

**Títol del treball:** Preparació de membranes funcionalitzades de  
bescanvi catiònic per a estudis d'especiació d'ions metàl·lics

---

Estudiant: Claudia Garcia Velasco  
Correu electrònic: [claudiagave2@hotmail.com](mailto:claudiagave2@hotmail.com)

Grau en Química

Tutor: Victòria Salvadó  
Empresa/institució: Universitat de Girona

Vistiplau tutor (i cotutor\*):

Nom del tutor: Victòria Salvadó

Nom del cotutor\*:

Empresa / institució: Universitat de Girona

Correu(s) electrònic(s): victoria.salvado@udg.edu

\*si hi ha un cotutor assignat

Data de dipòsit de la memòria a secretaria de coordinació: 06/2019

## Resum

La legislació actual relativa a la contaminació per metalls estableix valors límit basats en la determinació de les seves concentracions totals, malgrat que aquest valor no proporciona informació sobre la distribució, mobilitat, disponibilitat biològica i toxicitat dels metalls. Diferents estudis han demostrat que les espècies catióniques (ions metàl·lics lliures) són més biodisponibles que altres espècies que s'hagin pogut formar en les aigües i caldria avançar en el coneixement de l'especiació química dels metalls i en la seves propietats adverses com toxicitat i capacitat de bioacumulació per establir límits de concentració basats en les espècies.

La tècnica de separació per membrana es pot utilitzar com a tècnica d'especiació en el laboratori quan s'aplica a una mostra d'aigua o directament en el medi aquàtic utilitzant dispositius (mostrejadors passius) que permeten realitzar alhora la presa de mostra i la separació de les espècies i per tant, permet estudiar la biodisponibilitat de metalls en aigües. La tècnica de membrana de Donnan (DMT) és una de les més utilitzades. La DMT es basa en un procés d'intercanvi catiònic en una membrana, on el metall lliure present a una fase donadora es transporta a la fase acceptor degut a la diferència de potencial químic que s'estableix entre les dues bandes de la membrana. Quan s'utilitzen membranes de bescanvi iònic comercial aquest procés de transport sol ser molt lent i per aquest motiu s'han desenvolupat altres tipus de membranes com les compostes o les membranes funcionalitzades (pore-filled membranes).

En aquest estudi, s'han preparat i caracteritzat membranes funcionalitzades de bescanvi catiònic per fotopolimerització utilitzant tres suports de membrana comercials: el polifluorur de vinilidè (PVDF), el polipropilè (PP) i poliètersulfona (PES) que també diferien en el tamany de porus. Els suports utilitzats tenien dues formes geomètriques diferents: membrana plana i membrana de fibra buida tubular. Per funcionalitzar els suports es partia d'un monòmer l'àcid 2-Acrilamida-2-metil-1-propansulfònic (AMPS), que aportava el grup funcional, un entrecruador, un iniciador de la polimerització, un espaiador i un solvent i posteriorment es genera el polímer funcionalitzat PAMPS per fotopolimerització *in situ*. En el cas del suport PES, també s'ha utilitzat per la preparació de les membranes funcionalitzades el monòmer Bis[2-(metacrilòiloxi)etil] fosfat que conté el grup funcional fosfat i al fotopolimeritzar-se formava el polímer P(bisMEP). Les membranes preparades s'han caracteritzat per FTIR, SEM i microanàlisi EDX. La presència dels polímers en els suports de membranes s'ha determinat mitjançant espectroscòpia FTIR que permet obtenir informació sobre els grups funcionals presents en les membranes. La morfologia i la distribució del polímer en els porus s'ha visualitzat mitjançant les imatges obtingudes per rastreig SEM i amb el microanàlisi EDX s'obtingué la composició elemental de les mostres.

Una vegada preparades les membranes, s'ha avaluat la seva eficiència en transport de Zn(II) en un sistema de membrana que es podria aplicar a l'especiació de Zn(II) en aigües naturals. Els resultats obtinguts no han estat els esperats atès que la distribució del polímer en els porus no era homogènia en algunes de les membranes i que la presència del polímer no millorava el transport del metall.

## Resumen

La legislación actual relativa a la contaminación por metales establece valores límites basados en la determinación de concentraciones totales, este valor de concentración total no proporciona información sobre la distribución, movilidad, disponibilidad biológica y toxicidad de los metales. Varios estudios han demostrado que las especies catiónicas denominadas iones metálicos libres, son más biodisponibles que otras especies que se puedan haber formado en las aguas. Sería necesario avanzar en el conocimiento de especiación química de los metales y en las propiedades adversas como toxicidad y capacidad de bioacumulación para establecer límites de concentraciones basados en las especies.

La técnica de separación por membrana se puede usar como técnica de especiación en el laboratorio cuando se aplica a una muestra de agua o directamente en el medio acuático usando dispositivos que permitan realizar simultáneamente la presa de muestra y la separación de las especies, por lo tanto, permiten estudiar la biodisponibilidad de los metales en aguas. La técnica de membrana de Donnan (DMT) es una de las más usadas. Esta se basa en un proceso de intercambio catiónico en una membrana, donde el metal libre presente en la fase dadora es transportado a la fase aceptora debido a la diferencia de potencial químico que se produce entre las dos bandas de la membrana. Cuando se usan membranas de intercambio iónico comercial, el proceso de transporte es lento y por este motivo se han desarrollado otros tipos de membrana como las compuestas o las funcionalizadas (pore-filled membranes).

En el presente estudio, se han preparado membranas funcionalizadas de intercambio catiónico por fotopolimerización usando tres soportes de membrana comercial: el polipropileno (PP), fluoruro de polivinilideno (PVDF) y polietersulfona (PES) que difieren en la mida de los poros. Los soportes usados tenían dos formas geométricas distintas: membrana plana y membrana de fibra tubular. Para funcionalizar los soportes se partía de un monómero el ácido 2-Acrilamida-2-metil-1-propansulfónico (AMPS), que aportaba el grupo funcional, un entrecruzador, un iniciador de la polimerización, espaciador y un solvente, posteriormente se genera el polímero funcionalizado PAMPS por fotopolimerización *in situ*. Para los soportes PES, también se ha usado el monómero Bis[2-(metacrililoxi)etil] fosfato para la preparación de las membranas. Este contiene el grupo fosfato y al fotopolimerizarse forma el polímero P(bisMEP). La membranas preparadas se han caracterizado por FTIR, SEM i microanálisis EDX. La presencia de los polímeros en los soportes de membrana se ha determinado mediante la espectroscopia FTIR ya que permite obtener información de los grupos funcionales. La morfología y la distribución del polímero en los poros se ha visualizado a través de las imágenes obtenidas en el rastreo SEM, con el microanálisis EDX se ha obtenido la composición elemental de las muestras.

Preparadas las membranas, se ha evaluado su eficiencia en el transporte de Zn(II) en un sistema de membrana que se podría aplicar a la especiación del Zn(II) en aguas naturales. Los resultados obtenidos no han sido los esperados debido a que la distribución del polímero en los poros no era homogénea en algunas membranas y que la presencia del polímero no mejoraba el transporte del metal.

## Abstract

The current legislation of metal pollution establishes the limit values based on the determination of total concentrations, this total concentration value don't provide information about the distribution, mobility, biological availability and toxicity of metals. Recent studies have been demonstrated that cationic species are more bioavailability than other species forms in water. It would be necessary to advance in the knowledge of chemical speciation of metals and properties such as toxicity and bioaccumulation capacity to establish the limits of concentration based on the species.

The membrane separation technique, it can be used like speciation technique in the laboratory when it applies to water samples. One of the most used techniques is a Donnan membrane technique (DMT). The concept of this technique is based on a cationic exchange process in a membrane, a potential difference generated between the two phases of the membrane causes the cationic exchange and, as a result, the metal that was initially in the feed phase is transported to the strip phase. In commercial exchange ionic membranes the metal transport is slow and for this reason it has been developed another types of membrane like pore-filled membranes.

In this research, pore-filled cation-exchange membranes have been prepared by photopolymerization using different membrane supports (PP, PVDF, PES), however, these supports differ in pore size. These membrane supports have two different geometric forms: sheet membrane and hollow-fiber. To functionalize the supports, 2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS) was used as a monomer, a crosslinker, a UV-initiator, spacer and a solvent have been also used. Finally, a polymer PAMPS was obtained. For PES supports, the monomer Bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate was also used to do the membrane synthesis. This last one, contains a phosphate group and forms the polymer P(bisMEP). Finally, the pore-filled membranes have been characterized by FTIR, SEM and EDX microanalysis. By IR they have been obtained information about functional groups of the membranes, however, with SEM they have been obtained information about morphology and how the polymer was in the pores of host membranes. The elemental composition of the pore-filled membranes was obtained with Microanalysis EDX.

Finally, the efficiency of pore-filled membranes synthetized was evaluated on zinc transport in a membrane system. This system it could be apply in the zinc speciation in natural waters. The results weren't the expected for two reason: one could be the no homogeneous repartition of polymer in some membranes and the other could be that the polymer didn't improve the transport of the metal.

