

Disseny de dispositius basats en membranes d'inclusió polimèrica amb líquids iònics per a la determinació de mercuri

Estudiant: Clàudia Martínez Suñer

Grau en Química

Correu electrònic: claudiamartinez.udg@gmail.com

Tutor: Clàudia Fontàs Rigau

Cotutor*:

Empresa / institució: Universitat de Girona,

Grup de Química Analítica i Ambiental, Departament de Química

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: 27 de maig de 2016

AGRAÏMENTS

Aquest treball ha estat realitzat sota la supervisió de la Dra. Clàudia Fontàs, a qui m'agradaria expressar el meu agraïment per fer-lo possible, per oferir tot el seu temps disponible així com també el positivisme i les ganes de realitzar aquest estudi.

Als meus companys de laboratori, per oferir-me la seva ajuda sempre que ho he necessitat i, sobretot, pel bon ambient que hem creat, especialment a la Gemma, a l'Eline, a la Laura, a la Cristina i a en Ruben.

Als meus amics i companys de classe, per totes les experiències viscudes durant aquests quatre anys junts.

RESUM

El mercuri, Hg, és un metall pesant tòxic que es troba al medi tant per causes naturals com antropogèniques. Degut a la gran toxicitat d'aquest metall i la seva presència en sistemes aquàtics, és de gran requeriment desenvolupar metodologies per tal de controlar la seva existència al medi.

Aquest treball tracta d'avaluar l'eficiència d'extracció del mercuri amb els líquids iònics (LIs) tiosalicilat de trioctilmetilamoni (TOMATS) i salicilat de trioctilmetilamoni (TOMAS), tant en sistemes d'extracció amb dissolvents, com incorporats en membranes d'inclusió polimèrica, també anomenades PIMs.

S'han dut a terme estudis d'eficiència d'extracció líquid-líquid i elució amb aquests dos LIs en funció del medi on es troba el mercuri i del pH. S'ha observat que el LI TOMATS extreu de manera més eficient el mercuri que el LI TOMAS i que no es veu afectat pel pH, però sí per la presència d'elevades concentracions de clorur. La millor extracció de mercuri pel derivat amb tiosalicilat és deguda a la més forta interacció que presenta el metall per molècules que contenen àtoms de sofre. L'elució del metall extret ha estat possible utilitzant cisteïna com a eluent en el cas del LI amb l'anió tiosalicilat, mentre que pel cas del LI amb l'anió salicilat, l'EDTA també ha permès recuperar el metall. També s'ha dissenyat un sistema de separació basat en PIMs. Per això s'han emprat membranes de composició 50% CTA + 50% LI (TOMATS o TOMAS). A l'igual que en els estudis líquid-líquid, el LI TOMATS s'ha mostrat més efectiu en l'extracció de metall que l'ús de TOMAS. Quan aquesta membrana s'ha implementat en un dispositiu per tal de permetre la preconcentració del metall, i utilitzant una dissolució de cisteïna 0,001 M com a fase receptora, s'ha comprovat la bona eficiència del sistema. Ha estat possible transportar entre un 70-80% del metall present en les mostres d'aigua natural. A més, s'ha vist que hi ha una tendència lineal entre la concentració de mercuri present a la fase aquosa i la recuperada a la fase receptora. Aquest fet posa de manifest la possible utilitat d'aquest dispositiu com a captador passiu de mercuri en aigua natural.

RESUMEN

El mercurio, Hg, es un metal pesado tóxico que se encuentra en el medio ambiente tanto por causas naturales como antropogénicas. Debido a su gran toxicidad y a su presencia en sistemas acuáticos, es de gran importancia el desarrollo de metodologías para controlar su existencia en el ambiente.

Este trabajo trata de evaluar la eficiencia de extracción del mercurio con los líquidos iónicos (LIs) tiosalicilato de trioctilmetilamonio (TOMATS) y salicilato de trioctilmetilamonio (TOMAS), tanto en sistemas de extracción con disolventes, como incorporados en membranas de inclusión polimérica, también nombradas PIMs.

Se han llevado a cabo estudios de eficiencia de extracción líquido-líquido i elución con estos dos LIs en función del medio y del pH. Se ha observado que el LI TOMATS extrae de un modo más eficiente el mercurio que el LI TOMAS y que no se ve afectado por el pH, pero sí por la presencia de elevadas concentraciones de cloruro. La mejor extracción de mercurio para el derivado con tiosalicilato es debida a la fuerte interacción que presenta el metal para moléculas que contienen átomos de azufre. La elución del metal extraído ha sido posible utilizando cisteína como eluyente en el caso del LI con el anión tiosalicilato, mientras que para el caso del LI con el anión salicilato, el EDTA ha permitido recuperar el metal. También se ha diseñado un sistema de separación basado en PIMs. Por eso se han utilizado membranas de composición 50% CTA + 50% LI (TOMATS o TOMAS). Al igual que en los estudios líquido-líquido, el LI TOMATS se ha mostrado más efectivo en la extracción de metal que el uso de TOMAS. Cuando esta membrana se ha implementado en un dispositivo para permitir la preconcentración del metal, y utilizando una disolución de cisteína 0,001 M como fase receptora, se ha comprobado la buena eficiencia del sistema. Ha sido posible transportar entre un 70-80% del metal presente en las muestras de agua natural. Además, se ha visto que hay una tendencia lineal entre la concentración de mercurio presente en la fase acuosa y la recuperada en la fase receptora. Este hecho pone de manifiesto la posible utilidad de este dispositivo como captador pasivo de mercurio en agua natural.

ABSTRACT

Mercury, Hg, is toxic heavy metal that is present in the environment because of natural and anthropogenic sources. Due to its high toxicity and its presence in aquatic systems, it is important to develop methodologies to control its existence in the environment.

This work tends to evaluate the extraction efficiency of mercury with ionic liquid (ILs) such as trioctylmethylammonium thiosalicylate (TOMATS) and trioctylmethylammonium salicylate (TOMAS), in extraction systems with solvents and with polymer inclusion membranes (PIMs).

It has been performed liquid-liquid extraction efficiency studies and elution with these two ILs depending on the pH and media that the mercury is found. It has been observed that TOMATS IL extracts mercury more efficiently than TOMAS LI and that it is not affected by the pH, but it is affected by the presence of high chloride concentrations. The best mercury extraction for the thiosalicylate derivate is due to the stronger interaction that presents this metal for the molecules with sulphur atoms. The elution of the metal-extracted is been possible using cysteine as an eluent for the case of IL with thiosalicylate anion, while in the case of the IL with salicylate anion, EDTA also allowed the metal recuperation. It has been designed a separation system based on PIMs. With this aim, 50% CTA + 50% IL (TOMATS or TOMAS) membranes have been used. In the same way that in liquid-liquid studies, the TOMATS IL was more effective in the metal extraction than TOMAS. When this membrane was implemented in a device in order to allow the metal preconcentration, using a 0,001 M cysteine as receptor phase, it was showed the correct efficiency of the system. It has been possible to transport between 70-80% of the metal present in natural water samples. In addition, it has been observed that there is a lineal tendency between mercury concentration in the aqueous phase and the recuperated one in the receptor phase. This fact shows the possibility of using this device as a passive mercury sampler in natural water.

ÍNDEX

1. INTRODUCCIÓ	1
1.1. Mercuri: característiques i problemàtica	1
1.2. Extracció líquid-líquid	3
1.3. Sistemes basats en membranes d'inclusió polimèrica (PIM)	3
1.4. Líquids iònics (LIs).....	4
1.5. Tècniques de mostreig: captadors passius.....	5
2. OBJECTIUS	6
2.1. Objectives.....	6
3. METODOLOGIA.....	7
3.1. Reactius	7
3.2. Dissolucions.....	7
3.3. Aparells	8
3.4. Preparació de les PIMs	8
3.5. Estudis de l'eficiència dels líquids iònics sintetitzats per a l'extracció de Hg (II): extracció líquid- líquid	10
3.6. Estudis de l'eficiència de les PIMs preparades per a l'extracció de Hg (II)	11
3.6.1. Estudis d'extracció i elució en discontinu	11
3.6.2. Estudis de transport i preconcentració.....	12
4. RESULTATS I DISCUSSIÓ	13
4.1. Estudis d'extracció líquid-líquid	13
4.1.1. Cinètica d'extracció: TOMATS.....	13
4.1.2. Eficiència d'extracció TOMATS i TOMAS: efecte del pH	14
4.1.3. Efecte del medi de la dissolució de Hg ²⁺	16
4.2. Estudis d'elució líquid-líquid amb els diferents líquids iònics	17
4.3. Extracció de Hg amb PIMs: estudis en discontinu.....	18
4.3.1. Cinètica d'extracció en medi NaNO ₃ : TOMATS.....	18
4.3.2. Cinètica d'extracció en aigua natural: TOMATS i TOMAS	19
4.4. Elució de Hg amb PIMs: estudis en discontinu.....	20
4.5. Estudis de transport de Hg en dispositius que contenen PIMs amb TOMATS i TOMAS	21
4.5.1. Eficiència de transport en funció del LI.....	21
4.5.2. Dispositius PIM-TOMATS: efecte de la concentració de Hg i del medi.....	22
5. CONCLUSIONS	26
5.1. Conclusions	27
6. BIBLIOGRAFIA	28

1. INTRODUCCIÓ

1.1. Mercuri: característiques i problemàtica

El mercuri, de símbol Hg, és un element químic amb nombre atòmic 80 i pes atòmic de 200,59 g/mol. És l'únic metall que, a pressió i a temperatura ambient, es troba en estat líquid. Aquesta qualitat fa que romangui en suspensió a l'atmosfera durant molt temps [1].

