



**Títol del treball:**

**Preparació i caracterització de membranes d'inclusió polimèrica (PIMs) amb nous líquids iònics com a extractants. Estudis d'estabilitat i eficiència de transport.**

---

Estudiant: Gerard Serrat Bullich

Grau en Química

Correu electrònic: u1910135@correu.udg.edu

gerard1092@gmail.com

Tutor: Clàudia Fontàs Rigau

Cotutor\*:

Empresa / institució: Universitat de Girona

Facultat de Ciències

Vistiplau tutor (i cotutor\*):

Nom del tutor: Clàudia Fontàs Rigau

Nom del cotutor\*:

Empresa / institució: UdG, Facultat de Ciències

Correu(s) electrònic(s): claudia.fontas@udg.edu

\*si hi ha un cotutor assignat

Data de dipòsit de la memòria a secretaria de coordinació:



## Resum

Avui en dia, existeixen una gran varietat de tècniques o processos de separació tant a petita com a gran escala que ens permeten tractar les mostres o residus produïts segons les necessitats de cada cas.

Alguns d'aquests mètodes de separació es basen en l'ús de membranes. Existeixen diferents classes de membranes, una de les quals són les membranes d'inclusió polimèrica, o PIMs, que són les que s'investiguen en aquest treball. Estan compostes bàsicament per un suport polimèric, on s'hi ha incorporat l'agent extractant. Aquest tipus de membranes tenen una àmplia varietat d'aplicacions (a nivell de laboratori) en l'extracció i transport tant de metalls com anions.

En aquest treball es prepararen nous tipus de PIMs utilitzant triacetat de cel·lulosa (CTA) com a polímer, i un extractant comercial, que és un líquid iònic (LI) anomenat l'Aliquat 336 (A336), o bé derivats d'aquest. Els derivats els hem preparat al laboratori bescant l'anió clorur per una sèrie d'anions desitjats, com són  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  i tiosalicilat. Un cop preparats els nous LI s'han incorporat a PIMs i s'ha avaluat l'estabilitat de les membranes tant en medi aquós com en salí. A més de l'estabilitat, un altre paràmetre que s'ha estudiat és la capacitat d'extracció de metalls. En aquest cas, això s'ha comprovat pel cas del Cr(VI) perquè ja es disposava de dades sobre aquest metall. Un altre estudi que s'ha fet és avaluar el temps de vida d'una PIM preparada amb el 50% de CTA i el 50% d'Aliquat 336 (el LI comercial) quan s'utilitza per transportar As(V) d'una mostra d'aigua de pou a una solució de NaCl 0,1 M.

Els resultats d'aquestes estudis han indicat que la PIM més estable és la preparada amb el LI A336-(tiosalicilat), mentre que les que presenten una major capacitat d'extracció de Cr(VI) a pH= 4 són les preparades amb A336-(Cl) i A336-( $\text{NO}_3^-$ ). La PIM preparada amb A336-( $\text{NO}_3^-$ ), però, és la que presenta una millor relació estabilitat/eficiència. Així, aquesta composició de membrana s'ha utilitzat per avaluar diferents paràmetres que afecten al sistema de transport com són el contingut de LI en la PIM i també l'ús de diferents solucions receptores. Els resultats més favorables s'han obtingut amb una PIM de composició 60% CTA i 40% A336-( $\text{NO}_3^-$ ), i una fase receptora de  $\text{HNO}_3$  0,1 M.

Pel cas de l'experiment amb As (V), s'ha observat que la permeabilitat disminueix quan es reutilitza la membrana, però que deixant temps llargs de contacte, l'eficiència del sistema és acceptable.



## Resumen

Existen hoy en día una gran variedad de técnicas o procesos de separación tanto a pequeña como a gran escala, que nos permiten tratar las muestras o residuos producidos según las necesidades de cada caso.

Algunos de estos métodos de preparación están basados en el uso de membranas. Existen diferentes clases de membranas, una de las cuales son las membranas de inclusión polimérica, o PIMs, que son las que se investigan en este trabajo. Están compuestas básicamente por un soporte polimérica, donde se encuentra el agente extractante. Este tipo de membranas tienen una amplia variedad de aplicaciones (a nivel de laboratorio) en la extracción y transporte de metales y aniones.

En este trabajo se preparan nuevos tipos de PIMs utilizando triacetato de celulosa como polímero, y un extractante comercial, que es un líquido iónico (LI) llamado Aliquat 336 (o A336), o bien derivados de éste. Los derivados los hemos preparado en el laboratorio intercambiando el anión cloruro por una serie de iones deseados, como son el  $\text{SCN}^-$ , el  $\text{NO}_3^-$ , el  $\text{ClO}_4^-$  y el tiosalicilato. Una vez preparados, los nuevos LI se han incorporado a PIMs y se ha evaluado la estabilidad de las membranas tanto en medio acuoso como en salino. Además de la estabilidad, otro parámetro que se ha estudiado es la capacidad de extracción de los metales. En este caso, esto se ha comprobado para el Cr (VI), porque ya se disponía de datos sobre este metal. Otro estudio que se hizo fue evaluar el tiempo de vida de una PIM preparada con el 50% de CTA y el 50% de A336 (el LI comercial) cuando se utiliza para transportar As(V) de una muestra de agua de pozo a una solución de NaCl 0,1 M.

Los resultados de estos estudios indican que la PIM más estable es la preparada con el LI A336-(tiosalicilato), mientras que las que presentan una mayor capacidad de extracción de Cr(VI) a pH=4 son las preparadas con A336-(Cl) y A336-( $\text{NO}_3$ ). La PIM preparada con este último, pero, es la que presenta una mejor relación estabilidad/eficiencia. Así, esta composición de membrana se ha utilizado para evaluar diferentes parámetros que afectan al sistema de transporte como son el contenido de LI en la PIM y también el uso de diferentes soluciones receptoras. Los resultados más favorables se han obtenido para una PIM de composición 60% CTA y 40% A336-( $\text{NO}_3$ ), y una fase receptora de  $\text{HNO}_3$  0,1 M.

Para el caso del experimento con As(V), se ha observado que la permeabilidad disminuye cuando se reutiliza la membrana, pero que dejando largos tiempos de contacto, la eficiencia del sistema es aceptable.



## Summary

Nowadays, there are a variety of techniques or separation processes in both small and large scale allowing us to treat different kind of waste or samples according to the needs of each case.

Some of these separation methods are based on the use of membranes. There are different types of membranes, such as polymer inclusion membranes, or PIMS, and are the ones used in this work. PIMs normally consist on a polymeric support in which the extracting agent is placed. Such membranes have a wide variety of applications (in the laboratory) in both the extraction and transport of metals and anions.

In the present work, new types of PIMS have been prepared using cellulose triacetate (CTA) as a polymer, and using as extractant the commercial reagent Aliquat 336 (or A336), which is a room temperature ionic liquid (IL), or derivatives thereof. New IL have prepared in the laboratory by exchanging the chloride anion of the commercial extractant by a series of anions such as  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  and thiosalicylate. These new extractants have been used to prepare the corresponding PIM and the stability of membranes has been evaluated in both water and saline solutions. In addition, another parameter that has been studied is the ability of new PIMs to extract metals. For that, the extraction of Cr(VI) has been investigated. Another study that has been done is to assess the lifetime of a PIM prepared with 50% and 50% of CTA Aliquat 336 (commercial IL) when used to transport As (V) to a sample of well water to a solution of NaCl 0.1M.

Our studies have revealed that the most stable PIM is the one containing A336-(thiosalicylate), while those prepared with A336-(Cl) and A336-( $\text{NO}_3^-$ ) are the best in terms of Cr(VI) extraction at pH = 4. However, the PIM with A336-( $\text{NO}_3^-$ ) is the best in terms of stability and efficiency. Thus, PIM was used to evaluate different parameters affecting the transport system such as the content of the IL and the composition of the receiving phase. The most favourable results were obtained with a PIM composition of 60% CTA and 40% A336-( $\text{NO}_3^-$ ) and 0.1M  $\text{HNO}_3$  as stripping phase.

From our results using a PIM 50%CTA and 50% A336-(Cl) (which is the less stable) for As(V) transport, we have observed that even the permeability decreases when the membrane is reused, the system efficiency is acceptable after long time contact.



# Índex

<b>1.Introducció</b>	<b>Pàg. 1</b>
<b>2.Objectius</b>	<b>Pàg. 4</b>
<b>2.1 Aim of this study</b>	<b>Pàg. 5</b>
<b>3.Metodologia</b>	<b>Pàg. 5</b>
<b>3.1 Reactius i dissolucions</b>	<b>Pàg. 5</b>
<b>3.2 Aparells</b>	<b>Pàg. 6</b>
<b>3.3 Preparació de les PIM</b>	<b>Pàg. 6</b>
<b>3.3.1 Preparació dels nous líquids iònics (A336-(X))</b>	<b>Pàg. 7</b>
<b>3.3.2 Preparació de les PIM amb els nous líquids iònics</b>	<b>Pàg. 8</b>
<b>3.4 Caracterització de les PIM per espectroscòpia d'IR</b>	<b>Pàg. 9</b>
<b>3.5 Estudis d'estabilitat de les PIM</b>	<b>Pàg. 10</b>
<b>3.6 Estudis de la eficiència de les PIM preparades per a l'extracció de Cr (VI) i transport de Cr(VI) i As (V)</b>	<b>Pàg. 11</b>
<b>3.6.1 Estudis en discontinu d'extracció i elució</b>	<b>Pàg. 11</b>
<b>3.6.2 Estudis en sistemes de transport (Cr(VI) i As (V))</b>	<b>Pàg. 11</b>
<b>4. Resultats i discussió</b>	<b>Pàg. 12</b>
<b>4.1 Caracterització de les PIM per espectroscòpia d'IR</b>	<b>Pàg. 13</b>
<b>4.2 Estudis d'estabilitat de les PIM preparades amb els diferents LI</b>	<b>Pàg. 16</b>
<b>4.2.1 Pèrdua de pes de les PIMs en aigua</b>	<b>Pàg. 16</b>
<b>4.2.2 Pèrdua de pes de les PIMs en medi salí</b>	<b>Pàg. 17</b>
<b>4.3 Eficiència de les PIM preparades amb els nous L.I. en l'extracció i elució de Cr (VI)</b>	<b>Pàg. 18</b>
<b>4.3.1 Estudis d'extracció en discontinu</b>	<b>Pàg. 18</b>
<b>4.3.2 Estudis d'elució</b>	<b>Pàg. 19</b>
<b>4.4 Estudis de transport de Cr(VI) amb les noves PIMs: efecte del LI</b>	<b>Pàg. 22</b>
<b>4.4.1 Efecte del contingut d'A336-(NO<sub>3</sub>) en el transport de Cr(VI)</b>	<b>Pàg. 24</b>
<b>4.5 Estudis d'estabilitat de les PIMs preparades amb el LI comercial: transport d'As(V)</b>	<b>Pàg. 26</b>
<b>5. Conclusions</b>	<b>Pàg. 27</b>
<b>5.1 Conclusions</b>	<b>Pàg. 28</b>
<b>6. Bibliografia</b>	<b>Pàg. 29</b>



## 1. INTRODUCCIÓ

Els processos de separació són molt importants tant a nivell de laboratori, per a dissenyar sistemes de tractament de mostra, com a escala industrial, per tal de recuperar, eliminar o tractar diferents compostos o elements, siguin d'interès o indesitjats.

Entre les diverses tècniques de separació n'hi ha de més convencionals, com són l'extracció líquid-líquid i l'ús d'adsorbents, i d'altres més novedoses com és l'ús de membranes.

Una membrana es pot definir com una barrera semipermeable entre dues fases que impedeix que estiguin en contacte i limita el moviment de les molècules a través seu d'una manera molt específica. Aquesta barrera pot ser un sòlid o un líquid, i la restricció ve donada per diferents mecanismes com són l'exclusió per la mida, diferències entre els coeficients de difusió, o potencial químic, entre d'altres.

Aquest treball es centra en un tipus de membranes polimèriques, que es funcionalitzen per l'addició d'un extractant. Reben el nom de membranes d'inclusió polimèrica (PIMs). Les PIMs estan formades pel suport o matriu polimèrica, l'extractant i, a més, també poden contenir el que s'anomena un plastificant, que s'afegeix per dotar a les PIM d'una major flexibilitat i menor rigidesa [1].

El polímer exerceix de base; forma una xarxa polimèrica sobre la qual s'hi troba l'extractant (el "portador"). És el que proporciona força mecànica i estabilitat a les membranes. Hi ha dos polímers que es fan servir majoritàriament, que són el Clorur de Polivinil (o PVC) i el Triacetat de Celulosa (CTA). El CTA és un polímer polar amb tres grups acetil, que són capaços de formar enllaços d'hidrogen fortament orientats. Això provoca que sovint sigui un polímer altament cristal·lí. És aquest alt grau de cristal·linitat el que, conseqüentment, proporciona aquesta gran estabilitat mecànica al triacetat de cel·lulosa. [1].