## Índex

1. Introducció .....	5
2. Objectives.....	10
3. Metodologia .....	11
3.1 Reactius .....	11
3.2 Aparells.....	11
3.3 Instruments .....	11
4. Preparació de les membranes funcionalitzades de bescanvi catiònic .....	12
4.1 Procediment general.....	12
4.2 Monòmers utilitzats. ....	12
4.3 Modificacions procediment general .....	13
4.3.1 Modificació del temps d'impregnació.....	13
4.3.2 Preparació de la solució del monòmer.....	13
4.3.3 Millora de la impregnació de les membranes.....	13
4.3.4 Variació del percentatge d'iniciador .....	13
4.3.5 Efecte del tipus de membrana de suport i del tamany dels porus .....	14
4.4 Experiments amb membrana composta P2Fan/SDS/PVDF de fibra tubular .....	14
4.5. Condicionament de les membranes preparades .....	14
5. Procediment experiments de transport de Zn(II) .....	14
5.1 Membranes fibra tubular .....	14
5.2 Membranes planes.....	16
6. Caracterització de les membranes .....	16
6.1 Quantitat de microgel ancorat a les membranes polimeritzades.....	16
6.2 Caracterització FTIR.....	16
6.3 Caracterització SEM i Microanàlisi per EDX .....	16
7. Resultats i discussió.....	17
7.1 Quantitat de microgel ancorat a les membranes funcionalitzades .....	17
7.2 Caracterització FTIR.....	19
7.3 Caracterització SEM i microanàlisi SDX .....	24
7.4 Aplicació transport de zinc .....	27
8. Conclusions.....	31
9. Bibliografia .....	32

## 1.Introducció

Els estàndards de qualitat de vida a la societat han millorat gràcies als avenços científics i tecnològics i al desenvolupament de molts productes tecnològics que requereixen de materials metàl·lics per a la seva fabricació. Aquesta demanda ha fet que les activitats industrials basades en la extracció i refinació de metalls, ja realitzades en l'antiguitat, s'hagin intensificat així com les activitats relacionades amb el processament, recuperació i reciclatge de metalls. L'increment en l'ús de materials metàl·lics, les males pràctiques en els processos d'extracció i de producció i els residus que es generen, ha provocat un increment en les concentracions dels metalls en el medi ambient (aigua, sòls, biota i aire).<sup>[1]</sup>

Així doncs, la presència d'aquests metalls en el medi ambient es deu principalment a dos orígens un seria degut a un origen antropogènic quan aquests provenen d'activitats humanes contaminants i l'altre un origen natural quan procedeixen de les roques i sòls, les quals contenen metalls en el seu interior i aquests són alliberats a través de la meteorització. Una altra font natural seria a partir de les erupcions volcàniques, les cendres que es produeixen i els incendis, els quals incrementen posteriorment els nivells de metalls en els sòls.

Les activitats metal·lúrgiques, abans esmentades, les activitats agrícoles, on s'utilitzen molts fertilitzants o plaguicides que contenen metalls i la deposició de residus són les principals fonts antropogèniques. Durant molts processos industrials s'utilitzen metalls pesants i els residus que es produeixen són abocats en el medi ambient principalment en aigües. Els metalls són persistents, és a dir, no poden ser degradats. En el medi aquàtic, es poden transformar a través de processos físico-químics i biològics que faciliten la seva distribució, mobilitat i bioacumulació en funció de les característiques físico-químiques de les diferents espècies generades.

La mobilitat dels metalls en el medi depèn de factors com el pH, el potencial redox i la especiació química d'aquests.

No tots els metalls són contaminants, alguns com els anomenats essencials, són necessaris a concentracions traça pel cicle vital dels éssers vius i poden esdevenir tòxics a grans concentracions. Com exemples de metalls essencials tenim el Zn, el Fe, el Cu i el Co. D'altres, no participen en cap funció biològica i poden ser tòxics pels organismes vius a diferents nivells de concentració que depenen del metall, de la seva especiació i de factors com la forma en que el metall ha interaccionat amb l'organisme com podrien ser la inhalació o la seva ingesta. Les espècies metàl·liques del Cr, Hg, Pb, Cd i l'As són tòxiques, en el cas de l'arsènic, la toxicitat de l'As(III) és deu vegades superior a la de l'As(V) mentre que en el cas del crom, el Cr(VI) és més tòxic que el Cr(III).<sup>[2]</sup>

Així doncs, la determinació de la concentració total dels metalls presents en el medi aquàtic no proporciona informació sobre la seva distribució, mobilitat, disponibilitat biològica i toxicitat. Cal conèixer les espècies químiques dels elements per a avaluar els riscos associats a la seva presència en el medi aquàtic, sòls o biota atès que la toxicitat dels metalls és proporcional a la facilitat de ser absorbits pels organismes vius. Diferents estudis han demostrat que les espècies catióniques (ions metàl·lics lliures) són més biodisponibles que els complexos que poden haver-se format per interacció dels ions metàl·lics amb lligands presents en l'aigua com per exemple OH<sup>-</sup>, clorurs, substàncies húmiques i fúlviques, etc.<sup>[3]</sup>

La legislació actual relativa a la contaminació per metalls es basa en establir valors basats en la determinació de les seves concentracions totals, caldria avançar en el coneixement de l'especiació química dels metalls en les diferents matrius ambientals i en la seves propietats adverses com toxicitat

i capacitat de bioacumulació i en una legislació ambiental basada en la concentració màxima acceptable de les diferents espècies.<sup>[4]</sup>

La contaminació per metalls de les aigües superficials es deu principalment a l'abocament d'aigües residuals procedents d'indústries, que solen tenir pHs àcids la qual cosa facilita la mobilitat i disponibilitat per animals i plantes. La legislació ambiental requereix que aquests efluentis industrials siguin tractats abans de l'abocament de les aigües residuals al medi aquàtic.

**Taula 1:** Valors límits de concentració de metalls en abocament al medi

Crom total: 5 mg/L	Crom hexavalent: 3 mg/L
Bari: 20 mg/L	Cadmi: 0,5 mg/L
Coure: 30 mg/L	Ferro: 10 mg/L
Magnesi: 2 mg/L	Mercuri: 0,1 mg/L
Níquel: 10 mg/L	Plom: 1 mg/L
Zinc: 5mg/L	

Existeixen diverses tècniques de tractament per eliminar i reduir el contingut en metalls d'aquests efluentis, a continuació s'expliquen les més usades:

**Intercanvi iònic:** és el procés a través del qual els ions que es troben en solució es transfereixen a una matriu sòlida, de manera que s'alliberen ions de la mateixa càrrega. En aquest procés els ions no es modifiquen químicament.

**Adsorció:** en aquesta tècnica s'utilitzen materials amb carbó actiu, biopolímers, argiles, zeolites com adsorbents que s'utilitzen per remoure colorants iònics, metalls pesants i/o materials radioactius.

**Precipitació química:** en aquest procés es modifica el pH del medi per facilitar la precipitació dels metalls. Aquests són precipitats en forma d'hidròxids mitjançant l'addició de calç o hidròxid de sodi per tal d'eleva el pH d'aquesta fins al punt d'aconseguir la mínima solubilitat d'aquests i una posterior eliminació d'aquests mitjançant floculació/coagulació o sedimentació.

**Separació per membrana:** les membranes actuen com a barreres semipermeables a través de les quals no poden passar totes les espècies presents en el medi. La membrana pot ser un sòlid, un líquid i fins i tot un gas, i la seva funció és evitar el contacte entre les fases, limitant el moviment de les molècules a través seu d'una manera molt específica. Les tècniques de membranes més utilitzades són: electrodiàlisi, nanofiltració, osmosi inversa, ultrafiltració i membrana de Donnan.<sup>[5]</sup>

### **Tècniques de membrana**

La tècnica de separació per membrana també permet estudiar la biodisponibilitat de metalls en sòls i aigües biomimetitzant el transport, que es produeix per difusió, i l'absorció d'ions metàl·lics en els organismes vius (transferència a través de la membrana biològica).<sup>[6]</sup> El sistema de membrana es pot utilitzar com a tècnica d'especiació en el laboratori quan s'aplica a una mostra d'aigua o directament en el medi aquàtic utilitzant dispositius (mostrejadors passius) que permeten realitzar alhora la presa de mostra i la separació de les espècies.<sup>[7]</sup>

- **Tècnica membrana de Donnan**

És un procés d'intercanvi iònic i forma part del funcionament de les membranes. Una membrana d'intercanvi iònic, es posiciona entre dues solucions o fases: la donadora i l'acceptora. El mecanisme bàsic d'aquesta tècnica són les reaccions d'intercanvi iònic dels grups funcionals del suport polimèric amb els ions metàl·lics i/o els ions  $H^+$  o  $OH^-$ . Així doncs, els ions d'interès, seran transportats a través de la membrana a partir del gradient de potencial electroquímic que es genera entre les dues fases, fins que s'assoleix l'equilibri de Donnan a les dues interfases de la membrana. En l'equilibri el potencial electroquímic és el mateix per a cada component present en les dues fases.<sup>[8]</sup>