En quant a la seva química, el mercuri té molta tendència a formar complexos amb lligands nucleòfils i els més estables són els formats amb lligands que contenen àtoms fortament donadors. Particularment estables són els que estan lligats als que tenen l'àtom de sofre.

En general, el mercuri es pot manifestar en tres estats d'oxidació: el mercuri metàl·lic (Hg^0), el mercuri monovalent (Hg(I) en forma Hg_2^{2+}) i el mercuri divalent (Hg(II) en forma Hg^{2+}). El mercuri elemental és l'únic que es troba en forma de vapor en l'ambient, amb només una petita fracció unida a partícules atmosfèriques. Majoritàriament, però, trobem el mercuri en forma de sals inorgàniques, com per exemple HgCl_2 , Hg(OH)_2 o HgS i també en formes orgàniques com el metilmercuri (MeHg) i el dimetilmercuri (Me_2Hg) entre d'altres [1]. El vapor i les sals de mercuri ataquen al sistema nerviós central, però els òrgans diana pel Hg^{2+} són el ronyó i el fetge.

El catió Hg^{2+} és una espècie soluble en aigua que, un cop absorbit, forma complexos amb lligands biològics, preferiblement amb els àtoms de sofre, essent la cisteïna l'aminoàcid de preferència per la seva metabolització a causa de la formació d'un complex molt estable [2]. A més, forma un compost molecular amb el grup metil donant lloc al dimetilmercuri (Me_2Hg) que és un líquid molecular volàtil. El procés de formació d'aquest compost, anomenat metilació, té lloc especialment en absència d'oxigen mitjançant els bacteris i microorganismes anaeròbics. Degut a la seva volatilitat, el dimetilmercuri s'evapora de l'aigua a una velocitat relativament elevada, excepte si es transforma a la forma monometilada sota condicions àcides [3].

El metilmercuri és la forma més perillosa del mercuri, ja que és soluble en els teixits grassos dels animals i s'acumula. Un cop ingerit, es converteix en compostos de forma CH_3HgX , on X és un aminoàcid que conté sofre.

El mercuri es troba al medi ambient tan per causes naturals com antropogèniques. Dins les primeres es troben les emissions per erupcions volcàniques, incendis forestals i evaporació del mercuri oceànic, entre d'altres. Pel que fa a les antropogèniques, com per exemple les emissions per combustió del carbó, la indústria del ciment o la del ferro-acer, són de gran importància ja

que és molt difícil reduir la quantitat de mercuri emès al medi. Actualment, gràcies a la legislació, els països més desenvolupats comencen a reduir-ne les emissions però els que estan en vies de desenvolupament han augmentat la quantitat de mercuri difós.

El mercuri segueix un cicle biogeoquímic, tal i com es mostra a la Figura 1, que engloba el flux continu entre l'atmosfera, la terra i l'aigua. El mercuri és emès a l'atmosfera mitjançant fonts naturals i antropogèniques en forma de mercuri metàl·lic (Hg^0) i un cop emès, aquest es distribueix en diferents formes químiques.

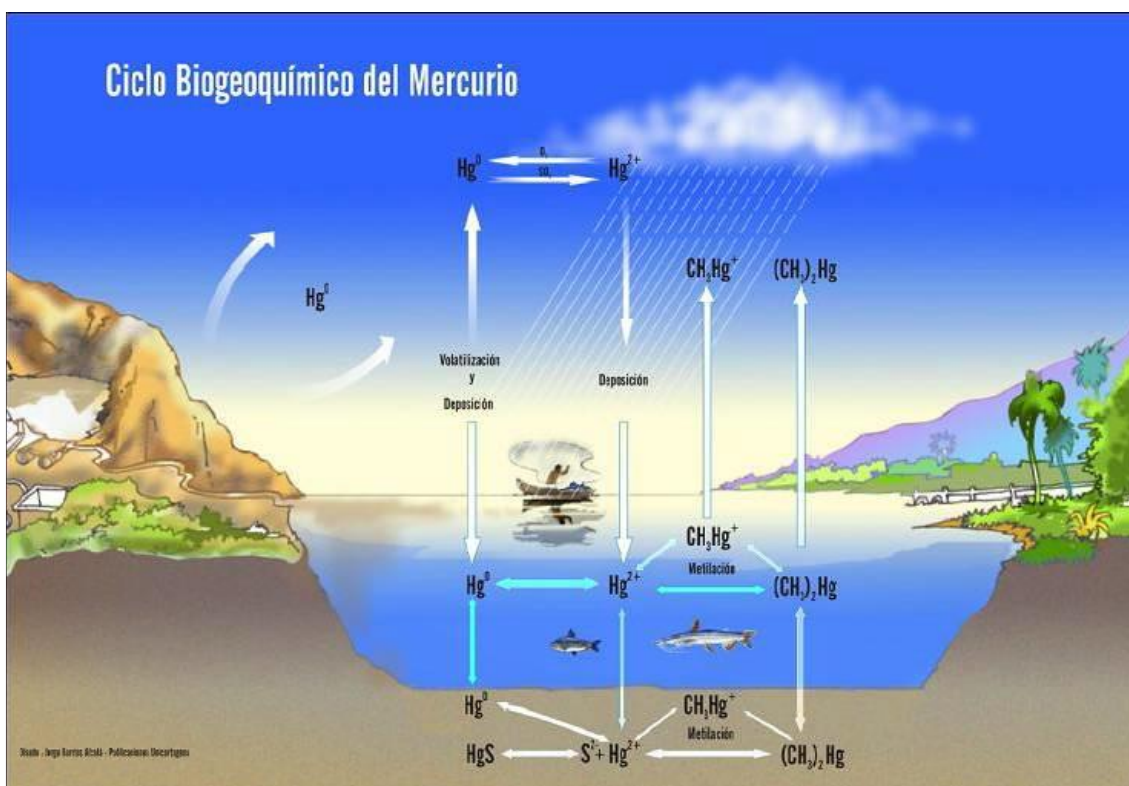


Figura 1. Cicle biogeoquímic del mercuri [1].

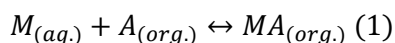
El Hg^0 roman a l'atmosfera aproximadament durant un any i el Hg^{2+} té un temps de permanència entre hores i mesos. Com que la reacció de formació de Hg^{2+} té una cinètica més elevada, provocarà una acumulació d'aquest catió a l'atmosfera i, com a conseqüència, es dipositarà més fàcilment a la terra i a l'aigua. Part d'aquest mercuri dipositat es convertirà en metàl·lic i tornarà a l'atmosfera.

Atesa la gran toxicitat d'aquest metall i el fet que es pot trobar en sistemes aquàtics, és molt necessari desenvolupar metodologies per tal de controlar la seva presència al medi. L'ús

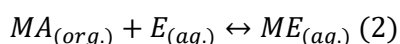
d'instruments tals com l'ICP-MS permet la seva detecció ja que és una tècnica molt sensible, però no sempre es disposa d'aquests tipus d'instruments d'elevada complexitat en laboratoris corrents. D'altra banda, en funció de la concentració del mercuri, així com la complexitat de la matriu en la que es troba, pot ser necessària una etapa prèvia de preconcentració. En aquest treball, s'han estudiat diferents tècniques de separació com són l'extracció líquid-líquid i sistemes de membranes funcionalitzades.

1.2. Extracció líquid-líquid

L'extracció líquid-líquid és una tècnica de separació basada en la distribució de solut entre dues fases immiscibles, una orgànica i l'altra aquosa. Aquest procés comporta la transferència d'un metall (M) de la fase aquosa a l'orgànica (A), formant un complex MA, que conté un agent extractant. Es segueix la reacció (1):



La primera etapa d'aquest procés és l'extracció del metall, que correspon a la transferència d'aquest cap a la fase orgànica, i la segona és l'elució, que correspon a la formació d'un nou complex ME, on E és l'eluent que es troba a la fase aquosa. Es segueix la reacció (2):



El punt principal a tenir en compte és que l'agent extractant ha de ser insoluble en aigua, però soluble en alguns dissolvents orgànics.

1.3. Sistemes basats en membranes d'inclusió polimèrica (PIM)

En aquest treball s'utilitzaran un tipus de membranes polimèriques funcionalitzades, mitjançant l'addició d'un extractant, que reben el nom de membranes d'inclusió polimèrica o PIMs. Les PIMs són materials polimèrics flexibles, homogenis, compostos generalment d'un polímer i un extractant. En alguns casos es poden afegir plastificants i altres modificadors a la composició de la membrana per disminuir la rigidesa, millorar la seva flexibilitat i solubilitat de l'anàlit que es vol extreure [2, 3].

La base del polímer aporta l'estructura i la força mecànica a la membrana. Majoritàriament s'utilitzen dos tipus de polímers, el clorur de polivinil (PVC) i el triacetat de cel·lulosa (CTA). El CTA, usat en aquest treball, és un polímer polar amb tres grups acetil que té la capacitat de formar enllaços d'hidrogen fortament orientats. Aquest fet provoca que sigui un polímer altament cristal·lí i, com a conseqüència, que proporcioni una gran estabilitat mecànica al CTA [6].