Per la seva banda el portador o agent extractant és el component encarregat de realitzar el transport del metall. Usualment es tracta d'un agent complexant o d'un bescanviador d'ions. El complex o parell iònic resultant de la captació del metall és solubilitzat a la membrana i té lloc llavors el transport facilitat per difusió de l'ió metàl·lic a través de la PIM. Existeixen diferents classes d'extractants, en funció de les seves propietats: extractants àcids i quelants (com les  $\beta$ -dicetones), neutres o solvatants (com ara el TBP, o fosfat de tributil, també utilitzat en ocasions com a plastificant), extractants bàsics (d'entre els que destaca l'Aliquat 336) o fins i tot extractants macrocíclics [2]. A continuació es procedirà a explicar més en profunditat els portadors bàsics, centrant-nos en l'Aliquat 336.

L'Aliquat 336, o simplement A336, el qual amb la nomenclatura de la IUPAC rebria el nom de clorur de trioctilmetilamoni o també clorur de tricaprilmetilamoni, és un reactiu comercial que consisteix en una barreja de sals d'amoni quaternàries, la principal de les quals és el clorur de



trioctilmetilamoni. Es tracta d'una amina amb quatre cadenes alquíliques enllaçades al nitrogen (tres grups octil i un de metil), fet que l'hi confereix al N una càrrega positiva; d'aquesta manera, la molècula d'amina carregada positivament forma un parell iònic amb el clorur, donant lloc així a la corresponent sal d'amoni. Les característiques d'aquest reactiu fa que es consideri un líquid iònic (LI). Un líquid iònic no és més que un líquid constituït per ions. Solen ser sals de cations orgànics (com és el cas de l'A336) i anions inorgànics (clorur en el cas de l'A336) i presenten propietats singulars, com ara el fet que tenen una pressió de vapor molt baixa, o també que posseeixen una gran robustesa tèrmica (que possibilita que es puguin mantenir en estat líquid a temperatures molt més altes que els dissolvents més comuns). També és remarcable el fet que la seva polaritat pot ser modificada en funció de la combinació d'anió i catió que es triï [3]. En general els líquids iònics són una alternativa "verda" a altres compostos d'ús habitual, malgrat que en alguns casos la seva toxicitat encara no ha estat del tot aclarida.

El fet que la interacció del N carregat positivament i l'anió Cl<sup>-</sup> en l'A336 sigui força feble, fa que es pugui trencar fàcilment. Aquest és el fonament en què es basa l'extracció amb Aliquat 336: la part catiónica de l'A336 interacciona amb l'anió que es vol extreure (com pot ser HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, o altres) formant un parell iònic. Quan aquest LI s'incorpora en una PIM permetrà que l'espècie aniònica sigui transportada a través de la membrana per un procés de difusió. L'Aliquat 336 té la particularitat de que també posseeix propietats plàstiques, fet que permet que es pugui utilitzar per a la preparació de PIMs sense necessitat de plastificant.

Les membranes d'inclusió polimèrica han demostrat ser una bona opció a l'hora de transportar amb una gran efectivitat diferents espècies (sobretot metalls però també molècules orgàniques i fins i tot altres espècies, com poden ser el SCN<sup>-</sup> i el I<sup>-</sup>): Per exemple, s'ha comprovat que una PIM de PVC i que conté Aliquat 336, ambdós components en un 50%, és capaç d'extreure en 75 hores la totalitat de Au (III) present en una dissolució 2,5 M de HCl que contenia 100 µg/L d'or. [1] Un altre cas podria ser el del Cd (II), el qual membranes basades en CTA com a polímer i que utilitzen com a portadors Aliquat 336 o D2EHPA (un extractant àcid) l'extreuen de manera selectiva, d'una barreja que contenia altres metalls pesants, amb una recuperació d'un 91,8% i un 97,5% respectivament transcorregudes només 8h [2]. La combinació concreta de CTA com a matriu polimèrica i A336 com a extractant també ha resultat ser efectiva per, entre d'altres, el transport de les espècies d'arsènic inorgàniques; és a dir, l'arsenit (As (III)) i l'arsenat (As (V)). L'estudi es va fer usant 2 plastificants diferents, el NPOE i el DBS. No obstant, es va demostrar que sense aquests el transport de As (V) tenia lloc més ràpidament; fins al punt de que la composició òptima amb la qual van treballar (47,6% Aliquat 336 i 52,4% CTA) permetia la separació de les 2 espècies d'As en 5 hores, en presència d'altres anions (utilitzant una fase de càrrega de pH=7 i una fase receptora 0,1 M de NaCl). De fet, per períodes de temps superiors a aquestes 5 hores, tant l'As (V) com l'As (III) eren transportats de manera quantitativa cap a la fase receptora [4].

Les PIMs també han estat estudiades com a una alternativa per a l'extracció i transport del Cr (VI), i s'ha vist que, utilitzant extractants bàsics com l'Aliquat 336 s'aconsegueix la seva separació del Cr(III). El fonament d'aquesta separació és que en un ampli rang de pH el Cr(III)



està present en la forma aniònica d'hidrogenocromat. En canvi, el Cr (III) pren una forma catiònica. Gràcies a això doncs es podrà extreure selectivament el crom amb estat d'oxidació +6, el qual formarà un parell iònic amb l'extractant catiònic present en la membrana i podrà ser així transportat i separat del catió Cr(III).

Existeixen doncs varis exemples de sistemes aplicats per al Cr (VI). Per exemple *Cristina-Veronica Gherasim et al.* [5] van comprovar les propietats d'una PIM, preparada amb un 60% de PVC i un 40% d'Aliquat 336 a l'hora de transportar eficientment aquest metall. El que pretenien era simular les condicions en què es troben les aigües residuals industrials; amb aquest objectiu van analitzar l'efecte de paràmetres tals com el contingut d'extractant en la membrana, el pH i la composició de les fases. Els resultats que van obtenir els hi permetien concloure que, usant aquesta composició de membrana (i amb un pH de la solució inicial del metall de 4), el procés d'extracció es produeix de manera ràpida i eficaç, fins al punt que per concentracions de Cr (VI) de l'ordre de  $10^{-3}$ M pràcticament tot el metall és extret durant les 3 primeres hores del procés. Destacar que en aquesta ocasió la solució receptora consistia en una dissolució 0,05 M de NaOH. A més, la PIM preparada també presentava un manteniment important de l'efectivitat de la membrana conforme aquesta s'anava reutilitzant i una gran selectivitat pel Cr (VI) en barreges amb altres ions metàl·lics i anions que es poden trobar en aigües residuals industrials.

Un altre cas seria l'article publicat per O. Kebiche-Senhadji et al. [6], on han estudiat la capacitat per extreure el Cr (VI) de solucions de  $H_2SO_4$  per les membranes de A336 preparades tant amb CTA com amb PVC com a matrius polimèriques, i variant-ne la quantitat d'extractant per tal de trobar la composició idònia de treball per a la PIM. Per això també van tenir en compte altres paràmetres com l'efecte del plastificant o de les fases de càrrega i receptora. Els resultats que van obtenir indicaven que la naturalesa del polímer elegit no tenia una gran influència en l'eficiència de transport de la PIM, ja que vorejava el 80% en 8 hores de procés pels dos casos; les condicions òptimes de composició de les membranes van ser d'un 25,7% de polímer, un 34,1 de A336 i un 40,2% de plastificant (NPOE) pel cas del CTA (fet que mostra que, en aquest cas, l'addició del plastificant sí que tenia un efecte positiu en el transport del metall en qüestió). Pel què fa a les condicions òptimes de transport, es van donar per una concentració de Cr (VI) de 10 mg/L, a pH = 1,2 i amb NaOH 0,1 M com a fase receptora. Sota aquests valors, aconseguen reduir la concentració del metall en la fase aquosa inicial de 10,2 mg/L a només 0,2, valor que es troba per sota del màxim permès per aigües d'abocament residual (que és de 0,5 mg/L). En aquest segon exemple exposat, també va ser destacable la alta selectivitat pel Cr (VI) de les PIMs preparades respecte d'altres metalls com el Cd (II), el Zn (II), el Co (II) i el Ni (II).

Totes aquestes membranes preparades amb el líquid iònic A336 tenen la capacitat de bescanviar el seu anió clorur per d'altres (degut a la debilitat de la interacció de l'amina quaternària carregada positivament i l'anió  $Cl^-$ ), provocant així un canvi en les propietats de la PIM. Sabent això, S. Kagaya et al. [7] van dur a terme estudis d'estabilitat amb membranes de PVC i A336 on, un cop preparades, les posaven en contacte amb diferents solucions salines, i estudiaven si havia tingut lloc el bescanvi de l'anió propi de l'Aliquat 336 per d'altres tals com





el  $\text{NO}_3^-$ , el  $\text{SCN}^-$ , el  $\text{ClO}_4^-$  o el  $\text{SO}_4^{2-}$ . Després d'un cert temps de contacte avaluaven si el canvi d'anió podia provocar una disminució de la pèrdua de pes que té lloc quan les PIM es troben en contacte amb aigua desionitzada o bé amb solucions aquoses de sal o àcid clorhídric. La conclusió a la que van arribar era que aquesta pèrdua podia ser minimitzada o fins i tot eliminada si s'incrementa la concentració de "l'ió comú" en la solució aquosa; és a dir  $\text{NO}_3^-$  (provinent del  $\text{NaNO}_3$ ) per al líquid iònic que conté nitrat en comptes de clorur, etc. Per alguns dels anions que van estudiar, com el mateix  $\text{NO}_3^-$  i el  $\text{ClO}_4^-$ , la pèrdua de fase orgànica que observaven era molt petita fins i tot en dissolucions amb concentracions molt baixes dels corresponents anions. Pel cas del  $\text{SCN}^-$ , la pèrdua era una mica major que pels dos casos ja explicats, mentre que pels altres anions que varen estudiar (com el  $\text{Cl}^-$  (membrana sense bescanvi aniònic), el  $\text{SO}_4^{2-}$  i el  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) les pèrdues que patien eren apreciables i significatives. De manera que es requerien concentracions de l'anió molt més elevades (per sobre de 1 M) per aconseguir reduir aquesta pèrdua. Per els anions sulfat i acetat, la pèrdua d'extractant orgànic era fins i tot superior a la de la membrana comuna de CTA i Aliquat 336. En aquests estudis, però, no es va avaluar si les PIMs amb l'anió bescanviat eren igualment eficients pel transport d'espècies aniòniques en comparació amb la PIM preparada amb LI comercial.

## 2. OBJECTIUS

L'objectiu general d'aquest treball és avaluar si l'ús de derivats del líquid iònic comercial Aliquat 336 permet preparar membranes d'inclusió polimèriques estables i eficients pel transport de contaminants inorgànics presents en mostres aquoses.

Aquest objectiu general es desglossa en els següents:

- Obtenció de nous líquid iònics basats en l'Aliquat 336 (clorur de trioctilmetilamoni) mitjançant el bescanvi del clorur per altres anions: tiocianat, nitrat, perclorat, i tiosalicilat.
- Preparació de membranes d'inclusió polimèrica utilitzant el polímer triacetat de cel·lulosa i els nous líquids iònics obtinguts. Caracterització de les noves membranes.
- Estudis d'estabilitat de les noves PIMs. Pèrdua de líquid iònic en aigua i en dissolucions salines.
- Estudis d'eficiència de les noves PIMs en l'extracció de Cr(VI) a pH àcid. Comparació entre les diferents composicions de membrana. Estudis d'elució del Cr extret.
- Avaluació del transport de Cr(VI) utilitzant les noves PIMs. Optimització de diferents paràmetres que afecten al sistema de transport: composició del líquid iònic i composició de la fase de retroextracció (o receptora).
- Estudis de temps de vida d'una PIM de CTA i Aliquat 336 utilitzada pel transport d'As(V) d'aigües de pou. Efecte del seu ús en l'eficiència de transport.



## 2.1 Aim of this study

The main objective of this work is to determine whether the use of derivatives of the commercial ionic liquid Aliquat 336 allows the preparation of stable and efficient polymer inclusion membranes for the transport of inorganic pollutants that can be found in aqueous samples.