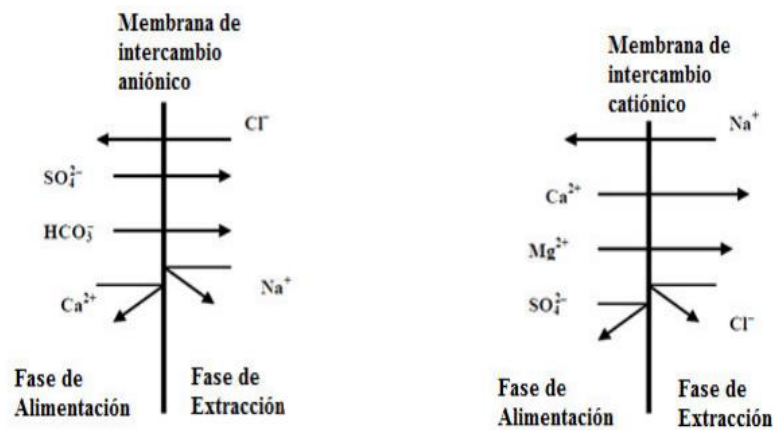
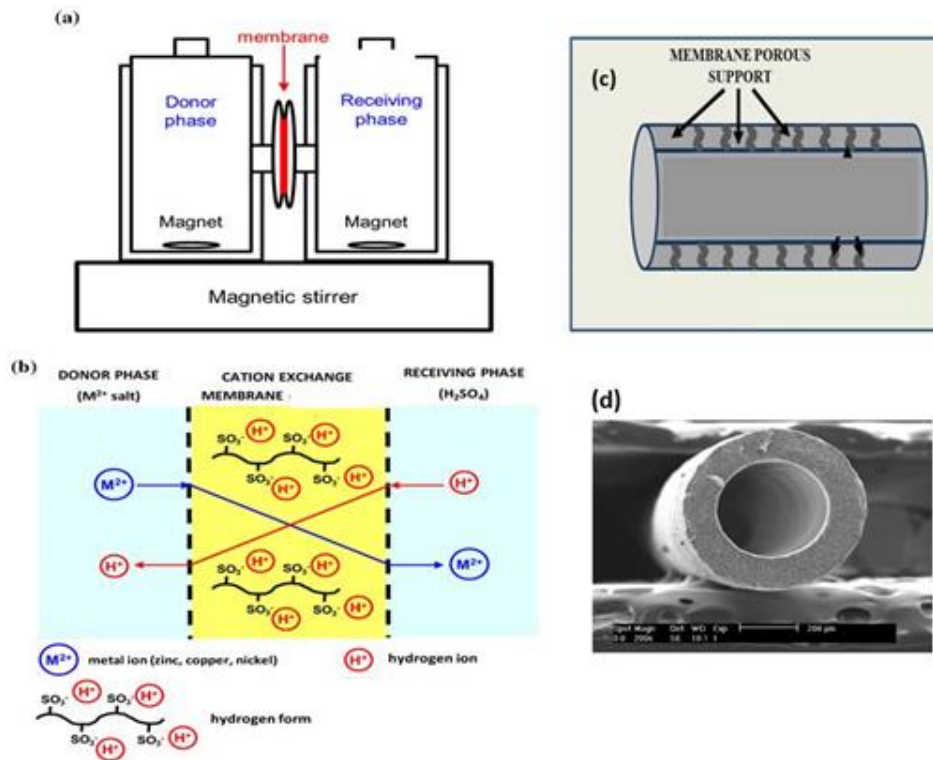


Figura 1: Esquema funcionament tècnica de Donnan<sup>[1]</sup>

Les membranes d'intercanvi iònic, actuen com a barrera selectiva i avui en dia, són utilitzades per disminuir la concentració de certs metalls pesants en medis aquàtics. Així doncs, les membranes polimèriques d'intercanvi iònic poden ser de dos tipus: membranes d'intercanvi aniónic, les quals contenen grups carregats positivament i per altra banda, les membranes d'intercanvi catiónic que aquestes contenen grups carregats negativament.<sup>[9]</sup>





**Figura 2:** A) Esquema del sistema de membrana plana; b) Membrana de Donnan de bescanvi catiónic; c) membrana tubular de fibra buida (Hollow-fiber) i d) Imatge SEM de la secció transversal d'una membrana de polipropilè de fibra buida.

En la majoria de membranes comercials d'intercanvi iònic, la matriu d'aquestes consisteix en polímers hidrofòbics com per exemple el poli(ètersulfona) (PES), poli(ètercetona) (PEK), poliimida (PI), fluorur de polivinilidè (PVDF) i poliestirè (PP) on els grups que aporten càrrega funcional generalment són: sulfonats ( $-\text{SO}_3^-$ ), carboxilats ( $-\text{COO}^-$ ) i fosfonats ( $-\text{PO}_3^{2-}$ ). En les membranes d'intercanvi catiónic, amines primàries ( $-\text{NH}_2$ ). Mentre que en les d'intercanvi aniónic: amines secundàries ( $-\text{N}^+\text{H}_2\text{R}$ ), amines terciàries ( $-\text{N}^+\text{HR}_2$ ) i amoni quaternari ( $-\text{N}^+\text{R}_3$ ).<sup>[1]</sup>

Les membranes compostes s'obtenen a partir d'un suport polimèric i un polímer amb capacitat de bescanvi catiónic que es fixa a la seva superfície, aquestes són més selectives i presenten millors capacitats de transport que les membranes de bescanvi iònic comercials. Polímers conductors com les polianilines (PANI) o el polipirrol (PPY), sintetitzats química o electroquímicament en presència d'agents dopants s'utilitzen per preparar membranes compostes de bescanvi iònic.<sup>[10]</sup>

Amb l'objectiu de incrementar l'especificitat de les membranes es poden immobilitzar lligands específics en la matriu polimèrica de la membrana desenvolupant-se les anomenades membranes d'inclusió polimèrica (PIM). Aquestes membranes són més estables que les membranes líquides suportades (SLM), que es basen en la solubilització del lligand en una fase líquida (membrana líquida) que omple els microporus del suport polimèric, però tenen l'inconvenient de què el transport dels ions és més lent.<sup>[11]</sup>

Les membranes polimèriques on s'han funcionalitzat els porus (PFPM, Pore-functionalized polymer membranes), també anomenades membranes de lloc fixe o membranes funcionalitzades, són estables i el transport dels ions és més ràpid que en el cas de les PIMs. La seva estabilitat es deu al fet de què els grups funcionals es troben units per enllaços covalents a un polímer que omple els porus de la membrana. Per a preparar aquest tipus de membranes, s'impregnen els porus del suport amb una solució de polimerització que conté un monòmer amb el grup funcional, un entrecruador, un iniciador

de la polimerització, un espaiador i un solvent i posteriorment es genera el polímer funcionalitzat per fotopolimerització *in situ*.<sup>[12]</sup>

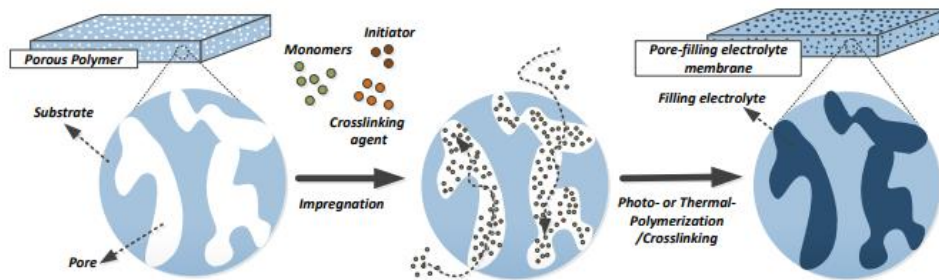


Figura 3: Concepte PPFM<sup>[13]</sup>

En aquest estudi, s'han preparat i caracteritzat membranes funcionalitzades de bescanvi catiònic utilitzant tres diferents suports de membrana comercials: el polifluorur de vinilidè (PVDF), el polipropilè (PP) i el poliètersulfona (PES). Els suports utilitzats tenien dues formes geomètriques diferents: membrana plana (sheet membrane) i membrana de fibra buida tubular (hollow-fiber).

Una vegada preparades s'ha avaluat el transport de Zn(II) en sistemes de membrana que es podien aplicar a l'especiació de Zn(II) en aigües naturals. També s'ha avaluat el transport de Zn(II) utilitzant un sistema de membrana composta format per una membrana de fibra tubular buida impregnada amb una solució de polifluoroanilina dopada amb dodecil sulfat de sodi (SDS) en una relació de (1:2).

## 2.Objectives

The main objectives of this project are to synthesize and characterize pore-filled cation-exchange membranes prepared by photopolymerization and to evaluate their performance in transporting Zn(II) ions. In the light of the aforementioned, the aims of this study are as follows:

- To study the effect of the monomer percentage in the preparation of pore-filled cation-exchange membranes by in situ photopolymerization.
- To investigate the effect of different membrane supports (PP, PVDF, PES) in the synthesis of the pore-filled membranes and their characterization by FTIR and SEM.
- To study the transport properties of the pore-filled membranes when monomers having different functional groups are used.
- To evaluate the applicability of these membranes in the transport of Zn(II) ions.

### 3. Metodologia

#### 3.1 Reactius

- Àcid 2-Acrilamida-2-metil-1-propansulfonic (Sigma-Aldrich, Alemanya)
- Bis[2-(metacrililoixi-)etil] fosfat (Sigma-Aldrich, Alemanya).
- 2,2-Dimetoxi-2-fenilacetofenona (Sigma-Aldrich, Alemanya)
- Dimetilacrilat de etilenglicol (Sigma-Aldrich, Alemanya)
- (3-Aminopropil)trimetoxisilà (Sigma-Aldrich, Alemanya)
- Metanol (Sigma-Aldrich, Alemanya)
- Solució de Polifluoroanilina dopada amb dodecil sulfat de sodi (SDS) (1:2) (polímer sintetitzat al laboratori).
- N,N-Dimetilformamida (Sigma-Aldrich, Alemanya)
- Aigua doblement desionitzada, (Milli-Q Plus System, Millipore)
- Nitrat de Sodi (Reag.Ph.Eur) (PanReac, Espanya)
- Àcid nítric 65% (PanReac, Espanya)
- Àcid clorídric 37% (PanReac, Espanya)
- Solució estàndard de 1000µg/mL de zinc (SPEX CertiPrep, Regne Unit)
- Suports de membrana tubular de fibra buida hidrofòbica de polipropilè 0,2 µm (Accurel<sup>®</sup> PP S6/2, Membrana GmbH, Alemanya). Gruix: 0,45 mm, diàmetre intern: 1,8 mm i porositat: 73%.
- Suports de membrana, hidrofílica PVDF 0,45 µm (Durapore, HVLPO4700, Merck Millipore Ltd). Gruix: 125 mm, 70% porositat i diàmetre 47 mm.
- Suports de membrana hidrofílica PVDF 0,22 µm (Durapore, GVVPO4700, Merck Millipore Ltd). Gruix: 125 mm, 70% porositat i diàmetre 47 mm.
- Suports de membrana PES 0.1µm (GVS). Diàmetre 47mm.