L'agent extractant habitualment es tracta d'un agent complexant o d'un bescanviador d'ions i rep el nom de portador. És el responsable de la unió amb l'anàlit i transportar-lo a través de la PIM, com a resultat de la solubilitat del complex o del parell iònic format, a la membrana. Un cop l'espècie ha difós ha través d'aquesta, l'anàlit és alliberat a la fase receptora. Habitualment s'utilitzen com a portadors els extractants que són útils en extracció líquid-líquid. Un exemple d'aquests és l'extractant bescanviador aniònic clorur de trioctilmetilamoni, de nom comercial Aliquat 336 [7]. Alguns d'aquests extractants, degut a les seves característiques químiques, es poden classificar com a líquids iònics.

1.4. Líquids iònics (LIs)

Els líquids iònics (LIs) són sals en estat líquid per sota els 100 °C i estan formats, generalment, per un catió orgànic que conté nitrogen o fòsfor i un anió orgànic o inorgànic. L'enllaç iònic és, normalment, més fort que les forces de Van der Waals entre les molècules dels líquids. És per aquest motiu que les sals tendeixen a fondre's a temperatures més altes que els altres sòlids. Els substituents del compost orgànic i el contra-íon determinen les propietats com el punt de fusió, la viscositat i solubilitat dels reactius. Els líquids iònics presenten l'avantatge de no ser volàtils, presentant així una toxicitat molt menor a la dels dissolvents amb baixos punts d'ebullició [8].

Algunes de les propietats més rellevants d'aquests compostos són la seva baixa volatilitat i pressions de vapor insignificants, és a dir, no s'evaporen a l'ambient. Per això són considerats com una alternativa més ecològica als dissolvents orgànics tradicionals. A més, tenen una elevada estabilitat tèrmica (al voltant d'uns 300°C), una elevada viscositat i una bona capacitat d'humectació. També són bons dissolvents i, alguns d'ells, són immiscibles en dissolvents orgànics, podent treballar així en sistemes amb dos fases. A partir d'un LI de composició senzilla, com pot ser el clorur de trioctilmetilamoni, es poden preparar LIs més específics per tal

d'interaccionar amb els anàlits d'interès i esdevenen *task-specific ILs* [9]. Aquests compostos han provocat avenços importants en química analítica com a agents extractants per diferents metalls [10].

Un exemple d'aquests Lls modificats és el tiosalicilat de trioctilmetilamoni (TOMATS) el qual, degut a la presència de l'àtom de sofre, s'ha mostrat molt eficaç en l'extracció de mercuri quan aquest LI s'utilitzava per impregnar carbó actiu obtingut de matèria vegetal [11].

1.5. Tècniques de mostreig: captadors passius

Per tal de controlar la qualitat de l'aigua es sol realitzar mostreig *in situ* seguit de l'extracció i determinació dels anàlits al laboratori. Aquest enfoc, però, només dóna informació de mesures puntuals i, per tant, la seva representativitat és molt baixa ja que en general les concentracions varien amb el temps i l'espai.

El mostreig passiu és un sistema que permet augmentar la representativitat de les dades i es basa en la transferència de l'anàlit del medi a una fase receptora en un dispositiu de mostreig, causada per una diferència entre potencials químics d'anàlit en els dos medis. Hi ha varis tipus de mostrejadors passius, la majoria s'aplica al control de qualitat de l'aire. En el cas de l'aigua, aquesta metodologia es troba en desenvolupament menys avançat. Un exemple d'aquests mostrejadors és el DGT (*Diffusive Gradients in Thin Films*). En aquests dispositius l'anàlit s'acumula en una fase extractant, com pot ser un gel impregnat amb resina, després de la seva difusió a través d'un gel. Un altre tipus de dispositius més recents són els dispositius amb membranes funcionalitzades. Aquestes incorporen un agent extractant en la seva composició (com pot ser un líquid iònic) i permeten el transport i la preconcentració de les espècies lliures o complexos del metall [5].

Les propietats de les PIMs tals com la seva versatilitat i la capacitat de transport facilitat de les espècies d'interès, fan que siguin adequades per a la construcció de dispositius de mostreig passiu. La principal millora respecte els DGT és que eviten etapes de pretractament, la mesura analítica pot tenir lloc *in situ* ja que la fase acumulada pot ser analitzada directament [5]. Aquests tipus de dispositius han mostrat ser eficients pel mostreig tant de compostos orgànics, com l'antibiòtic sulfametoxazol en mostres d'aigua natural [4], com per nutrients com l'amoni [5] o metalls com el zinc [12].

Aquests resultats prometedors posen en relleu la possibilitat de dissenyar aquests tipus de dispositius pel mostreig d'espècies tòxiques com és el cas del mercuri.

2. OBJECTIUS

L'objectiu principal d'aquest treball és estudiar la possibilitat d'utilitzar un sistema basat en membrana d'inclusió polimèrica amb diferents líquids iònics que pugui ser utilitzat com a mostrejador passiu per a la monitorització de mercuri.

Aquest objectiu general es desglossa en el següent:

- Avaluació de l'eficiència dels Lls tiosalicilat de trioctilmetilamoni (TOMATS) i salicilat de trioctilmetilamoni (TOMAS) com a extractants de mercuri en sistemes d'extracció amb dissolvent. Efecte del pH i de la matriu. Estudis d'elució.
- Preparació de membranes d'inclusió polimèrica amb els Lls estudiats. Estudis d'extracció i elució en discontinu.
- Disseny d'un dispositiu basat en PIM amb TOMATS i TOMAS per a la concentració de mercuri. Efecte de la concentració de metall. Efecte de la composició de la matriu.

2.1. Objectives

The main objective of this work is to study the possibility of using a system based on a polymer inclusion membrane (PIM) with different ionic liquids (ILs) that can be used as a passive sampler for mercury monitorization.

Thus main objective can be divided into the following ones:

- To evaluate the extraction abilities of ILs trioctylmethylammonium thiosalicylate (TOMATS) and trioctylmethylammonium salicylate (TOMAS) as mercury extractants in solvent extraction. Matrix and pH effect. Elution studies.
- To prepare PIMs with the studied ILs. Extraction and elution studies in batch mode.
- To design a PIM-based device with TOMATS and TOMAS for mercury preconcentration. Effect of both mercury content and matrix composition.

3. METODOLOGIA

3.1. Reactius

- Estàndard de Mercuri per ICP 1000 mg/L \pm 2 mg/L c(HNO₃)= 12% w/w (Fluka, Suïssa).
- Tiosalicilat de sodi (TCI, Tokyo).
- Salicilat de sodi (Fluka, Suïssa).
- Triacetat de Cel·lulosa (CTA) (Fluka, Suïssa).
- Clorur de trioctilmetilamoni (A336) (Sigma-Aldrich, EUA).
- Triclorometà estabilitzat amb etanol (CHCl₃) (Panreac, Espanya).
- Diclorometà (CH₂Cl₂) (Promochem, Alemanya).
- L-Cisteïna (Merck KGaA, Alemanya).
- Tiourea PA-ACS (TU) (Panreac, Espanya).
- Àcid etilendiamintetraacètic (EDTA) (Panreac, Espanya)
- Àcid Clorhídric 37% (Panreac, Espanya).
- Àcid Nítric 65% (Panreac, Espanya).
- NaCl (Fisher Chemical, Fisher Scientific, EUA).
- NaNO₃ (Panreac, Espanya).
- Bicarbonat de sodi (Panreac, Espanya).
- Clorur de calci hexahidrat (Panreac, Espanya).
- Sulfat de sodi (Merck KGaA, Alemanya).

3.2. Dissolucions

- Preparació d'una aigua sintètica que conté concentracions determinades d'unes sals concretes per tal de simular una aigua de pou natural. Aquesta aigua s'anomenarà aigua natural i la seva composició és:

[NaHCO₃] 2 mM, [CaCl₂·6H₂O] 1 mM, [Na₂SO₄] 0,5 mM

La concentració dels diferents ions és:

- | | |
|---|--|
| - [Na ⁺]= 69 ppm | - [Cl ⁻]= 71 ppm |
| - [HCO ₃ ⁻]= 122 ppm | - [SO ₄ ²⁻]= 48 ppm |
| - [Ca ²⁺]= 40 ppm | |

- Dissolució 1 ppm de Hg (II) pels estudis d'extracció; preparada a partir de la dissolució stock de 1000 ppm de $c(\text{HNO}_3) = 12\% \text{ w/w}$.

3.3. Aparells

- ICP-OES Agilent 5100 Synchronous Vertical Dual View (Agilent Technologies, Japó)
- Agitador magnètic Multistirrer 15 (Fisher Scientific, EUA).
- Agitador rotatori (Dinko, Espanya).
- Agitador múltiple KS250 basic (Ika Labortechnik, Alemanya).
- Balança analítica electrònica Cobos model ATX224 (Shimadzu, Japó).
- pH-metre MicroPH 2002 (Crison, Espanya).
- Centrífuga Rotofix 32A (Hettich Zentrifugen, Alemanya).
- Sistema d'aigua ultra pura Milli-Q (Millipore Iberica S.A., Espanya).

3.4. Preparació de les PIMs

Les membranes utilitzades en aquest treball van ser preparades a partir del polímer CTA i de dos líquids iònics, el TOMATS i el TOMAS. Aquests van ser sintetitzats a partir de l'extractant clorur de trioctilmetilamoni, conegut com a Aliquat 336.