This main objective can be divided into the following ones:

- To obtain new ionic liquids based in Aliquat 336 (Trioctylmethylammonium chloride) by exchanging the chloride anion for other anions: thiocyanate, nitrate, perchlorate, and thiosalicylate.
- Preparation of polymer inclusion membranes by using the polymer cellulose triacetate and the new ionic liquids obtained. Characterization of the new membranes.
- Stability studies of the new PIMs. Loss of ionic liquid both in water and in saline solutions.
- Efficiency studies of the new PIMs for the extraction of Cr(VI) in acidic pH. Comparison between the different membrane compositions. Elution studies of the extracted chromium.
- Evaluation of the transport of Cr(VI) using the new PIMs. Optimisation of different parameters which affect the transport system: composition of the ionic liquid and composition of the stripping phase.
- Study of the lifetime (reusability) of a CTA and Aliquat 336-composed PIM used for the transport of As (V) from well waters.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1 Reactius i dissolucions

#### *Reactius*

- Aliquat 336 (clorur de trioctilmetilamoni) (Sigma-Aldrich, EUA)
- CTA (triacetat de cel·lulosa) (Fluka, Suïssa)
- NaCl (Analytical reagent grade) (Fisher Chemical, Fisher Scientific, EUA)
- NaSCN (Panreac, Espanya)
- NaNO<sub>3</sub> (Panreac, Espanya)
- NaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (Fluka, Suïssa)
- C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NaO<sub>2</sub>S (tiosalicilat de sodi) (Tokyo Chemical Industry, Japó)
- CHCl<sub>3</sub> (triclorometà estabilitzat amb etanol) (Panreac, Espanya)



- HNO<sub>3</sub> 69% (TMA) (Hiperpur) (Panreac, Espanya)

### *Dissolucions*

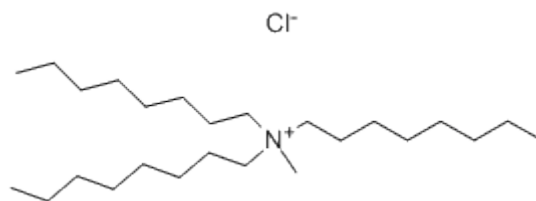
- AgNO<sub>3</sub> 0,10024 M
- Dissolució stock Cr (VI), 1004,49 mg/L
- HCl, 1,735 (±0,005) M
- Dissolució stock Cr per als patrons d'ICP, 1000 mg/L (Panreac, Espanya)
- Dissolució stock As (V) 500 mg/L
- Dissolució stock As per als patrons d'ICP, 1000 mg/L (Scharlau/Scharlab, Espanya)
- Dissolució 10 ppm de Cr (VI) a pH = 4 pels estudis d'extracció i de transport; preparada a partir de la dissolució de stock de 1004,49 mg/L i ajustant el pH amb l'HCl 1,735 (±0,005) M
- Dissolució 10 ppm de As (V) per als estudis d'extracció i de transport; preparada a partir de la dissolució de stock de 500 mg/L diluïda en H<sub>2</sub>O de pou.

### **3.2 Aparells**

- Agitador magnètic Multistirrer 15 (Fisher Scientific, EUA)
- Agitador rotatori (Dinko, Espanya)
- Agitador múltiple KS250 basic (Ika Labortechnik, Alemanya)
- Balança analítica electrònica SI-234, amb una precisió de 0,1 mg (Sartorius, Alemanya)
- pH-metre MicropH 2002 (Crison, Espanya)
- Centrífuga Rotofix 32A (Hettich Zentrifugen, Alemanya)
- Espectròmetre Cary 630 FTIR (Agilent Technologies, EUA)
- Espectrofotòmetre ICP-AES sequential Varian (Varian, EUA)
- Campana extractora de gasos Hg 120C<sub>24V</sub>
- Sistema d'aigua ultra pura Milli-Q plus (Millipore Iberica S.A., Espanya)

### **3.3 Preparació de les PIM**

Les membranes estudiades es van preparar a partir del polímer CTA i de diferents líquids iònics. Aquests van ser preparats prèviament partint de l'extractant comercial Aliquat 336 (R<sub>3</sub>R'N<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>), també conegut com clorur de trioctilmetilamoni, l'estructura del qual es mostra en la Figura 1. A l'A336 se li va bescanviar l'anió clorur pels altres anions inorgànics (i orgànic pel cas del tiosalicilat) que s'havien seleccionat.

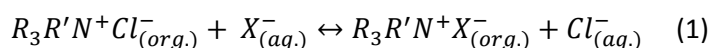


**Figura 1:** Fórmula o estructura química de l'Aliquat 336.

Per a cada nou extractant es van preparar membranes de composició 50% CTA+50% LI, i també 70% CTA+30% LI.

### 3.3.1 Preparació dels nous líquids iònics (A336-(X))

La fonament del bescanvi del clorur pels altres anions es basa en la reacció següent:



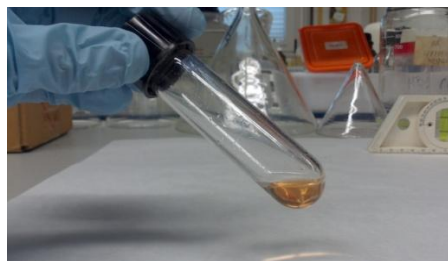
on X<sup>-</sup> equival a l'anió que volem intercanviar (SCN<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> o l'anió tiosalicilat).

Per tal d'aconseguir que es produeixi el bescanvi aniònic del Cl<sup>-</sup> de l'Aliquat 336, es segueixen els següents passos:

- Primer de tot, es prenen 5 mL d'una dissolució 0,5 M d'A336 en CHCl<sub>3</sub> i es posen en contacte amb 7-8 mL d'una dissolució aquosa 2 M d'una sal que contingui l'anió desitjat per al bescanvi.
- Un cop fet això la mescla resultant es deixa en agitació de 3 a 5h (veure Fig. 2)
- Passat aquest temps s'hauran format dues fases: la fase orgànica, que ja contindria el nou líquid iònic A336-(X) i l'aquosa (on teòricament hi hauria ara el Cl<sup>-</sup>), clarament diferenciades entre elles (veure Fig.3). Per tal d'assegurar que el bescanvi era efectiu es repetia el procés seguit fins a aquesta etapa diverses vegades.



**Figura 2:** Agitació dels tubs que contenen la dissolució 0,5 M de A336 en CHCl<sub>3</sub> i la solució salina 2 M.



**Figura 3:** Tub que conté la fase orgànica (i restes de fase aquosa) amb el nou líquid iònic amb tiocianat.

Pel cas del nitrat i el perclorat es va controlar que l'Aliquat 336 realment havia bescanviat tots els clorurs mitjançant una prova amb AgNO<sub>3</sub>. Aquest reactiu es va afegir a la fase aquosa,



prèviament separada; la formació de AgCl indicaria que encara hi havia clorurs a la dissolució. Així, es van fer tantes etapes de bescanvi com van ser necessàries per tal d'assegurar que tot el líquid iònic estava en la forma desitjada (calien 2-3 etapes). Aquesta prova però, no era útil per al SCN<sup>-</sup> i per al tiosalicilat, ja que aquests anions també interaccionaven amb la plata formant un precipitat o una terbolesa en les fases. Per a aquests casos doncs, es va decidir simplement de realitzar el mateix nombre de addicions de nitrat de plata que per els altres anions (concretament dues vegades) ja que s'havia comprovat que en el segon cicle la reacció ja havia acabat de produir-se.

### 3.3.2 Preparació de les PIM amb els nous líquids iònics

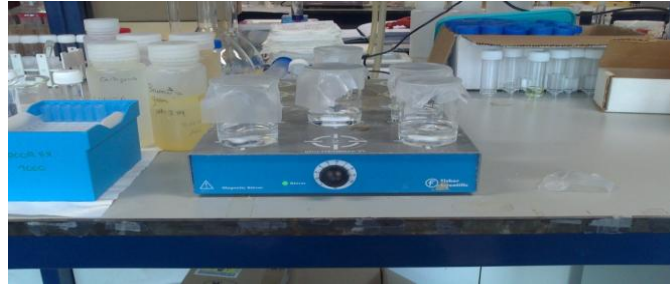
Un cop es va disposar dels nous extractants es van preparar diferents membranes de la manera següent:

- Es pesaven 0,2 g de triacetat de cel·lulosa i s'hi afegien amb cautela 20 mL de CHCl<sub>3</sub>. La mescla es deixava a l'agitador durant unes 5 hores.
- Passat aquest temps, s'hi addicionaven els volums de A336-(X) adequats per a cada cas, en funció si es volia un contingut de líquid iònic a la PIM del 50% o del 30%. A la Taula 1 es mostren els grams de cada LI que calia addicionar als 0,2 g de CTA, així com el volum de la dissolució que suposaven.

**Taula 1:** Grams de l'anió a afegir en tenint en compte la composició de la membrana i volums calculats en funció del pes molecular de cada sal.

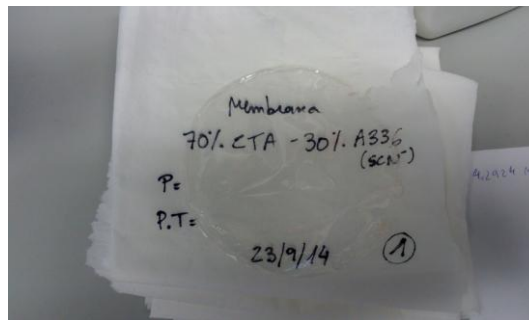
Composició (en A336-(X))	Anió	g. A336-(X)	Vol. Dsò 0.5M A336-(X) (mL)
30	Cl <sup>-</sup>	0,0857	0,42
	SCN <sup>-</sup>	0,0857	0,40
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,0857	0,40
	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,0857	0,37
	Tiosalicilat	0,0857	0,33
50	Cl <sup>-</sup>	0,2	1,00
	SCN <sup>-</sup>	0,2	0,94
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,2	0,93
	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,2	0,85
	Tiosalicilat	0,2	0,77

- Aquesta mescla es deixava en agitació al voltant de 2 h més, mantenint els vasos degudament tapats amb "parafilm" per evitar que es desprenguin vapors (com es pot observar en la Figura 4).



**Figura 4:** Vasos en agitació degudament tapats que contenen ja el CTA dissolt més el líquid iònic afegit.

- Finalment, s'abocava la mescla en plaques de Petri de 9 cm de diàmetre i es deixaven evaporar durant 24 hores, tapades per afavorir una lenta evaporació del dissolvent (en aquest cas el cloroform).
- Un cop formades les membranes s'extreien de la placa, abocant una mica d'aigua mili-Q per a les parets de la placa i, amb compte i delicadesa, s'extreia la membrana. Aquesta es deixava assecar i es pesava abans del seu ús. A la Figura 5 es mostra una fotografia d'una de les PIMs preparades.



**Figura 5:** Exemple de PIM amb anió tiocianat un cop treta de la placa de Petri transcorregudes les 24 hores.

### 3.4 Caracterització de les PIM per espectroscòpia d'IR

Un cop preparades, les membranes van ser caracteritzades per assegurar-nos de que el bescanvi aniònic realment havia tingut lloc. Concretament, es van enregistrar els corresponents espectres d'infraroig. L'objectiu era identificar les bandes que fossin degudes als diferents grups funcionals, quan fos possible, o bé buscar alguna variació que es pogués produir respecte de l'espectre IR pertanyent a la membrana amb el LI comercial.

El procediment a seguir consistia en prendre una mostra de la membrana i situar-la sota la "lent" de l'aparell, tenint en compte que, al tractar-se d'una mostra sòlida, era necessari apropar aquesta lent el màxim possible a la membrana per tal d'obtenir un espectre més definit i fiable. Fent això, s'obtenien els pertinents espectres, dels quals després se'n intentaven identificar les bandes més intenses i destacades. Per fer-ho, es disposava d'un llibre específic per a la determinació estructural de compostos [8]. I també es comptava amb



espectres teòrics tant del polímer com de l'extractant, els quals s'usaven com a guia. Els espectres teòrics del CTA i de l'Aliquat 336 han estat extrets de la pàgina web del fabricant americà Sigma-Aldrich, i es mostren a continuació en les Figures 6 i 7:

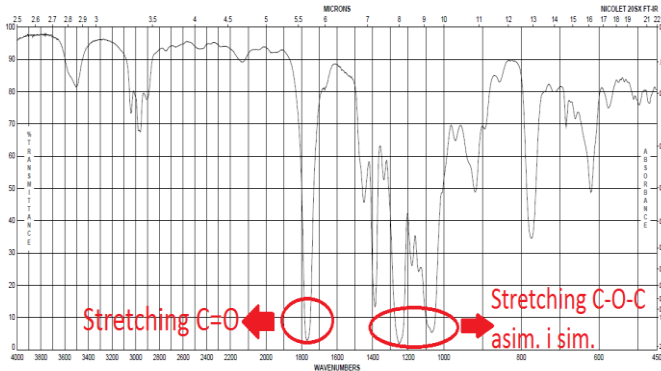


Figura 6: Espectre de FT-IR per al triacetat de cel·lulosa, realitzat per l'empresa Sigma-Aldrich.