#### 3.2 Aparells

- Agitador magnètic amb placa calefactora (OVAN)
- Agitador magnètic, MULTISTIRRER (VELP Scientifica)
- Estufa (P Selecta)

#### 3.3 Instruments

- Làmpada UV (HAMAMATSU).
- Espectrofotòmetre FITR Carey 630 ( Agilent Technologies, Estats Units)
- Espectrofotòmetre d'emissió per plasma amb microones 420 MP-AES equipat amb un automostrejador SPS4 (Agilent technologies, Estats Units )
- Microscopi Electrònic de Rastreig ZEISS DSM-960A
- Sistema de microanàlisi de raig X per separació de energies (EDX) Link Isis L200B. Resolució: 135 eV
- Balança analítica electrònica (COBOS precision).

## 4. Preparació de les membranes funcionalitzades de bescanvi catiònic

### 4.1 Procediment general

Per la síntesi de les membranes funcionalitzades, cal preparar una solució de polimerització per tal d'impregnar els porus dels suports de les diferents membranes comercials utilitzades. Cal doncs, un monòmer, un espaiador, un entrecruador, un iniciador UV i el solvent.

Primer cal preparar la solució de polimerització, aquesta es prepara de la següent manera: es dissol el monòmer en una proporció 5:1 amb l'espaiador juntament amb l'entrecruador Dimetilacrilat de etilenglicol (EGDM) al 5% mol respecte el monòmer en una barreja 1:1 de metanol i dimetilformamida (DMF). Per últim cal afegir un percentatge, que es va variar al llarg dels experiments, de 2,2-Dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA) que és l'iniciador de la fotopolimerització..

Una vegada preparada la solució de polimerització, ja es poden impregnar les membranes. S'han fet servir dos tipus de membranes: membrana plana (sheet membrane) i membrana de fibra buida tubular (hollow-fiber). Es deixen submergides en la solució de polimerització. El temps de contacte es va anar variant al llarg dels experiments.

Transcorregut el temps d'impregnació, cal eliminar l'excés de solució de polimerització adherida en la superfície de cada membrana. Tot seguit, s'exposen les membranes a la làmpada UV a 365 nm durant un mínim de 20 minuts.

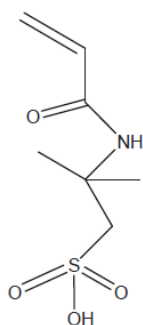
Per últim, es renten i s'assequen a l'estufa a 60°C durant una hora. Segons el tipus de membrana es van utilitzar diferents solucions de rentat.

És important anotar el pes inicial de les membranes i el pes final per tal de calcular la quantitat de microgel ancorat a les membranes per a poder determinar la quantitat de polímer incorporat al suport.

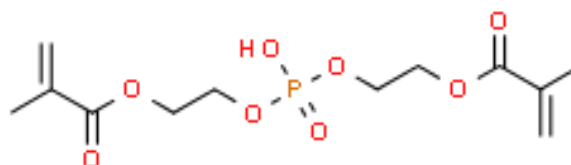
Durant aquest procés es van enregistrar els espectres IR de una membrana suport (blanc) i de la membrana impregnada i ja fotopolimeritzada per fer un seguiment de la reacció de funcionalització de la membrana.<sup>[14]</sup>

### 4.2 Monòmers utilitzats.

El primer monòmer utilitzat és l'àcid 2-Acrilamida-2-metil-1-propansulfonic (AMPS), aquest està funcionalitzat amb un grup sulfònic i al fotopolimeritzar-se forma un polímer orgànic que pot interaccionar electrostàticament amb els cations metàl·lics presents en el medi bescanviant els protons del grup sulfònic pels ions.



**Figura 5:** àcid 2-Acrilamida-2-metil-1-propansulfonic (AMPS)



**Figura 4:** monòmer Bis[2-(methacriiloixi)ethyl] fosfat

El segon monòmer utilitzat és el Bis[2-(methacrililoixi)etil] fosfat (figura 5), en aquest, el grup fosfat és el que interacciona amb els cations metàl·lics del medi bescanviat els protons dels grup fosfat pels ions. Amb el monòmer AMPS es van preparar membranes PP, PVDF i PES però amb el segon monòmer descrit només es van preparar membranes PES.

### **4.3 Modificacions procediment general**

Es van realitzar algunes modificacions del procediment general, a continuació es comenten les modificacions introduïdes.

#### **4.3.1 Modificació del temps d'impregnació**

Es seguí el mateix procediment general però es va modificar el temps d'impregnació de les membranes, en aquest cas, en comptes de deixar-les tota la nit, es van deixar submergides 1h 30min per tal d'evitar que les membranes quedessin adherides a la placa Petri.

Finalment, transcorregut el temps d'impregnació, la posterior irradiació UV i els rentats i l'assecat corresponent, es procedí a pesar les membranes.

#### **4.3.2 Preparació de la solució del monòmer**

Es va partir de la meitat de les quantitats de reactius i un canvi important que es realitzà va ser que es va dissoldre prèviament el monòmer en una mescla de metanol i aigua 1:1. Un cop dissolt s'afegí a la resta de reactius per tal d'acabar de preparar la solució de polimerització.<sup>[15]</sup>

Un cop preparada, es van impregnar les membranes, les planes es van deixar submergides durant 5h i 30min i en canvi les tubulars tota la nit.

Transcorreguts els temps d'impregnació es van irradiar a la làmpada UV 20 min, es van rentar amb metanol i aigua calenta i finalment es van assecar a l'estufa de 60°C durant una hora.

#### **4.3.3 Millora de la impregnació de les membranes**

Es va decidir que un possible factor que podia condicionar la polimerització de les membranes era el temps d'impregnació, en aquesta síntesi la solució de polimerització es va preparar de la mateixa manera que en l'apartat anterior. Però en aquest cas, les membranes planes es van deixar submergides durant tota la nit i les tubulars es van deixar també tota la nit completament submergides.

La irradiació i rentats va ser exactament iguals als apartats anteriors.

#### **4.3.4 Variació del percentatge d'iniciador**

Durant els experiments es van realitzar diferents síntesis emprant diferents quantitats d'iniciador de fotopolimerització, concretament de l'1%, 2%, 3% i 4% respecte al monòmer. Es va fer aquests canvis per tal de comprovar el fet de si aquest influïa en la polimerització de les membranes i d'aquesta manera aconseguir un increment de pes de les membranes.

#### 4.3.5 Efecte del tipus de membrana de suport i del tamany dels porus

Com s'ha comentat en la introducció s'han utilitzat diferents tipus de suport en el cas de les membranes planes: membranes hidrofílica de PVDF 0,45 i 0,22  $\mu\text{m}$  i membranes PES de 0,1 $\mu\text{m}$ . En el cas de les membranes de fibra tubular buida eren hidrofòbiques de polipropilè de 0,20  $\mu\text{m}$  i de 30 cm de llargada

#### 4.4 Experiments amb membrana composta P2Fan/SDS/PVDF de fibra tubular

Respecte a les membrana de fibra tubular de 30cm de llargada, també es van impregnar amb una solució de polifluoroanilina dopada amb dodecil sulfat de sodi (SDS) en una relació de (1:2), aquesta no es va preparar prèviament, ja se'n disposava en el laboratori.

Es van deixar submergides per immersió les membranes tota la nit en aquesta solució. Transcorregut aquest temps, es van deixar assecar a temperatura ambient durant 24 hores. Tot seguit, es van rentar amb aigua Mili-Q i es van assecar a l'estufa a 70°C durant una hora. Després, es van submergir durant una hora en una solució d'HCl 0,1M i es van rentar amb aigua. A continuació es van rentar amb NaOH 0,1M durant una hora i per últim es van deixar submergides en HCl 1M 24 hores.<sup>[16]</sup>

Finalment, es va estudiar l'aplicació d'aquestes membranes compostes de fibra tubular pel transport de zinc.

#### 4.5. Condicionament de les membranes preparades

Un cop preparades les membranes funcionalitzades, es preparà HCl 0,1M i es van deixar les membranes submergides tota la nit. Mitjançant la immersió en HCl 0,1M s'aconseguí la forma protonada de les membranes. Un cop protonades, es va procedir a realitzar els experiments de transport de zinc.

### 5. Procediment experiments de transport de Zn(II)

Al treballar amb dos tipus de membranes diferents, per realitzar l'estudi de l'aplicació de les membranes pel transport de zinc s'han seguit dos procediments diferents. En el cas de les membranes planes s'han utilitzat cel·les de transport mentre que per les membranes tubulars, el muntatge ha estat diferent. A continuació s'explica detalladament els procediments seguits per a cada membrana.

#### 5.1 Membranes fibra tubular

Es preparà una solució de 100 ppm de zinc a partir d'una solució estoc de zinc de 1000ppm de la següent manera:

$$C \cdot V = C' \cdot V'$$

$$100 \text{ ppm} \cdot 0,1 \text{ L} = 1000 \text{ ppm} \cdot V'$$

$$V' = 0,001 \text{ L} \rightarrow 10\text{mL de la solució estoc}$$

$$C \cdot V = C' \cdot V'$$

$$100 \text{ ppm} \cdot V = 0,5 \text{ L} \cdot 2 \text{ ppm}$$

$$V = 0,001 \text{ L} \rightarrow 10 \text{ mL} \text{ d' } 100 \text{ ppm}$$

En un matràs aforat de 500mL, s'hi addicionen 10mL de la solució de zinc de 2ppm i s'enrasa amb  $\text{NaNO}_3$  0,1M prèviament preparat.

