., Lagadic, L., Liess, M., Maltby, L., Moreira-Santos, M., Schulz, R., Scott, G.I., 2007. In situ-based effects measures: determining the ecological relevance of measured responses. *Integrated Environ. Assess. Manag.* 3, 259–267. <https://doi.org/10.1897/ieam.2006.031.1>.
- 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>.
- Bautista-Flores, A.N., Rodríguez de San Miguel, E., de Gyves, J., Jönsson, J.Å., 2011. Nickel (II) preconcentration and speciation analysis during transport from aqueous solutions using a hollow-fiber permeation liquid membrane (HFPLM) device. *Membranes* 1, 217–231. <https://doi.org/10.3390/membranes1030217>.
- Bland, G., Rao, B., Reible, D., 2020. Evaluating the transport of Hg(II) in the presence of natural organic matter through a diffusive gradient in a thin-film passive sampler. *Sci. Total Environ.* 749, 141217. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141217>.
- Blasco, J., Araújo, C.V.M., Ribeiro, R., Moreira-Santos, M., 2020. Do contaminants influence the spatial distribution of aquatic species? How new perspectives on ecotoxicological assays might answer this question. *Environ. Toxicol. Chem.* 39, 7–8. <https://doi.org/10.1002/etc.4594>.
- Boehm, P.D., Page, D.S., Brown, J.S., Neff, J.M., Bence, A.E., 2005. Comparison of mussels and semi-permeable membrane devices as intertidal monitors of polycyclic aromatic hydrocarbons at oil spill sites. *Mar. Pollut. Bull.* 50, 740–750. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.02.002>.
- Brand, E., Peijnenburg, W., Goenbergh, B., Vink, J., Lijzen, J., ten Hulshcher, D., Jonker, C., Romkens, P., Roex, E., 2009. Towards implementation of bioavailability measurements in the Dutch regulatory framework. *Rijksinst. Volksgezond. Milieu RIVM Rapp.* 711701084. <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/711701084.pdf>.
- Brand, E., Lijzen, J., Peijnenburg, W., Swartjes, F., 2013. Possibilities of implementation of bioavailability methods for organic contaminants in the Dutch quality assessment framework. *J. Hazard Mater.* 261, 833–839. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.066>.
- Bratkic, A., Klun, K., Gao, Y., 2019. Mercury speciation in various aquatic systems using passive sampling technique of diffusive gradients in thin-film. *Sci. Total Environ.* 663, 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.241>.
- British Standards Institution (BSI), 2006. Determination of priority pollutants in surface water using passive sampling. BSI PAS 61:2006). <https://webstore.anisi.org/standards/bsi/pas612006>.

- Brown, P.L., Markich, S.J., 2000. Evaluation of the free ion activity model of metal-organism interaction. Extension of the conceptual model. *Aquat. Toxicol.* 51, 177–194. [https://doi.org/10.1016/S0166-4453\(00\)00115-6](https://doi.org/10.1016/S0166-4453(00)00115-6).
- Budzinski, H., Dévier, M., 2013. POCIS passive samplers in combination with bioassay-directed chemical analyses. In: Fézard, J.-F., Blaise, C. (Eds.), *Encyclopedia of Aquatic Ecotoxicology*. https://doi.org/10.1007/978-94-007-5704-2_80.
- Buell, M.-C., Drouillard, K., Metcalfe, C.D., 2021. Ecotoxicological risks from dissolved organic contaminants in a contaminated bay: combining passive sampling with *in vivo* bioassays. *J. Gt. Lakes Res.* 47, 1365–1375. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2021.07.001>.
- Burgess, R.M., Driscoll, S.B.K., Burton, G.A., Ghosh, U., Gschwend, P.M., Reible, D., Ahn, S., Thompson, T., 2017. Laboratory, Field, and Analytical Procedures for Using Passive Sampling in the Evaluation of Contaminated Sediments: User's Manual. U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development National Health and Environmental Effects Research Laboratory. Strategic Environmental Research and Development Program (SERDP)/Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP). U.S. EPA/SERDP/ESTCP, 2017.
- Burton, G.A., Chapman, P.M., Smith, E.P., 2002. Weight-of-Evidence approaches for assessing ecosystem impairment. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 8, 1657–1673. <https://doi.org/10.1080/2002891057547>.
- Buzier, R., Guibal, R., Lissalde, S., Goubaud, G., 2019. Limitation of flow effect on passive sampling accuracy using POCIS with the PRC approach or o-DGT: a pilot-scale evaluation for pharmaceutical compounds. *Chemosphere* 222, 628–636. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.181>.
- Chen, R., Gao, T., Cheng, N., Ding, G., Wang, Q., Shi, R., Hu, G., Cai, X., 2021a. Application of DGT/DIFS to assess bioavailable Cd to maize and its release in agricultural soils. *J. Hazard Mater.* 411, 124837. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124837>.
- Chen, Y., Wang, Y., Zheng, R., Wen, J., Li, J.-Y., Wang, Q., Yin, J., 2021b. Stabilization of heavy metals in sediments: a bioavailability-based assessment of carbon adsorbent efficacy using diffusive gradients in thin films. *Aquac. Fish.* 6, 601–608. <https://doi.org/10.1016/j.aaf.2020.07.007>.
- Crane, M., Burton, G.A., Culp, J.M., Greenberg, M.S., Munkittrick, K.R., Ribeiro, R., Salazar, M.H., St-Jean, S.D., 2007. Review of aquatic *in situ* approaches for stressor and effect diagnosis. *Integrated Environ. Assess. Manag.* 3, 234–245. <https://doi.org/10.1897/ieam.2006.027.1>.
- Critto, A., Torresan, S., Semenzin, E., nvie, S., Mesman, M., Schouten, A.J., Rutgers, M., Marcomini, A., 2007. Development of a site-specific ecological risk assessment for contaminated sites: Part I. A multi-criteria based system for the selection of ecotoxicological tests and ecological observations. *Sci. Total Environ.* 379, 16–33. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.02.035>.
- Cui, X., Mayer, P., Gan, J., 2013. Methods to assess bioavailability of hydrophobic organic contaminants: principles, operations, and limitations. *Environ. Pollut.* 172, 223–234. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.09.013>.
- Cusnir, R., Steinmann, P., Christl, M., Bochud, F., Froidevaux, P., 2015. Speciation and bioavailability measurements of environmental plutonium using diffusion in thin films. *J. Vis. Exp.* 105, e53188. <https://doi.org/10.3791/53188>.
- da Costa Filho, B.M., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T.A.P., 2022. Environmental monitoring approaches for the detection of organic contaminants in marine environments: a critical review. *Trends Environ. Anal. Chem.* 33, e00154. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2022.e00154>.
- De Baat, M.L., Van der Oost, R., Van der Lee, G.H., Wieringa, N., Hamers, T., Verdonshot, P., F. M., De Voigt, P., Kraak, M., H. S., 2020. Advancements in effect-based surface water quality assessment. *Water Res.* 183, 116017. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116017>.
- De Macedo Couto, R., Brandespin, D.F., 2020. A review of the One Health concept and its application as a tool for policy-makers. *Int. J. One Health* 6, 83–89. <https://doi.org/10.14202/IJOH.2020.83-89>.
- Depledge, M.H., Galloway, T.S., 2005. Healthy animals, healthy ecosystems. *Front. Ecol. Environ.* 3, 251–258. <https://doi.org/10.2307/3868487>.
- Driscoll, S.K., Shock, S., Pietari, J., 2016. Passive samplers and environmental sensors: applications in strategic site management. *Environ. Perspect.* 2. <https://www.exp-ont.com/~media/files/passive-samplers.pdf?la=en>.
- Ernstberger, H., Davison, W., Zhang, H., 2002. Determination of chromium speciation in natural systems using DGT. *Anal. Bioanal. Chem.* 373, 873–879. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1370-3>.
- Essack, S.Y., 2018. Environment: the neglected component of the One Health triad. *Lancet Planet. Health* 2, E238–E239. [https://doi.org/10.1016/S2542-5196\(18\)30124-4](https://doi.org/10.1016/S2542-5196(18)30124-4).
- Esteve-Turrillas, F.A., Pastor, A., Yusa, B., de la Guardia, M., 2007. Using semi-permeable membrane devices as passive samplers. *Trends Anal. Chem.* 26, 703–712. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.05.006>.
- European Commission, 2000. The Benefits of the European Green Deal. Retrieved from. https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_es#thebenefitsoftheeuropeanredeal.
- Galloway, T.S., 2006. Biomarkers in environmental and human health risk assessment. *Mar. Pollut. Bull.* 53, 606–613. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.08.013>.
- Gerhardt, A., 2022. Bioindicator species and their use in biomonitoring. *Environ. Monitor. Vol. 1—Bioindicator Species and Their Use in Biomonitoring, Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*.
- Ghosh, U., Driscoll, S.K., Burgess, R.M., Jonker, M.T.O., Reible, D., Gobas, F., Choi, Y., Apitz, S.E., Maruya, K.A., Gala, W.R., Mortimer, M., Beegan, C., 2014. Passive sampling methods for contaminated sediments: practical guidance for selection, calibration, and implementation. *Integrated Environ. Assess. Manag.* 10, 210–223. <https://doi.org/10.1002/ieam.1507>.
- Gilli, G., Schilro, T., Pignata, C., Traversi, D., Carraro, E., Baiocchi, C., Algotti, R., Giacosa, D., Fea, E., 2005a. Application of semipermeable membrane device for assessing toxicity in drinking water. *Chemosphere* 61, 1691–1699. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.085>.
- Gilli, G., Schilro, T., Pignata, C., Traversi, D., Carraro, E., Baiocchi, C., Algotti, R., Giacosa, D., Fea, E., 2005b. Application of semipermeable membrane device for assessing toxicity in drinking water. *Chemosphere* 61, 1691–1699. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.085>.
- Gonzalez, L.-I., Amouroux, I., Guesdon, S., Menet-Nédélec, F., 2022. An international intercomparison exercise on passive samplers (DGT) for monitoring metals in marine waters under a regulatory context. *Sci. Total Environ.* 847, 157499. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157499>.
- González-Albarrán, R., de Gyves, J., Rodríguez de San Miguel, E., 2020. Influence of some physicochemical parameters on the passive sampling of copper (II) from aqueous medium using a polymer inclusion membrane device. *Environ. Pollut.* 258, 113474. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113474>.
- Górecki, T., Namiesnik, J., 2002. Passive sampling. *Trends Anal. Chem.* 21, 276–291. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00407-7](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00407-7).
- Greenwood, R., Mills, G.A., Roig, B., 2007a. Introduction to emerging tools and their use in water monitoring. *Trends Anal. Chem.* 26, 263–267. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2006.12.006>.
- Greenwood, R., Mills, G.A., Vrana, B., 2007b. Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring. *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. 48. Elsevier, Amsterdam.
- Guan, D.-X., 2019. Diffusive gradients in thin-films (DGT): an effective and simple tool for assessing contaminant bioavailability in waters, soils and sediments. *Environ. Health* 2, 111–124. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11403-4>, 2nd edition.
- Guigues, N., Lardy-Fontan, S., Villeneuve, A., Mansuit, P., Welsch, S., Lalere, B., 2022. Passive sampling as an alternative strategy to monitor metals and PAHs trends at an upstream and rural catchment: a French case study. *SN Appl. Sci.* 4, 104. <https://doi.org/10.1007/s42452-022-04990-5>.
- Guo, W., Van Langenhove, K., Denison, M.S., Baeyens, W., Elskens, M., Gao, Y., 2017. Estrogenic activity measurements in water using diffusive gradients in thin-film coupled with an estrogen bioassay. *Anal. Chem.* 89, 13357–13364. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b03537>.
- Guo, W., Van Langenhove, K., Vandermarken, T., Denison, M.S., Elskens, M., Baeyens, W., Gao, Y., 2019. *In situ* measurement of estrogenic activity in various aquatic systems using organic diffusive gradients in thin-film coupled with ERE-CALUX bioassay. *Environ. Int.* 127, 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.027>.
- Hale, S., 2014. Passive Sampling for Monitoring Fate and Transport of Organic Contaminants – Field Examples, vol. 1. *Innlegg Fra Møter I Foreningen*, pp. 48–55. <https://vannforeningen.no/wp-content/uploads/2015/06/2014.898041.pdf>.
- Han, L., Zhao, X., Jin, J., Gao, B., Yang, Y., Sun, K., Li, F., 2019. Using sequential extraction and DGT techniques to assess the efficacy of plant- and manure-derived hydrochar and pyrochar for alleviating the bioavailability of Cd in soils. *Sci. Total Environ.* 678, 543–550. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.039>.
- Harmens, J., 2007. Measuring bioavailability: from a scientific approach to standard methods. *J. Environ. Qual.* 36, 1420–1428. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0492>.
- Harper, M.P., Davison, W., Tych, W., 2000. DIFS—a modelling and simulation tool for DGT induced trace metal remobilisation in sediments and soils. *Environ. Model. Software* 15, 55–66. [https://doi.org/10.1016/S1364-8152\(99\)00027-4](https://doi.org/10.1016/S1364-8152(99)00027-4).
- Hirose, K., 2006. Chemical speciation of trace metals in seawater: a review. *Anal. Sci.* 22, 1055–1063. <https://doi.org/10.2116/analsci.22.1055>.
- Hoffman, D.J., Rattner, B.A., Burton Jr., G.A., Cairns Jr., J., 2003. *Handbook of Ecotoxicology*, second ed. United States of America, CRC Press.
- Hong, Y.K., Yoon, D.H., Kim, J.W., Chae, M.J., Ko, B.K., Kim, S.C., 2020. Ecological risk assessment of heavy metal-contaminated soil using the triad approach. *J. Soils Sediments* 21, 2732–2743. <https://doi.org/10.1007/s11368-020-02750-9>.
- Hough, R.L., Tye, A.M., Crout, N.M.J., McGrath, S.P., Zhang, H., Young, S.D., 2005. Evaluating a 'Free Ion Activity Model' applied to metal uptake by *Lolium perenne* L. grown in contaminated soils. *Plant Soil* 270, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s11104-004-1658-5>.
- Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC), 2005. Technology Overview of Passive Sampler Technologies. DSP-4. Interstate Technology & Regulatory Council, Washington, D.C. Authoring Team. www.itrcweb.org.
- Jensen, J., Mesman, M. (Eds.), 2006. Ecological Risk Assessment of Contaminated Land: Decision Support for Site Specific Investigations. Retrieved from. https://www.researchgate.net/publication/27451385_Ecological_Risk_Assessment_of_Contaminated_Land-Decision_Support_for_Site_Specific_Investigations.
- Ji, X., Challis, J.K., Brinkmann, M., 2022a. A critical review of diffusive gradients in thin films technique for measuring organic pollutants: potential limitations, application to solid phases, and combination with bioassays. *Chemosphere* 287, 132352. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132352>.
- Ji, X., Challis, J.K., Cantin, J., Cardenas Perez, A.S., Gong, G., Giesy, J.P., Brinkmann, M., 2022b. A novel passive sampling and sequential extraction approach to investigate desorption kinetics of emerging organic contaminants at the sediment-water interface (2022). *Water Res.* 217, 118455. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118455>.
- Khulu, S., Neube, S., Nuapia, Y., Madikizela, L., Mavhunga, E., Chimuka, L., 2022. Development and application of a membrane assisted solvent-extraction-microbially imprinted polymer based passive sampler for monitoring of selected pharmaceuticals in surface water. *Water Res.* 225, 119145. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119145>.