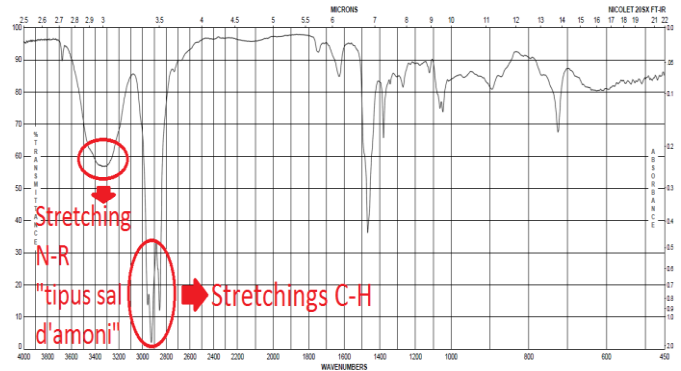


Figura 7: Espectre de FT-IR comercial per a l'Aliquat 336, també tret de la web del mateix proveïdor.

Gràcies a les bandes més característiques que presenta cada compost (que s'han marcat de color vermell), serà possible confirmar, en major o menor grau depenent de cada cas, que la metodologia s'havia seguit correctament i que per tant les membranes estaven ben preparades.

### 3.5 Estudis d'estabilitat de les PIM

L'estabilitat de les diferents membranes preparades es va estudiar calculant la pèrdua de pes que patien tant en aigua milli-Q com en una dissolució salina. Per això es tallaven trossos de membrana d'una mida aproximada de 2 x 2 cm i, un cop pesats acuradament, es posaven en contacte amb 50 mL d'H<sub>2</sub>O mili-Q o en NaCl 0,1 M, dins d'un pot de plàstic (el qual es trobava tapat en l'agitador orbital), i es deixaven així durant 24 hores. Passat aquest temps els trossos de membrana es treien, es deixaven assecar i es pesaven. La pèrdua de pes es calculava segons l'equació (1):

$$\% \text{ pèrdua} = \frac{p_0 - p_f}{p_0} \times 100 \quad (1)$$

on  $p_0$  correspon al pes inicial de la PIM i  $p_f$  al pes transcorregudes les 24h de contacte amb H<sub>2</sub>O (o NaCl 0,1 M) i un cop la membrana ja es troba completament seca.



## 3.6 Estudis de la eficiència de les PIM preparades per a l'extracció de Cr(VI) i transport de Cr(VI) i As(V)

### 3.6.1 Estudis en discontinu d'extracció i elució

Per tal d'avaluar si, un cop modificat, el nou líquid iònic era eficient quan s'incorporava com a extractant en una PIM, es van realitzar estudis d'extracció de Cr(VI) a pH=4, ja que, com s'ha detallat a la introducció, l'espècie predominant a aquest pH ( $\text{HCrO}_4^-$ ) s'extreu fàcilment amb l'Aliquat 336 (sense necessitat de modificar-lo).

Amb aquesta intenció, es van posar en contacte trossos de les noves PIMs també de mida 2x2 cm amb 25 mL d'una solució del metall (de concentració 10 ppm) dins uns vasos de polipropilè. Els vasos es deixaven en agitació durant un període de 24 hores. Al llarg de l'experiment s'anaven traient diferents mostres de solució de Cr al llarg del temps per ser posteriorment analitzades per ICP-AES.

L'eficiència d'extracció es va avaluar amb la fórmula següent (equació (2)), on  $c_0$  corresponia a la concentració inicial de la solució del metall i  $c_f$  a la concentració de la mateixa dissolució passades les 24 hores.

$$\% \text{ Extracció: } \frac{(c_0 - c_f)}{c_0} \times 100 \quad (2)$$

Pel què fa als estudis d'elució, per dur-los a terme es van utilitzar aquestes mateixes membranes (les quals es trobaven carregades amb Cr) i es van posar en contacte amb 25 mL d'una dissolució 0,1 M de la corresponent sal sòdica, dissolució àcida o NaOH. El temps de contacte també va ser de 24 h i es va calcular l'eficiència d'elució segons l'equació (3):

$$\% \text{ Elució: } \frac{c_s}{(c_0 - c_f)} \times 100 \quad (3)$$

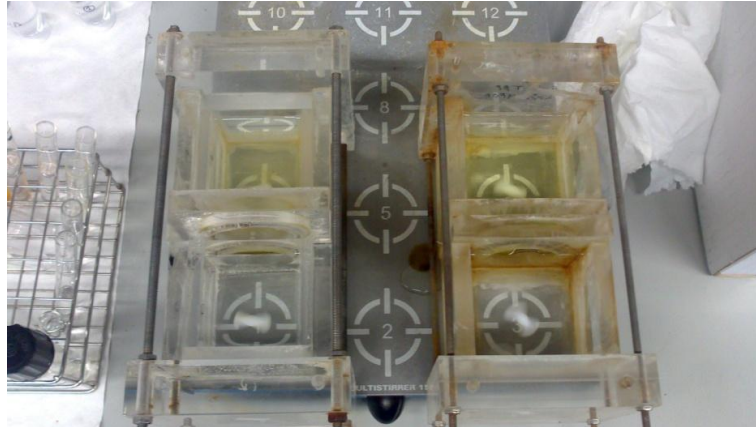
En ambdues fórmules,  $c_0$  correspon a la concentració inicial de metall;  $c_f$  a la concentració present al final de l'extracció i  $c_s$  a la concentració eluïda a les 24 hores.

### 3.6.2 Estudis en sistemes de transport (Cr(VI) i As(V))

Els estudis de transport amb les noves PIM es van realitzar utilitzant unes cel·les de dos compartiments, els quals es trobaven connectats a través d'una obertura circular (de 11 cm<sup>2</sup>) on s'hi col·locava la PIM, i que possibilitava el contacte tant amb la dissolució de càrrega (la solució d'on es volia extreure el metall (o semimetall quan es treballava amb l'arsènic)) com amb la de retroextracció o receptora, que és la dissolució on es recollien el Cr(VI) o l'As(V).

A la Figura 8 es mostren les dues cel·les que van ser utilitzades per a la realització dels experiments:





**Figura 8:** Cel·les de transport utilitzades pels experiments; la cel·la “nova” (a l’esquerra) i la “vella” (a la dreta):

El procediment a seguir en aquest estudi consistia en treure mostres, de manera periòdica, de les dissolucions de càrrega i receptora al mateix temps durant un període de normalment 24 hores. Aquestes mostres s’anitzaven a l’ICP-AES per tal de comprovar la variació de la concentració del metall que es produïa en ambdós compartiments. Es quantificava l’eficiència d’extracció mitjançant l’equació (2), així com el percentatge de transport segons l’equació (4).

$$\% \text{ Elució: } \frac{c_s}{c_0} \times 100 \quad (4)$$

Per a aquesta fórmula,  $c_s$  representa la concentració de Cr (VI) en la fase receptora a un temps determinat, mentre que  $c_0$  simbolitza la concentració inicial de la fase de càrrega.

També per alguns casos es va calcular la permeabilitat de la membrana basant-se en l’eq. (5):

$$\ln \frac{c}{c_0} = -\frac{A}{V} \times Pt \quad (5)$$

on  $c$  i  $c_0$  corresponen a les concentracions per a un temps concret i per a  $t=0$ , respectivament;  $V$  representa el volum de fase aquosa (150 o 190 mL en funció de la cel·la utilitzada) i  $A$  correspon a l’àrea del tros membrana que es situa a la cel·la, la qual s’ha mesurat que és de  $11,6 \text{ cm}^2$ .

## 4. Resultats i discussió

Per tal d’avaluar si és possible augmentar l’estabilitat de les PIM sense que perdin eficiència en l’extracció i transport de les espècies d’interès, s’han preparat derivats del líquid iònic comercial Aliquat 336. Aquests derivats s’han obtingut pel bescanvi del  $\text{Cl}^-$  per altres anions escollits, com són  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , i tiosalicilat. En tots els casos són anions que s’espera que puguin interaccionar d’alguna manera amb la part catiònica de l’Aliquat 336, i formar així el nou LI. A més d’avaluar-ne l’estabilitat, també es vol estudiar si el mecanisme d’extracció és el mateix (bescanvi aniònic) o varia en funció de l’anió que incorpora l’extractant. Per això s’estudia l’extracció i transport de l’anió  $\text{HCrO}_4^-$  com un sistema de referència ja que, com s’ha



comentat a la introducció, hi ha diversos treballs sobre PIMs que contenen Aliquat 336 pel transport de Cr(VI).

D'altra banda, s'ha volgut comprovar també si malgrat hi pugui haver una pèrdua d'extractant comercial, les membranes preparades amb aquest són efectives quan es reutilitzen al llarg de diferents cicles quan es posen en contacte amb solucions reals. Per això s'ha estudiat la variació de la permeabilitat d'una PIM amb Aliquat 336 quan s'utilitza per transportar anions d'As(V) continguts en aigua de pou, a una dissolució salina.

#### 4.1 Caracterització de les PIM per espectroscòpia d'IR

Per tal d'assegurar que el bescanvi dels anions havia estat efectiu, i que per tant els estudis d'estabilitat i extracció es corresponien al fet d'utilitzar els nous líquids iònics com a extractants, es van caracteritzar les PIMs preparades per espectroscòpia d'IR. Es van analitzar totes les membranes, de contingut 30% i 50% en pes d'extractant, així com una membrana preparada amb només el polímer CTA.

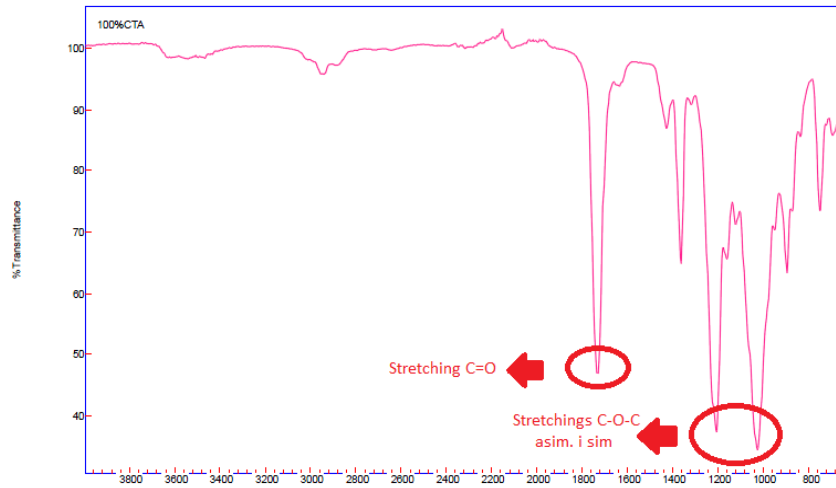
Si ens centrem en l'espectre de CTA (Fig. 9), es pot veure que posseeix les bandes més característiques del polímer (que són els stretchings dels grups C=O i C-O-C), les quals apareixen marcades en les figures. Comparant aquestes bandes, i la resta de l'espectre, amb el teòric de que es disposa es pot veure que són pràcticament idèntics. Quan la PIM incorpora el líquid iònic comercial (Aliquat 336, sense bescanviar el clorur) les bandes més destacades que apareixen són, sobretot, els stretchings C-H de les cadenes alifàtiques (sempre per sota dels  $3000\text{ cm}^{-1}$ ) i també una banda ampla que sorgeix a nombres d'ona elevats (en aquest cas a uns  $3350\text{ cm}^{-1}$ ) i que nosaltres atribuïm a un stretching entre N-R, on R es la mateixa cadena alifàtica, similar a les bandes que apareixen per les sals d'amoni (veure Fig. 10, en comparació amb l'IR de CTA sol). Aquesta informació resultarà d'interès a l'hora d'assignar les bandes dels espectres dels líquids iònics preparats, com ja es veurà a continuació. En aquest mateix espectre també es pot veure com afecta la variació del contingut d'Aliquat 336 en la intensitat de les bandes. Si s'observen les bandes encerclades en blau, es podrà veure com n'hi ha algunes que augmenten la seva intensitat conforme el percentatge d'Aliquat 336 present en la PIM és major, mentre que n'hi ha d'altres que no experimenten cap variació. Basant-nos en els espectres teòrics (del CTA i de l'A336) de què es disposa, es pot comprovar com, lògicament, les bandes pròpies de l'extractant són les que es veuen afectades pel canvi de composició de la membrana, mentre que les que pertanyen al polímer (la quantitat, que no composició, del qual és sempre la mateixa per qualsevol PIM) resten inalterables. Si que és veritat que apareix una banda a uns  $750\text{ cm}^{-1}$  pertanyent a la de CTA i que no s'aprecia per als altres dos espectres. No queda clar a què es pot atribuir aquesta banda. No obstant, com que aquest pic també s'observa en l'espectre teòric del triacetat de cel·lulosa, no se li dona una major importància.