L'obtenció i caracterització dels LIs estudiats en aquest treball es va realitzar segons es detalla a la referència [13]. L'estructura d'aquests líquids iònics es pot observar a la Figura 2 i a la Figura 3.

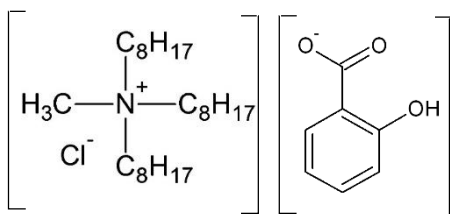


Figura 2. Estructura química del TOMAS.

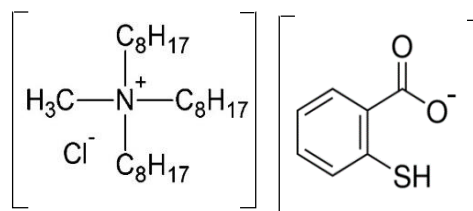


Figura 3. Estructura química del TOMATS.

L'aspecte del TOMATS i TOMAS un cop sintetitzats és la d'un líquid viscos, amb color marró i groc, respectivament, tal i com s'observa a la Figura 4.



Figura 4. Líquids iònics TOMATS i TOMAS un cop sintetitzats.

Per cadascun dels líquids iònics es van preparar PIMs de composició 50% CTA + 50% LI. El procediment que es va seguir per preparar aquestes membranes va ser:

1. Pesar 0,2 g de CTA en un vas de precipitats i afegir 20 mL de cloroform (CHCl_3). La mescla es deixa, tapada amb parafilm, en agitació magnètica durant 5 hores.
2. Addicionar 0,2 g de LI al vas de precipitats. Per realitzar-ho, es dissol aquesta quantitat en un vial amb CHCl_3 prèviament a l'addició, ja que es tracta d'un líquid viscos. La mescla es deixa, igualment tapada amb parafilm, en agitació magnètica durant 2 hores.
3. Un cop passat aquest temps, abocar la mescla en una placa de Petri i deixar evaporar el dissolvent durant 24 hores. Per tal que es tracti d'una evaporació lenta, es tapa la placa de petri tal i com s'observa a la Figura 5.
4. Finalment, extreure la membrana de la placa, abocant una petita quantitat d'aigua Milli-Q per facilitar-ne l'extracció, per les parets i amb compte, amb l'ajuda d'unes pinces.
5. Deixar assecar la membrana, pesar-la i guardar-la en un tall de paper prèviament rotulat, per tenir un control del pes, data i composició d'aquesta (veure Figura 6).



Figura 5. Preparació de les PIMs: evaporació del dissolvent.



Figura 6. PIM 50% CTA + 50% TOMAS amb el corresponent líquid iònic al fons.

3.5. Estudis de l'eficiència dels líquids iònics sintetitzats per a l'extracció de Hg (II): extracció líquid-líquid

Per tal d'estudiar el possible ús dels LIs com a extractants de Hg, el primer que es va realitzar són extraccions líquid-líquid, on s'avalua la distribució del solut, en aquest cas del mercuri, entre les dues fases immiscibles: la fase orgànica, que consta de 3 mL de la dissolució de LI (amb diclorometà com a dissolvent) i la fase aquosa, que consta de 3 mL de la dissolució de mercuri de concentració 1 ppm en medi NaNO_3 0,01 M.

En els estudis d'elució es van posar en contacte la dissolució orgànica carregada amb Hg amb una dissolució aquosa (que conté l'eluent).

Aquests experiments es van dur a terme en tubs que estan en contínua rotació a 35 rpm i, per tal de separar les fases, es van centrifugar, durant 3 minuts a 3500 rpm (veure Figura 7). Posteriorment, les mostres van ser analitzades per ICP-OES.

L'eficiència d'extracció es calcula segons l'equació (2):

$$\text{Extracció (\%)} = \frac{[\text{Hg}^{2+}]_{\text{inicial}} - [\text{Hg}^{2+}]_{\text{final}}}{[\text{Hg}^{2+}]_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (2)$$

Pel que fa a l'eficiència d'elució, aquesta es calcula segons l'equació (3):

$$\text{Elució (\%)} = \frac{[\text{Hg}^{2+}]_{\text{elüida}}}{[\text{Hg}^{2+}]_{\text{extreta fase org.}}} \times 100 \quad (3)$$



Figura 7. Experiments líquid-líquid. Tub en agitador a l'esquerra i centrífuga a la dreta.

3.6. Estudis de l'eficiència de les PIMs preparades per a l'extracció de Hg (II)

3.6.1. Estudis d'extracció i elució en discontinu

Un cop preparades les PIMs a partir dels líquids iònics sintetitzats, es va estudiar la seva eficiència per a l'extracció de mercuri per comparar-la amb la dels experiments líquid-líquid.

Per realitzar l'extracció, es van posar en contacte talls de membrana de mida 2x2 cm, prèviament pesats, amb 25 mL d'una dissolució de mercuri, tal i com es pot veure a la Figura 8.

Com en el cas anterior, també es van realitzar estudis d'elució de les PIMs, posant en contacte els talls de membrana que contenen Hg amb 25 mL d'una dissolució eluent.

Aquests experiments es van dur a terme en vasos de precipitats de vidre, tapats amb parafilm, i en contínua agitació orbital. Les mostres van ser analitzades, també, per ICP-OES.

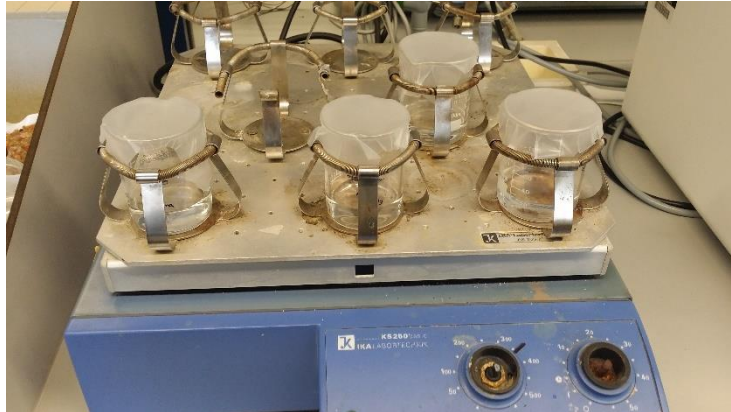


Figura 8. Experiments sòlid-líquid. Vaso de precipitats amb talls de membrana en agitador orbital.

Pel que fa als resultats, tant els percentatges d'extracció com d'elució es van calcular també segons les equacions (2) i (3).

3.6.2. Estudis de transport i preconcentració

Per a la preconcentració de metalls utilitzant sistemes de membrana, es van utilitzar dispositius que consten d'un tub de vidre obert per ambdós costats, un de més estret i un de més ample, enroscat a un tap amb un forat al mig, on hi va la membrana. Dins aquest tub de vidre s'introdueix 5 mL de la fase receptora (veure Figura 9 (a)) i tot aquest muntatge es sosté, mitjançant diferents utensilis, sobre un vas de precipitats (veure Figura 9 (b)). Aquest vas conté la fase aquosa que conté mercuri que es manté en agitació magnètica.

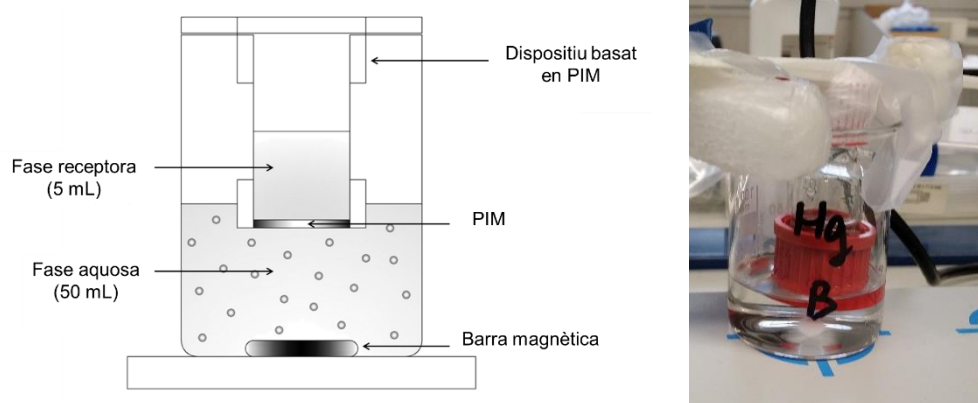


Figura 9. (a) Esquema del dispositiu. (b) Dispositiu real per a la preconcentració de mercuri utilitzant membranes.

Els resultats obtinguts s'expressen en termes d'eficiència de transport, calculada a partir de l'equació (4):

$$Eficiència\ de\ transport\ (\%) = \frac{[Hg]_{f.r.} \times V_{f.r.}}{[Hg]_{f.aq.} \times V_{f.aq.}} \times 100 \quad (4)$$

On $[Hg]_{f.r.}$ i $[Hg]_{f.aq.}$ és la concentració de mercuri de la fase receptora i de la fase aquosa, respectivament i on $V_{f.r.}$ i $V_{f.aq.}$ és el volum de la fase receptora i de la fase aquosa, respectivament.