- Knutsson, J., 2013. Ph.D.Th. Passive Sampling for Monitoring of Inorganic Pollutants in Water. Chalmers University of Technology. <https://publications.lib.chalmers.se/r/ecords/fulltext/176403/176403.pdf>.
- Kot, A., Namiesnik, J., 2000. The role of speciation in analytical chemistry. *Trends Anal. Chem.* 19, 69–79. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(99\)00195-8](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(99)00195-8).
- Kröger, S., Law, R.J., 2005. Sensing the sea. *Trends Biotechnol.* 23, 250–256. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2005.03.004>.
- Kuswandi, B., Nitti, F., Almeida, M.I.G.S., Kolev, S.D., 2020. Water monitoring using polymer inclusion membranes: a review. *Environ. Chem. Lett.* 18, 129–150. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00930-9>.
- Li, S., Anderson, T.A., Maul, J.D., Shrestha, B., Green, M.J., Cañas-Carrell, J.E., 2013. Comparative studies of multi-walled carbon nanotubes (MWNs) and octadecyl (C₁₈) as sorbents in passive sampling devices for biomimetic uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soils. *Sci. Total Environ.* 461–462, 560–567. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.048>.
- Li, C., Ding, S., Yang, L., Wang, Y., Ren, M., Chen, M., Fan, X., Lichtfouse, E., 2019. Diffusive gradients in thin films: devices, materials, and applications. *Environ. Chem. Lett.* 17, 801–831. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00839-9>.
- Liu, Y., Xie, S., Sun, Y., Ma, L., Lin, Z., Grathwohl, P., Lohmann, R., 2021. In-situ and ex-situ measurement of hydrophobic organic contaminants in soil air based on passive sampling: PAH exchange kinetics, non-equilibrium correction and comparison with traditional estimations. *J. Hazard Mater.* 410, 124646. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124646>.
- Lu, Y., Wang, Z., Huckins, J., 2002. Review of the background and application of triolein-containing semipermeable membrane devices in aquatic environmental study. *Aquat. Toxicol.* 60, 139–153. [https://doi.org/10.1016/S0166-445X\(02\)00056-5](https://doi.org/10.1016/S0166-445X(02)00056-5).
- Lueke, H., Buccirelli, A., Ling, N., 2022. Novel hyphenation of DGT in-situ passive sampling with YES to ascertain the potency of emerging endocrine disruptors in water systems in New Zealand. *Water Res.* 219, 118567. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118567>.
- Ma, P., Tian, T., Dai, Z., Shao, T., Zhang, W., Liu, M., 2022. Assessment of Cd bioavailability using chemical extraction methods, DGT, and biological indicators in soils with different aging times. *Chemosphere* 296, 133931. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133931>.
- Mace, G.M., Norris, K., Fitter, A.H., 2012. Biodiversity and ecosystem services: a multilayered relationship. *Trends Ecol. Evol.* 27, 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2011.08.006>.
- Marrugo-Madrid, S., Turull, M., Zhang, H., Díez, S., 2021. Diffusive gradients in thin films for the measurement of labile metal species in water and soils: a review. *Environ. Chem. Lett.* 19, 3761–3788. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01246-3>.
- Martinez-Haro, M., Beliras, R., Bellas, J., Capela, R., Coelho, J.P., Lopes, I., Moreira-Santos, M., Reis-Henriques, A.M., Ribeiro, R., Miguel Santos, M., Marques, J.C., 2015. A review on the ecological quality status assessment in aquatic systems using community based indicators and ecotoxicological tools: what might be the added value of their combination? *Ecol. Indic.* 48, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.07.024>.
- Marziali, L., Valsecchi, L., 2021. Mercury bioavailability in fluvial sediments estimated using *Chironomus riparius* and diffusive gradients in thin-films (DGT). *Environments* 8, 7. <https://doi.org/10.3390/environments8020007>.
- 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., 2014. Passive sampling methods for contaminated sediments: scientific rationale supporting use of freely dissolved concentrations. *Integrated Environ. Assess. Manag.* 10, 197–209. <https://doi.org/10.1002/ieam.1508>.
- Mebane, C.A., Chowdhury, M.J., De Schampelaere, K.A.C., Lofts, S., Paquin, P.R., Santore, R.C., Wood, C.M., 2020. Metal bioavailability models: current status, lessons learned, considerations for regulatory use, and the path forward. *Environ. Toxicol. Chem.* 39, 60–84. <https://doi.org/10.1002/etc.4560>.
- Menegário, A.A., Marques Yabuki, L.N., Luko, K.S., Williams, P.N., Blackburn, D.M., 2017. Use of diffusive gradient in thin films for in situ measurements: a review on the progress in chemical fractionation, speciation, and bioavailability of metals in waters. *Anal. Chim. Acta* 983, 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.06.041>.
- Merrington, G., An, Y.J., Grist, E.P.M., Jeong, S.W., Rattikannukha, C., Roe, S., Schneider, U., Shihaniopkao, S., Suter II, G.W., Van Dam, R., Van Sprang, P., Wang, J.Y., J. Warne St, M., Yillia, P.T., Zhang, X.W., Leung, K.M.Y., 2014. Water quality guidelines for chemicals: learning lessons to deliver meaningful environmental metrics. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 6–16. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1732-8>.
- Minick, D.J., Paulik, L.B., Smith, B.W., Scott, R.P., Kile, M.L., Rohlman, D., Anderson, K.A., 2019. A passive sampling model to predict PAHs in butter clams (*Saxidomus giganteus*), a traditional food source for Native American tribes of the Salish Sea Region. *Mar. Pollut. Bull.* 145, 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.05.020>.
- Molles, M.C., Sher, A., 2019. *Ecology. Concepts and Applications*, second ed. McGraw-Hill Education, United States.
- Moreira, L.B., Leite, P.R.B.D., de Lara Dias, M., de Castro Martins, C., de Souza Abessa, D. M., 2019. Sediment quality assessment as potential tool for the management of tropical estuarine protected areas in SW Atlantic. *Brazil. Ecol. Indic.* 101, 238–248. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2018.12.052>.
- Moreira-Santos, M., Soaes, A.M.V.M., Ribeiro, R., 2004. An in-situ bioassay for freshwater environments with the microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 59, 164–173. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2003.07.004>.
- Morel, F.M.M., 1983. *Principles of Aquatic Chemistry*. Wiley, NY, pp. 300–309.
- Motsoane, N., Ncube, S., Richards, H., Maiphetho, K., 2020. Technical development and optimization of a passive sampler based on polymer inclusion membrane for uptake of copper, nickel, cobalt, and cadmium in surface waters. *Environ. Technol. Innov.* 19, 100939. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100939>.
- Motsoane, N., Mapiutsoe, X., Richards, H., Tutu, H., Kotze, I., Cukrowska, E., Chimuka, L., 2021. Development and application of passive samplers for determining the fate of toxic metals in wetlands polluted by mining activities. *WRC Rep. No. 2551/1/21*.
- Murillo, D.O., León, D.E., Jiménez, C., 2017. Passive samplers deployment in the ayapel swamp for monitoring temporal dynamics of mercury in the water column. *J. Water Resour. Protect.* 9, 873–880. <https://doi.org/10.4236/jwrp.2017.98058>.
- Narvaez, V.J.F., Lopez, C.A., Molina, F.J., 2013. Passive sampling in the study of dynamic and environmental impact of pesticides in water. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* 68, 147–159. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43029811014>.
- Niyogi, S., Wood, C.M., 2004. Biotic ligand model, a flexible tool for developing site-specific water quality guidelines for metals. *Environ. Sci. Technol.* 38, 6177–6192. <https://doi.org/10.1021/es0496524>.
- Paquin, P.R., Gorsuch, J.W., Apte, S., Batley, G.E., Bowles, K.C., Campbell, P.G.C., Delose, C.G., Di, D.M., Dwyer, T.R.L., Galvez, F., Geneser, R.W., Goss, G.G., Hogstrand, C., Janssen, C.R., McGeer, G.C., Naddy, R.B., Playle, R.C., Santore, R.C., Schneider, U., Stubblefield, W.A., Wu, K.B., 2002. The biotic ligand model: a historical overview. *Comp. Biochem. Physiol., C Toxicol.* 133, 3–35. [https://doi.org/10.1016/S1532-0456\(02\)00112-6](https://doi.org/10.1016/S1532-0456(02)00112-6).
- Peijnenburg, W.J., 2020. Implementation of bioavailability in prospective and retrospective risk assessment of chemicals in soils and sediments. In: J.J. Ortega-Calvo, J.R., Parsons (Eds.), *Bioavailability of Organic Chemicals in Soil and Sediment*. The Handbook of Environmental Chemistry. Springer Nature, Switzerland, pp. 391–422. <https://doi.org/10.1007/978-2020-516>. Retrieved from.
- Peijnenburg, W.J.G.M., Teasdale, P.R., Reible, D., Mondon, J., Bennett, W.W., Campbell, P.G.C., 2014. Passive sampling methods for contaminated sediments: state of the science for metals. *Integrated Environ. Assess. Manag.* 10, 179–196. <https://doi.org/10.1002/ieam.1502>.
- Perez, M., Simpson, S.L., Lespes, G., King, J.J., Adams, M.S., Jarolimek, C.V., Grassl, B., Schaumlöffel, D., 2016. Diffusive Milli-Gels (DMG) for in situ assessment of metal bioavailability: a comparison with labile metal measurement using Chelex columns and acute toxicity to *Ceriodaphnia dubia* for copper in freshwaters. *Chemosphere* 164, 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.006>.
- Pesaento, M., Alberti, G., Biesuz, R., 2009. Analytical methods for determination of free metal ion concentration, labile species fraction and metal complexation capacity of environmental waters: a review. *Anal. Chim. Acta* 631, 129–141. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.10.046>.
- Peterson, S.M., Apte, S.C., Batley, G.E., Coade, G., 1995. Passive sampler for chlorinated pesticides in estuarine waters. *Chem. Speciat. Bioavail.* 7, 83–88. <https://doi.org/10.1080/09542299.1995.11083249>.
- Petty, J.D., Huckins, J.N., Alvarez, D.A., Brumbaugh, W.G., Cranor, W.L., Gale, R.W., Rastall, A.C., Jones-Lepp, T.L., Leiker, T.J., Rostad, C.E., Furlong, E.T., 2004. A holistic passive integrative sampling approach for assessing the presence and potential impacts of waterborne environmental contaminants. *Chemosphere* 54, 695–705. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.08.015>.
- Phillips, R.R., Xu, X., Mills, G.L., Bringolf, R.B., 2018. Impact of natural organic matter and increased water hardness on DGT prediction of copper bioaccumulation by yellow lampmussel (*Lampsilis cariosa*) and fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environ. Pollut.* 241, 451–458. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.059>.
- Pinto, R., Patricio, J., Baeta, A., Fath, B.D., Neto, J.M., Marques, J.C., 2009. Review and evaluation of estuarine biotic indices to assess benthic condition. *Ecol. Indic.* 9, 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2008.01.005>.
- Qin, C., Xu, X., Peck, E., 2022. Metal removal by a free surface constructed wetland and prediction of metal bioavailability and toxicity with diffusive gradients in thin films (DGT) and biotic ligand model (BLM). *Environ. Manag.* 69, 994–1004. <https://doi.org/10.1007/s00267-021-01567-7>.
- Quattrini, F., 2018. Ph.D.Th. Emerging Techniques for Inorganic Metal Speciation and Bioavailability. Universitat de Lleida. <http://hdl.handle.net/10803/664422>.
- Rodríguez de San Miguel, E., Liu, J.-F., Mayer, P., Jönsson, J.A., 2008. Multivariate analysis of selected metal ion transport through a hollow-fiber supported liquid membrane device used for passive sampling monitoring. *Solvent Extr. Ion Exch.* 26, 602–623. <https://doi.org/10.1080/0736290802301556>.
- Rodríguez, J.G., Amouroux, I., Belzunce-Segarra, M.J., Bersuder, P., Bolam, T., Caetano, M., Carvalho, I., Correia dos Santos, M.M., Fones, G.R., Gonzalez, J.-L., Guesdon, S., Larreta, J., Marras, B., McHugh, B., Menet-Nedelec, F., Menchaca, I., Millan Gabet, V., Montero, N., Nolan, M., Regan, F., Robinson, C.D., Rosa, N., Rodrigo Sanz, M., Schintu, M., White, B., Zhang, H., 2021. Assessing variability in the ratio of metal concentrations measured by DGT-type passive samplers and spot sampling in European seawaters. *Sci. Total Environ.* 783, 147001. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147001>.
- 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 (*Oseudokirchneriella subcapitata* and *Scenedesmus acutus*). *Environ. Pollut.* 206, 712–719. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.08.011>.
- Rodríguez-Morales, E., Rodríguez de San Miguel, E., de Gyves, J., 2017. 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>.
- Roig, N., Nadal, M., Sierra, J., Ginebreda, A., Schuhmacher, 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>.
- Rojas-Challa, Y., Rodríguez de San Miguel, E., de Gyves, J., 2020. Response surface methodology approach applied to the study of arsenic (V) migration by facilitated transport in polymer inclusion membranes. *Water Air Soil Pollut.* 231, 33. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4347-y>.
- Rojas-Challa, Y., de Gyves, J., Ortega-Muñoz, R., Montiel-Aguirre, F., González-Albarrán, R., Rodríguez de San Miguel, E., 2021. Comparative study of as (V) uptake in aqueous medium by a polymer inclusion membrane-based passive sampling device and two filamentous fungi (*Aspergillus niger* and *Rhizopus* sp.). *Chemosphere* 272, 129920. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129920>.
- Romero, R., Jönsson, J.Å., 2005. Determination of free copper concentrations in natural waters by using supported liquid membrane extraction under equilibrium conditions. *Anal. Bioanal. Chem.* 381, 1452–1459. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3116-5>.
- Ruiz Cánovas, C., Basallote, M.D., Borrego, P., Millán-Becerro, R., Pérez-López, R., 2020. Metal partitioning and speciation in a mining-impacted estuary by traditional and passive sampling methods. *Sci. Total Environ.* 722, 137905. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137905>.
- Sanders, J.P., McBurney, A., Gilmour, C.C., Schwartz, G.E., Washburn, S., Driscoll, S.B. K., Brown, S.S., Ghosh, U., 2020. Development of a novel equilibrium passive sampling device for methylmercury in sediment and soil porewaters. *Environ. Toxicol. Chem.* 39, 323–334. <https://doi.org/10.1002/etc.4631>.
- Schmidt, K., Paul, S.A.L., Achterberg, E.P., 2022. Assessing the availability of trace metals including rare earth elements in deep ocean waters of the Clarion Clipperton Zone, NE Pacific: application of an in situ DGT passive sampling method. *Trends Anal. Chem.* 155, 116657. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116657>.
- Segovia Estrada, L., Juhel, G., Hana, P., Kelly, B.C., Lee, W.K., Bayen, S., 2017. Multi-tool assessment of trace metals in mangroves combining sediment and clam sampling, DGT passive samplers and caged mussels. *Sci. Total Environ.* 574, 847–857. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.055>.
- Shakallis, A.G., Fallowfield, H., Ross, K.E., Whitley, H., 2022. The application of passive sampling devices in wastewater surveillance. *Water* 14, 3478. <https://doi.org/10.3390/w14213478>.
- Shen, X., Reible, D., 2019. An analytical model for the fate and transport of performance reference compounds and target compounds around cylindrical passive samplers. *Chemosphere* 232, 489–495. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.198>.
- Sierra, J., Roig, N., Giménez Papiol, G., Pérez-Gallego, E., Schuhmacher, M., 2017. Prediction of the bioavailability of potentially toxic elements in freshwaters. Comparison between speciation models and passive samplers. *Sci. Total Environ.* 605 (606), 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.136>.
- Silins, I., Högberg, J., 2011. Combined toxic exposures and human health: biomarkers of exposure and effect. *Int. J. Environ. Res. Publ. Health* 8, 629–647. <https://doi.org/10.3390/ijerph8030629>.
- Smedes, F., Bakker, D., de Weert, J., 2010. The Use of Passive Sampling in WFD Monitoring. The Possibilities of Silicon Rubber as a Passive Sampler, 1202337-004-BGS-0027, Deltares. <https://puc.overheid.nl/rijkswaterstaat/doc/PUC.145941.31/>.
- Smith, K.E.C., Jeong, Y., 2021. Passive sampling and dosing of aquatic organic contaminant mixtures for ecotoxicological analyses. *Environ. Sci. Technol.* 55, 9538–9547. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c08067>.
- Sochaczewski, L., Tych, W., Zhang, H., 2007. 2D DGT induced fluxes in sediments and soils (2D DIFS). *Environ. Model. Software* 22, 14–23. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2005.09.008>.
- Sonavane, M., Schollée, J.E., Hidas, A.O., Creusot, N., Brion, F., Suter, M.J., Hollender, J., Ait-Aissa, S., 2018. An integrative approach combining passive sampling, bioassays, and effect-directed analysis to assess the impact of wastewater effluent. *Environ. Toxicol. Chem.* 37, 2079–2088. <https://doi.org/10.1002/etc.4155>.
- Song, Z., Song, G., Tang, W., Yan, D., Han, M., Shan, B., 2020. Determining cadmium bioavailability in sediment profiles using diffusive gradients in thin films. *J. Environ. Sci.* 91, 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.01.025>.
- Taylor, A.C., Fones, G.R., Vrana, B., Mills, G.A., 2021. Applications for passive sampling of hydrophobic organic contaminants in water—a review. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 51, 20–54. <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1675043>.
- Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.-G., Muntau, H., Van Leeuwen, H. P., Lobinski, R., 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC recommendations 2000). *Pure Appl. Chem.* 72, 1453–1470. <https://doi.org/10.1351/pac200072081453>.
- Toušová, Z., Vrana, B., Smutná, M., Novák, J., Klučárová, V., Grabic, R., Slobodník, J., Giesy, J.P., Hilscherová, K., 2019. Analytical and bioanalytical assessments of organic micropollutants in the Bosna River using a combination of passive sampling, bioassays, and multi-residue analysis. *Sci. Total Environ.* 650, 1599–1612. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.336>.
- United States Environmental Protection Agency, 1998. Guidelines for Ecological Risk Assessment Federal Register. Retrieved from https://www.epa.gov/sites/default/files/2014-11/documents/eco_risk_assessment1998.pdf.
- Väänänen, K., Leppänen, M.T., Chen, X., Akkanen, J., 2018. Metal bioavailability in ecological risk assessment of freshwater ecosystems: from science to environmental management. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 147, 430–446. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.064>.
- Van Leeuwen, H.P., Town, R.M., Buffle, J., Cleven, R.F.M.J., Davison, W., Puy, J., Van Riemsdijk, 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>.
- Vegter, J., Lowe, J., Kasamas, H., 2002. Sustainable management of contaminated land: an overview. CLARINET, Austria. Available at: www.commonforum.eu. (Accessed 29 September 2017). Accessed date:
- Vera, R., Fontás, C., Galceran, J., Serra, O., Anticó, E., 2018. Polymer inclusion membrane to access Zn speciation: comparison with root uptake. *Sci. Total Environ.* 622–623, 316–324. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.316>.
- Vermeirssen, E.L.M., Körner, O., Schönenberger, R., Suter, M.J.F., Burkhardt-Holm, P., 2005. Characterization of environmental estrogens in river water using a three-pronged approach: active and passive water sampling and the analysis of accumulated estrogens in the bile of caged fish. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8191–8198. <https://doi.org/10.1021/es050818q>.
- Vrana, B., Allan, L.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends Anal. Chem.* 24, 845–868. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.06.006>.
- Vrana, B., Vermeirssen, E.L.M., Allan, L.J., Kohoutek, J., Kennedy, K., Mills, G.A., Greenwood, R., 2009. Passive Sampling of Emerging Pollutants in the Aquatic Environment: State of the Art and Perspectives. Position Paper. NORMAN Association N° W604002510. Network of references laboratory, research centres, and related organisations for monitoring of emerging environmental substances. <http://www.norman-network.net>.
- Werner, B., Dulio, V., Ågerstrand, M., Allan, L., Altenburger, R., Brinkmann, M., Bunke, D., Burgess, R.M., Cousins, I., Escher, B.I., Hernández, F.J., Hewitt, L.M., Hilscherová, K., Hollender, J., Hollert, H., Kase, R., Klauer, B., Lindim, C., López Herráez, D., Miège, C., Munthe, J., O'Toole, S., Posthuma, L., Rüdél, H., Schäfer, R. B., Sengl, M., Smedes, F., van de Meent, D., van den Brink, P.J., van Gils, J., van Wezel, A.P., Vethaak, A.D., Vermeirssen, E., von der Ohe, P.C., Vrana, B., 2017. Towards the review of the European Union Water Framework Directive: recommendations for more efficient assessment and management of chemical contamination in European surface water resources. *Sci. Total Environ.* 576, 720–737. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.104>.
- Xu, X., Bryan, A.L., Mill, G.L., Korotasz, A.M., 2019. Mercury speciation, bioavailability, and biomagnification in contaminated streams on the Savannah river site (SC, USA). *Sci. Total Environ.* 10, 261–270. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.301>.
- Yang, Y., Liu, S., Wang, R., Li, C., Tang, J., Chen, T., Ying, G.-G., Chen, C.-E., 2022. Diffusive gradients in thin films (DGT) probe for effectively sampling of per- and polyfluoroalkyl substances in water and sediments. *J. Environ. Sci.* 121, 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.09.003>.
- Yin, X., Guo, G., Lv, J., Hou, S., Zhang, Y., Jin, X., Teng, Y., Xu, J., 2019. Biomimetic accumulation of methamphetamine and its metabolite amphetamine by diffusive gradients in thin films to estimate their bioavailability in zebrafish. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 6, 708–713. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.9b00669>.
- Zhang, S., Wang, Y., Pervaiz, A., Kong, L., He, M., 2018. Comparison of diffusive gradients in thin-films (DGT) and chemical extraction methods for predicting bioavailability of antimony and arsenic to maize. *Geoderma* 332, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.06.023>.
- Zhang, Y., Yanga, J., Simpson, S.L., Wang, Y., Zhu, L., 2019. Application of diffusive gradients in thin films (DGT) and simultaneously extracted metals (SEM) for evaluating bioavailability of metal contaminants in the sediments of Taihu Lake, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 184, 109627. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109627>.