El contingut del matràs aforat (fase donadora) s'aboca en un vas de precipitats de 600mL i es prepara el muntatge (Figura 6). El tros de 30 cm de la membrana tubular de fibra buida prèviament impregnada/polimeritzada ha de quedar totalment submergit en els 500 mL de fase donadora. Tot seguit, s'introdueixen a l'interior del tub de fibra buida 500 $\mu$ L d' $\text{HNO}_3$  0,1M (fase acceptora) i el sistema es deixa en agitació durant 24 hores. Per a monitoritzar el transport de Zn(II), s'agafen mostres de 2mL de la fase donadora a temps prefixats, 1h, 2h, 4h i 24h. Al final de l'experiment, es recupera la solució receptora de l'interior de la fibra en un matràs aforat de 10mL que s'arrasa amb àcid nítric 0,1M.

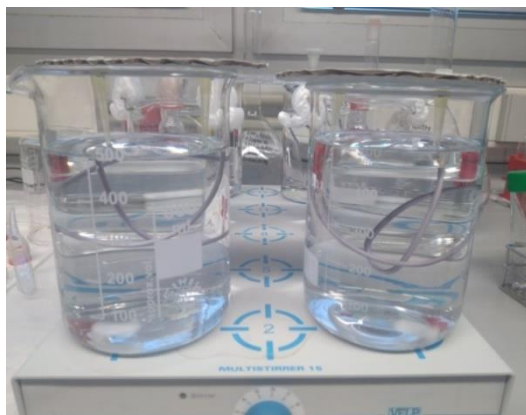
Per tal d'estudiar si la modificació de la membrana contribueix a millorar el transport de zinc, es va realitzar un experiment en les mateixes condicions utilitzant una membrana no modificada (blanc).

Les mostres, la solució inicial i la fase receptora es van analitzar per ICP-AES a una longitud d'ona de 213.857nm per tal de determinar la concentració de zinc. Prèviament es va construir la recta de calibració analitzant solucions patró de concentracions: 0.3, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 i 5 mg/L de Zn(II). Els patrons es van preparar a partir d'una solució de 100 ppm preparada per dilució de la solució estoc de 1000 ppm de zinc en el mateix medi que les mostres:

$$C \cdot V = C' \cdot V'$$

$$100 \text{ ppm} \cdot V = 0,1 \text{ L} \cdot 5 \text{ ppm}$$

$$V = 5 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5 \text{ mL}$$



**Figura 6:** Muntatge per experiments amb membranes tubulars



**Figura 7:** Cel·la de transport



## 5.2 Membranes planes

En el cas de les membranes planes es van utilitzar cel·les de transport (Figura 7) per estudiar el transport de zinc.

Les cel·les de transport contenen dos compartiments, separats per un espai circular on és situa la membrana. Un compartiment correspon a la fase donadora (feed) i l'altre compartiment correspon a la fase acceptora (stripping). En aquests experiments es van utilitzar 200mL de  $\text{HNO}_3$  0,1M, prèviament preparat, com a fase acceptora mentre que com a fase donadora es van utilitzar 200mL d'una solució de 4ppm de Zn(II) en medi  $\text{NaNO}_3$  0,1M. La solució de 4ppm de Zn(II) es va preparar per dilució d'una solució de 100 ppm preparada a partir de l'estoc de 1000 ppm.

Una vegada preparades les solucions de cada compartiment es van deixar en agitació durant 24 hores i com en el cas de les tubulars, es va anar retirant 2ml de la solució donadora i de l'acceptora a temps establerts 1h, 2h, 4h i 24h.

Per les membranes planes també es va realitzar l'experiment amb un blanc, és a dir, una membrana no modificada.

Les mostres es van analitzar seguint el procediment descrit en l'anterior apartat.

## 6. Caracterització de les membranes

### 6.1 Quantitat de microgel ancorat a les membranes polimeritzades.

La quantitat de polímer ancorat a les membranes es va determinar a partir del pes de la membrana abans ( $W_i$ ) i després de la polimerització ( $W_f$ ), utilitzant la relació gravimètrica que es mostra a continuació:

$$\text{Massa microgel} = \frac{(W_f - W_i)}{W_i}$$

**Equació 1:** càlcul del microgel<sup>[14]</sup>

### 6.2 Caracterització FTIR

L'espectroscòpia infraroja és una tècnica que s'utilitza per identificar els grups funcionals presents en les mostres. És a dir, permet conèixer la composició d'una mostra ja que dona informació dels tipus d'enllaços presents en aquesta.

Les membranes polimeritzades s'han caracteritzat per la tècnica FTIR a partir de comparar l'espectre FTIR d'una mostra de la membrana de suport i de la membrana modificada on es poguessin visualitzar les bandes o pics corresponents als grups funcionals del polímer.

### 6.3 Caracterització SEM i Microanàlisi per EDX

Les membranes també ha sigut caracteritzades per la tècnica SEM (Scanning Electron Microscope) la qual, proporciona una imatge de la superfície de les membranes i també es va determinar la composició elemental en diferents punts de la membrana modificada per microanàlisi.

## 7. Resultats i discussió

### 7.1 Quantitat de microgel ancorat a les membranes funcionalitzades

El control de l'increment de pes de la membrana suport abans i després de la seva funcionalització, ha sigut un dels paràmetres que ens ha permès determinar si s'estava incorporant polímer als porus de les membranes i en funció de si hi havia o no increment de pes modificar el percentatge d'iniciador o altres condicions de la síntesi per aconseguir la polimerització.

Com ja s'ha comentat anteriorment, una de les modificacions introduïdes en el procediment va ser la de reduir el temps d'impregnació de les membranes amb la solució de polimerització. Com s'ha comentat en l'apartat 4.3.1, si es deixaven les membranes en contacte amb la solució de polimerització tota la nit, quedaven adherides a les plaques Petri i no es podien separar sense trencar-se. Per aquest motiu es va reduir al tens de temps d'impregnació a 1h i 30min. En la Taula 2 es mostren els resultats obtinguts en membranes de fibra tubular i membranes PVDF planes de de 0,45µm.

**Taula 2:** Massa de microgel ancorat a les membranes PVDF de 0,45 µm i de fibra tubular de polipropilè ( temps impregnació: 1h i 30min).

PP 0,20 µm (30 cm)	Pes inicial	Pes final	Massa microgel	PVDF 0,45 µm	Pes inicial	Pes final	Massa microgel
Tubular 1	0,2342g	0.2351g	0.0038g	Plana 1	0,1247g	0,1247g	0g
Tubular 2	0.2347g	0.2360g	0.0055g	Plana 2	0,1228g	0,1228g	0g
Tubular 3	0.2357g	0.2371g	0.0059g	Plana 3	0,1250g	0,1250g	0g

Com es pot observar en la taula 2, les membranes planes no van augmentar de pes després de la fotopolimerització. En canvi, en les membranes tubulars sí que s'observa un petit increment degut a la incorporació del polímer als porus de les membranes. Atès el poc increment de pes, es va decidir incrementar el temps d'impregnació de les membranes en la solució de polimerització a 5 hores i 30 min en el cas de les membranes tubulars i deixar les membranes planes submergides tota la nit per a intentar aconseguir més quantitat de microgel ancorat a les membranes.

Al mateix temps, es va modificar el procediment de preparació de la solució de polimerització, solubilitzant prèviament el monòmer en aigua i metanol 1:1. A la taula 3 es mostren els resultats obtinguts després de fer aquests canvis.

**Taula 3:** Massa de microgel ancorat a les membranes planes de 0,45 µm submergides durant 5h i 30min i de fibra tubular submergides durant tota la nit. Monòmer prèviament dissolt amb aigua i metanol 1:1

PP 0,20 µm (30 cm)	Pes inicial	Pes final	Massa microgel	PVDF 0,45 µm	Pes inicial	Pes final	Massa microgel
Tubular 1	0.2614g	0.2629g	0.0057g	Plana 1	0,1266g	0,1314g	0.0379g
Tubular 2	0.2598g	0.2616g	0.0069g	Plana 2	0,1249g	0,1291g	0.0336g
Tubular 3	0.2569g	0.2589g	0.0078g	Plana 3	0,1256g	0,1305g	0.0390g

Com es pot veure pels resultats obtinguts, amb les modificacions introduïdes en el procediment de polimerització s'ha incrementat el pes final de les membranes. En el següents experiments es va decidir incrementar el volum de solució d'impregnació per a les membranes tubulars per assegurar que queden totalment submergides i incrementar el temps d'impregnació per les membranes planes de PDVF de 0,45µm. Com es pot observar a la Taula 4, millorant la impregnació de les membranes de fibra tubular

es va aconseguir un considerable augment de pes respecte als resultats anteriors (taules 2 i 3). En canvi, per les membranes planes, no s'aconseguí un augment de pes significatiu.

**Taula 4:** Massa de microgel adherida a les membranes de PVDF 0,45  $\mu\text{m}$  i de fibra tubular de PP submergides durant 24 hores en la solució de polimerització.