Per la seva part, a la Fig. 11 es mostren els espectres superposats per a les membranes A336-(Cl) i A336-(SCN) ambdues del 50% de contingut. Com es pot apreciar, la PIM preparada amb el líquid iònic resultant del bescanvi amb tiocianat presenta una banda d'intensitat mitjana, a



uns  $2050\text{ cm}^{-1}$  que correspon amb tota seguretat a l'estretching del grup SCN. Només amb la presència d'aquesta banda ja es pot confirmar inequívocament que el bescanvi de l'anió  $\text{Cl}^-$  pel  $\text{SCN}^-$  s'ha produït. Com era d'esperar, per les PIMs preparades amb A336-( $\text{NO}_3$ ) i A336-( $\text{ClO}_4$ ) no es van obtenir espectres d'IR concloents, ja que aquests anions no presenten bandes característiques en aquesta zona de l'espectre. Tot i això, sí que en els espectres es podia veure una petita variació de la banda ampla present a uns  $3350\text{ cm}^{-1}$  i que s'atribuïa a l'Aliquat 336 (amb clorur). Basant-nos amb que els patrons de variació d'aquesta banda per al nitrat i el perclorat són similars als que s'exposen en l'article de *S. Kagaya et al.* [7] podria ser suficient com per confirmar que el bescanvi iònic s'hauria realitzat amb èxit també per aquests líquid iònics. En el mateix article es parla també d'una banda pròpia del  $\text{NO}_3^-$  que apareix a  $1330\text{ cm}^{-1}$ . En l'espectre enregistrat experimentalment per a la PIM amb A336-( $\text{NO}_3$ ) sí que s'observa una banda nova en aquesta freqüència, tot i que apareix parcialment solapada per un pic propi del polímer. Com que les membranes del treball de *S. Kagaya et al.* estaven preparades amb PVC, s'explica que en el seu cas el pic del nitrat no aparegués solapat i es pogués veure nítidament.

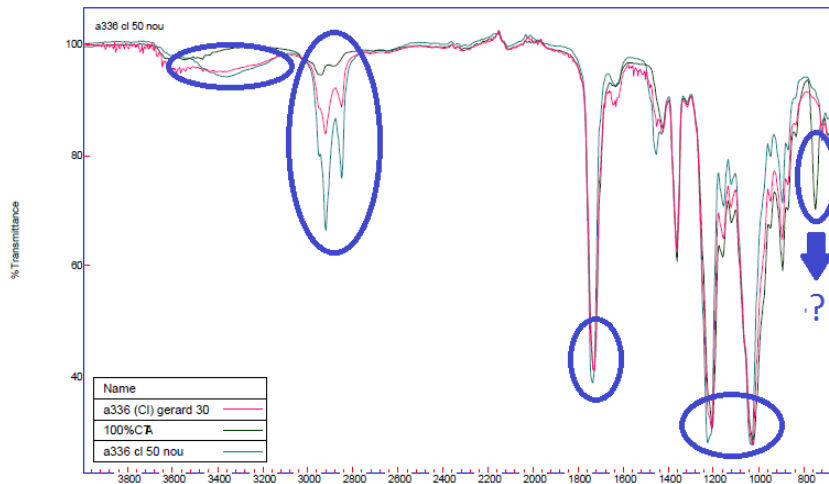
Per últim, la Figura 12 mostra l'espectre superposat de la PIM amb l'Aliquat on s'hi ha introduït l'anió tiosalicilat i la membrana de referència amb A336-(Cl). Al marge de la variació de la banda ampla a  $3350\text{ cm}^{-1}$ , també s'aprecien moltes altres bandes i pics que es diferencien dels de la membrana típica de CTA i A336-(Cl) i que es troben marcats amb verd al gràfic. Malgrat no han pogut ser associats a vibracions concretes de la molècula, la diferència substancial que hi ha entre els dos espectres permet suposar que la preparació d'aquest líquid iònic i de la PIM també s'ha realitzat de forma correcta.



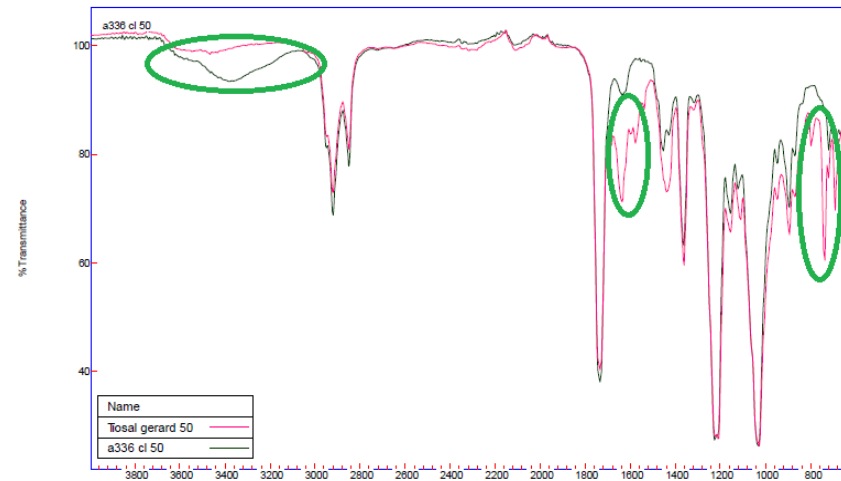
**Figura 9:** Espectre de FT-IR pertanyent a la PIM únicament composta per CTA preparada experimentalment al laboratori.



**Figura 11:** Espectres d'IR superposats per a les membranes amb un 50% de A336-(Cl) i A336-(SCN).



**Figura 10:** Espectres d'IR superposats de la membrana 100% CTA amb les membranes compostes per un 30% i un 50% de A336(Cl), sense bescanvi aniònic.



**Figura 12:** Espectres d'IR superposats per a les PIM amb un 50% de A336-(Cl) i A336-(Tiosalicilat).



## 4.2 Estudis d'estabilitat de les PIM preparades amb els diferents LI

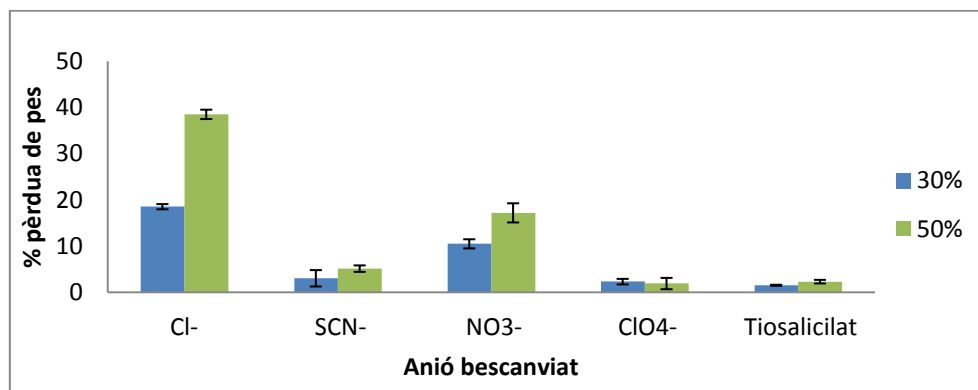
Una mesura de l'estabilitat de les PIMs és comprovar si hi ha pèrdua de pes de les mateixes quan es posen en contacte amb dissolucions aquoses. Aquest fet, que s'ha observat en alguns estudis amb membranes polimèriques, és degut a la pèrdua de LI a les fases aquoses. L'Aliquat 336 comercial té una solubilitat de 10 g/L en aigua [9, 10] i si bé aquest extractant queda atrapat en la cadena polimèrica del CTA quan es prepara la PIM, part del LI es pot solubilitzar. Això fa que els membranes es puguin anar degradant amb el temps, i podria comportar una disminució de l'eficiència en el transport de les espècies.

Per això, es van preparar diferents membranes amb els LI modificats, i es va estudiar la seva estabilitat en funció de l'anió bescanviat i del contingut d'aquest en la membrana. Aquest estudi es va realitzar "submergint" trossets de membrana tant en aigua milli-Q com en una dissolució de NaCl 0,1 M i recollint-ne la pèrdua de pes. Aquests estudis es van fer per triplicat.

### 4.2.1 Pèrdua de pes de les PIMs en aigua

- Condicions experimentals:  
Trossos de PIMs de mida 2x2 cm pesats acuradament.  
Envasos de plàstic de polipropilè amb 50 mL d'H<sub>2</sub>O milli-Q.  
Sistema en agitació orbital durant 24 hores.

Els resultats obtinguts es mostren a la Fig. 13 per les PIMs amb 30% i 50% de LI. Com es pot percebre, la membrana preparada amb l'Aliquat 336 comercial és la que presenta una pèrdua de pes més important, arribant a perdre fins a un 40% de la massa quan la membrana conté un 50% d'extractant. En canvi, les membranes preparades amb els nous LI presenten una pèrdua de pes molt menor. L'estabilitat de les PIMs doncs varia en funció de l'anió del LI segons: Tiosalicilat > ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> > SCN<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>.



**Figura 13:** Pèrdua de pes en els diferents tipus de líquids iònics preparats, en funció de la seva composició i de l'anió que se'ls hi ha introduït.



Aquest efecte està relacionat amb la lipofilitat dels anions, ja que resulta que la membrana més estable és la que conté l'anió més lipofílic, el tiosalicilat, mentre que la PIM de clorur, el qual és el més hidrofílic dels cinc estudiats, resulta ser la que té una estabilitat menor.

Per les PIMs amb  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{SCN}^-$  es va prosseguir l'estudi de pèrdua de pes. Per això es van posar de nou els diferents trossets de PIM (que ja havien sofert la pèrdua de pes anterior) en contacte amb uns altres 50 mL d'aigua Milli-Q. Passades 24 h es van pesar, i es va observar que únicament les PIMs amb 50% de  $\text{Cl}^-$  i  $\text{NO}_3^-$  seguien presentant una pèrdua de pes significativa, essent del 5% pel primer cas i del 10% en el segon cas. Aquest fet és indicatiu de que aquests dos anions són els que donen lloc als líquids iònics més solubles i, per tant, a PIMs menys estables, en aquestes condicions.

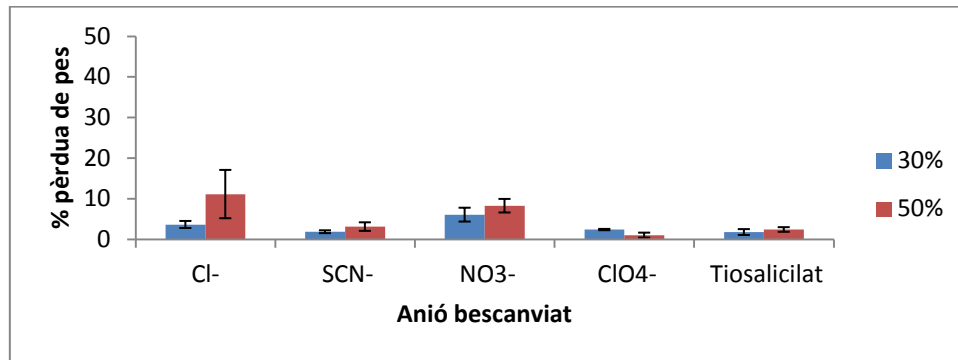
Per tal de corroborar que la pèrdua de pes era deguda al LI es va sotmetre al mateix tractament diversos trossos de membrana de composició 100% CTA. Com era d'esperar, no es va observar cap pèrdua de pes, indicant que el polímer és del tot insoluble i que la pèrdua de pes és deguda al LI. També es van realitzar espectres IR de les membranes posades en contacte amb aigua i es va fer evident la disminució de les bandes característiques dels extractants, esmentades abans en l'apartat de caracterització.

#### 4.2.2 Pèrdua de pes de les PIMs en medi salí

- Condicions experimentals:  
Trossos de PIMs de mida 2x2 cm pesats acuradament.  
Envasos de plàstic de polipropilè amb 50 mL d'una solució de NaCl 0,1 M.  
Sistema en agitació orbital durant 24 hores.