Article

On the Use of Polymer Inclusion Membranes for the Selective Separation of Pb(II), Cd(II), and Zn(II) from Seawater

Mariana Macías and Eduardo Rodríguez de San Miguel *

Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria, Mexico City 04510, Mexico; mariana.191@hotmail.com

* Correspondence: erdsmg@unam.mx; Tel.: +52-555-622-3791

Abstract: The synthesis and optimization of polymeric inclusion membranes (PIMs) for the transport of Cd(II) and Pb(II) and their separation from Zn(II) in aqueous saline media are presented. The effects of NaCl concentrations, pH, matrix nature, and metal ion concentrations in the feed phase are additionally analyzed. Experimental design strategies were used for the optimization of PIM composition and evaluating competitive transport. Synthetic seawater with 35‰ salinity, commercial seawater collected from the Gulf of California (Panakos[®]), and seawater collected from the beach of Tecolutla, Veracruz, Mexico, were employed. The results show an excellent separation behavior in a three-compartment setup using two different PIMs (Aliquat 336 and D2EHPA as carriers, respectively), with the feed phase placed in the central compartment and two different stripping phases placed on both sides: one solution with 0.1 mol/dm³ HCl + 0.1 mol/dm³ NaCl and the other with 0.1 mol/dm³ HNO₃. The selective separation of Pb(II), Cd(II), and Zn(II) from seawater shows separation factors whose values depend on the composition of the seawater media (metal ion concentrations and matrix composition). The PIM system allows $S(\text{Cd})$ and $S(\text{Pb}) \sim 1000$ and $10 < S(\text{Zn}) < 1000$, depending on the nature of the sample. However, values as high as 10,000 were observed in some experiments, allowing an adequate separation of the metal ions. Analyses of the separation factors in the different compartments in terms of the pertraction mechanism of the metal ions, PIMs stabilities, and preconcentration characteristics of the system are performed as well. A satisfactory preconcentration of the metal ions was observed after each recycling cycle.

Keywords: polymer inclusion membranes; selective separation; cadmium; lead; zinc; seawater



Citation: Macías, M.; Rodríguez de San Miguel, E. On the Use of Polymer Inclusion Membranes for the Selective Separation of Pb(II), Cd(II), and Zn(II) from Seawater. *Membranes* **2023**, *13*, 512. <https://doi.org/10.3390/membranes13050512>

Academic Editor: Sébastien Déon

Received: 30 March 2023

Revised: 3 May 2023

Accepted: 9 May 2023

Published: 12 May 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The management of marine systems has become a global challenge due to its importance and impact on the economy and social well-being. Preserving the oceans and marine resources is determinant both for the health of the planet and for the economy and food security of millions of people worldwide [1,2]. Regrettably, the pollution of the aquatic environment impacts the survival of organisms by altering their physiology, e.g., organs and their stages of development. Many of these effects may be present over several generations and may have large effects on the population and ecosystem levels, even affecting biological diversity [3].

The presence of heavy metals in the environment has grown due to their extensive use in some industrial and agricultural activities. The term heavy metal refers to any metallic chemical element that has a high relative density compared to water and is potentially toxic to animals, plants, or humans, even at very low concentrations [4]. Although these metals are terrestrial products, they end up in the sea through effluents and sewage or are discharged directly into seawater [5,6]. Their concentrations vary widely according to different seawater latitudes and depths and can be strongly influenced by freshwater discharges from highly polluted rivers [3].

In particular, cadmium and lead are heavy metals that represent a high toxicological risk due to the detrimental effects that their presence has on human health and marine biota. Cadmium is found in the earth's crust in small amounts and can be extracted through the production of copper, lead, and zinc. It can also be emitted into the environment by burning fossil fuels such as coal and oil or by burning waste. It has been used in the production of batteries, and in enamels and metal coatings [7]. Cadmium concentrations in seawater range from 0.001 to 0.1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ in open oceans and from 0.008 to 0.25 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ in coastal waters and semi-enclosed seas [8,9]. Its maximum permissible concentration in salt water indicated by the EPA is 2.9×10^{-7} mol/dm³ (33 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) [10]. On the other hand, lead is found in the earth's crust in small quantities; environmental exposure comes mainly from the old use of gasoline and paints with its high content, production of ceramics, batteries, welding, pipes, ammunition, aircraft with spark ignition, or through its own mining production. Lead concentrations in seawater range from 0.002 to 0.36 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ in open oceans [11] and from 0.5 to 1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ in coastal waters and semi-enclosed seas [9]. Its maximum permissible concentration in salt water indicated by the EPA is 10.14×10^{-7} mol/dm³ (210 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) [10]. As for zinc, it is generally considered that Zn^{2+} is the species primarily responsible for eliciting a toxic response in aquatic organisms. Typically, inorganic and organic complexes ameliorate the uptake and toxicity of zinc by reducing the concentration of Zn^{2+} . An exponential, inverse relationship exists between water hardness and the uptake and toxicity of zinc. An algorithm describing this relationship has been used to calculate a hardness-modified zinc guideline value for protecting aquatic ecosystems in North America [12]. Zinc concentrations in estuaries and shorelines are often greater than 0.5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ and up to 379 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [13].

Although different technologies for removing heavy metal ions from waters are currently available, e.g., chemical precipitation, ion-exchange, adsorption, coagulation-flocculation, flotation, photocatalysis, electrochemical methods [14,15], and polymer-modified magnetic nanoparticles [16], membrane technology is becoming more advanced due to environmental friendliness, economics, and ease of use [17]. One of the main advantages over other separation technologies is its versatility, as membranes can be integrated with other processes, including different membrane techniques, without much difficulty [18,19]. It can separate at the molecular scale, which means that a large number of separation needs can be met by membrane processes, and a wide range of polymers and inorganic media can be used as membranes, providing a great deal of control over separation selectivities [20–22]. Moreover, different kinds of modules can be selected to fit the desired application [19,21]. Membrane processes are also energy-efficient and potentially better for the environment since they require the use of relatively simple and non-harmful materials and generate nontoxic reaction by-products [23]. Furthermore, they can recover minor but valuable components from a mainstream without substantial energy costs.

Polymer inclusion membranes (PIMs) are a highly promising technique for metal separation and recovery due to their outstanding performance compared to other types of liquid membranes. They have several advantages over other separation processes, including high stability, selectivity, efficiency, and durability [24]. PIMs are also flexible, low cost, and easily satisfy environmental pollution regulations. Additionally, they offer controlled membrane permeability, which is important for selective separation and recovery of metals [25]. PIMs have higher performance than expected, and when production conditions are examined, they are more advantageous than other processes [26]. Furthermore, the reusability of the membranes and their large surface area/volume ratio is an important feature related to their industrial uses [26]. However, PIMs also have some disadvantages, such as low flux and fouling, whereby further research is required to optimize their performance and overcome their limitations.

PIMs have effectively been employed in separation science, e.g., for the hydrometallurgical separation of Co(II) from Mn(II) [27], the transport of Zn(II), Fe(II), and Fe(III) ions from chloride aqueous solutions [28], the separation of Ag(I) from Cu(II) [29], the separation of In(III) from Cu(II) in hydrochloric acid medium [30], the selective separation

of scandium (Sc) from other rare earth metals (Y, La, Nd, Eu, Dy) [25], the transport of Pd(II) over Pt(IV), Mn(II), Ni(II), and Fe(III) [31], the separation of Pd(II) and Rh(III) from chloride solutions [32], the possibility of cadmium(II) and lead(II) ion separation [33], and the selective removal of cobalt(II) from aqueous chloride solutions containing nickel(II) and lithium(I) [34], among many other applications.

The results of research conducted in recent years clearly show that PIMs can positively be used to remove hazardous metal ions from various types of wastewaters and to recover noble metal ions from waste, e.g., from waste electrical and electronic equipment. However, the successful utilization of certain PIMs in laboratory conditions does not guarantee their effectiveness and resistance to long-term use on an industrial scale [35]. The implementation of PIMs in industry remains challenging, and only with an understanding of the membrane process on a fundamental level can advanced separation technologies be implemented to ensure the sustainability of metal resources [36]. In particular, it has been observed that in complex mixtures (Zn(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), and Ni(II)) the values of the initial fluxes depend on the composition of the multicomponent solution and that the selectivity coefficients decrease with the increasing amount of ions in the mixture as well as the recovery of the different metals [37].

As for sea water, Paredes et al. [38] previously reported the use of a PIM composed of cellulose triacetate (CTA) and two carriers (LIX 54-100 and Cyanex 923) for the extraction of lithium. Djunaidi et al. [39], and Djunaidi and Wahyuni [40] have evaluated the transport of sodium through a PIM containing Aliquat 336 (methyltrioctylammonium chloride)-TBP (tributylphosphate) mixtures as carrier or dibutyl ether, Aliquat 336, D2EHPA (di-(2-ethylhexyl)-phosphate), thenoyl trifluoroacetone (HTTA), TBP, and eugenol (PE), respectively, for the desalination of seawater. Khaldoun et al. [41] proposed a PIM-based device with the ionic liquid trihexyl (tetradecyl) phosphonium chloride (THTDPCl) for Cd monitoring in seawater. This study showed that the efficiency of the PIM system is not affected either by high salinity or the presence of large amounts of other ions and can thus facilitate Cd monitoring in seawater samples. López-Guerrero et al. [42] developed a PIM for the simultaneous determination of Cu(II), Ni(II), and Cd(II) ions from natural waters of different salinities using pyridine-2-acetaldehyde benzoylhydrazone (2-APBH) as extractant.

Nonetheless, as most of the works on separations with PIMs are focused on synthetic model solutions [35] using mainly fixed quantities of the metal ions, e.g., equimolar, in one single separation step, i.e., one feed and strip phase, there is a need for the development of new schemes to solve more complex separation problems. In this regard, innovative sequential transport schemes in which the stripping solution is replaced to attain the desired recoveries and selectivities have been reported for the separation of Pt(IV), Pd(II), and Rh(III) [36], and a two-stage process with different carriers in each step has also been used for the separation of Zn(II) and Ag(I) both in model solutions and in a solution after leaching silver-oxide waste batteries [43]. Three compartments' schemes have also been implemented with two sequential stripping solutions for As(V) separation from Cu(II) [44] and for the simultaneously recovery and separation of Cu(II) from two different feed solutions (copper–nickel–cobalt and copper–zinc) using only one stripping phase [45].

Recent reports concerning the pollution status of heavy metals in surface sea water and sediments of the Tianjin Coastal Area (North China) point out potential ecological risk of Cd [46], and although the concentration of Pb did not exceed the Seawater Quality Standard in the Jieshi Bay (Shanwei, China), attention has been addressed to decision-makers to be alert to the Pb content in fish because of bioaccumulation from seafood product consumption [47]. To the best of our knowledge, the selective transport of heavy metals from seawater using integral and innovative PIM separation schemes has not been evaluated so far. For this reason, in the present work the optimization of PIMs for the individual transport of Cd(II) and Pb(II) from added synthetic saline media and two real samples of commercial seawater and seawater from Tecolutla beach (Veracruz, México) simulating polluted media with a serious potential ecological risk index [46,47] is described.

A simultaneous separation system of Cd(II), Pb(II), and Zn(II) in a three-compartment process employing one feed phase and two stripping phases with two different PIMs is additionally presented to show the potential use of novel separation setups in the field of remediation of marine systems. The impact of the nature of the matrix (synthetic and real) and the concentration of the metal ions on the separation factors is examined as well.