PP 0,20 $\mu\text{m}$ (30 cm)	Pes inicial	Pes final	Massa microgel	PVDF 0,45 $\mu\text{m}$	Pes inicial	Pes final	Massa microgel
Tubular 1	0.2332g	0.2396g	0.0274g	Plana 1	0,1246g	0,1247g	0.0008g
Tubular 2	0.2409g	0.2486g	0.0319g	Plana 2	0,1254g	0,1255g	0.0008g
Tubular 3	0.2326g	0.2357g	0.0133g	Plana 3	0,1250g	0,1252g	0.0016g

Tot tenint en compte que s'havien aconseguit bons resultats en el cas de les membrana de fibra buida que té un tamany de porus de 0,2 $\mu\text{m}$ , es va decidir utilitzar com a suport membranes de PVDF però en aquest cas de mida de porus 0,22 $\mu\text{m}$  i membranes PES de 0,10  $\mu\text{m}$ . El procediment de polimerització no es va modificar.

**Taula 5:** Massa de microgel ancorat membranes de PVDF 0,22 $\mu\text{m}$  i PES 0,1 $\mu\text{m}$  submergides durant 24hores.

PVDF 0,22 $\mu\text{m}$	Pes inicial	Pes final	Massa microgel	PES 0,1 $\mu\text{m}$	Pes inicial	Pes final	Massa microgel
Plana 1	0,1335g	0.1355g	0.0150g	Plana 1	0,0800g	0,0954g	0.1925g
Plana 2	0.1328g	0.1349g	0.0158g	Plana 2	0,0767g	0,0874g	0.1395g
Plana 3	0.1307g	0.1440g	0.1018g	Plana 3	0,0765g	0,0826g	0.0797g

Com es pot observar en la Taula 5, el tamany del porus té una gran afectació en la incorporació del polímer en el porus de la membrana atès que quan més petit és el porus més fàcilment queden reblerts de polímer funcionalitzat. Les síntesis dels polímers de les taules 2,3,4 i 5 es van fer utilitzant un 2% d'iniciador de polimerització respecte el monòmer. Amb l'objectiu d'investigar l'efecte del percentatge d'iniciador sobre el procés de polimerització, es van preparar membranes modificades utilitzant un 3 i un 4% d'iniciador respecte el monòmer sobre un suport de PVDF de 0,22 $\mu\text{m}$  i un de PES de 0,1  $\mu\text{m}$ . En el cas de les membranes de PES, quan es va utilitzar un 2% d'iniciador i un cop acabat el procés de polimerització, estaven tant deformades que no es van poder assajar en la cel.la de transport. Per aquest motiu, es va preparar la solució de polimerització per les membranes PES 0,1  $\mu\text{m}$  amb un 1% d'iniciador respecte el monòmer. En tots els casos el temps d'impregnació va ser 24 hores.

**Taula 6:** Massa de microgel incorporat a les membranes de PVDF 0,22 $\mu\text{m}$  preparades amb un 3 i 4% d'iniciador respecte el monòmer

PVDF 0,22 $\mu\text{m}$ 3% iniciador	Pes inicial	Pes final	Massa microgel	PVDF 0,22 $\mu\text{m}$ 4% iniciador	Pes inicial	Pes final	Massa microgel
Plana 1	0,1324g	0.1390g	0.0498g	Plana 1	0,1328g	0,1428g	0.0753g
Plana 2	0.1339g	0.1406g	0.0500g	Plana 2	0,1340g	0,1772g	0.3224g
Plana 3	0.1335g	0.1407g	0.0539g	Plana 3	0,1326g	0,1603g	0.2089g

**Taula 7:** Resultats obtinguts membrana PES preparada amb el 1% d'iniciador

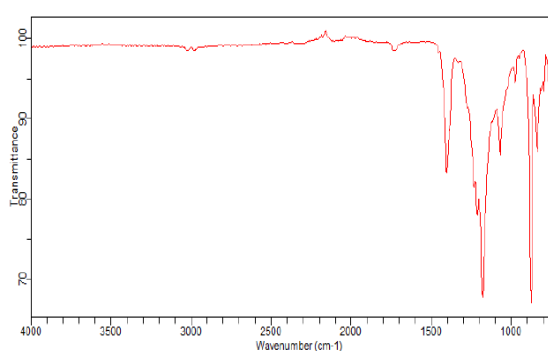
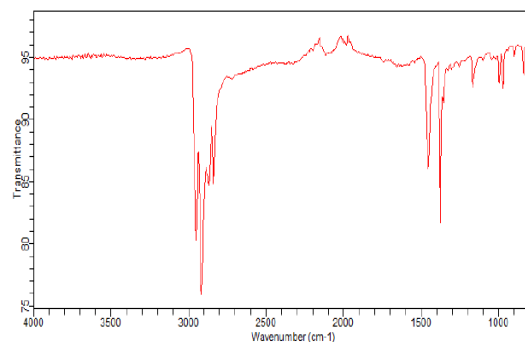
PES 0,1µm 1% iniciador	Pes inicial	Pes final	Massa microgel
Plana 1	0,0789g	0.0943g	0.1951g
Plana 2	0.0825g	0.0881g	0.0678g
Plana 3	0.0780g	0.0997g	0.2782g

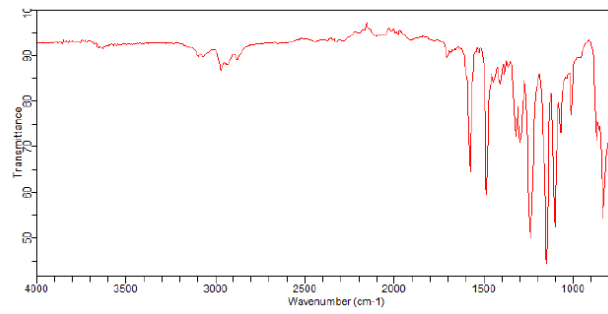
En la Taula 6 s'observa que si s'augmenta la quantitat d'iniciador en la solució de polimerització també augmenta la quantitat de microgel ancorat a les membranes PVDF 0,22 µm. En canvi, respecte a la variació de l'iniciador en les membranes PES no s'observa una gran diferència en la quantitat de microgel entre les membranes sintetitzades amb el 2% (Taula 5) i amb el 1% (Taula 7). També es pot observar en les Taules 5, 6 i 7 que els resultats amb les membrana PES i amb la PVDF al 4% són molt poc reproduïbles atès que els tres replicats mostren variacions en la massa de microgel ancorat en cada membrana i que només en el cas de les membranes de PVDF 0,22 µm s'obtenen valors més reproduïbles quan s'utilitza un 2 i un 3% d'iniciador. Aquest fet ens podria originar diferències alhora d'estudiar l'aplicació del transport de zinc o les caracteritzacions IR i SEM que es comentaran a continuació.

Finalment, es va canviar el monòmer a utilitzar substituint àcid 2-Acrilamida-2-metil-1-propansulfonic (AMPS) per el Bis[2-(methacrililoixi)ethyl] fosfat però les membranes preparades amb aquest reactiu es deformaven durant el procés de fotopolimerització i no es va seguir amb l'experiment, per tant no es va poder calcular la quantitat de microgel ancorat en les membranes ni es va poder provar si transportaven zinc. Però si es van realitzar les caracteritzacions FTIR i SEM.

## 7.2 Caracterització FTIR

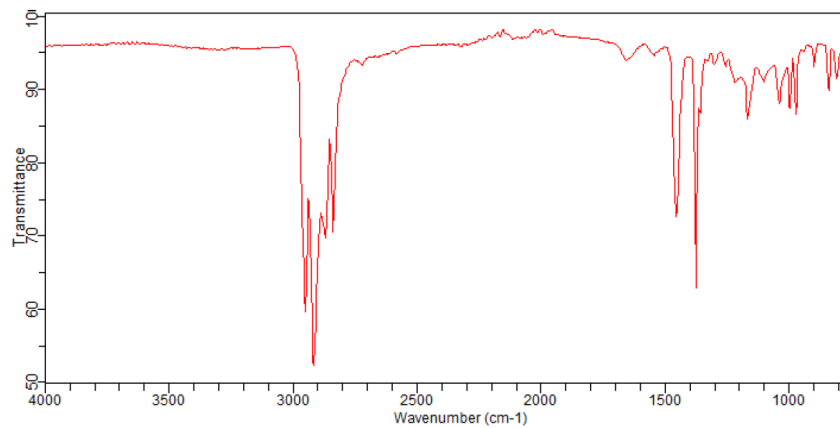
Mitjançant aquesta tècnica es va fer un seguiment de la reacció de polimerització i també es va comprovar la presència del polímer sintetitzat en les membranes. Per tal de poder determinar si es trobà present, primer es va realitzar un espectre de les membranes de suport: tubular de polipropilè, de PVDF i de PES. Els espectres obtinguts es mostren en les Figures 8, 9 i 10.

**Figura 8:** Blanc membrana PVDF**Figura 9:** Blanc membrana tubular de PP

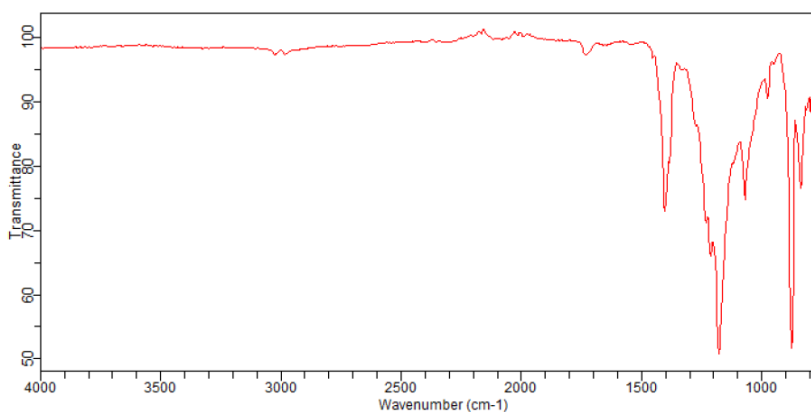


**Figura 10:** Blanc membrana PES

Mitjançant les bandes i pics dels espectres, i comparant els espectres obtinguts de les membranes polimeritzades amb els corresponents blancs, s'han identificat els grups funcionals de les membranes. També es van enregistrar els espectres FTIR, després de la impregnació (Figures 11 i 12), després de la fotopolimerització i finalment, després del procés de rentat de la membrana funcionalitzada.