De manera equivalent a l'experiència anterior, es va voler avaluar també la possible pèrdua de pes de les PIMs en trobar-se en contacte en un medi iònic, concretament amb una dissolució salina de NaCl, de concentració 0,1 M. L'interès d'aquesta experiència era comprovar si l'estabilitat de la PIM es veia afectada pel medi en què es trobava. És de remarcar que normalment aquests sistemes de separació s'utilitzen amb dissolucions aquoses amb una força iònica elevada, ja sigui perquè al fase de càrrega és aigua natural (de variada conductivitat) o efluents industrials (en medi àcid, o molt salí), o perquè normalment les solucions receptores són solucions àcides, bàsiques o de sals minerals. Per això, es va escollir una solució de NaCl 0,1 M, que es correspon a la dissolució de receptora utilitzada en els estudis amb As(V).

Els resultats obtinguts per a la pèrdua de pes dels trossos de PIMs en contacte amb 50 mL d'aquesta dissolució salina apareixen representats en la Figura 14:



**Figura 14:** Pèrdua de pes dels cinc tipus de líquids iònics preparats després d'haver estat 24 h en contacte amb una dissolució de NaCl 0,1 M.

Com es pot observar, es manté la dinàmica dels experiments anteriors en medi no iònic però en una proporció molt menor. Així, les membranes amb  $\text{Cl}^-$  i  $\text{NO}_3^-$  segueixen sent les que pateixen una pèrdua de líquid iònic més important, però que en aquest cas només arriba al 11% en el pitjor dels casos (molt per sota del prop de 40% que assolía la mateixa membrana de 50% de A336-(Cl)). Així doncs, és d'esperar que una PIM preparada amb un derivat de LI i treballant amb un medi amb una certa força iònica, doni lloc a membranes molt estables.

### 4.3 Eficiència de les PIM preparades amb els nous L.I. en l'extracció i elució de Cr (VI)

Com s'ha comentat, per al bon funcionament del sistema de separació, cal que les membranes siguin estables, però procurant que això no vagi en detriment de la seva eficiència en el transport de les espècies que interessen.

Per això, es va estudiar l'eficiència de les diferents PIMs per l'extracció del Cr(VI). Per a aquestes experiències es van escollir les membranes que contenien un 30% dels diferents LI i es van usar dissolucions de Cr(VI) a pH=4. Recordar que en aquestes condicions el Cr està predominantment en forma d'anió  $\text{HCrO}_4^-$  i pot ser bescanviat per l'anió que forma part del LI.

#### 4.3.1 Estudis d'extracció en discontinu

Primerament es van posar en contacte trossets de les PIMs amb la dissolució de Cr(VI) a pH=4 en estudis en discontinu, és a dir, fent que la PIM actués només de sorbent. Es van recollir mostres al llarg del temps, i van ser analitzades per ICP-AES per tenir la cinètica d'extracció.

- Condicions experimentals:  
Trossos de PIMs amb 30% de L.I. de mida 2x2 cm (excepte A336-(ClO<sub>4</sub>) que era del 50%).  
Envasos de plàstic de polipropilè amb 25 mL d'una solució de Cr (VI) 10 ppm a pH=4  
Sistema en agitació durant 24 hores.



Els resultats es mostren a la Figura 15 per a cada una de les PIMs estudiades.

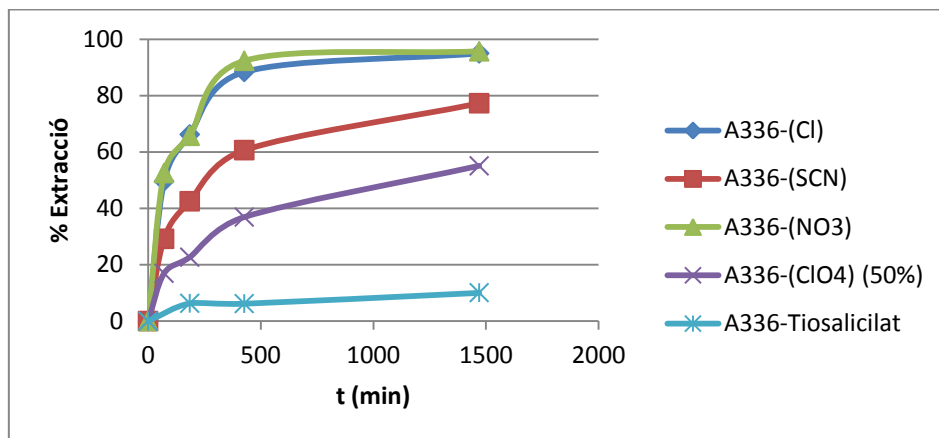


Figura 15: Cinètica de reacció per a l'extracció del Cr (VI) que segueixen, durant 24h, les diferents classes de membranes preparades.

Com es pot observar, l'eficiència d'extracció segueix l'ordre (segons l'anió del LI):  $\text{Cl}^- \sim \text{NO}_3^- > \text{SCN}^- > \text{ClO}_4^- >> \text{tiosalicilat}$ . És remarcable la poca eficiència d'extracció de la PIM amb A336-tiosalicilat. Això fa pensar que aquest anió, un cop forma part del líquid iònic, difícilment pot ser bescanviat per un altre anió. Això no vol dir que no sigui eficient com a extractant, significa que el mecanisme d'extracció no serà per bescanvi iònic sinó, per exemple, per coordinació amb el grup sulfhidril que presenta. Atès que per l'extracció de Cr(VI) no és eficient, no es van realitzar més estudis amb aquesta PIM.

Pel que fa als altres LI, destaquem la bona eficiència d'extracció de la PIM amb A336- $\text{NO}_3^-$ , que extreu quantitativament el Cr(VI) en 5h; té un comportament d'extracció igual que el líquid iònic comercial i, com s'ha vist a l'apartat anterior, presenta una major estabilitat.

La reproductibilitat de l'extracció amb les diferents PIMs es va assegurar fent per triplicat els experiments d'extracció a 24 h. Els resultats es mostren a la Taula 2 en funció de l'anió del LI:

Taula 2: Resultats d'extracció de 10 ppm de Cr (VI) per part de les 5 classes de membranes preparades.

ANIÓ	Eficiència d'extracció (%)				
	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SCN}^-$	$\text{ClO}_4^-$	Tiosalicilat
Mitjana (SD)	97 (1)	95,4 (0,4)	87(1)	38 (2)	10 (2)

També es va avaluar l'extracció de Cr(VI) amb la membrana preparada només amb el polímer, i, com era d'esperar, no hi va haver extracció de metall. Aquest fet assegura que l'extracció és deguda únicament a la presència del LI que s'utilitza com a extractant.

#### 4.3.2 Estudis d'elució

Es van realitzar també estudis d'elució del Cr(VI) extret a la membrana. Per això es van posar en contacte els trossets de PIM carregats amb el metall amb dissolucions 0,1 o 1 M de les

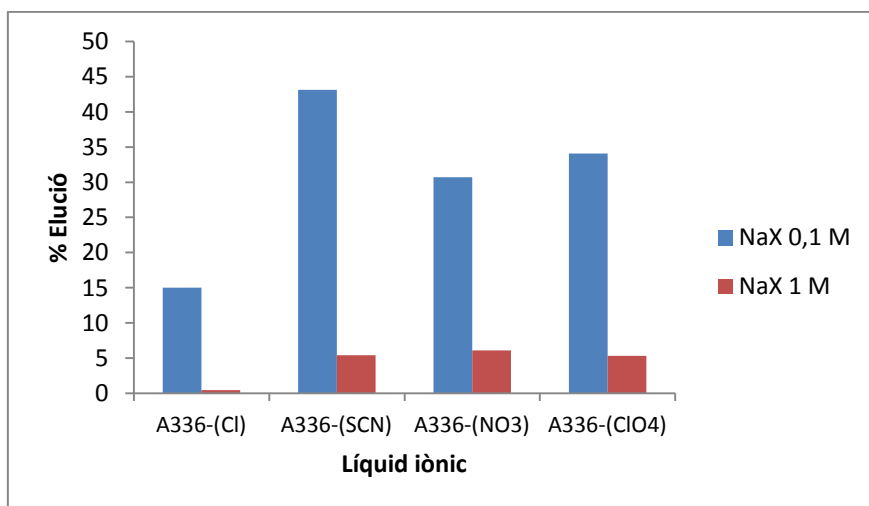




corresponents sals sòdiques (és a dir, NaCl per a la PIM A336-Cl, NaNO<sub>3</sub> per a la PIM A336-NaNO<sub>3</sub>, ...). Així, es volia veure si el LI posat de nou en contacte amb una dissolució concentrada dels mateixos anions permetia bescanviar l'hidrogenocromat extret per l'anió que inicialment formava part del líquid iònic.

- Condicions experimentals:  
Trossos de PIMs amb 30% de L.I. de mida 2x2 cm (amb Cr (VI) extret de l'experiment anterior).  
Envasos de polipropilè amb 25 mL de la solució salina corresponent (0,1 M o 1 M).  
Sistema en agitació orbital durant 24 hores.

Els resultats d'aquests estudis es troben representats gràficament a la Figura 16. La recuperació ha estat calculada amb l'equació (3) de la part experimental (metodologia).



**Figura 16:** Recuperació obtinguda per a les membranes eluïdes amb la pertinent dissolució salina 0,1 i 1 M.

Els resultats ens indiquen clarament que amb dissolucions de concentració 0,1 M s'aconsegueixen millors percentatges d'elució de Cr que no pas amb les solucions més concentrades d'1 M. Aquest fet és habitual quan es tracta d'extraccions per formació de parells iònics, ja que un alt contingut en sal a la dissolució no afavoreix el trencament del parell iònic, i per això l'elució és més baixa.

Pel que fa a les dissolucions 0,1 M de la corresponent sal sòdica, es pot observar que l'elució segueix la tendència  $SCN^- > ClO_4^- > NO_3^- > Cl^-$ . Per tant de nou, els anions més lipofílics són més fàcilment bescanviats per la part catiònica del LI. Tot i així, els valors d'elució no arriben al 50% del Cr(VI) extret.

Per tal d'aconseguir un sistema d'extracció/elució eficient es van elegir les PIM que més extreien el Cr(VI), que són A336-Cl i A336-NO<sub>3</sub> i es van fer estudis amb altres eluents. Per això es van utilitzar els corresponents àcids (HCl i HNO<sub>3</sub>). En medi molt àcid l'espècie predominant de Cr serà H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, que, al ser neutre, no serà retenguda pel líquid iònic. Així, utilitzant els àcids



es pretén facilitar l'elució per la formació de l'espècie neutre, juntament amb el bescanvi de l'anió (com té lloc amb la sal sòdica).

També es va aprofitar per estudiar l'elució del Cr utilitzant una dissolució de NaOH 0,01 M ja que és l'eluent que s'utilitza en els treballs amb Aliquat 336 i PIMs exposats en la bibliografia [5, 6].

- Condicions experimentals:  
Trossos de PIMs amb 30% de LI de mida 2x2 cm (amb Cr (VI) extret de l'experiment d'extracció del metall anterior).  
Envasos de polipropilè amb 25 mL dissolucions de HCl/HNO<sub>3</sub> 0,1 M i NaOH (0,01 M)  
Sistema en agitació durant 24 hores.

Els resultats estan recollits en la Taula 3 per a cada PIM i eluent utilitzat.

**Taula 3:** Percentatge d'elució obtingut per a les membranes amb els anions clorur i nitrat, en funció de l'eluent utilitzat (l'eluent salí és mostrat amb finalitat comparativa).

PIM	ELUENT (0,1 M)	ELUCIÓ (%)	PÈRDUA DE PES (extracció+elució)
<b>A336 (Cl)</b>	NaCl	15,0	-
	HCl	2,00	14,7%
	NaOH 0,01M	59,3	48,9%
<b>A336 (NO<sub>3</sub>)</b>	NaNO <sub>3</sub>	30,7	-
	HNO <sub>3</sub>	48,2	6,7%
	NaOH 0,01M	69,3	47,9%

Com es pot observar, si bé amb NaOH 0,01 M s'aconsegueixen valors d'elució de Cr(VI) més grans, la pèrdua de pes de tot el procés (extracció de Cr + etapa d'elució) és molt important, essent del 48-49%. Això és degut a què les dissolucions bàsiques hidrolitzen el CTA causant la seva degradació. Malgrat això, com s'ha comentat, hi ha estudis a la bibliografia que utilitzen aquest eluent.

Respecte les elucions amb els àcids monoprotics pertinents, es pot veure clarament que utilitzar HCl per a l'elució del Cr (VI) no sembla donar massa bons resultats: només s'obté un 2% de recuperació. Aquest valor contrasta amb el proporcionat per l'HNO<sub>3</sub> 0,1 M, amb el qual s'arriba a gairebé el 50% de recuperació. El resultat tan baix de recuperació amb HCl és sorprenent, i caldria fer més replicats per tal d'assegurar aquest valor. En el cas d'utilitzar HNO<sub>3</sub>, és l'eluent permet la recuperació més gran de Cr sense degradar massa la PIM.