2. Materials and Methods

2.1. Reactives and Equipment

Aqueous solutions of the metal cations Cd(II), Pb(II), and Zn(II) were prepared from a standard solution for ASS (1000 mg/L, Sigma Aldrich Corporation, St. Louis, MO, USA) using distilled and deionized water. Cellulose triacetate (CTA 100%, Sigma Aldrich), tris(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP 97%, Sigma Aldrich), tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBEP, 94%, Sigma Aldrich), 2-nitrophenyl octyl ether (2NPOE 99%, Sigma Aldrich), di(2-ethyl-hexyl) acid phosphoric acid (D2EHPA 97%, Rhodia, La Défense, France), tricaprylmethylammonium chloride and trioctylmethylammonium chloride mixture (Aliquat 336 > 97%, Sigma Aldrich), absolute ethyl alcohol (99.9%, J.T. Baker, Phillipsburg, NJ, USA), and dichloromethane (99% J.T. Baker) were used to prepare the membranes. All reagents were employed as received. Hydrochloric acid (HCl 37%, Sigma Aldrich) and nitric acid (HNO₃ 65%, Merck, Rahway, NJ, USA) solutions were used as stripping phases. 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol (>99%, Goldbio, St Louis, MO, USA), was used in the preparation of buffer solutions. Sodium chloride (NaCl ≥ 99%, J.T. Baker), sodium fluoride (NaF ≥ 99%, Sigma Aldrich), potassium chloride (KCl ≥ 99%, Sigma Aldrich), sodium sulfate (Na₂SO₄ ≥ 99%, Sigma Aldrich), magnesium chloride (MgCl₂ ≥ 98%, Sigma Aldrich), anhydrous calcium chloride (CaCl₂ ≥ 96%, Sigma Aldrich), boric acid (H₃BO₃ ≥ 99.97%, Sigma Aldrich), strontium chloride hexahydrate (SrCl₂ 99%, Sigma Aldrich), anhydrous sodium bicarbonate (Na₂CO₃ ≥ 99.7%, Sigma Aldrich), and potassium bromide (NaBr ≥ 99%, Sigma Aldrich) were employed for the preparation of synthetic seawater (35% salinity). Deep seawater (at least 20 m deep) commercially collected from the Gulf of California, subjected to double cold sterilizing microfiltration at 0.22 microns and pH = 8.2 [48], and seawater collected from the beach of Tecolutla (Veracruz, México) with pH = 8.1 and conductivity of 51.65 mS/cm (T = 23.7 °C) were employed. For this, surface samples (<1 m) were collected using pyrex bottles with air-tight seals leaving a headspace of about 1% of the total volume following the procedure reported by Yeats [49]. The samples were preserved in refrigeration until their use as feed phases, minimizing the storage time; i.e., they were used within the next 5 days.

The differential pulse voltammetry (DPV) technique with a Sensit Smart portable potentiostat with the autonomous EmStat Pico module was employed for metal ion determinations as included in the device (PalmSens Compact Electrochemical Interfaces, Utrecht, The Nederland). A Metrohm 620 pH-meter with a Cole-Parmer glass combination electrode was used for all pH measurements. The 797 VA computrace computer software (Metrohm Ion analysis, version 1.2, Herisau, Switzerland) and PStouch software (PalmSens Compact Electrochemical Interfaces, Utrecht, The Nederland) were used for measurement, recording, and processing of electrochemical data.

A Perkin Elmer (Waltham, MA, USA) Spectrum GX FTIR spectrometer coupled with a diamond ATR sampling accessory (DuraSampl IR II from SensIR Technologies, Danbury, CT, USA) was used for acquisition of FTIR spectra using the manufacturer's software (AutoImage v. 5.0). Infrared maps were obtained by reflection infrared mapping microscopy (RIMM) using a Perkin-Elmer GX-FTIR spectrometer coupled to an Autoimage FTIR microscope with Autoimage v. 5.0 software. Maps were performed using 100 μm × 100 μm aperture in 2000 μm × 2000 μm areas, 4 cm⁻¹ resolution, 30 scans per point, in the 4000–700 cm⁻¹ region, and all measures were zero-corrected with the 3840 cm⁻¹ line as reference.

2.2. PIM Preparation

PIMs were prepared by the previously reported casting-evaporation procedure [50]; i.e., specific amounts of plasticizer, extracting agent and polymeric base were weighed and dissolved in 10 cm³ of dichloromethane. In the case where the extracting agent was D2EHPA, 1 cm³ of ethyl alcohol was added to improve its solubility [51]. The mixture was stirred for at least 2 h and at the end of this lapse transferred to a 5 cm in diameter Petri Pyrex® (Corning, New York, NY, USA) glass dish and left to stand for 48 h at room temperature until complete evaporation of the solvent. The homogeneous and transparent film formed was soaked with distilled water to facilitate its handling and to be able to be mounted in the transport cells. The specific compositions of the employed membranes are reported throughout the text.

2.3. Transport Experiments

PIMs were placed as an intermediate barrier in a home-made PVC permeation cell. The exposed area of the membrane was 4.9 cm²; each of the compartments had a capacity of 100 cm³ in which the corresponding feed and stripping solutions were placed and stirred at 450 rpm by mechanical motors. The cell arrangement corresponding to a two-compartment setup (Figure 1A) was used during the optimization experiments for the quantitative transport of each heavy metal (feed phase, stripping phase). The selective separation experiments were performed in a three-compartment permeation cell according to the arrangement shown in Figure 1B. The selectivity studies were carried out using synthetic seawater, whose composition is reported in ASTM D1141–98 [52] and Millero [53]. Experiments were performed in duplicate. The average RSD was within 5%.

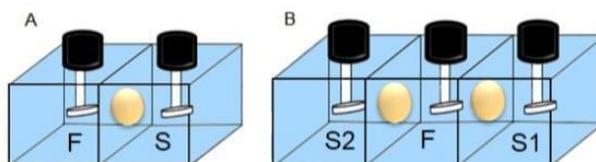


Figure 1. Scheme of home-made cells used for the transport of metal ions through PIMs. (A) Two-compartment set-up with one feed (F) and stripping (S) phases; (B) Three-compartment set-up with one feed (F) and two stripping (S1, S2) phases.

2.4. PIM Optimization

The PIM optimization process for the transport of Cd(II) was achieved using a Box–Behnken design matrix in which multiple membrane compositions were tested, using 0.1 mol/dm³ NaCl pH = 6.5 aqueous solution as feed phase and 0.1 mol/dm³ HNO₃ as stripping phase. The selection of the membrane components for this case was made considering the information reported by Briones Guerash Silva [54]. Table 1 shows the coding of the variables for this design.

Table 1. Code and real values for the Box–Behnken DOE design.

Coded Value	CTA (g)	NPOE (g)	Aliquat 336 (g)
1	0.15	0.0475	0.12
0	0.10	0.0325	0.08
−1	0.05	0.0175	0.04

As for the case of Pb(II), the composition of the membrane used was 0.05 g CTA, 0.0302 g plasticizing agent, and 0.0503 g D2EHPA, using a 0.1 mol/dm³ NaCl, pH = 6.5 aqueous solution as feed phase and 0.1 mol/dm³ HNO₃ as stripping phase as reported by Salazar-Alvarez G. et al. [55]. In this case, three possible plasticizers, TBEP, NPOE, and TEHP, were

tested. Once the membranes were optimized, subsequent experiments were performed using such membranes.

2.5. Effect of the Increase in NaCl Concentration in the Feed Phase

As for these experiments, the optimized membranes were used to evaluate the effect of NaCl concentration in the feed phase at 0.1, 0.3, and 0.5 mol/dm³ to arrive at the approximate concentration of NaCl present in seawater. The feed phase was 1 × 10⁻⁴ mol/dm³ metal(II), pH = 6.5, with variable NaCl content, and 0.1 mol/dm³ HNO₃ was used as stripping phase.

2.6. Effect of pH in the Feed Phase

The effect of changing the pH in the feed phase from 6.3 to 8.2 was evaluated by employing 0.01 mol/dm³ TRIS-HCl buffer to cover the pH range in which ocean water bodies can be found, using 1 × 10⁻⁴ mol/dm³ metal(II), pH = 6.5, and 0.5 mol/dm³ NaCl as feed phase and 0.1 mol/dm³ HNO₃ as stripping phase.

2.7. Effect of Matrix Nature

The effect of changing the feed phase matrix was evaluated using 35% salinity synthetic seawater prepared as reported by Millero [53]. Panakos commercial seawater (pH = 8.2) and seawater from the beach of Tecolutla (pH = 8.1) were employed as well. The experiments were carried out using 1 × 10⁻⁴ mol/dm³ metal (II) in seawater as feed phase and 0.1 mol/dm³ HNO₃ as stripping phase.

2.8. Selective Separation of Cd(II), Pb(II), and Zn(II)

Experiments were performed using at the first feed-stripping interface (S1) a 0.05 g CTA, 0.06 g Aliquat 336, and 0.0325 g NPOE PIM composition, and at the second feed-stripping interface (S2) a 0.05 g CTA, 0.0453 g TEHP, and 0.0503 g D2EPHA PIM composition. Synthetic seawater, commercial seawater (Panakos), and seawater from the beach of Tecolutla Ver. Mex were employed as described in each experiment. A feed phase (F) with variable concentrations of Zn(II), Pb(II), and Cd(II) was employed. Using the three-compartment array previously described (Figure 1B), F was placed at the central compartment and two different stripping phases (S1 and S2) were placed on both sides: one solution with 0.1 M HCl + 0.1 mol/dm³ NaCl, and the other with 0.1 mol/dm³ HNO₃, respectively (Figure 1).

2.8.1. Effect of the Initial Concentrations of the Metal Ions

The effect of concentration on system performance was evaluated through a full 2³ factorial DOE. The levels and factors used for the experiments are shown in Table 2.

Table 2. Experimental design array in coded values used for selectivity experiments. Real values are in parentheses.

Experiment	Zn(II) (mol/dm ³)	Pb(II) (mol/dm ³)	Cd(II) (mol/dm ³)
A	1 (1 × 10 ⁻⁴)	-1 (5 × 10 ⁻⁵)	-1 (5 × 10 ⁻⁵)
B	-1 (5 × 10 ⁻⁵)	-1 (5 × 10 ⁻⁵)	-1 (5 × 10 ⁻⁵)
C	1 (1 × 10 ⁻⁴)	1 (1 × 10 ⁻⁴)	1 (1 × 10 ⁻⁴)
D	-1 (5 × 10 ⁻⁵)	1 (1 × 10 ⁻⁴)	1 (1 × 10 ⁻⁴)
E	-1 (5 × 10 ⁻⁵)	1 (1 × 10 ⁻⁴)	-1 (5 × 10 ⁻⁵)
F	1 (1 × 10 ⁻⁴)	1 (1 × 10 ⁻⁴)	-1 (5 × 10 ⁻⁵)
G	-1 (5 × 10 ⁻⁵)	-1 (5 × 10 ⁻⁵)	1 (1 × 10 ⁻⁴)
H	1 (1 × 10 ⁻⁴)	-1 (5 × 10 ⁻⁵)	1 (1 × 10 ⁻⁴)

2.8.2. PIM Stability and Preconcentration

The stability of the membranes and the preconcentration capacities of the systems were evaluated through successive experiments in which the feed phase was renewed

without changing the stripping phases. The experiments were carried out over 3 cycles using commercial seawater and seawater from Tecolutla Ver. Mex.

3. Results and Discussion

3.1. PIM Optimization

Figure 2 presents the transport profiles obtained for each of the DOE experiments carried out for the optimization of Cd(II) transport. They graphically represent the fraction of the metal species present in the feed phase (Φ_F , depletion) or the stripping phase (Φ_S , recovery) at different pertraction times. The fraction of species is defined as

$$\Phi_F = \frac{C_F^i}{C_F^0} \quad \Phi_S = \frac{C_S^i}{C_F^0} \quad (1)$$

where C_F^i stands for the concentration of the metal that remains in the feed phase, C_S^i for the concentration of metal in the receiving phase, both after an extraction time t , and C_F^0 for the initial concentration of metal in the feed phase.

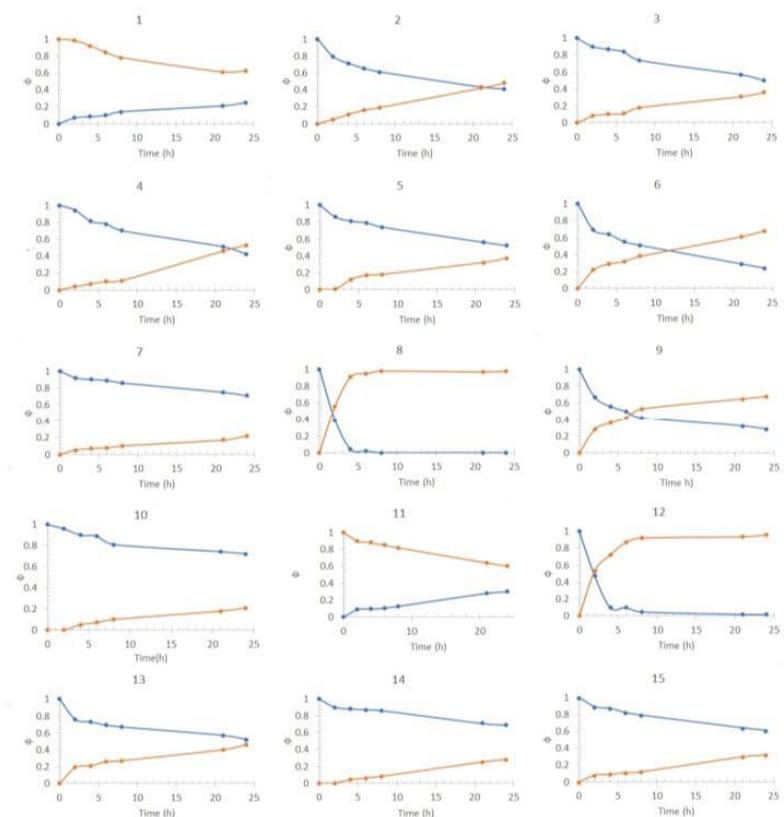


Figure 2. Cd(II) fractions transport profiles in the feed phase (blue dots) and the stripping phase (orange dots) obtained for the Box–Behnken DOE experiments shown in Table 1 (the numbers in the graphs refer to the corresponding experiments). Feed phase: [Metal(II)] = 1×10^{-4} mol/dm³, pH = 6.5 + 0.1 mol/dm³ NaCl. Stripping phase: [HNO₃] = 0.1 mol/dm³.

Table 3 shows a summary of the results obtained including the composition of the membranes in coded values and their respective final species fractions for each phase. According to these results, membranes 8 and 12 showed the highest extraction capabilities percentages. However, to be able to obtain a complete description of the performance of the system as a function of PIM composition, an exponential function was used to adjust the profiles of the fraction of species of the feed and stripping phases (Figure 2), according to the following:

$$\Phi = Ae^{-t/d} + y_0 \tag{2}$$

where t is the transport time, the parameter A defines the intersection of each curve with the ordinate, the parameter d provides information about the variation of the slope, which is indicative of the speed of transport, and y_0 provides the limit value at which the profiles tend to the ordinate axis, i.e., the maximum or minimum concentration that is reached in the feed and stripping phases, respectively. Finally, to have the total description considering both phases, a desirability function, D , was obtained by the combination of the following functions as previously reported [56]:

$$G_{feed} = \frac{1}{y_0^d} \tag{3}$$

$$G_{stripping} = \frac{y_0}{y} \tag{4}$$

$$D = \left\{ G_{feed,0}^{I_1} G_{stripping,0}^{I_2} \right\}^{1/\sum I_k} \tag{5}$$

where $G_{feed,0}$ and $G_{stripping,0}$ are normalized functions and I_k are impact coefficients ranging between 1 and 5. In the present case, the value of 3 of all I_k was assumed as the goal was to transport Cd(II) from feed to strip solution with minimum accumulation inside the membrane.

Table 3. Transport results for the Cd(II) DOE experiments (24 h of pertraction time).

Experiment	CTA	NPOE	Aliquat 336	Φ_F	Φ_S
1	0	0	0	0.25	0.63
2	0	-1	1	0.41	0.48
3	0	0	0	0.5	0.36
4	-1	0	-1	0.42	0.53
5	1	0	1	0.52	0.37
6	1	1	0	0.24	0.68
7	0	-1	-1	0.71	0.22
8	-1	0	1	Nd *	0.98
9	-1	1	0	0.28	0.68
10	1	-1	0	0.72	0.21
11	0	0	0	0.3	0.6
12	0	1	1	0.014	0.96
13	0	1	-1	0.52	0.46
14	1	0	-1	0.69	0.28
15	-1	-1	0	0.61	0.32

* Not detectable.