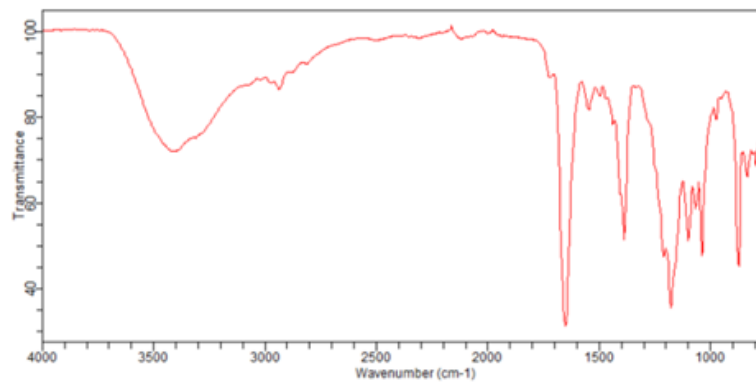
**Figura 11:** Espectre membrana fibra tubular després de la impregnada (24 hores) amb solució de polimerització que conté un 2% d'iniciador respecte el monòmer.



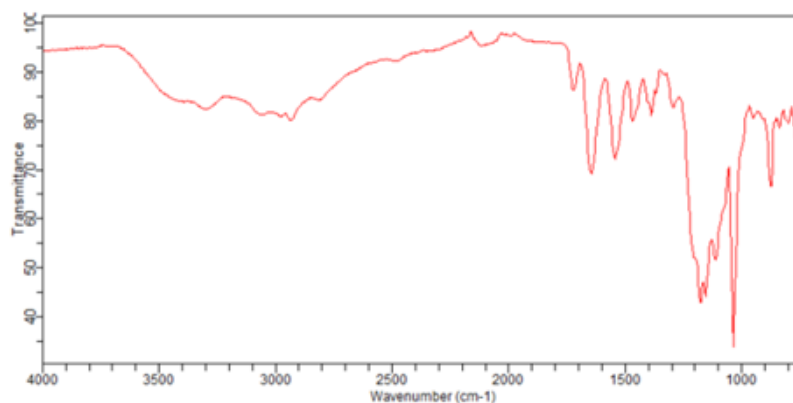
**Figura 12:** Espectre FTIR Membrana PVDF 0.45 $\mu$ m després d'impregnació (24 hores) amb la solució de polimerització que conté 2% d'iniciador respecte el monòmer.

Com es pot observar en els espectres, no s'observen pics ni bandes que indiquin la presència del grup funcional del monòmer en la membrana de PVDF (Figura 12). En canvi en l'espectre de la membrana tubular sí que s'observa alguna petita diferència entre el blanc i l'espectre de la membrana impregnada.

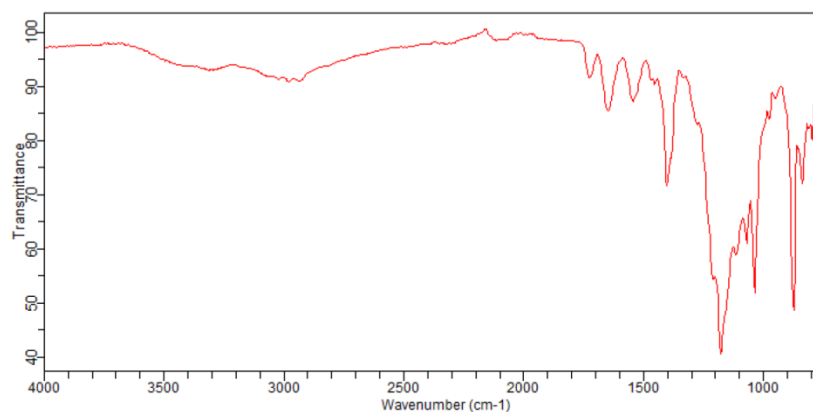
Per aquest motiu es va decidir fer un seguiment del procés de síntesi en el cas de les membranes de PVDF de 0,22 $\mu$ m.



**Figura 13:** Espectre de la membrana de PVDF 0,22 $\mu$ m després de les 24 hores d'impregnació



**Figura 14:** Espectre membrana de PVDF 0,22 $\mu$ m després de la fotopolimerització (2% iniciador)



**Figura 15:** Espectre de la membrana de PVDF 0,22 $\mu$ m polimeritzada després dels rentats amb aigua calenta i metanol

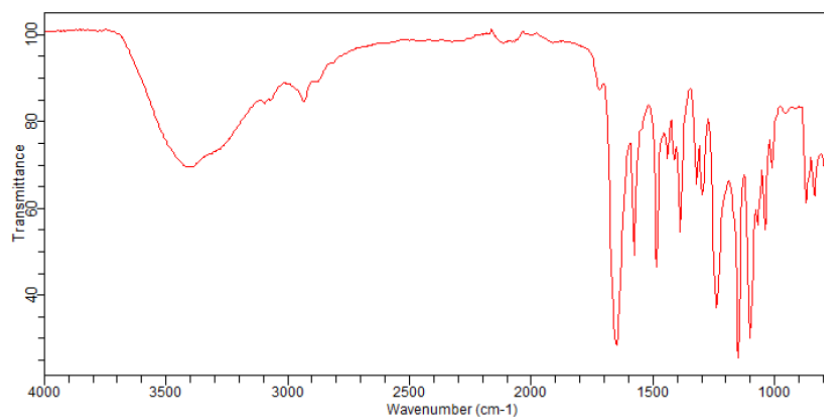
En aquest cas sí que s'observen bandes i pics que ens indiquen la presència dels grups funcionals del polímer. A continuació en la següent taula es troben classificats els senyals.

**Taula 8:** Senyals espectre IR

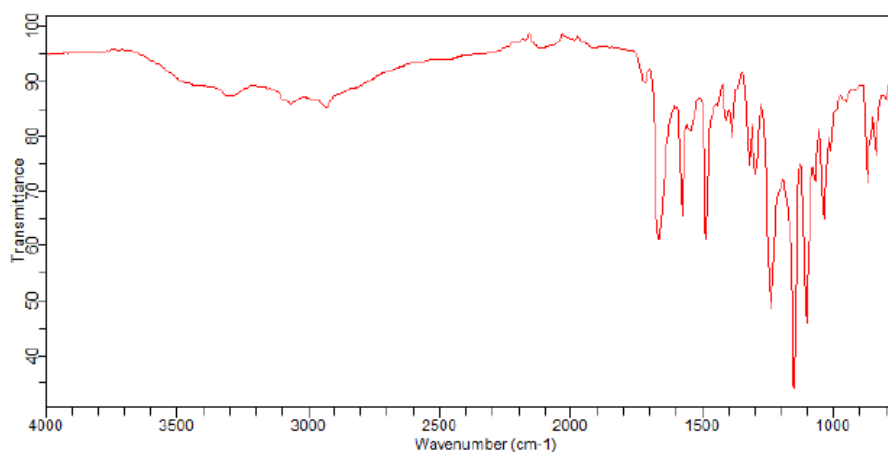
	Nombre d'ona (cm <sup>-1</sup> )
O-H	3500-3250
N-H stretchings	3300-3250
C=O	1690-1650
C-N-H bendings	1655-1620
C-N stretchings	1400
S=O	1375-1300
C-N-H bendings	700-600 fora del pla

Com es pot observar a l'espectre FITR i a la Taula 8, s'obtenen els senyals que corresponen als grups funcionals del polímer PAMPS.<sup>[17]</sup>

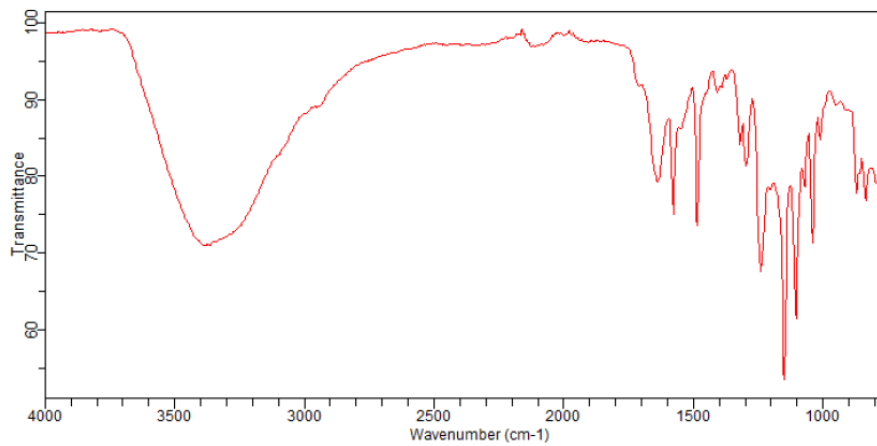
Per últim, es va fer el mateix seguiment per FTIR per les membranes PES 0,1 µm les quals es van deixar 24 submergides en la solució de polimerització preparada amb un 1% d'iniciador respecte el monòmer (Figures 16, 17 i 18).