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

Per tal d'avaluar si els líquids iònics TOMATS i TOMAS eren efectius per extreure mercuri, es van realitzar diferents experiments tant amb extracció amb dissolvent com amb sistemes de membrana. En ambdós casos es van utilitzar aquests líquids iònics en condicions semblants.

4.1. Estudis d'extracció líquid-líquid

4.1.1. Cinètica d'extracció: TOMATS

L'efectivitat del TOMATS com a extractant es va avaluar posant en contacte una dissolució del metall en un medi lleugerament salí i amb una dissolució orgànica del LI en diferents tubs i, un cop centrifugats, es va analitzar el mercuri extret a diferents temps de contacte. Els resultats es mostren a la Figura 10.

Condicions experimentals:

Fase aquosa: 3 mL d'una dissolució de Hg^{2+} 1 ppm en medi $NaNO_3$ 0,01 M (pH= 4,04).

Fase orgànica: 3 mL de $[TOMATS]= 6,05 \cdot 10^{-4}$ M en CH_2Cl_2 .

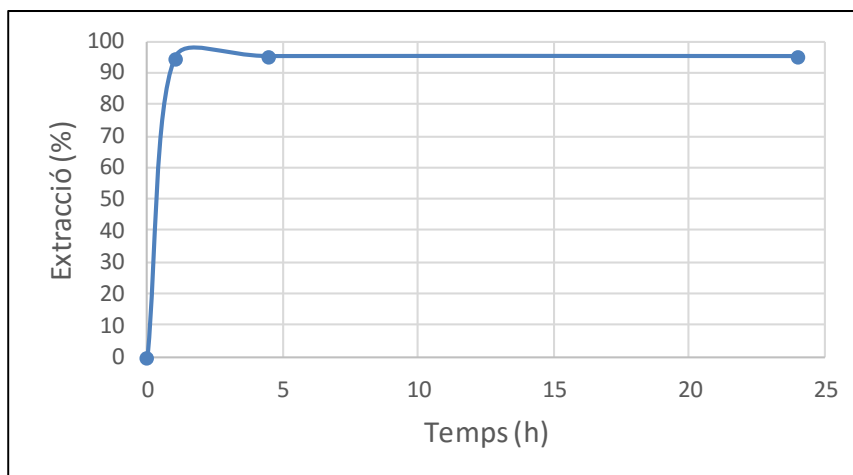


Figura 10. Extracció líquid-líquid d'una dissolució de mercuri amb el líquid iònic TOMATS.

Tal i com s'observa a la Figura 10, el TOMATS és un líquid iònic molt eficient per a l'extracció de mercuri, ja que aquest s'extreu quantitativament amb només una hora de contacte. Aquests resultats posen de manifest la gran afinitat d'aquest LI pel mercuri, com ja s'havia descrit a la referència [10], on es postula que la interacció del Hg(II) amb l'anió tiosalicilat té lloc per formació d'un quelat amb el grup carboxilat i el grup tiol de l'anió.

Malgrat no sigui l'objectiu d'aquest estudi, es pot apuntar que aquest líquid iònic podria ser molt útil en estudis de remediació per exemple d'aigües o sòls contaminats, com és el cas, per exemple, del riu Ebre, on es troba mercuri a nivells de 50 µg/g degut a les emissions de la planta electroquímica de Flix [1].

4.1.2. Eficiència d'extracció TOMATS i TOMAS: efecte del pH

Si bé s'ha comprovat que el TOMATS és un bon extractant, també es va voler avaluar el derivat amb anió salicilat com a possible lligand per extreure mercuri. Per això es van realitzar diferents experiments amb els dos lligands i utilitzant dissolucions de mercuri amb medi nitrat de sodi i a diferents valors de pH ja que l'especiació del metall pot variar, com es mostra a la Taula 1 (valors calculats amb el programa MINTEQ, referenciat en [14]). Els resultats de l'eficiència d'extracció es mostren a la Figura 11 per cadascun dels LIs.

Taula 1. Espècies de mercuri segons el pH i el medi de la dissolució en el que es troba.

pH	Concentració (% respecte el total)			
	Hg ²⁺	HgOH ⁺	Hg(OH) ₂	HgNO ₃ ⁺
2,5	88,08	7,87	3,77	0,28
4,91	0,034	0,80	99,17	0
5,76	0	0,11	99,89	0

Condicions experimentals:

Fase aquosa: 3 mL d'una dissolució de Hg²⁺ 1 ppm en medi NaNO₃ 0,01 M ajustada a diferents pH.

Fase orgànica: 3 mL de [TOMATS] i [TOMAS]= 6,05·10⁻⁴ M en CH₂Cl₂.

Temps: 24 hores.

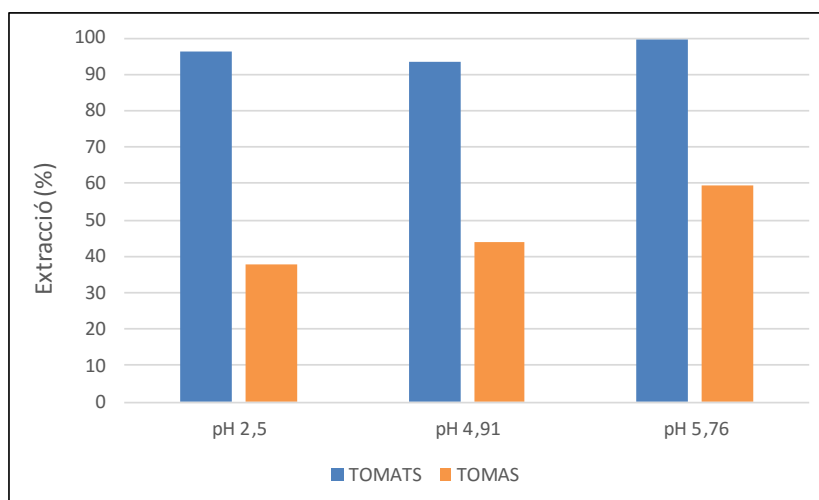


Figura 11. Extracció líquid-líquid d'una dissolució de mercuri a pH diferents amb els líquids iònics TOMATS i TOMAS.

Com es pot observar, el derivat amb tiosalicilat és més efectiu que el LI que conté salicilat. Aquests resultats eren d'esperar ja que és conegut que el Hg té més afinitat pel sofre que per l'oxigen. Tot i això, el TOMAS permet una extracció del 60% a valors de pH propers a 6. És interessant destacar que és la primera vegada que s'utilitza aquest lligand per extreure Hg i el fet que el complex que es forma sigui menys estable que el format quan l'anió conté sofre fa preveure que la seva retro-extracció pugui ser més efectiva.

També és important notar que malgrat les espècies majoritàries són diferents (Hg²⁺ a pH= 2,5 i Hg(OH)₂ a pH~ 5) el TOMATS extreu aquest metall de forma quantitativa.

4.1.3. Efecte del medi de la dissolució de Hg^{2+}

Per tal d'avaluar el possible ús d'aquests lligands com a extractants de mercuri per aigües naturals, es van realitzar diferents experiments variant el medi. Per això es van preparar dissolucions del metall amb altres medis com són NaCl o en una aigua natural. En tots els casos el pH de les dissolucions era àcid ja que es partia d'un stock de mercuri amb HNO_3 al 12% w/w.

A la Taula 2 es mostren també les diferents espècies de Hg en funció del medi (Font: MINTEQ).

Taula 2. Espècies de mercuri segons el medi en el que es troba.

Medi	pH	Concentració (% respecte el total)								
		Hg^{2+}	$HgOH^+$	$Hg(OH)_2$	$HgCO_3$ (aq.)	$HgOHCO_3^-$ (aq.)	$HgClOH$ (aq.)	$HgCl_2$ (aq.)	$HgCl_3^-$	$HgCl_4^{2-}$
NaNO ₃ 0,01 M	5,76	0	0,11	99,89	0	0	0	0	0	0
NaCl 0,01 M	2,84	0	0	0	0	0	0	90,53	9,03	0,44
Aigua Milli-Q	2,87	62,29	16,91	20,80	0	0	0	0	0	0
Aigua natural	5,55	0	0	45,10	0,14	0,92	44,76	8,91	0,178	0

Condicions experimentals:

Fase aquosa: 3 mL d'una dissolució de Hg^{2+} 1 ppm en diferents medis.

Fase orgànica: 3 mL de [TOMATS] i [TOMAS]= $9,98 \cdot 10^{-5}$ M en CH_2Cl_2 .

Temps: 24 hores.

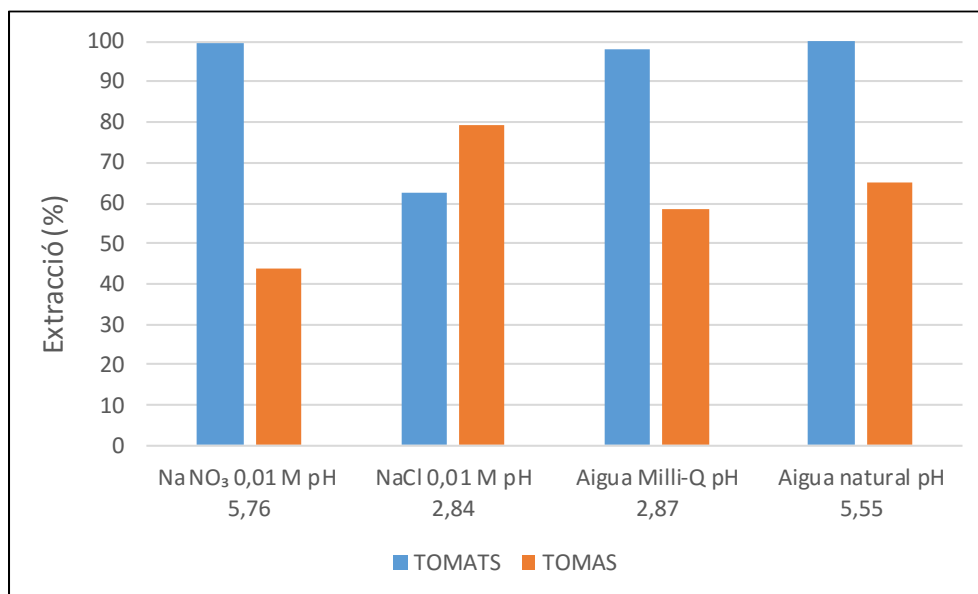


Figura 12. Extracció líquid-líquid d'una dissolució de mercuri en medis diferents amb els líquids iònic TOMATS i TOMAS.