In Figure 3, contour plots of the desirability function are shown. Intermediate to high NPOE content with high Aliquat 336 and low CTA content makes the best PIMs. According to the response surface, an optimal desirability value of 0.81 may be achieved at -0.60 CTA, 1.0 NPOE, and 1.0 Aliquat 336 PIM coded composition. However, this PIM was fragile and difficult to manipulate. Membrane 8 of Table 3 (-1.0 CTA, 0.0 NPOE, 1.0 Aliquat 336) reached a desirability of 0.77, representing a non-significant difference with respect to the optimum value. As it has been reported that an excess of plasticizing agent can create an additional barrier for the transport of the metal ion, decreasing the mechanical

resistance of the membrane [57] and increasing the possibility that it exudes towards some of the aqueous phases of the system, thus decreasing stability, adequate manipulation characteristics of the PIM at this composition were attained. Further experiments were performed using the composition levels of membrane 8.

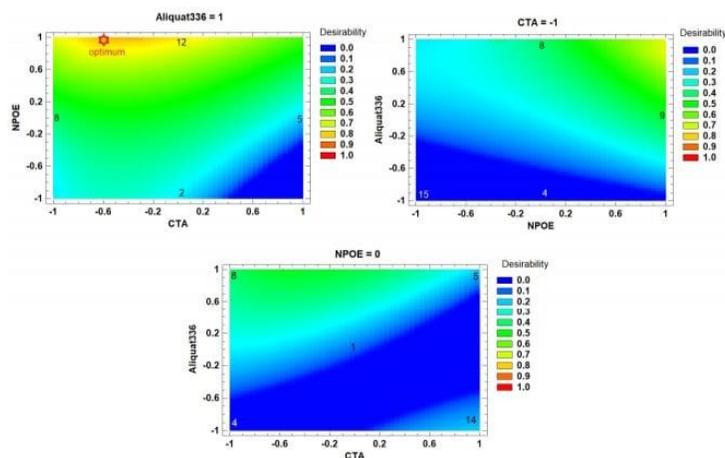


Figure 3. Contour plots of the Cd(II) response surface analysis of the Box–Behnken DOE experiments shown in Table 3. The numbers inside the graphs stand for the elemental experiments reported in the same Table.

In the case of the selection of the appropriate plasticizer for the transport of lead, even though the three compounds used showed a high and similar extraction efficiency (Figure 4), TEHP was selected because it allows obtaining the highest extraction percentages even when increasing the amount of NaCl in the medium (see Section 3.3).

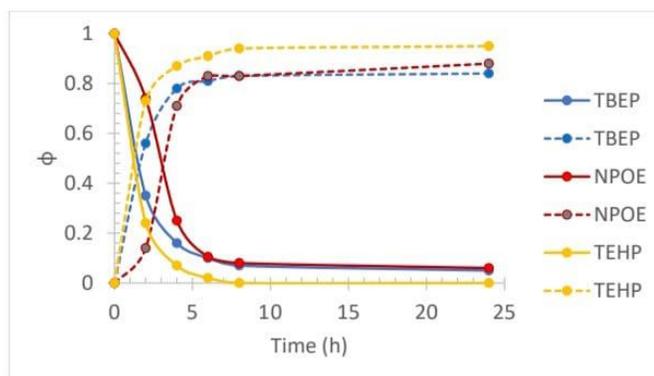
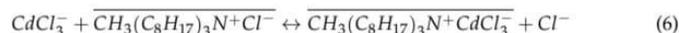


Figure 4. Pb(II) fractions transport profiles in the feed phase (downward curves) and the stripping phase (upward curves) obtained for three different plasticizers (TBEP, NPOE, and TEHP) used for PIM preparation. Feed phase: $[Metal(II)] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $pH = 6.5 + 0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$. Stripping phase: $[HNO_3] = 0.1 \text{ mol/dm}^3$.

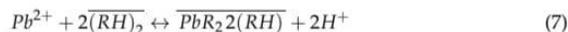
3.2. Transport Mechanisms

The transport of Cd(II) through PIMs in the studied chloride media using Aliquat 336 ($\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+\text{Cl}^-$) can be described according to the following reaction [58]:



from which the driving force of transport is the gradient in chloride ions between the feed and stripping phases. The anion exchange mechanism then allows the migration of a negative charge complex of the metal ion from the feed to the stripping phase with the simultaneous migration of chloride anions in reverse direction, i.e., the feed phase is depleted from the metal while it is enriched in chloride ions. However, to be precise, historically the term anion exchange originates from salt metathesis reactions, in which the anion initially present in the organic phase is exchanged by another anion initially present in the aqueous phase. The extraction of metals by basic extractants is usually assumed to be facilitated by the formation of the anionic MX_y^{n-y} complex (M : metal, X : complexing agent, e.g., chloride) in the aqueous phase. However, experimental evidence has shown that the presence of the negatively charged anions in the aqueous phase is not mandatory, as the metal can be extracted to the organic phase despite that such species are not present in the aqueous phase. A new extraction model has then been provided relying on the hypothesis that the metal species least stabilized in the aqueous phase by hydration (i.e., the metal species with the lowest charge density) is extracted more efficiently than the more water-stabilized species (i.e., species with higher charge densities). Once it is transferred to the organic phase, the extracted species can undergo further Lewis acid–base adduct formation reactions with the chloride anions available in the organic phase to form negatively charged chloro-complexes in that phase; i.e., the anionic compounds are directly formed in the organic phase without requiring to be present initially in the aqueous phase [59]. Despite this and for the sake of simplicity, further explanations will be given considering exclusively Equation (6).

As for Pb(II) transport, the following transport reaction in PIMs with D2EHPA (RH) has been reported [60]:



However, as chloride is present in the feed phase, lead chloro-complexes PbCl_n^{2-n} are formed, and competition among the free ion and those complexes is established. The results here obtained clearly show that this inhibitory effect is compensated by the effectiveness in the extraction reaction. Additionally, the counter-transport of hydronium ions is the driving force of the process, i.e., the feed phase is depleted from the metal while an increase in hydronium concentration is established.

3.3. Effect of NaCl in the Feed Phase

Figure 5 shows that there is no significant change (greater than 5%) in the transport profiles and the extraction efficiency of Cd(II) when increasing the concentration of NaCl in the feed phase. The same behavior was obtained by López-Guerrero [42]. This behavior shows the potential use of this type of membrane in highly saline media such as seawater.

As for Pb(II), it was observed that by increasing the concentration of NaCl up to 0.3 mol/dm^3 , the transport profiles did not show significant variation for the cases of TEHP and NPOE, while the use of TBEP showed a significant reduction in transport performance. However, a concentration of 0.5 mol/dm^3 NaCl caused the transport efficiency to decrease in all cases, the transport efficiency for this condition being as $\text{TEHP} > \text{NPOE} > \text{TBEP}$. This result is associated with the fact that in addition to transporting the metal ion to the receiving phase, NPOE and TBEP plasticizers also allow the transport of chlorides. This fact was qualitatively verified with the addition of five drops of 0.1 mol/dm^3 AgNO_3 to

2 cm³ of the stripping phase collected at the end of the transport experiments, denoting the presence of the AgCl precipitate.

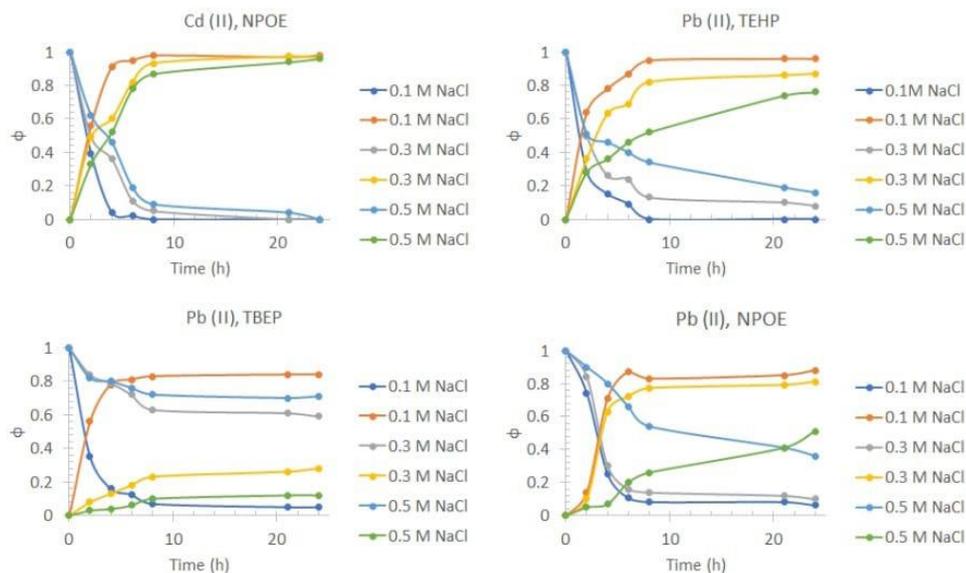


Figure 5. Pb(II) and Cd(II) fractions transport profiles in the feed phase (downward curves) and the stripping phase (upward curves) obtained for the three different plasticizers at different NaCl concentrations in the feed phase. Feed phase: [Metal(II)] = 1×10^{-4} mol/dm³, pH = 6.5, variable NaCl. Stripping phase: [HNO₃] = 0.1 mol/dm³.

3.4. Effect of the pH in the Feed Phase

In Figure 6, it is observed that there is no significant effect (greater than 5%) in the transport profiles of Cd(II) with the change in pH. However, a significant decrease in the efficiency of Pb(II) transport is observed by increasing the pH of the feed phase to 8.2, obtaining a 64% yield. This effect can be attributed to the low solubility of Pb(II) at that pH value, where the predominant species is Pb(OH)₂.

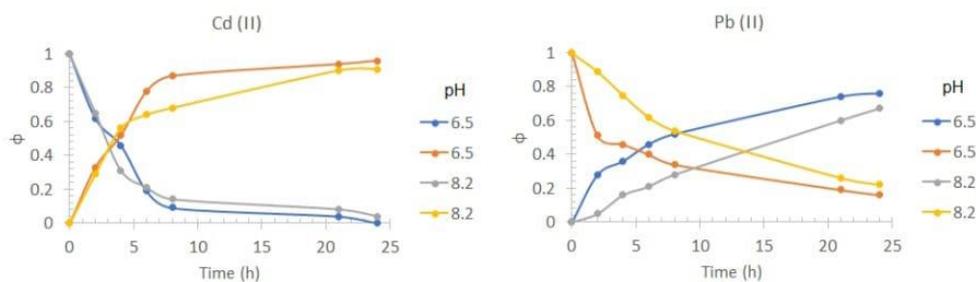


Figure 6. Pb(II) and Cd(II) fractions transport profiles in the feed phase (downward curves) and the stripping phase (upward curves) obtained at two pH values (6.5 and 8.2) in the feed phase. Feed phase: [Metal(II)] = 1×10^{-4} mol/dm³, variable pH, 0.5 mol/dm³ NaCl. Stripping phase: [HNO₃] = 0.1 mol/dm³.

3.5. Effect of the Matrix Nature

From the transport profiles shown in Figure 7, it is observed that there is no considerable effect on the efficiency of Cd(II) transport at 24 h of pertraction because of the type of matrix with respect to the use of a 0.5 mol/dm^3 NaCl, pH = 8.2 solution as feed phase, allowing 94% recovery of Cd(II) and 65% of Pb(II). However, the transport kinetics for both metals is considerably affected by this effect. This behavior can be attributed to the saturation of the interface formed between the membrane and the feed phase [56] due to the possible presence of dissolved organic matter (DOM) and other bivalent cations, such as Ca(II), Mg(II), and Sr(II), which are part of seawater. The recovery percentage of the cations were 91% for Cd(II) and 62% for Pb(II) for commercial seawater, showing a small decrease in the extraction percentage compared to synthetic seawater. This similarity may be attributed to the fact that for commercial seawater, a double cold sterilizing microfiltration is reported, which provides a similar composition to synthetic seawater. The results obtained using seawater from Tecolutla, were 86% for Cd(II) and 71% for Pb(II).

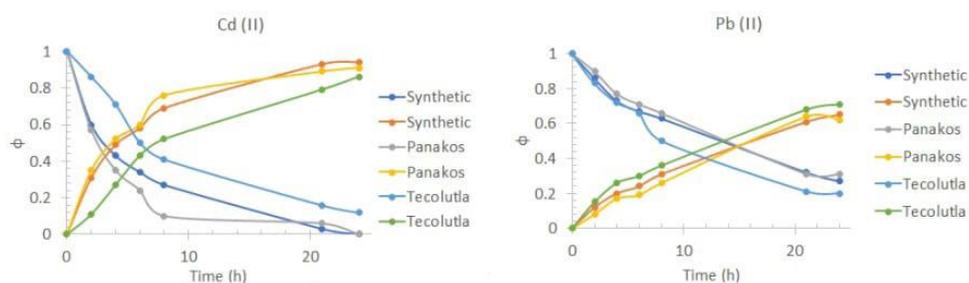


Figure 7. Pb(II) and Cd(II) fractions transport profiles in the feed phase (downward curves) and the stripping phase (upward curves) obtained using synthetic seawater, Panakos commercial seawater, and water collected on Tecolutla beach. Feed phase: $[\text{Metal(II)}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ in different seawater samples. Stripping phase: $[\text{HNO}_3] = 0.1 \text{ mol/dm}^3$.

As for the case of Pb(II), changes in the transport profiles with the change of matrix were not as significant as for Cd(II). This should be a direct consequence of the complex formed between D2EPHA and the metal ion being much more stable than the complexes formed with the DOM, together with the selectivity of the extractant for Pb(II) over alkali earth metals.

3.6. Selective Separation of Cd(II), Pb(II), and Zn(II)

3.6.1. Effect of the Composition of the Feed Solution

When equimolar quantities of the metals were present in F, Cd(II) transport to S1 was efficient and highly selective in all seawater feed phases. The percentage of extraction of the metal at 48 h reached 92% for synthetic seawater, 94% for Panakos seawater, and 90% for seawater from Tecolutla Ver. Mex. Transport of Pb(II) to S2 was highly selective but with a slower kinetics compared to the transport of Cd(II) for all seawater samples. The percentage of extraction of the metal at 48 h reached 96% for synthetic seawater, 93% Panakos seawater, and 87% for seawater from Tecolutla Ver. Mex. The percentages of Zn(II) in the feed phase remained at 90% for synthetic seawater, 93% for Panakos seawater, and 85% for Tecolutla Ver. Mex. No significant difference (greater than 5%) in the transport profiles for the three ions using synthetic seawater and commercial seawater was observed, which can be attributed to the double cold sterilizing microfiltration reported by the seller that allows to separate particles of different nature including macromolecules, suspended solids, colloids, algae, and microorganisms such as bacteria [61], making both samples of seawater practically indistinct. In the case of seawater from Tecolutla beach, there was also no significant decrease (greater than 5%) in the transport of Cd(II). It is known that

the predominant soluble species of cadmium on the coasts are chlorides and sulfates or colloidal forms with DOM; however, the affinity for complexation with DOM is much lower than that of copper, lead, and zinc. Cadmium does not easily form complexes with humic and fulvic acids in seawater [62], which explains the low variability between the percentage recovery of Cd(II) using the three seawater samples. On the contrary the decrease in the percentage of transport of Pb(II) using seawater from Tecolutla is directly associated with the formation of soluble complexes of Pb(II) with the possible DOM present in the sample [63].

A simplified transport mechanism for Pb(II) and Cd(II) is depicted in Figure 8. For the sake of clarity, only one species of the metal ions in the PIM phase was considered, although several transport reactions may be present simultaneously, as has been observed in amine transport systems [64]. Clearly as metal ion removal proceeds, the composition in F changes because of the increase in HCl due to the transport of the metals. Accordingly, metal speciation is affected. In Figure 9 the fraction diagrams of the metals as a function of HCl are shown, as calculated using the ChemEQL v3.2 program [65]. The 35% salinity point (0.6 M NaCl) is pointed out to show that the anionic complexes of the different metal ions increase their content as transport continues. However, as previously mentioned (Section 3.2), this is not a necessary condition for transport to occur.

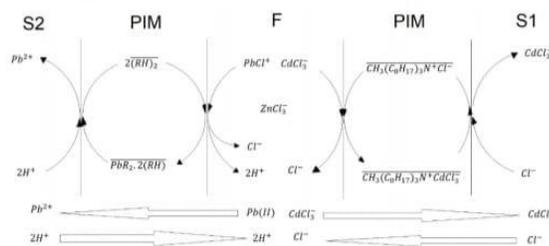


Figure 8. Simplified scheme of the Pb(II) and Cd(II) transport mechanisms in the three-compartment setup.