#### 4.4 Estudis de transport de Cr(VI) amb les noves PIMs: efecte del LI

En els estudis realitzats fins ara, l'extracció i l'elució tenia lloc de forma discontinua. Quan la membrana s'incorpora en una cel·la de transport, aquestes dues etapes tenen lloc de manera simultània, i per tant, al ser tot en continu, els resultats poden ser diferents que els obtinguts en els estudis anteriors.

Amb el propòsit d'avaluar les noves PIMs per al transport de Cr(VI) es van preparar diferents experiments utilitzant com a fase receptora la dissolució de NaX 0.1 M corresponent. Es van treure mostres al llarg del temps dels dos compartiments per fer un seguiment del procés.

- Condicions experimentals:  
PIMs 70% CTA + 30% A336-(X); on X=Cl, SCN, NO<sub>3</sub> i ClO<sub>4</sub>  
Fase de càrrega de Cr (VI) 10 ppm a pH=4  
Fase receptora de la sal corresponent 0,1 M

Els resultats es mostren tot seguit a les Fig. 17-20, en funció de la variació de la concentració del metall a cada compartiment al llarg del temps.

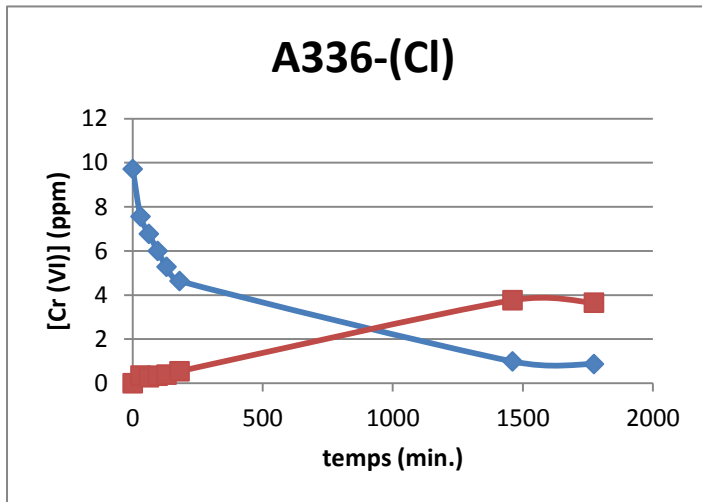


Figura 17: Transport del Cr (VI) entre les solucions de càrrega i receptora a través de la PIM amb A336-(Cl).

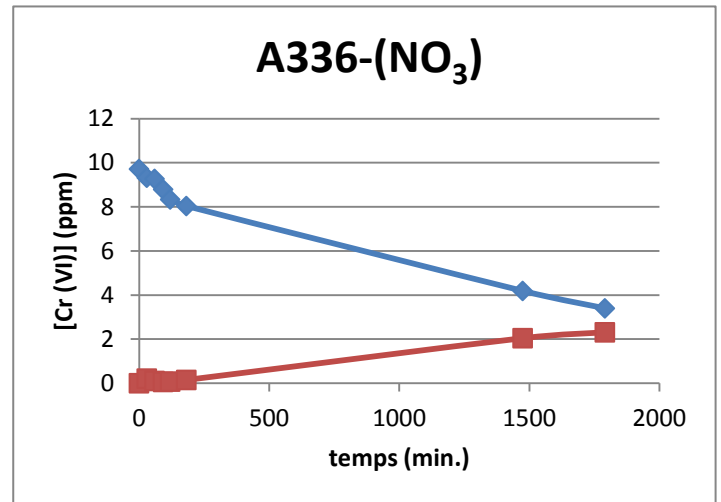


Figura 18: Transport del Cr (VI) entre les solucions de càrrega i receptora a través de la PIM amb A336-(NO<sub>3</sub>).

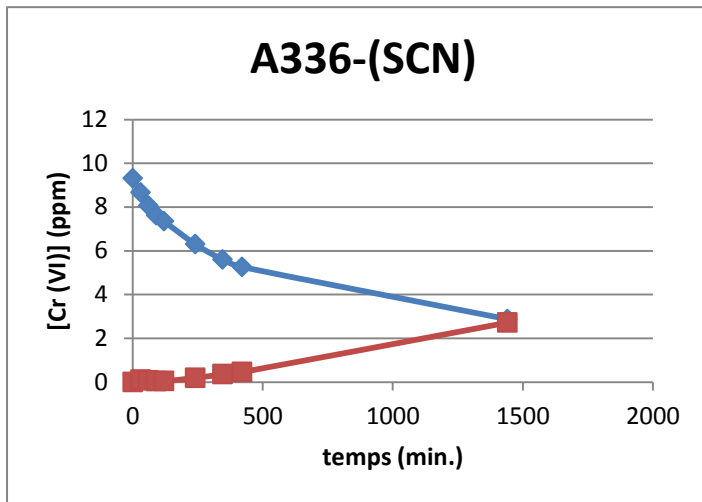


Figura 19: Transport del Cr (VI) entre les solucions de càrrega i receptora a través de la PIM amb A336-(SCN).

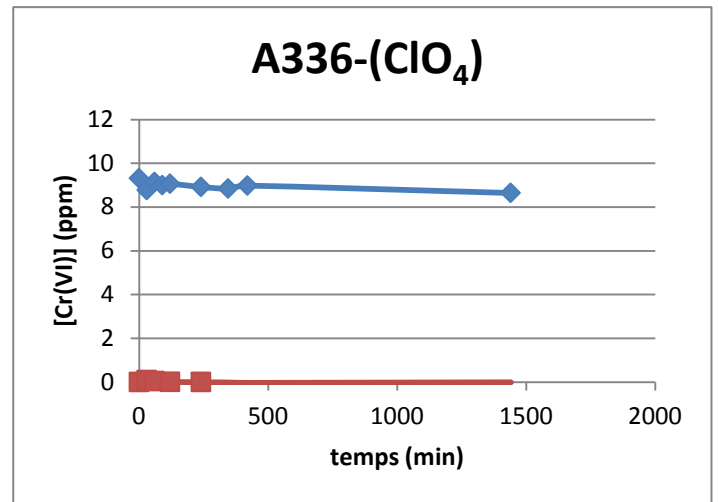


Figura 20: Transport del Cr (VI) entre les solucions de càrrega i receptora a través de la PIM amb A336-(ClO<sub>4</sub>).

Com resulta evident, la PIM amb A336-(ClO<sub>4</sub>) no va permetre el transport del metall de la fase de càrrega cap a la fase receptora malgrat que en els estudis en discontinu sí que era possible extreure i recuperar part del Cr(VI). En aquest cas, com que una part de la membrana ja està contactant amb una dissolució de NaClO<sub>4</sub>, això fa que, degut a una major afinitat pel perclorat, el LI no extregui metall. En el cas de les membranes amb A336-(SCN) i A336-(NO<sub>3</sub>) sí que hi ha transport, però no s'aconsegueix transportar en contra del gradient de concentració. I pel que fa a la PIM amb el LI comercial, es pot veure que extreu fins a un 90% del Cr inicial, però només es recupera un 40% a la fase receptora. Això indica que queda Cr retingut a la membrana, atès que l'extracció és més eficient que la retroextracció.

Per tal de millorar els resultats es van muntar altres experiments amb les PIMs amb A336-(Cl) i A336-(NO<sub>3</sub>) i aquesta vegada utilitzant els àcids corresponents com a fase receptora. Els resultats es mostren a les Figures 21 i 22.

- Condicions experimentals:  
PIM 70% CTA + 30% A336-(Cl) o A336-(NO<sub>3</sub>)  
Fase de càrrega de Cr (VI) 10 ppm a pH=4  
Fase receptora de HCl/HNO<sub>3</sub> 0,1 M

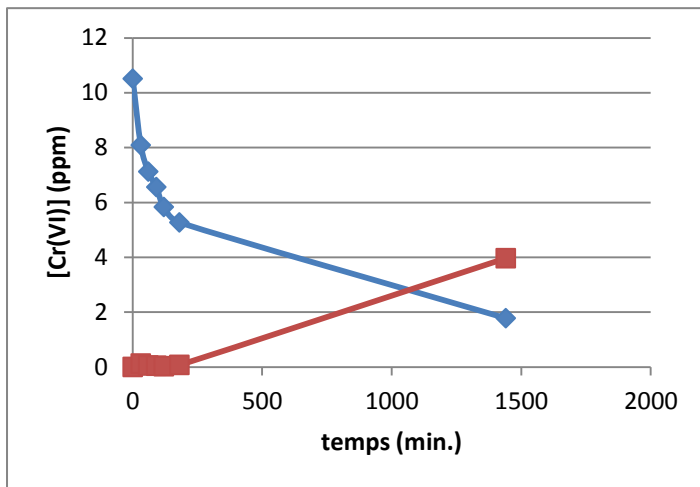


Figura 21: Transport del Cr (VI) per a la PIM amb el A336-Cl<sup>-</sup> i amb HCl 0,1 M com a fase receptora.

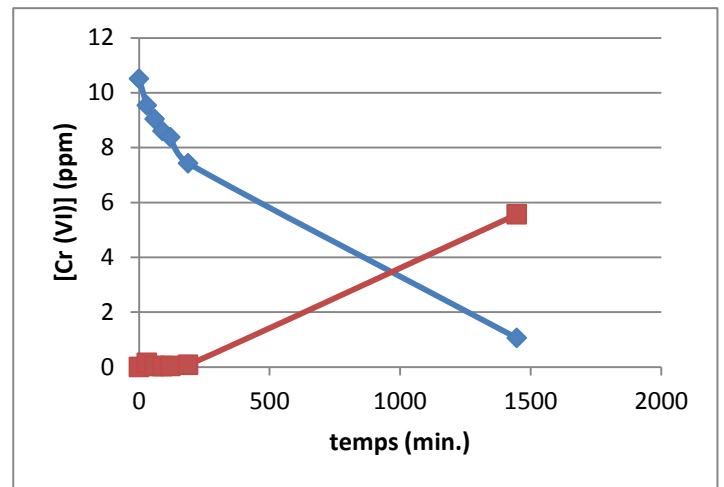


Figura 22: Transport del Cr (VI) per a la PIM amb el L.I. amb NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i amb HNO<sub>3</sub> 0,1 M com a fase receptora.

Com s'observa, pel cas de la PIM amb A336-(Cl) i HCl, els resultats són molt similars als obtinguts quan es feia servir NaCl 0,1 M com a solució receptora, ja que en ambdós casos es transporta un 40% del Cr inicial. En canvi, per la PIM amb A336-(NO<sub>3</sub>) els resultats milloren molt, perquè es passa de recuperar un 20% en el cas de la sal, a un 62% amb HNO<sub>3</sub>.

A continuació, pretenent comprovar l'efecte d'utilitzar una dissolució de fase receptora que contingui un anió diferent al del que forma part del LI, es va dur a terme un experiment amb la PIM de 30% de A336-(NO<sub>3</sub>) i NaCl 0,1 M. Els resultats es mostren a la Taula 4, tot comparant-los amb els obtinguts amb les altres fases de retroextracció (o receptores) estudiades per a aquesta composició de membrana. Com es pot observar, els millors resultats són pel sistema Cr(VI)/ PIM-A336-(NO<sub>3</sub>)/HNO<sub>3</sub> 0,1 M.

Taula 4: Taula comparativa del percentatge de crom (VI) que es transporta en funció de la fase receptora que s'utilitzi, així com la permeabilitat de la PIM per cada cas.

Stripping (0,1M)	Permeabilitat (cm/min) (3h)	% Cr (VI) transportat (24h)
NaNO <sub>3</sub>	0,018	21,02
HNO <sub>3</sub>	0,036	62,04
NaCl	0,045	37,28

#### 4.4.1 Efecte del contingut d'A336-(NO<sub>3</sub>) en el transport de Cr(VI)

Per aconseguir una millor caracterització dels paràmetres que afecten al sistema de transport, es va avaluar l'efecte del contingut d' A336-(NO<sub>3</sub>) en la permeabilitat de la membrana i en el transport del metall.