Com es pot observar a la Figura 12, en tots els casos estudiats ha estat possible l'extracció de mercuri pels dos LI. Excepte en el cas del medi NaCl 0,01 M i pH àcid, el LI TOMATS s'ha mostrat més efectiu que el LI TOMAS en l'extracció del metall. En medi clorur, a diferència dels altres casos, l'espècie predominant és HgCl_2 i, per tant, es posa de manifest la importància de la composició del medi en posteriors estudis d'extracció amb aquest LI.

4.2. Estudis d'elució líquid-líquid amb els diferents líquids iònics

Es van realitzar també estudis d'elució per tal de veure si era possible recuperar el metall en una fase aquosa. Per això es van assajar diferents dissolucions sempre formades per altres lligands que formen complexos estables amb mercuri, com són la cisteïna i la tiourea que contenen àtoms de sofre (com es veu a la Figura 13) i l'EDTA, conegut agent quelant.

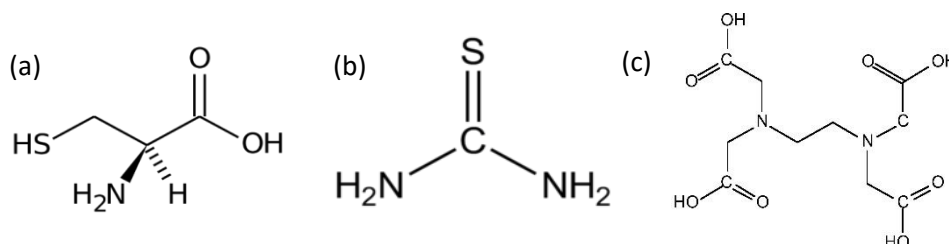


Figura 13. Estructura química de (a) cisteïna, (b) tiourea i (c) EDTA.

Condicions experimentals:

Fase aquosa: 3 mL d'un eluent.

Fase orgànica: 3 mL de LI amb Hg²⁺ extret.

Temps: 24 hores.

Taula 3. Eficiència d'elució en funció del LI utilitzat.

Eluent	Elució (%)	
	TOMATS	TOMAS
Tiourea 0,1 M	87,80	nd
Cisteïna 0,1 M	100,00	nd
EDTA 0,1 M	4,29	83,79

on nd= no s'ha determinat

Com es pot observar a la Taula 3, l'elució del mercuri extret amb TOMATS va ser quantitativa utilitzant una dissolució 0,1 M de cisteïna, i molt efectiva també utilitzant una dissolució de tiourea. En canvi, l'EDTA no va permetre eluir el mercuri extret degut a que el complex que es forma és menys estable que el format entre el Hg-TOMATS. És interessant destacar que aquest lligand sí va permetre recuperar el mercuri extret amb el TOMAS en un 84%. Aquest fet sembla confirmar el que s'havia postulat anteriorment, que el complex format amb l'anió tiosalicilat és més estable que el format amb el salicilat.

4.3. Extracció de Hg amb PIMs: estudis en discontinu

Basats en els resultats d'extracció i elució líquid-líquid, es van estudiar les eficiències d'extracció del TOMATS i del TOMAS incorporats a una PIM, com a extractant pel mercuri i la posterior elució amb varis eluents en sistemes en discontinu.

4.3.1. Cinètica d'extracció en medi NaNO₃: TOMATS

Per tal de determinar el temps d'equilibri, es va fer una cinètica d'extracció posant en contacte un tall de PIM de TOMATS amb una dissolució de mercuri (II). Partint d'un mateix experiment, es van treure mostres cada cert temps per a la posterior anàlisi i es va guardar el tall de membrana per a la posterior elució.

Condicions experimentals:

Fase aquosa: 25 mL d'una dissolució de Hg^{2+} 1 ppm en medi NaNO_3 0,01 M (ajustada a $\text{pH}= 4,04$ i a $\text{pH}= 2,50$).

PIM: 50% CTA + 50% TOMATS mida 2x2 cm.

Agitació orbital: 24 hores.

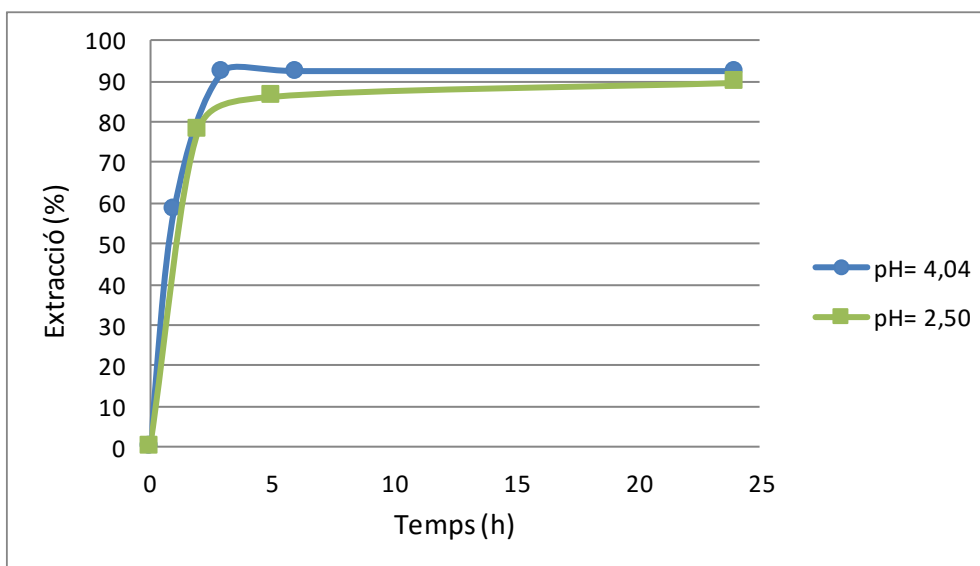


Figura 14. Extracció de mercuri amb PIM-TOMATS a diferent pH.

Tal i com s'observa a la Figura 14, malgrat el LI es troba incorporat en una matriu polimèrica, aquest és igual d'eficient que en els estudis d'extracció líquid-líquid. Ara bé, per tal que l'extracció sigui quantitativa cal augmentar el temps de contacte amb la PIM. Com era d'esperar, no s'observen diferències al variar el pH de 2,5 a 4.

4.3.2. Cinètica d'extracció en aigua natural: TOMATS i TOMAS

També es va voler avaluar l'eficiència del TOMAS. Per això es van realitzar diferents experiments amb els dos Lls i utilitzant una dissolució de Hg en aigua natural.

Condicions experimentals:

Fase aquosa: 25 mL d'una dissolució de Hg^{2+} 943,02 ppb en aigua natural ($\text{pH}= 7,71$).

PIM: 50% CTA + 50% TOMATS/TOMAS mida 2x2 cm.

Agitació orbital: 24 hores.

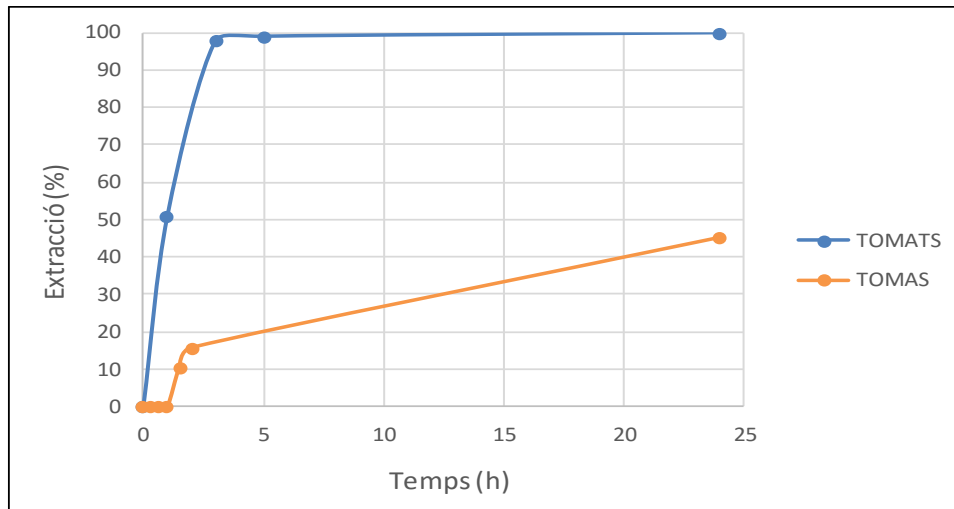


Figura 15. Extracció sòlid-líquid d'una dissolució de mercuri amb els líquid iònics TOMATS i TOMAS.