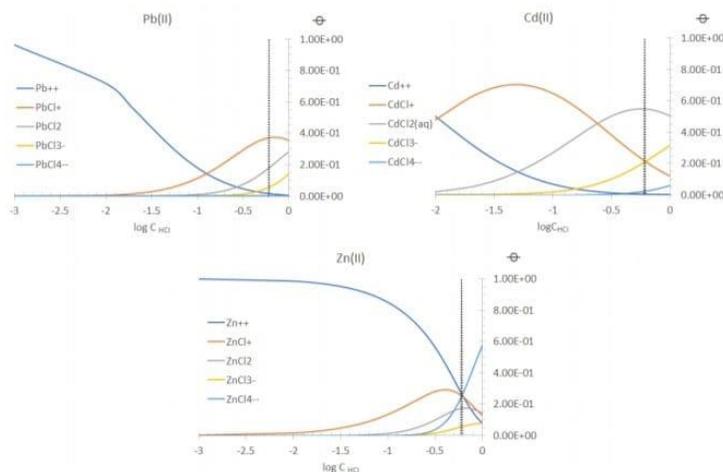


Figure 9. Speciation of the metal ions as a function of the content of HCl medium according to the ChemEQL v3.2 software.

The effect of the initial concentration of ions in F was evaluated, and results are shown in Figures 10 and 11. They show the graphs of the separation factors $S(i)$ of each of the ions in the different phases (F, S1, and S2) for each DOE elemental experiment performed (Table 2). These quantities are defined as

$$S(\text{Cd}) = [\text{Cd}] / ([\text{Zn}] + [\text{Pb}])$$

$$S(\text{Pb}) = [\text{Pb}] / ([\text{Cd}] + [\text{Zn}])$$

$$S(\text{Zn}) = [\text{Zn}] / ([\text{Pb}] + [\text{Cd}])$$

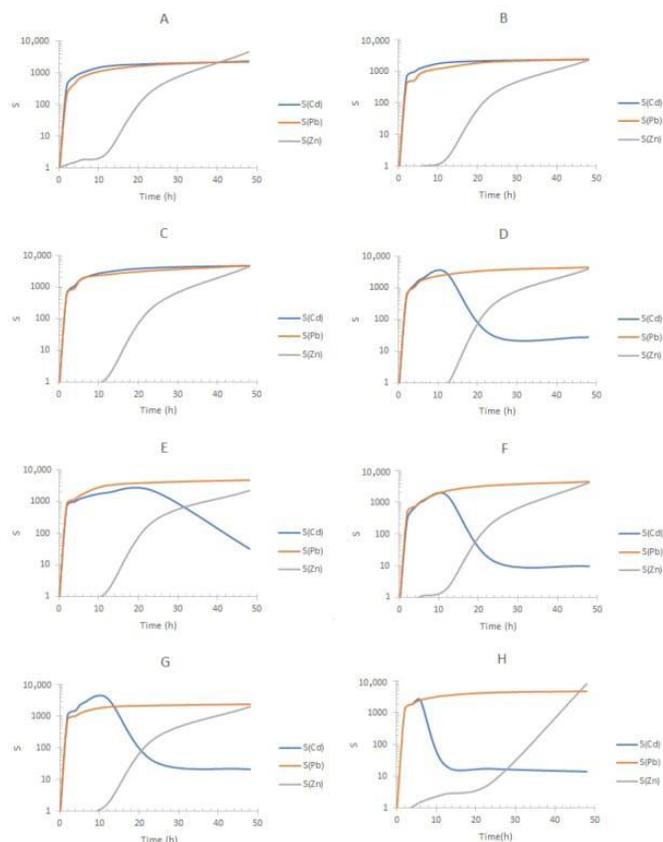


Figure 10. Separation factors (S) of the metal ions for each elemental experiment of the 2^3 DOE design shown in Table 2 using Panakos sea water and the three-compartment setup. Feed phase for each experiment according to the composition shown in Table 2. Stripping phase S1: 0.1 mol/dm^3 HCl + 0.1 mol/dm^3 NaCl; stripping phase S2: 0.1 mol/dm^3 HNO₃. The letters of the graphs refer to the experiments reported in Table 2.

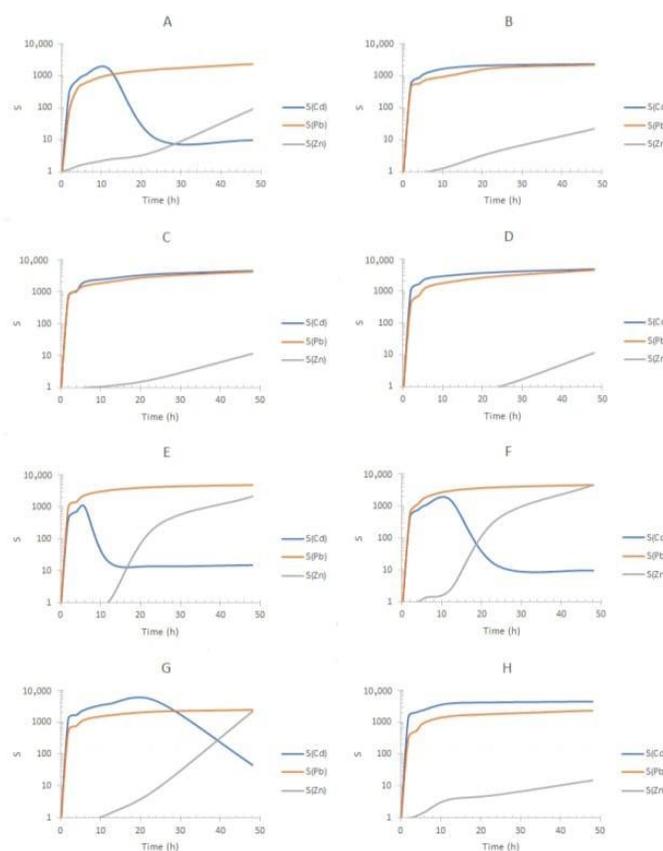


Figure 11. Separation factors (S) of the metal ions for each elemental experiment of the 2^3 DOE design shown in Table 2 using Tecolutla sea water and the three-compartment setup. Feed phase for each experiment according to the composition show in the Table 2. Stripping phase S1: 0.1 mol/dm^3 HCl + 0.1 mol/dm^3 NaCl; stripping phase S2: 0.1 mol/dm^3 HNO₃. The letters of the graphs refer to the experiments reported in Table 2.

In the DOE, it was observed that by decreasing the initial concentration of the three ions in F, the recovery and transport efficiency increase due to the lower saturation of the active sites of the membranes, this effect being the same for both samples of seawater, Panakos and Tecolutla beach. This observation allows to employ the developed systems in conditions with low initial metal ion concentrations.

Considering competitive experiments, Juang et al. [66] reported the use of Aliquat 336 for the selective separation of Cd(II) and Zn(II) using a liquid membrane in a system with a high concentration of chlorides, concluding that its selective capacity is high if the concentration of zinc is at trace levels, while the selectivity of the extractant decreases with increasing concentration of zinc in the medium. The same effect was reported by Danesi [67] in a supported liquid membrane system. In our case, the values of S(i) and their profiles are highly dependent on the matrix, i.e., Panakos or Tacolutla samples (compare Figures 10 and 11), due to possible differences in DOM content and concomitant metal ions.

In addition, metal ion kinetics and the saturation of the active sites of the extractants are influenced by the content of the ions, giving rise to differences in the $S(i)$ profiles.

In the case of the commercial water samples, in experiments A to C, it is observed that the $S(\text{Cd})$ and $S(\text{Pb})$ are favored throughout all times of pertraction, while in experiments D to H, $S(\text{Cd})$ decreases due to the transport of $\text{Zn}(\text{II})$ to S_1 , experiment G being the one with the highest percentage of $\text{Zn}(\text{II})$ to that phase. From the transport mechanism (Figure 8) and the fractions diagrams (Figure 9), it is expected that as with the increase in chloride in F, anionic complexes of $\text{Zn}(\text{II})$, e.g., ZnCl_3^- , start to compete for the extractant, and once $\text{Cd}(\text{II})$ transport is accomplished enough, $\text{Zn}(\text{II})$ is transported as well with the consequent decrease in $S(\text{Cd})$ (experiments D–H). Interestingly, migration of $\text{Zn}(\text{II})$ to S_1 is determined by the composition of F, as in experiments A–C this metal is not transported to S_1 . This behavior is determined by the magnitude of change in F. Previously, Rojas-Challa et al. [68] have shown that PIM composition determines the magnitude of the flux of HCl from the feed to the strip phase during transport of $\text{As}(\text{V})$ with Aliquat 336 as carrier and TEHP as plasticizer, so that PIM composition can be tuned according to the target purpose. Our results now show that the composition of the aqueous phase determines competition of the different metals for the active sites in the PIM, influencing in this form the separation behavior. These results agree with those reported by Hedwig et al. [69] where variations in S_c recovery and selectivity were observed when comparing model solutions and real waste and attributed to the different D2EHPA-to-metal ratios, as in comparison to the model solutions, the industrial acid waste contained more than twice as many elements that were non-equimolar-concentrated. They also agree with results reported by Pyszka and Radzimska-Lenarcik [37] where the selectivity coefficients in multicomponent mixtures were observed to vary with the quantity of ions in the mixture.

In all experiments, removal of $\text{Pb}(\text{II})$ to S_2 inhibits its migration to S_1 . According to the separation profiles obtained for the experiments using seawater from Tecolotla Ver. Mex. (Figure 11), similar conclusions to those previously pointed out can be drawn showing experiments B–D and H as the best separations. Therefore, compositions corresponding to experiments B and C allow $S(\text{Cd})$ and $S(\text{Pb}) \sim 1000$ and $10 < S(\text{Zn}) < 1000$, depending on the possible amount of DOM and content of concomitant metal ions. As for the values of $S(\text{Zn})$, it is important to remark that lower values in comparison to the other metals are observed, as at the beginning, the three metal ions are present in F, which is not the case for S_1 and S_2 . Additionally, the fact that $\text{Zn}(\text{II})$ migrates to S_1 once $\text{Cd}(\text{II})$ transport has been accomplished allows also the possibility of replacement of S_1 with a fresh solution to separate $\text{Zn}(\text{II})$ in an additional stage.

Although, in a real scenario, the concentration of the studied heavy metals could vary to a wide extent, the evaluation of seawater speciation at pH 8.1 at the 10^{-9} – 10^{-7} mol/dm³ range of concentrations has shown that 5.8% of $\text{Pb}(\text{II})$, 9.8% of $\text{Zn}(\text{II})$, and 82.4% of $\text{Cd}(\text{II})$ remain complexed with chloride ions [70]. This means that $\text{Pb}(\text{II})$ can more easily migrate through the PM system in its free-ion form, and $\text{Cd}(\text{II})$ can satisfactorily migrate as well since it is present as a chloride species; only $\text{Zn}(\text{II})$ may have reduced transport, requiring probably longer pertraction times.

3.6.2. Stability and Preconcentration Behavior

The constant renewal of F allowed to visualize the stability and the preconcentration capacity of the system (Figure 12). A slight decrease in the removal efficiency was observed after each cycle due to $\text{Zn}(\text{II})$ accumulation within the membrane containing Aliquat 336, and in the third cycle a significant loss in selectivity and efficient capacity in S_1 was observed, this behavior being the same for both seawater samples. In the case of $\text{Pb}(\text{II})$, there is a gradual decrease in transport efficiency after each cycle; however, no loss of selectivity of the membrane containing D2EHPA was observed since no other metal ion was detected in S_2 . It can also be observed that the system has a high potential for preconcentration, as the driving force is maintained along the cycles, and the concentration of the metals is increased in S_1 and S_2 after each cycle. Decreasing the volume of the receiving phases can

allow a further increase in the concentration of the metals in the recovery phases, a point of great relevance due to the low concentrations of metals in the oceans.

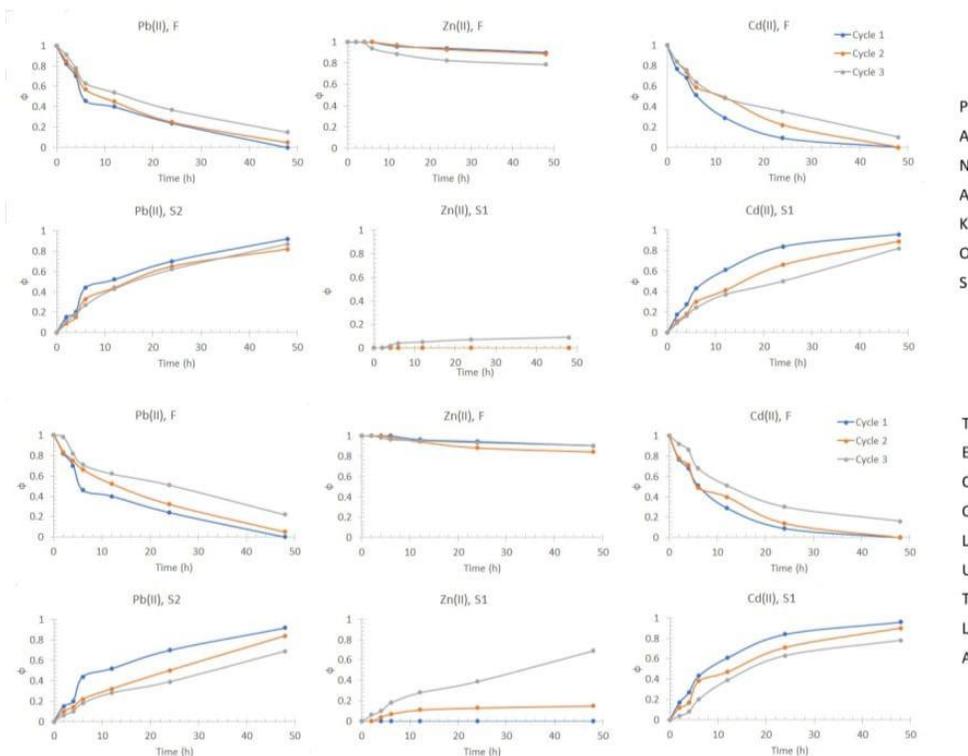


Figure 12. Removal efficiency in the different phases (F, S1, and S2) of the three-compartment setup as a function of the number of cycles of use in which the feed phase was constantly renewed with a fresh solution using two seawater samples. Feed phase: 1×10^{-4} mol/dm³ metal(II); stripping phase S1: 0.1 mol/dm³ HCl + 0.1 mol/dm³ NaCl; stripping phase S2: 0.1 mol/dm³ HNO₃.

3.7. PIMs Characterization

Previous AFM analyses of CTA/NPOE/Aliquat 336 PIMs have shown significant changes in the surface morphology in comparison to PIMs where the plasticizer was not present, showing an increase in surface roughness, which appeared like egg baskets [71]. DSC thermograms showed an increase in the glass transition temperature (T_g) and the glass transition enthalpy (ΔH) values attributed to the incorporation of Aliquat 336 with respect to the polymeric support alone. This suggests that Aliquat 336 may have polar interactions with CTA leading to higher crystalline phases in the PIM. As expected, T_g values were also dependent on the plasticizer. The higher ΔH values in NPOE-plasticized membranes indicated a more crystalline phase in the matrices of these membranes [71]. EIS analyses have also revealed that NPOE exhibited a well-defined plasticization effect. The percolation threshold value in the dielectric constant observed with variations in Aliquat 336 concentration suggests that the plasticizer could influence the availability of Aliquat 336 in the membrane. This occurred when the Aliquat 336 formed a mobile fixed site structure or linear reversed micelle arrangement. In the absence of a plasticizer, 50 wt% Aliquat 336 was needed to form reverse micelles in the membrane, whereas in the presence

of NPOE, the formation of reversed micelles occurred at 35 wt% and 30 wt% Aliquat, respectively [72].

Similarly, SEM analyses of CTA/D2EHPA/TEHP PIMs have shown that the concentration of phosphorous-containing compounds is constant over the membrane cross-section. They also showed the characteristic fibrillar structure presented by amorphous cellulose derivatives of dense membranes, which was not altered by transport experiments. No asymmetry, pores, or the existence of thin layers supported by macrovoidal structures were detected [55]. AFM images additionally showed a nodular structure and confirmed the presence of cavity channels between the nodules with a nodule diameter of about 45 nm (binodule aggregate about 90 nm) [55].