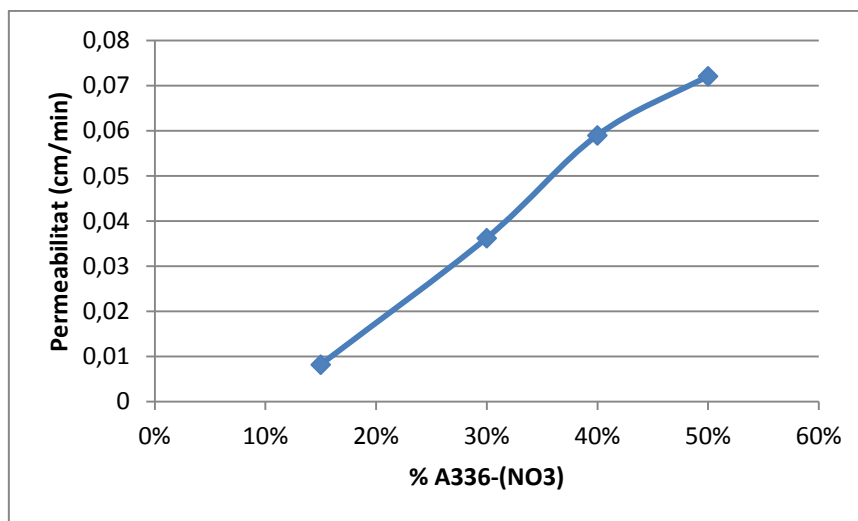


- Condicions experimentals:  
PIMs del 15, 30, 40 i 50% de A336-(NO<sub>3</sub>)  
Fase de càrrega de Cr (VI) 10 ppm (pH=4)  
Fase receptora de HNO<sub>3</sub> 0,1 M

Els resultats s'ensenyen tot seguit a la Taula 5, en funció de l'extracció i recuperació de Cr(VI) al cap de 24 h, així com també de la permeabilitat de la PIM a les 3h de funcionament (veure Fig. 23).

**Taula 5:** Resum de l'efecte del contingut d'extractant per a l'extracció i elució del Cr (VI).

PIM	% Extracció 24h	% Recuperació 24h
85% CTA – 15% A336-(NO <sub>3</sub> )	33,42	4,68
70% CTA – 30% A336-(NO <sub>3</sub> )	91,67	62,04
60% CTA – 40% A336-(NO <sub>3</sub> )	82,92	70,87
50% CTA – 50% A336-(NO <sub>3</sub> )	81,83	73,98



**Figura 23:** Evolució de la permeabilitat de la PIM amb A336-(NO<sub>3</sub>) conforme s'incrementa el percentatge d'extractant en la membrana.

El gràfic indica que la permeabilitat (P) es fa major a l'augmentar el contingut de LI a la PIM, però si ens fixem també amb el % de metall transportat a les 24 hores, es pot dir que no hi ha massa diferències entre una PIM del 40% o del 50% de contingut en LI. Per això, sembla que la millor composició de PIM de totes les estudiades seria 60% CTA – 40% A336-(NO<sub>3</sub>), ja que serà més estable que la que conté 50% de líquid iònic, i permetria obtenir igualment un transport molt efectiu del metall.

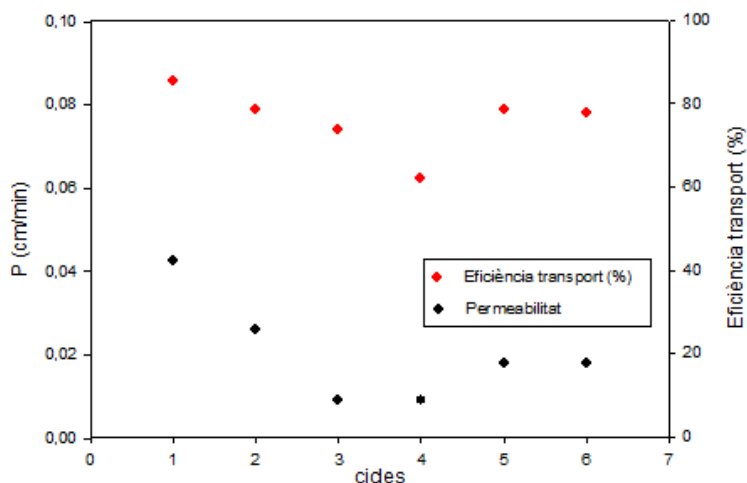


## 4.5 Estudis d'estabilitat de les PIMs preparades amb el LI comercial: transport d'As(V)

Com s'ha comentat anteriorment, en aquest treball també es va voler estudiar si una PIM preparada amb el LI comercial (és a dir, amb Aliquat 336) es podia reutilitzar diverses vegades sense perdre eficiència. Per això es va estudiar el transport d'As(V) en mostres d'aigua de pou com a fase de càrrega i una dissolució de NaCl 0,1 M com a fase receptora, utilitzant una PIM del 50% CTA-50% A336. Es va escollir aquest sistema de separació perquè havia estat àmpliament estudiat i aplicat pel grup de recerca. L'As(V) al pH de l'aigua es troba en forma com a mescla d'espècies  $\text{HAsO}_4^{2-}$  i  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (aproximadament 50% de cada una) i ja s'ha comprovat prèviament que ambdues s'extreuen molt eficientment amb Aliquat 336 [4].

Per això es va monitoritzar el transport d'As(V) durant 24h, i transcorregut aquest temps s'omplia la cel·la amb noves dissolucions de fase de càrrega i receptora i es repetia l'experiment. Els resultats es mostren a la Fig. 24 en funció de la variació de la permeabilitat (calculada a partir dels resultats de les 3 primeres hores) i també de l'eficiència de transport d'As al cap de 24 h.

- Condicions experimentals:  
PIM del 50% de A336-(Cl)  
Fase de càrrega de As (V) 10 ppm  
Fase receptora de NaCl 0,1 M  
Durada del cicle: 24h



**Figura 24:** Variació de la permeabilitat de la membrana amb un 50% de A336-(NO<sub>3</sub>), així com de la seva eficiència de transport per l'As (V) en funció del nombre de cicles completats.

Com es pot veure, sí que hi ha una disminució clara de la P de la membrana, ja que al 3r cicle el valor de la P ha disminuït un 80%. Tot i això, a partir d'aquest cicle el valor es manté en valors similars i fins i tot una mica superiors fins els cicle 6è (l'últim que s'ha estudiat).



Pel que fa referència al transport d'As, la tendència és similar, i al 4t cicle l'eficiència del transport al cap de 24 h ha disminuït un 20%. Cal fixar-nos, però, que malgrat la P hagi disminuït tant, quan el sistema es deixa en funcionament més temps ( fins a 24 h) els valors de transport oscil·len entre un 61% i un 85%, essent del 80% per l'últim cicle. Això porta a pensar que deixant el sistema en funcionament el temps suficient, malgrat la permeabilitat sigui més baixa, és possible assegurar de totes maneres una bona eficiència en el transport.

## 5. Conclusions

Els resultats obtinguts en aquest treball permeten extreure les següents conclusions:

- S'han pogut preparar LI derivats del clorur de sal d'amoní comercial, Aliquat 336, per bescanvi amb l'anió tiocianat, nitrat, perclorat, i tiosalicilat.
- Els nous LI s'han utilitzat per preparar PIMs amb CTA com a polímer, i s'han caracteritzat per espectroscòpia d'IR.
- L'estabilitat de les PIMs en contacte amb aigua milli-Q varia en funció de l'anió del LI segons: Tiosalicilat >  $\text{ClO}_4^-$  >  $\text{SCN}^-$  >  $\text{NO}_3^-$  >  $\text{Cl}^-$ . La pèrdua d'extractant és major per les PIMs amb un 50% de LI que amb les del 30%. També s'ha observat que en medi NaCl 0,1 M la pèrdua de pes es molt inferior.
- Les diferents PIMs avaluades en l'extracció de Cr(VI) a pH=4 han mostrat diferent eficiència d'extracció en funció del LI, i segueixen l'ordre (segons l'anió del LI):  $\text{Cl}^- \sim \text{NO}_3^-$  >  $\text{SCN}^-$  >  $\text{ClO}_4^-$  >> tiosalicilat.
- Els valors majors d'elució del Cr(VI) extret s'han aconseguit amb la membrana A336-( $\text{NO}_3^-$ ) i utilitzant  $\text{HNO}_3$  0,1 M com a eluent.
- Les PIMs incorporades en una cel·la han permès el transport de Cr(VI), excepte la PIM A336-( $\text{ClO}_4^-$ ), i els millors resultats s'han obtingut amb la PIM A336-( $\text{NO}_3^-$ ) (60%CTA-40%LI) i amb  $\text{HNO}_3$  0,1 M.
- Un sistema de transport amb una PIM 50%CTA-50% Aliquat 336 permet transportar repetidament As(V) a una solució receptora de NaCl 0,1 M fins a (com a mínim) 6 cicles, malgrat la disminució de la permeabilitat de la membrana. Aquesta disminució pot estar estretament lligada amb la pèrdua de LI observada per la PIM usada en aquest estudi de temps de vida.
- Una PIM preparada amb el LI A336-( $\text{NO}_3^-$ ) presenta una major estabilitat que la preparada amb el LI comercial (A336-(Cl)) i una eficiència molt semblant en el transport. Per tant, aquest seria el millor LI per poder preparar PIMs que actuïn pel mecanisme de bescanvi aniònic.





## 5.1 Conclusions

The results obtained in this work allow us to draw the following conclusions:

- It has been possible to prepare IL derivates from the commercial ammonium salt chloride, Aliquat 336, by exchanging with the thiocyanate, nitrate, perchlorate and thiosalicylate anions.
- The new ionic liquids have been used to prepare PIMs with CTA as a polymer, and they have been characterized by IR spectroscopy.
- The stability of the PIMs in contact with milli-Q water changes depending of the anion present in the IL as follows: Thiosalicylate >  $\text{ClO}_4^-$  >  $\text{SCN}^-$  >  $\text{NO}_3^-$  >  $\text{Cl}^-$ . The loss of carrier is higher for the PIMs with a 50% of IL than for the ones with a 30%. Also, it has been observed than in NaCl 0,1 M medium, the weight loss is much lower.
- The different PIMs evaluated during the extraction of the Cr (VI) (pH=4) have showed different extraction efficiency in function of the ionic liquid, and they follow the order:  $\text{Cl}^-$  ~  $\text{NO}_3^-$  >  $\text{SCN}^-$  >  $\text{ClO}_4^-$  >> thiosalicylate.
- The highest values for the elution of the Cr(VI) extracted have been reached for the membrane containing A336-( $\text{NO}_3$ ) and using  $\text{HNO}_3$  0,1 M as a stripping.
- The PIMs placed in the cells (of the transport system) have allowed the transport of Cr(VI), except for the A336-( $\text{ClO}_4$ ) membrane, and the best results have been obtained for the PIM A336-( $\text{NO}_3$ ) (60%CTA-40%IL) and  $\text{HNO}_3$  0,1 M as a stripping.
- A transport system with a PIM 50% CTA-50% Aliquat 336 is able to transport As(V) repeatedly into a stripping solution of NaCl 0,01 M until 6 cycles at least, despite the diminution of the permeability of the membrane. This reduction might be closely related with the loss of IL occurred for the membrane used in this lifetime studies.
- A PIM prepared with the ionic liquid A336-( $\text{NO}_3$ ) shows a better stability than the one made with the commercial IL (A336-(Cl)), and a very similar transport efficiency. So, this would be the best ionic liquid for preparing polymer inclusion membranes that work through an anion exchange mechanism.



## 6. Bibliografia

### *Llibres i treballs:*

- [1] L. D. Nghiem, P. Mornane, I. D. Potter, J. M. Perera, R. W. Cattrall, S. D. Kolev, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science* 281 (2006) 7-41.
- [2] M. Inês G. S. Almeida, R.W. Cattrall, S. D. Kolev, Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science* 415-416 (2012) 9-23.
- [3] Química Verda, Tema 4. El dissolvent, Universitat de Girona Curs 2013-2014.
- [4] R. Güell, E. Anticó, S. Kolev, J. Benavente, V. Salvadó, C. Fontàs. Development and characterization of polymer inclusion membranes for the separation and speciation of inorganic as species, *J. Membr. Sci* 383 (2011) 88-95
- [5] C. V. Gherasim, G. Bourceanu, R. I. Olariu, C. Arsene, A novel polymer inclusion membrane applied in chromium (VI) separation from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* 197 (2011) 244-253.
- [6] O. Kebiche-Senhadji, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, Selective extraction of Cr (VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier, *Desalination* 258 (2010) 59-65.
- [7] S. Kagaya, Y. Ryokan, R. W. Cattrall, S. D. Kolev, Stability studies of poly(vinyl chloride)-based polymer inclusion membranes containing Aliquat 336 as a carrier, *Separation and Purification Technology* 101 (2012) 69-75.
- [8] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martínez, *Determinación estructural de compuestos orgánicos*, Elsevier Masson, 2002

### *Pàgines web:*

- [9] chemicalbook, solubilitat Aliquat 336 [consultada el 19/2/15]
- [10] fischersci, [web en línia] , solubilitat A336 [consultada el 19/2/15]