Com es pot observar a la Figura 15, el derivat amb tiosalicilat és més efectiu com a portador incorporat en una PIM que el LI que conté salicilat. Aquests resultats eren d'esperar tenint en compte els estudis líquid-líquid. Tot i això, el TOMAS permet una extracció de Hg propera al 50% en 24 hores de contacte.

4.4. Elució de Hg amb PIMs: estudis en discontinu

Els estudis d'elució es van realitzar a partir dels talls de PIM amb un contingut de Hg extret determinat. Per dur a terme els estudis d'elució es van posar en contacte aquests talls de membrana amb diverses dissolucions dels eluents assajats en l'extracció líquid-líquid.

Condicions experimentals:

Fase aquosa: 25 mL d'una dissolució d'un eluent.

PIM: 50% CTA + 50% TOMATS/TOMAS mida 2x2 cm.

Agitació orbital: 24 hores.

Taula 4. Eficiència d'elució de Hg utilitzant PIMs amb TOMATS i TOMAS.

Eluent	Eficiència d'elució (%)	
	TOMATS	TOMAS
EDTA 0,01 M	0	69,06
Cisteïna 0,1 M	100,00	71,52
Cisteïna 0,01 M	48,98	76,78
TU 0,1M	0	39,39
TU 0,1 M + HCl 0,01 M	67,34	nd

on nd= no s'ha determinat

Com es pot observar a la Taula 4, l'elució quantitativa del mercuri extreta amb TOMATS és possible utilitzant una dissolució de cisteïna 0,1 M. En aquest cas ni l'EDTA ni la tiourea van permetre eluir el metall extret, tot i que quan s'utilitzava una dissolució de TU a pH àcid va ser possible recuperar un 67% del metall. En el cas del TOMAS, l'eficiència d'elució varia entre un 70-76% utilitzant tant EDTA com cisteïna, i és d'un 40% utilitzant tiourea. De nou es posa de manifest que l'estabilitat del complex extret amb TOMATS és més estable que l'extret amb TOMAS.

4.5. Estudis de transport de Hg en dispositius que contenen PIMs amb TOMATS i TOMAS

Per tal d'estudiar la possibilitat d'utilitzar PIMs amb els Lls estudiats en dispositius per ser utilitzats com a mostrejadors passius per mercuri, es van realitzar diferents estudis per tal d'optimitzar les diferents fases que formen part d'aquest dispositiu. També és molt important comprovar si existeix una relació lineal entre el mercuri contingut en l'aigua i el mercuri transport a la fase receptora. Per això, es van dur a terme estudis de l'efecte de la concentració de metall variant la composició del medi.

4.5.1. Eficiència de transport en funció del LI

Primerament es van dissenyar dispositius amb PIMs formades pel 50% CTA i 50% TOMATS/TOMAS i utilitzant com fase receptora les dissolucions que s'havien mostrat eficients en l'elució del metall extret.

Condicions experimentals:

Fase aquosa inicial de mercuri: 50 mL d'una dissolució de Hg^{2+} 1 ppm en aigua natural.

Fase receptora: 5 mL d'una dissolució d'un eluent.

PIM: 50% CTA + 50% LI.

Agitació magnètica: 24 hores.

Taula 5. Experiments amb dispositius amb PIMs per a l'extracció de mercuri en mostres d'aigua natural.

PIM	Eluent	[Hg^{2+}] Fase aquosa (ppb)	[Hg^{2+}] Fase receptora (ppb)	Eficiència de transport (%)
TOMATS	Cisteïna 0,001 M	861,59	6074,27	70,5
	EDTA 0,01 M	863,03	121,57	1,4
TOMAS	EDTA 0,01 M + Cis 0,001 M	863,03	1580,62	18,3
	Cisteïna 0,001 M	861,59	920,88	10,7

Com es pot comprovar, va ser possible transportar mercuri a la fase receptora tant si la PIM contenia TOMATS com TOMAS. Com era d'esperar, el transport més eficient s'ha obtingut amb el LI TOMATS i utilitzant cisteïna com a fase receptora. En aquestes mateixes condicions, i utilitzant el LI amb l'anió salicilat, el transport de metall va ser un 60% menys efectiu. És de destacar que l'ús d'EDTA com a dissolució eluent per aquest LI no és efectiva i els millors resultats s'obtenen utilitzant una barreja d'EDTA i cisteïna. Els següents estudis es van realitzar utilitzant una PIM 50% CTA + 50% TOMATS i fixant la composició de la fase receptora com a cisteïna 0,001 M. No es van utilitzar concentracions més elevades d'aquest aminoàcid per tal d'evitar la seva pròpia permeació de la fase receptora cap a la fase aquosa, com s'ha vist en altres estudis [15], fet que inhibiria el transport de mercuri.

4.5.2. Dispositius PIM-TOMATS: efecte de la concentració de Hg i del medi

Per tal de comprovar si el mercuri concentrat a la fase receptora és proporcional al mercuri inicialment present a la fase aquosa, es van realitzar diferents estudis variant la concentració de mercuri a les mostres d'aigua.

Condicions experimentals:

Fase aquosa inicial de mercuri: 50 mL d'una dissolució de Hg^{2+} en aigua natural.

Fase receptora: 5 mL d'una dissolució de cisteïna 0,001 M.

PIM: 50% CTA + 50% TOMATS.

Agitació magnètica: 24 hores.

Taula 6. Experiments amb dispositius amb TOMATS per a l'extracció de mercuri en aigua natural.

[Hg ²⁺] fase aquosa (ppb)	[Hg ²⁺] fase receptora (ppb)	Eficiència transport (%)
50	418,34	83,7
200	1662,15	83,1
400	3107,33	77,7
500	3809,96	76,2
700	4980,91	71,2
1000	6074,27	60,7

Com es pot observar a la Taula 6, en el rang de concentració de metall estudiat, de 50 a 1000 ppb, l'eficàcia de transport al cap de 24 hores pren valors semblants del 60-80%. És de destacar que aquests dispositius es mostren molt eficients com a sistemes de preconcentració del metall, la qual cosa pot facilitar la seva anàlisi. Així, en el cas de mostres amb 50 ppb de mercuri, les quals no es poden analitzar directament amb ICP-OES, sí que és possible la seva anàlisi un cop concentrada la mostra amb el dispositiu.

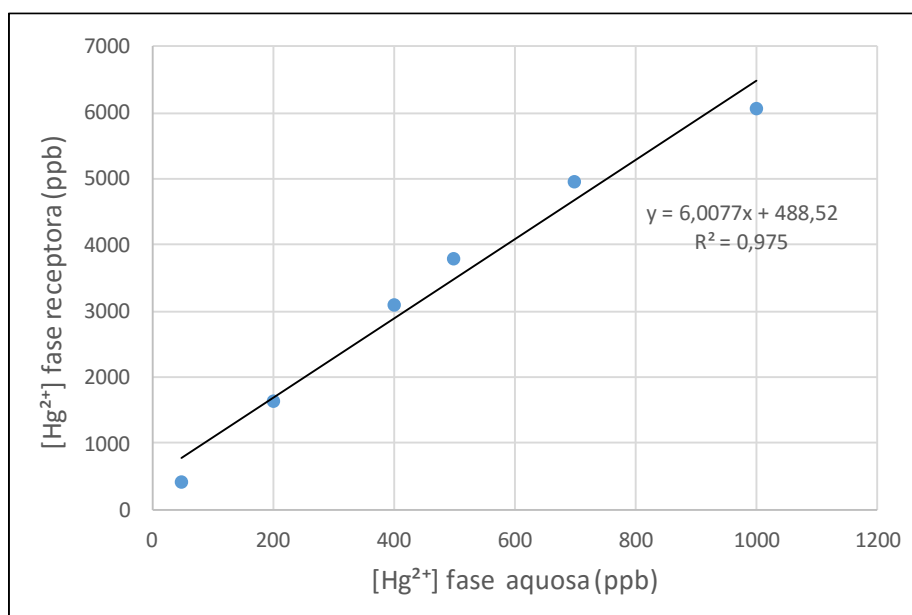


Figura 16. Relació entre la concentració de mercuri a la fase receptora i a la fase aquosa inicial de mercuri del dispositiu per a una dissolució en aigua natural.

A la Figura 16 es mostra la correlació entre el mercuri present a la fase aquosa i el mercuri recuperat a la fase receptora. Com es pot veure, hi ha una tendència lineal entre ambdues concentracions i aquest fet posa de manifest la possible utilitat d'aquest dispositiu per ser utilitzat com a captador passiu de mercuri en aigua natural. Per això, en un futur caldria realitzar

més experiments per estudiar l'efecte de les diferents variables que puguin afectar aquest sistema.

Atès que el mercuri també es pot trobar en mostres de contingut salí més elevat, com seria l'aigua de mar, es van realitzar estudis similars utilitzant dissolucions del metall en clorur de sodi 1 M. Els resultats es mostren a la Taula 7 i a la Figura 17.

Condicions experimentals:

Fase aquosa inicial de mercuri: 50 mL d'una dissolució de Hg^{2+} en medi NaCl 1 M.

Fase receptora: 5 mL d'una dissolució de cisteïna 0,001 M.

PIM: 50% CTA + 50% TOMATS.

Agitació magnètica: 24 hores.