On the other hand, the ATR-FTIR characterization results of the synthesized PIMs with CTA/NPOE/Aliquat 336 and CTA/D2EHPA/TEHP are presented in Figure 13. The most important signals are listed in Tables 4 and 5. In general, distinctive bands of the functional groups of the pure membrane components were found in the PIM spectra, and no evidence of the formation of new covalent bonds among them was inferred, leading to the conclusion that the liquid phases (extractant and plasticizer) are encapsulated within the entangled polymeric chain of the base polymer, as expected for this type of membranes [73].

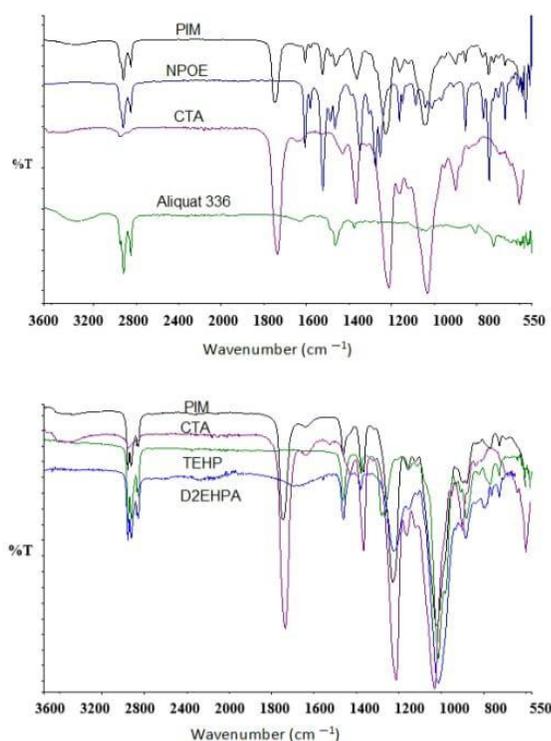


Figure 13. ATR-FTIR spectra of the CTA/NPOE/Aliquat 336 (upper) and CTA/D2EHPA/TEHP (lower) PIMs and their pure components.

Table 4. Characteristic vibrations for the functional groups in the CTA/NPOE/ Aliquat 336 PIM.

Group	Wavenumber (cm ⁻¹)	PIM	CTA	Aliquat 336	NPOE
C=O	1750	X	X		
C-H	2951	X	X		X
OH	3600		X		
CH ₃	1368	X	X	X	
COO	1649		X		
C-NO ₂	1520	X			X
COO	1434		X		
-C-O-C-	1217	X	X		
-C-O-C-	1041	X	X		
C-O	1279		X		X
C-O	1165				X
N-O	1525	X			X
N-O	744				X
-C=C-	1468				X
-C=C-	1608				X
=C-H	2923				X
N-C	3373	X		X	
CH ₂	1466			X	
N-C	2923	X		X	

Table 5. Characteristic vibrations for the functional groups in the CTA/D2EHPA/TEHP PIM.

Group	Wavenumber (cm ⁻¹)	PIM	D2EHPA	TEHP	CTA
CH	2959, 881	X	X	X	X
CH ₂	1465	X	X	X	X
CH ₃	1379	X	X	X	X
P=O	1282		X	X	
P-O-C	1022	X	X	X	
P-O-H	2282		X		
Hydrogen bond	1680		X		
P=O	1221	X	X	X	
C=O	1750				X
OH	3600				X
COO	1649				X
COO	1520	X			X
COO	1434				X
-C-O-C-	1217				X
-C-O-C-	1041				X
CH ₂	727	X	X	X	

RIMM results shown in Figures 14 and 15 allowed insight into the distribution profiles of the PIM components.

As observed in the CTA/NPOE/ Aliquat 336 PIM (Figure 14), NPOE and CTA are almost well distributed along the membrane, confirming the well-defined plasticization effect reported by EIS analyses. Although it was not possible to isolate a pure band for Aliquat 336, by comparing the images for NPOE and NPOE + Aliquat 336, it seems that Aliquat 336 shows defined regions with high extractant content which may imply the formation of reversed micelles, as previously discussed. Although variations in the absorbances along the cross-sections of the images are observed, they are minimal and indicative of very slight changes in composition over the PIM surface.

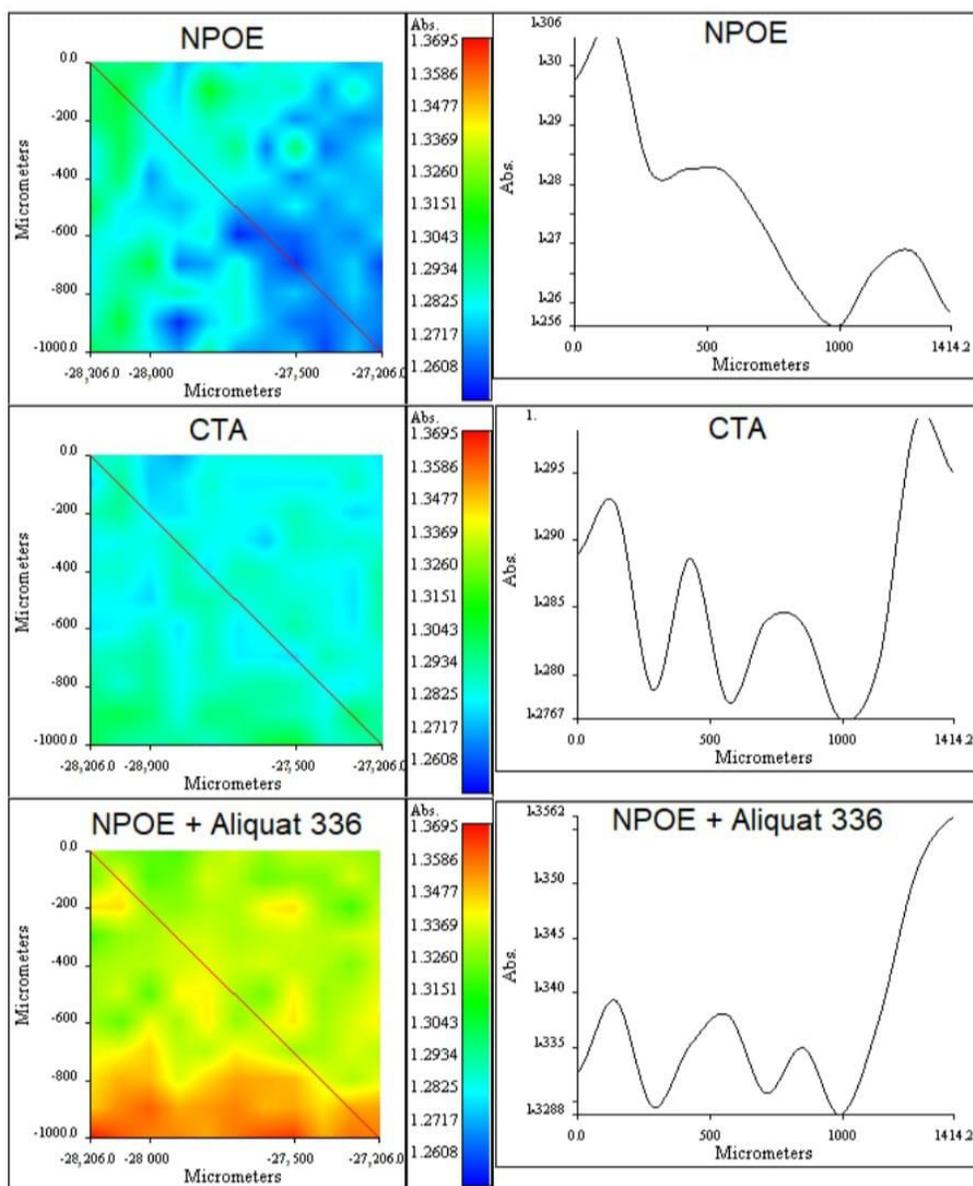


Figure 14. (Right column): RIMM maps obtained for NPOE (1520 cm^{-1}), CTA (1750 cm^{-1}), and NPOE + Aliquat 336 (2923 cm^{-1}). (Left column): cross-section showing the variations of the measured absorbances along the lines indicated in the maps.

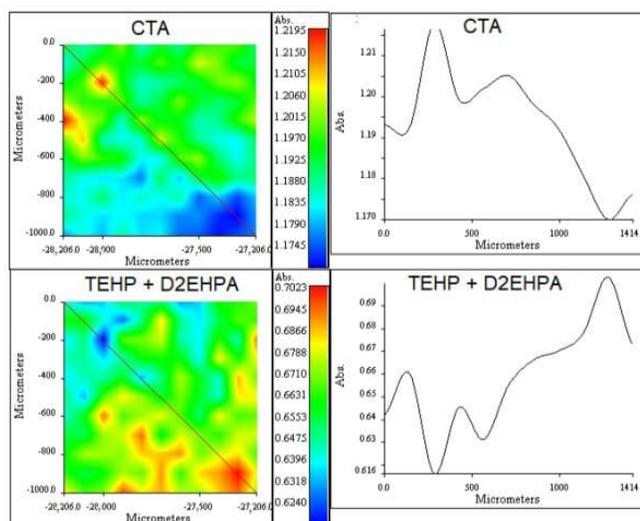


Figure 15. (Right column): RIMM maps obtained for CTA (1750 cm^{-1}) and TEHP + D2EHPA (727 cm^{-1}). (Left column): cross-section showing the variations of the measured absorbances along the lines indicated in the maps.

As for CTA/D2EHPA/TEHP PIMs, the difficulty associated with the isolation of pure bands for the extractant and plasticizer, due to their similitudes in structure, and the strong band overlapping with the base polymer did not allow for measuring individual components, except by CTA. Slightly irregular distributions are observed in comparison to the previous system. This result agrees with that obtained by RIMM analyses showing that the distribution of 2NPOE on the CTA was homogeneous, while those for TBEP and Ionquest®801, other organophosphate components, were irregular [74]. However, care should be taken in the interpretation of components' distribution as they are highly dependent on the characteristics of the tertiary mixture [74] and its composition, as reported in PIMs with CTA/TBEP/D2EHPA [75]. Again, the cross-section variations are indicative of very slight changes in composition over the PIM surface.

The results obtained herein support the presence of localized chemical environments due to PIM inhomogeneities that do not necessarily correlate to surface morphology, as described in studies using fluorescence microscopy [76].

3.8. Future Perspectives

An implementation using spiral wound modules may be an interesting alternative to explore for the treatment of high volumes of sea water. Additionally, the recovery of more than three metal ions and the final transformation of the recovered metal solutions to obtain high-purity compounds demand further studies. Modeling of the separation factors as a function of metal ion content will facilitate industrial scaling up.

4. Conclusions

The synthesis and optimization of PIMs for the individual transport of Cd(II) showed that there was no significant change in the transport profiles and the extraction efficiency when increasing the concentration of NaCl in the feed phase, while the transport profiles for Pb(II) did not show significant variation for the cases of TEHP and NPOE. In contrast, the use of TBEP showed a significant reduction in transport performance, this result being associated with the transport of chlorides from the feed phase. No significant variation in

the transport profiles of Cd(II) with the change in pH was observed. However, a significant decrease in the efficiency of Pb(II) transport was observed by increasing the pH of the feed phase to 8.2, this effect being attributed to the low solubility of Pb(II). However, slight changes in the efficiency of Cd(II) transport at 24 h of pertraction were observed because of the matrix nature with respect to the use of a 0.5 mol/dm³ NaCl, pH = 8.2 solution as feed phase, and no changes were present in the case of Pb(II); the transport kinetics for both metals were considerably affected. This result is a direct consequence of the possible difference in DOM content and the nature and quantities of the metal ions present in the samples.

The selective separation of Pb(II), Cd(II), and Zn(II) from seawater showed separation factors whose values depended on the composition of the seawater media (metal ion concentrations and matrix composition) in a three-compartment experimental setup with two PIMs, one with Aliquat 336 and another with D2EHPA as carriers. In a typical experiment at 48 h of pertraction with Tecolutla seawater, e.g., with 10⁻⁴ mol/dm³ of each metal, 94% of Zn(II), 90% of Cd(II), and 87% of Pb(II) were present in each phase (F, S1, and S2, respectively) while with 10⁻⁵ mol/dm³ of each metal, 89% of Zn(II), 92% of Cd(II), and 90% of Pb(II) were present in each phase (F, S1, and S2, respectively). Solution compositions corresponding to experiments B and C in Table 2 allow S(Cd) and S(Pb)~1000 and 10 < S(Zn) < 1000, depending on experimental conditions. However, values as high as 10,000 were observed in some experiments, allowing a satisfactory separation of the metal ions. Regardless of the initial composition of the feed solution, satisfactory separations of the metal ions were achieved, although the separation factors' profiles depended highly on the initial conditions due to the competition for the active sites of the extractant and the differences in transport because of the metal ion content. As excellent transport efficiencies were observed (>99.9%), the system could be used to reduce the content of polluted seawaters to its natural levels. The PIM system was run over three operation cycles of 48 h with satisfactory efficiency. The renewal of the feed phase after each cycle additionally allowed the simultaneous preconcentration of the target metal ions. The conceptualization of the separation system based on the transport mechanisms of the two extractants allowed a chemical interpretation of the observed behavior, in which Pb(II) and Cd(II) migrated to their respective stripping phases, leaving behind Zn(II), which could emigrate later on to one of the stripping phases as the composition of the feed phase changed due to the transport of HCl. Alternatively, Zn(II) could be further recovered by replacement of the stripping phase once Cd(II) transport has finished. It was also observed that best results were obtained when the concentration of the metal ions decreased, as the competition for the active sites did not limit transport, this result being adequate for the treatment of natural sea water samples. The results clearly confirmed the potential of integral and innovative PIM separation schemes for the remediation of marine ecosystems.

Author Contributions: Conceptualization, M.M. and E.R.d.S.M.; methodology, M.M.; formal analysis, M.M.; investigation, M.M.; resources, E.R.d.S.M.; writing—original draft preparation, M.M.; writing—review and editing, E.R.d.S.M.; supervision, E.R.d.S.M.; project administration, E.R.d.S.M.; funding acquisition, E.R.d.S.M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by DGAPA-UNAM, grant number PAPIIT IN229219.

Data Availability Statement: The data that support the findings of this study are available upon reasonable request.