Taula 7. Experiments amb dispositius amb TOMATS per a l'extracció de mercuri en una dissolució de clorur de sodi.

[Hg^{2+}] fase aquosa (ppb)	[Hg^{2+}] fase receptora (ppb)	Eficiència de transport (%)
50	251,77	50,4
400	591,32	14,8
700	749,49	10,7
1000	1449,39	14,5

Com es pot veure, malgrat també existeix una relació lineal, el transport en aquest medi salí és menys eficient ja que es troba en valors entre 10-50%. Aquest fet pot ser degut a què en aquestes condicions l'espècie majoritària present en l'aigua és $HgCl_4^{2-}$, la qual es pot transportar de manera menys eficient a través de la membrana. Aquest fet també s'havia observat en els estudis líquid-líquid en medi 0,01 M NaCl, on l'extracció de Hg per part del TOMATS era menys eficient. Caldria realitzar més experiments per tal de corroborar aquest fet.

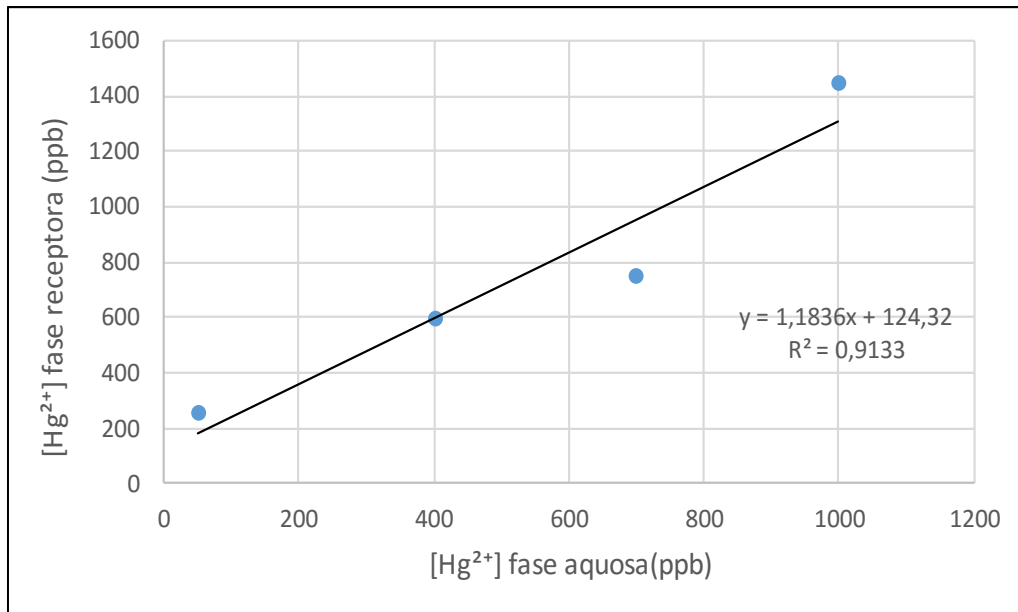


Figura 17. Relació entre la concentració de mercuri a la fase receptora i a la fase aquosa inicial de mercuri del dispositiu per a una dissolució en medi clorur de sodi.

El fet que la sensibilitat d'ambdues rectes depengui del medi, farà necessari preparar calibratges en aigua natural o en aigua de mar quan sigui necessari. Tot i això, és important remarcar la gran eficiència de les PIMs que incorporen TOMATS com a portador de Hg i la possibilitat de ser incorporades de manera efectiva en dispositius que permeten la seva monitorització.

5. CONCLUSIONS

Els resultats obtinguts en la realització d'aquest treball permeten extreure les següents conclusions:

- Els líquids iònics (LIs) TOMATS i TOMAS han resultat ser eficients per a l'extracció de mercuri a diferents pH i en diferents medis. El derivat amb tiosalicilat extreu de manera més eficient el metall que no el derivat amb salicilat.
- L'eficiència d'elució del mercuri extret amb el LI TOMATS varia en funció de l'eluent segons: Cisteïna 0,1 M > Tiourea 0,1 M >> EDTA 0,1 M. En aquest cas l'EDTA no ha permès eluir el mercuri extret degut a que forma un complex menys estable que el format entre Hg-TOMATS. Per contra, aquest eluent sí ha permès eluir el 84% de Hg extret amb TOMAS.
- S'han pogut preparar membranes d'inclusió polimèrica (PIMs) amb TOMATS i TOMAS. El primer ha resultat ser molt eficient per a l'extracció quantitativa de mercuri, independentment del medi i del pH, amb un 100% d'eficiència d'extracció en un temps de contacte de 3 hores. En el segon cas, el LI s'ha mostrat menys eficient essent l'extracció del 50% en 24 h.
- Utilitzant un dispositiu que conté una PIM de composició 50% CTA + 50% TOMATS i una dissolució receptora de cisteïna 0,001 M, ha estat possible preconcentrar el mercuri present en mostres d'aigua natural. S'ha demostrat que hi ha una correlació lineal entre la concentració de Hg a la fase aquosa i a la fase receptora.

5.1. Conclusions

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

- The ionic liquids (ILs) TOMATS and TOMAS have been resulted efficient for mercury extraction in different pH and different media. Thiosalicylate derivate extracts the metal in a more efficient way comparing to the salicylate one.
- Mercury elution efficiency with TOMATS IL changes according to the eluent as follows: Cysteine 0,1 M > Thiourea 0,1 M >> EDTA 0,1 M. In this case EDTA cannot elute mercury because the complex that is formed is less stable than the one formed between Hg-TOMATS. However, this eluent allows the 84% elution of TOMAS-extracted mercury.
- It has been possible to prepare polymer inclusion membranes (PIMs) with TOMATS and TOMAS. The first one turned out to be very efficient for the quantitative extraction of mercury, independently of the media and the pH, with a 100% extraction efficiency in 3 hours of contact. In the second one the IL was less efficient with a 50% extraction efficiency in 24 hours.

The use of a PIM-based device with a composition of 50% CTA + 50% TOMATS and a 0,001 M cysteine receptor solution, it was possible to preconcentrate the mercury present in natural water samples. It has been demonstrated that exists a lineal correlation between the Hg concentration in aqueous phase and the receptor phase.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Turull, "Desarrollo de la técnica DGT para la determinación de mercurio y otros metales en agua y su aplicación en el tramo bajo del río Ebro," Universitat de Barcelona, 2015.
- [2] A. L. D. Villarejo, "Ecotoxicología y acción toxicologica del mercurio," pp. 1–25.
- [3] C. Baird, *Química ambiental*. Editorial Reverté, 2001.
- [4] A. Garcia-rodríguez, C. Fontàs, V. Matamoros, M. I. G. S. Almeida, R. W. Cattrall, and S. D. Kolev, "Development of a polymer inclusion membrane-based passive sampler for monitoring of sulfamethoxazole in natural waters . Minimizing the effect of the fl ow pattern of the aquatic system," *Microchem. J.*, vol. 124, pp. 175–180, 2016.
- [5] M. I. G. S. Almeida, A. M. L. Silva, R. A. Coleman, V. J. Pettigrove, R. W. Cattrall, and S. D. Kolev, "Development of a passive sampler based on a polymer inclusion membrane for total ammonia monitoring in freshwaters," *Anal. Bioanal. Chem.*, pp. 3213–3222, 2016.
- [6] L. D. Nghiem, P. Mornane, I. D. Potter, J. M. Perera, R. W. Cattrall, and S. D. Kolev, "Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs)," vol. 281, pp. 7–41, 2006.
- [7] G. S. Almeida, R. W. Cattrall, and S. D. Kolev, "Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs)," vol. 416, pp. 9–23, 2012.
- [8] T. D. Ho, C. Zhang, L. W. Hantao, and J. L. Anderson, "Ionic Liquids in Analytical Chemistry: Fundamentals, Advances, and Perspectives," 2014.
- [9] J. Mikkola and R. Sjo, "Aliquat 336 1 — a versatile and affordable cation source for an entirely new family of hydrophobic ionic liquids { {," pp. 250–255, 2006.
- [10] L. Fischer, T. Falta, G. Koellensperger, A. Stojanovic, D. Kogelnig, M. Galanski, R. Krachler, B. K. Keppler, and S. Hann, "Ionic liquids for extraction of metals and metal containing compounds from communal and industrial waste water," *Water Res.*, vol. 45, no. 15, pp. 4601–4614, 2011.
- [11] A. A. Ismaiel, M. K. Aroua, and R. Yusoff, "Palm shell activated carbon impregnated with task-specific ionic-liquids as a novel adsorbent for the removal of mercury from contaminated water," *Chem. Eng. J.*, vol. 225, pp. 306–314, 2013.
- [12] G. S. Almeida, C. Chan, V. J. Pettigrove, R. W. Cattrall, and M. In, "Development of a passive sampler for Zinc (II) in urban pond waters using a polymer inclusion membrane," vol. 193, 2014.
- [13] C. Martínez, "Síntesi i caracterització de líquids iònics. Estudis d'extracció i elució de metalls," Universitat de Girona, 2016.
- [14] J. Petter, "Visual MINTEQ," 2013. [Online]. Available: <http://vminteq.lwr.kth.se/>.
- [15] E. López, "Task-specific ionic liquid trioctylmethylammonium thiosalicylate: Synthesis, characterization and uses in separation systems for Pd and Pt recovery," Universitat de Girona, 2015.