Acknowledgments: Q. Nadia Marcela Munguía Acevedo and Q.F.B. María Guadalupe Espejel Maya are thanked for their help in technical services. M.M. acknowledges CONACYT for her PhD scholarship.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Kroger, S.; Law, R. Sensing the sea. *Trends Biotechnol.* **2005**, *23*, 250–256. [CrossRef]
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). Mares Mexicanos. México. 2020. Available online: <https://www.gob.mx/semarnat/articulos/mares-mexicanos> (accessed on 17 April 2023).
- Arslan, O.; Karaslan, M.A. Bioavailability of Sea Urchin to Aquatic Toxicity Tests. *J. Aquat. Pollut. Toxicol.* **2017**, *1*, 1–6.
- Tchounwou, P.B.; Yedjou, C.G.; Patlolla, A.K.; Sutton, D.J. Heavy Metal Toxicity and the Environment. In *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*; Experientia Supplementum; Luch, A., Ed.; Springer: Basel, Switzerland, 2012; Volume 101. [CrossRef]
- Chapman, P.M.; Allen, H.E.; Z'Graggen, M.N. Evaluation of Bioaccumulation Factors in Regulating Metals. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 448A–452A. [CrossRef]
- Scheifler, R.; Coeurdassier, M.; Morilhat, C.; Bernard, N.; Faivre, B.; Flicoteaux, P.; Giraudoux, P.; Noël, M.; Piotte, P.; Rieffel, D.; et al. Lead Concentrations in Feathers and Blood of Common Blackbirds (*Turdus merula*) and in Earthworms Inhabiting Unpolluted and Moderately Polluted Urban Areas. *Sci. Total Environ.* **2006**, *371*, 197–205. [CrossRef] [PubMed]
- National Institute of Health. *Environmental Health Concerns and Toxic Chemicals Where You Live, Work, and Play*; Town, T., Ed.; U.S. National Library of Medicine: Bethesda, MD, USA, 2020.
- Jackson Davis, W. Contamination of coastal versus open ocean surface waters: A brief meta-analysis. *Mar. Pollut. Bull.* **1993**, *26*, 128–134. [CrossRef]
- Neff, J.M. Chapter 5—Cadmium in the Ocean and Chapter 9—Lead in the ocean. In *Bioaccumulation in Marine Organisms*; Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, 2002; pp. 89–102+161–173+175–189. [CrossRef]
- U.S. Environmental Protection Agency. National Recommended Water Quality Criteria—Aquatic Life Criteria Table. Available online: <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table> (accessed on 17 April 2023).
- Brad, M.A.; Simon, C.A.; Graeme, E.B.; Mark, D.R. Lead solubility in seawater: An experimental study. *Environ. Chem.* **2015**, *13*, 489–495. [CrossRef]
- Australian Government Initiative. Zinc in freshwater. In *Australia and New Zealand Guidelines for Fresh & Marine Water Quality*; Australian Government Initiative: Canberra, Australia, 2020.
- Gardner, M.; Comber, S.; Ravenscroft, J. Zinc in Estuaries. *Foundation for Water Research. R%D Note 390*; National Rivers Authority: Bristol, UK, 1995.
- Saleh, T.A.; Mustaqeem, M.; Khaled, M. Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* **2022**, *17*, 100617. [CrossRef]
- Fu, F.; Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manag.* **2011**, *92*, 407–418. [CrossRef]
- Ge, F.; Li, M.-M.; Ye, H.; Zhao, B.-X. Effective removal of heavy metal ions Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *211–212*, 366–372. [CrossRef]
- Muralidhara, H.S. Chapter 2—Challenges of Membrane Technology in the XXI Century. In *Membrane Technology. A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing*; Cui, Z.F., Muralidhara, H.S., Eds.; Butterworth-Heinemann: Amsterdam, The Netherlands, 2010; pp. 19–32. [CrossRef]
- Purkait, M.K.; Singh, R.; Mondal, P.; Haldar, D. Chapter 1—Thermal induced membrane separation processes: An introduction. In *Thermal Induced Membrane Separation Processes*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2020; pp. 1–16. [CrossRef]
- Obotey Ezugbe, E.; Rathilal, S. Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes* **2020**, *10*, 89. [CrossRef]
- Porter, M.C. *Handbook of Industrial Membrane Technology*; Noyes Publications: Westwood, NJ, USA, 1991.
- Baker, R.W. *Membrane Technology and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2004.
- Staszak, K.; Wieszczycka, K.; Tylkowski, B. (Eds.) *Membrane Technologies. From Academia to Industry*; Walter de Gruyter: Berlin, Germany, 2022.
- Pabby, A.K.; Rizvi SS, H.; Sastre, A.M. (Eds.) *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2008.
- 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*, 7–41. [CrossRef]
- Sharaf, M.; Yoshida, W.; Kubota, F.; Kolev, S.D.; Goto, M. A polymer inclusion membrane composed of the binary carrier PC-88A and Versatic 10 for the selective separation and recovery of Sc. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 8631. [CrossRef] [PubMed]
- Keskin, B.; Zeytuncu-Gökoglu, B.; Koyuncu, I. Polymer inclusion membrane applications for transport of metal ions: A critical review. *Chemosphere* **2021**, *279*, 130604. [CrossRef]
- Baba, Y.; Kubota, F.; Goto, M.; Cattrall, R.W.; Kolev, S.D. Separation of cobalt(II) from manganese(II) using a polymer inclusion membrane with N-[N,N-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl] glycine (D2EHAG) as the extractant/carrier. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2016**, *91*, 1320–1326. [CrossRef]
- Baczynska, M.; Regel-Rosocka, M.; Coll, M.T.; Fortuny, A.; Sastre, A.M.; Wiśniewski, M. Transport of Zn(II), Fe(II), Fe(III) across polymer inclusion membranes (PIM) and Flat sheet supported liquid membranes (SLM) containing phosphonium ionic liquids as metal ion carriers. *Sep. Sci. Technol.* **2016**, *51*, 2639–2648. [CrossRef]
- Kolodziejska, M.; Kozłowska, J.; Kozłowski, C. Separation of silver(I) and copper(II) by polymer inclusion membranes with aza[18]crown-6 derivatives as ion carriers. *Desalin. Water Treat.* **2017**, *64*, 432–436. [CrossRef]

30. Meng, X.; Wang, C.; Zhou, P.; Xin, X.; Wang, L. Transport and selectivity of indium through polymer inclusion membrane in hydrochloric acid medium. *Front. Environ. Sci. Eng.* **2017**, *11*, 9. [CrossRef]
31. Pospiech, B. Facilitated transport of palladium(II) across polymer inclusion membrane with ammonium ionic liquid as effective carrier. *Chem. Pap.* **2018**, *72*, 301–308. [CrossRef]
32. Fajar AT, N.; Kubota, F.; Firmansyah, M.L.; Goto, M. Separation of Palladium(II) and Rhodium(III) Using a Polymer Inclusion Membrane Containing a Phosphonium-Based Ionic Liquid Carrier. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 22334–22342. [CrossRef]
33. Radzimska-Lenarcik, E.; Pyszka, I.; Urbaniak, W. Cadmium(II) and lead(II) extraction and transport through polymer inclusion membranes with 1-alkylimidazole. *Desalin. Water Treat.* **2021**, *214*, 56–63. [CrossRef]
34. Pospiech, B. Separation of Co from Ni and Li from chloride media using polymer inclusion membrane system with thiosalicylate based ionic liquid. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* **2022**, *58*, 152997. [CrossRef]
35. Kaczorowska, M.A. The Use of Polymer Inclusion Membranes for the Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions—The Latest Achievements and Potential Industrial Applications: A Review. *Membranes* **2022**, *12*, 1135. [CrossRef] [PubMed]
36. Fajar, A.T.N.; Goto, M. Enabling Metal Sustainability with Polymer Inclusion Membranes: A Critical Review. *J. Chem. Eng. Japan* **2023**, *56*, 2153547. [CrossRef]
37. Pyszka, I.; Radzimska-Lenarcik, E. New Polymer Inclusion Membrane in the Separation of Nonferrous Metal Ion from Aqueous Solutions. *Membranes* **2020**, *10*, 385. [CrossRef] [PubMed]
38. Paredes, C.; Rodríguez de San Miguel, E. Selective lithium extraction and concentration from diluted alkaline aqueous media by a polymer inclusion membrane and application to seawater. *Desalination* **2020**, *487*, 114500. [CrossRef]
39. Cholid Djunaidi, M.; Fauzi, H.; Hastuti, R. Desalination of Sea Water Using Polymer Inclusion Membrane (PIM) With Aliquat 336-TBP (Tributyl Phosphate) as Carrier Compound. *MATEC Web Conf.* **2018**, *156*, 08004. [CrossRef]
40. Cholid Djunaidi, M.; Tri Wahyuni, P. Influence of Different Carriers in Polymer Inclusion Membranes for Desalination of Seawater. *Asian J. Chem.* **2020**, *32*, 1869–1873. [CrossRef]
41. Ait Khaldoun, I.; Mitiche, L.; Sahmoune, A.; Fontàs, C. An Efficient Polymer Inclusion Membrane-Based Device for Cd Monitoring in Seawater. *Membranes* **2018**, *8*, 61. [CrossRef]
42. López-Guerrero, M.M.; Granado-Castro, M.D.; Diaz-de-Alba, M.; Lande-Durán, J.; Casanueva-Marengo, M.J. A polymer inclusion membrane for the simultaneous determination of Cu(II), Ni(II) and Cd(II) ions from natural waters. *Microchem. J.* **2020**, *157*, 104980. [CrossRef]
43. Radzimska-Lenarcik, E.; Ulewicz, M.; Pyszka, I. Application of Polymer Inclusion Membranes Doped with Alkylimidazole to Separation of Silver and Zinc Ions from Model Solutions and after Battery Leaching. *Materials* **2020**, *13*, 3103. [CrossRef]
44. Ballinas MD, L.; Rodríguez de San Miguel, E.; Rodríguez MT, D.J.; Silva, O.; Muñoz, M.; De Gyves, J. Arsenic(V) Removal with Polymer Inclusion Membranes from Sulfuric Acid Media Using DBBP as Carrier. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 886–891. [CrossRef] [PubMed]
45. Qiu, X.; Hu, H.; Hu, F.; Tang, J.; Yang, C.; Zhou, Y.; Lin, X.; Hu, J. Simultaneous recovery of copper(II) from two different feed solutions based on a three-compartment module with selective polymer inclusion membranes. *Hydrometallurgy* **2019**, *188*, 64–72. [CrossRef]
46. Han, X.; Wang, J.; Cai, W.; Xu, X.; Sun, M. The Pollution Status of Heavy Metals in the Surface Seawater and Sediments of the Tianjin Coastal Area, North China. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2021**, *18*, 11243. [CrossRef] [PubMed]
47. Zhou, W.; Cao, Q.; Hong, M.; Lei, Y.; Wen, D.; Zhang, D. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in seawater and sediments in Jieshi Bay, Shanwei, China. *Front. Mar. Sci.* **2022**, *9*, 1011564. [CrossRef]
48. Panakos, Agua de Mar Profundo. Available online: <https://www.panakosaguademar.com/> (accessed on 17 April 2023).
49. Yeats, P.A. *Techniques in Marine Environmental Sciences. No. 2 Trace Metals in Sea Water: Sampling and Storage Methods*; International Council for the Exploration of The Sea: Copenhagen, Denmark, 1987.
50. Lamb, J.D.; Nazarenko, Y.A. Selective metal ion sorption and transport using polymer inclusion membranes containing dicyclohexano-18-crown-6. *Sep. Sci. Technol.* **1997**, *32*, 2749–2764. [CrossRef]
51. García-Beleño, J.; Rodríguez de San Miguel, E. Optimization of Cr(III) transport in a polymer inclusion membrane system through experimental design strategies. *Chem. Pap.* **2022**, *76*, 2235–2247. [CrossRef]
52. American National Standards Institute (ANSI). *ASTM D1141—98*; Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. ANSI: Washington, DC, USA, 2021.
53. Millero, F.J. *Chemical Oceanography*, 3rd ed.; CRC Press: New York, NY, USA, 2006.
54. Briones Guerash Silva, U. Transporte de Cd (II), Fe(III), Pb(II) y Zn(II) en Membranas Poliméricas Empleando Aminas Terciarias y Sales de Amonio Cuaternarias Como Acarreadores. Master's Thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City, Mexico, 2016. Available online: https://repositorio.unam.mx/contenidos/transporte-de-cdii-feiii-pbii-y-znii-en-membranas-polimericas-empleando-aminas-terciarias-y-sales-de-amonio-cuaternar-62564?c=VpebGM&d=true&q=:*&i=2&v=1&t=search_0&as=0 (accessed on 29 March 2023).
55. Salazar-Alvarez, G.; Bautista-Flores, A.N.; Rodríguez de San Miguel, E.; Muhammed, M.; de Gyves, J. Transport characterization of a PIM system used for the extraction of Pb (II) using D2EHPA as carrier. *J. Membr. Sci.* **2005**, *250*, 247–257. [CrossRef]
56. Macías, M.; Rodríguez de San Miguel, E. Optimization of Ni (II) Facilitated Transport from Aqueous Solutions Using a Polymer Inclusion Membrane. *Water Air Soil Pollut.* **2021**, *232*, 62. [CrossRef]

57. Zioui, D.; Arous, O.; Amara, M.; Kerdjoudj, H. Polymer inclusion membrane: Effect of the chemical nature of the polymer and plasticizer on the metallic ions transference. *Macromol. Indian J.* **2011**, *7*, 93–101. Available online: https://www.researchgate.net/publication/275097910_Polymer_inclusion_membrane_Effect_of_the_chemical_nature_of_the_polymer_and_plasticizer_on_the_metallic_ions_transference (accessed on 17 April 2023).
58. Adellung, S.; Lohregel, B.; Nghiem, L. Selective transport of Cadmium by PVC/Aliquat 336 polymer inclusion membranes (PIMs): The role of membrane composition and solution chemistry. *Membr. Water Treat.* **2012**, *3*, 123–131. [CrossRef]
59. Lommelen, R.; Vander Hoogerstraete, T.; Onghena, B.; Billard, I.; Binnemans, K. Model for Metal Extraction from Chloride Media with Basic Extractants: A Coordination Chemistry Approach. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 12289–12301. [CrossRef] [PubMed]
60. Kebiche-Senhadjji, O.; Mansouri, L.; Benamor, M. Consideration of Polymer Inclusion Membranes Containing D2EHPPA for Toxic Metallic Ion (Pb²⁺) Extraction Recovery. In Proceedings of the 5th International Conference on Environment Science and Engineering, Istanbul, Turkey, 24–25 April 2015; Volume 83, p. 30.
61. Charcosset, C. Chater. 3—Microfiltration. In *Membrane Processes in Biotechnology and Pharmaceutics*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2012; pp. 101–141.
62. Liu, P.C.; Chen, J.C. Effects of heavy metals on the hatching rates of brine shrimp *Artemia salina* cysts. *J. World Aquac. Soc.* **1987**, *18*, 78–83. [CrossRef]
63. Ritey, G.M.; Ashbrook, A.W. *Solvent Extraction*, 2nd ed.; Elsevier Science Publishers: Amsterdam, The Netherlands, 1984.
64. Rodriguez de San Miguel, E.; de Gyves, J. Indium transport modelling through an SLM system with ADOGEN 364 from concentrated hydrochloric acid. In Proceedings of the ISEC 2011 International Solvent Extraction Conference, Santiago, Chile, 3–7 October 2011; Valenzuela, F.L., Moyer, B.A., Eds.; Gecamin: Santiago, Chile, 2011. Chapter 8. pp. 1–9, ISBN 978-956-8504-58-8.
65. ChemEQL—A Software for the Calculation of Chemical Equilibria. Available online: <https://www.eawag.ch/en/department/surf/projects/chemeql/> (accessed on 23 March 2023).
66. Juang, R.S.; Kao, H.C.; Wu, W.H. Analysis of liquid membrane extraction of binary Zn(II) and Cd(II) from chloride media with Aliquat 336 based on thermodynamic equilibrium models. *J. Membr. Sci.* **2004**, *228*, 169–177. [CrossRef]
67. Danesi, P.R.; Chiarizia, R.; Castagnola, A. Transfer rate and separation of Cd(II) and Zn(II) chloride species by a triaurylammonium chloride-triethylbenzene supported liquid membrane. *J. Membr. Sci.* **1983**, *14*, 161–174. [CrossRef]
68. Rojas-Challa, Y.; Rodriguez de San Miguel, E.; de Gyves, J. Response Surface Methodology Approach Applied to the Study of Arsenic (V) Migration by Facilitated Transport in Polymer Inclusion Membranes. *Water Air Soil Pollut.* **2020**, *231*, 33. [CrossRef]
69. Hedwig, S.; Kraus, M.; Amrein, M.; Stiehm, J.; Constable, E.C.; Lenz, M. Recovery of scandium from acidic waste solutions by means of polymer inclusion membranes. *Hydrometallurgy* **2022**, *213*, 105916. [CrossRef]
70. Motekaitis, R.J.; Martell, A.E. Speciation of metals in the oceans. I. Inorganic complexes in seawater, and influence of added chelating agents. *Mar. Chem.* **1987**, *21*, 101–116. [CrossRef]
71. Kumar, R. Synthesis and characterization of Membrane Supported Metal Nanoparticles. Ph.D. Thesis, Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai, India, 2013. Available online: <http://www.hbni.ac.in/phdthesis/chem/CHEM01200604013.pdf> (accessed on 3 May 2023).
72. O'Rourke, M.; Duffy, N.; De Marco, R.; Potter, I. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Simple Method for the Characterization of Polymer Inclusion Membranes Containing Aliquat 336. *Membranes* **2011**, *1*, 132–148. [CrossRef]
73. Nitti, F.; Edison Selan, O.T.; Hoque, B.; Tambaru, D.; Djunaidi, M.C. Improving the Performance of Polymer Inclusion Membranes in Separation Process Using Alternative Base Polymers: A Review. *Indones. J. Chem.* **2022**, *22*, 284–302. [CrossRef]
74. Mancilla-Rico, A.; de Gyves, J.; Rodriguez de San Miguel, E. Structural Characterization of the Plasticizers' Role in Polymer Inclusion Membranes Used for Indium (III) Transport Containing IONQUEST® 801 as Carrier. *Membranes* **2021**, *11*, 401. [CrossRef]
75. Rodriguez 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*, 416–425. [CrossRef]
76. Henderson, C.A.; Nagul, E.A.; Catrall, R.W.; Kolev, S.D.; Smith, T.A. Imaging chemical extraction by polymer inclusion membranes using fluorescence microscopy. *Methods Appl. Fluoresc.* **2014**, *2*, 024008. [CrossRef] [PubMed]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.