**Figura 16:** Espectre membrana PES transcorregudes les 24 hores d'impregnació (1% iniciador)



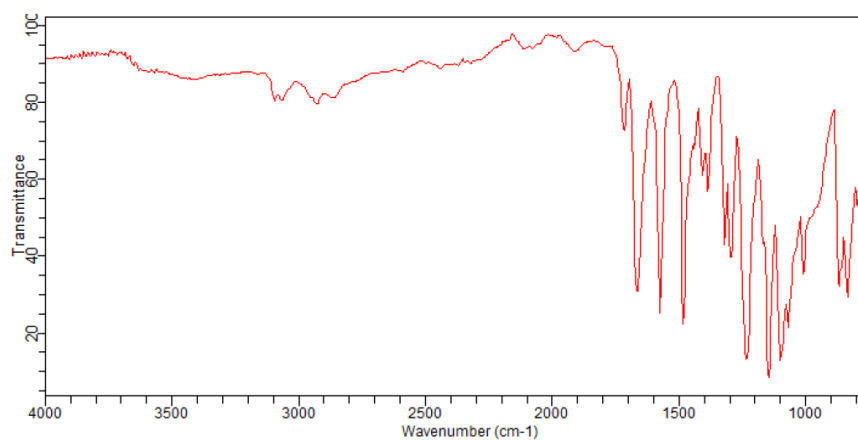
**Figura 17:** Espectre membrana PES després de la fotopolimerització (1% iniciador).



**Figura 18:** Espectre membrana PES polimeritzada (1% iniciador) després dels rentats amb aigua i metanol

En aquest cas, com en les membranes PVDF de 0,22 $\mu$ m amb els espectres obtinguts sí que es confirma la presència del polímer atès que s'obtenen les bandes dels grups funcionals corresponents (Taula 8).

Per últim en la figura 19, es mostra l'espectre IR de les membranes sintetitzades amb el monòmer que conté un grup fosfat. Com ja s'ha comentat anteriorment, no s'ha continuat amb el procés ni seguiment IR degut a la deformació de les membranes un cop irradiades amb la làmpada UV. Però amb aquest espectre es confirmà la presència del polímer en els porus de les membranes PES. A la taula 9 es troben classificats els senyals de l'espectre.



**Figura 19:** Espectre membrana PES transcorregudes les 24 hores d'impregnació, la solució de polimerització conté un 1% d'iniciador respecte el monòmer amb grup fosfat

**Taula 9:** Senyals espectre IR

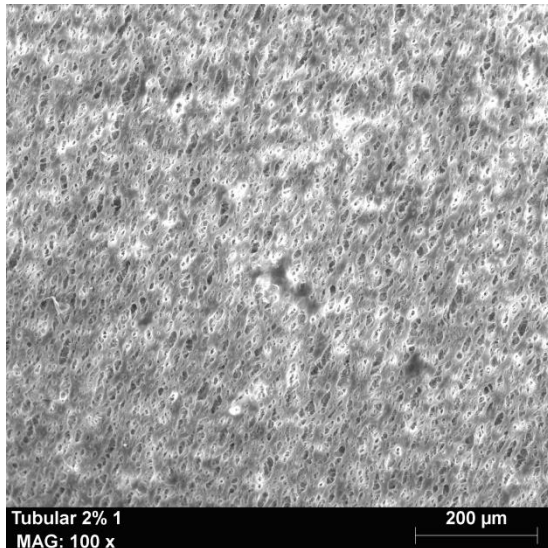
	Nombre d'ona (cm <sup>-1</sup> )
O-H	3340
C-H	2900
C=O	1714
C=C	1635
C-O	1159
P=O	1054
P-O-C stretchings	976



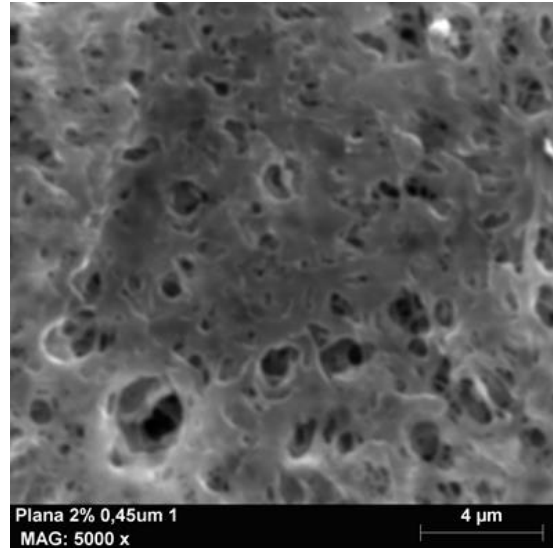
### 7.3 Caracterització SEM i microanàlisi SDX

Per últim, s'ha realitzat la caracterització per microscòpia òptica de rastreig (SEM) de les membranes per tal de comprovar la presència del polímer en els porus de les membranes polimeritzades.

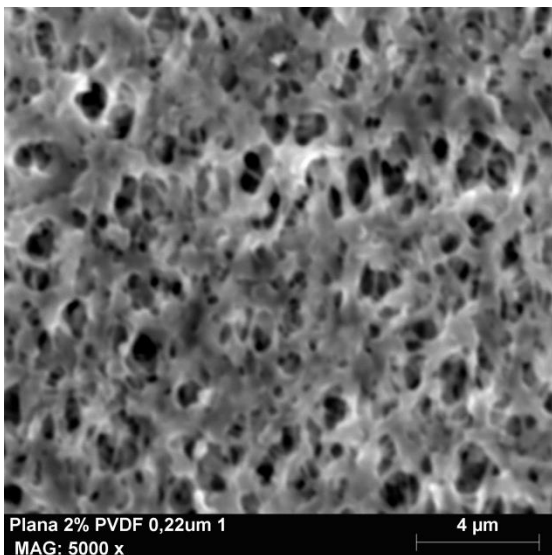
Es van caracteritzar les membranes PP, les de PVDF de 0,45 $\mu$ m, PVDF 0,22 $\mu$ m sintetitzades amb el 2% i 3% d'iniciador. Per últim també es van caracteritzar les membranes PES sintetitzades amb un 1% d'iniciador i les PES sintetitzades amb el reactiu fosfat.



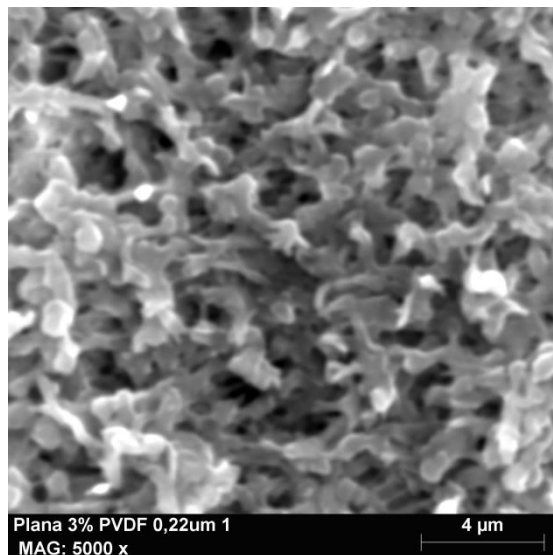
**Figura 20:** Imatge SEM membrana PP preparada amb el 2% d'iniciador



**Figura 21:** Imatge membrana PVDF 0,45 $\mu$ m preparada amb el 2% d'iniciador



**Figura 22:** Imatge membrana PVDF 0,22 $\mu$ m preparada amb el 2% d'iniciador

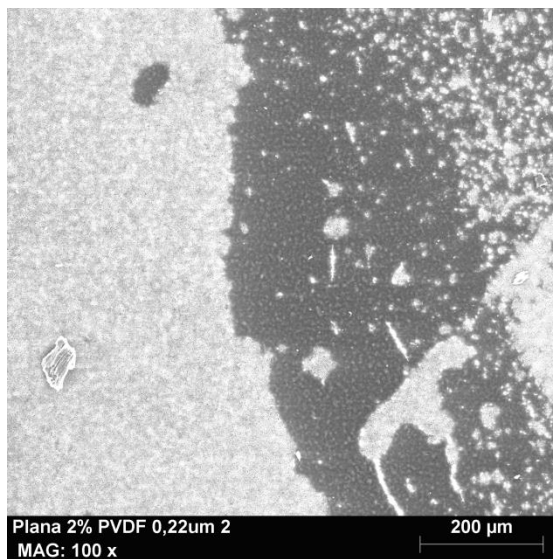


**Figura 23:** Imatge membrana PVDF 0,22 $\mu$ m preparada amb el 3% d'iniciador

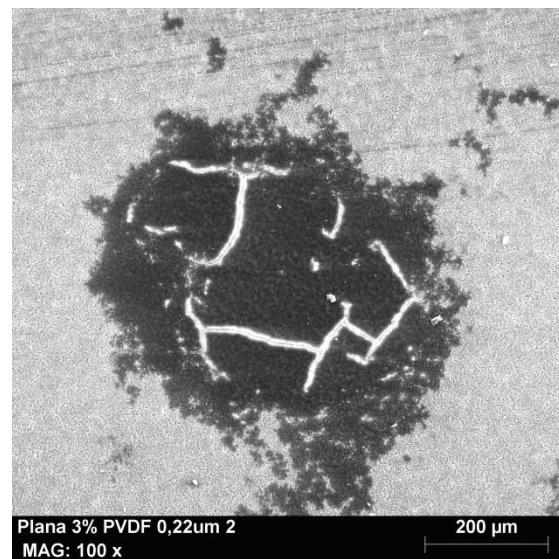
La figura 20 correspon al rastreig que es va obtenir de la superfície de la membrana tubular, es pot observar una repartició homogènia del polímer al llarg del suport.

En la figura 21 es mostra la imatge obtinguda del rastreig de les membranes de  $0,45\mu\text{m}$ , en realitzar el microanàlisi d'aquest suport no s'observà sofre en l'espectre obtingut, aquest fet, confirmà que el polímer no va quedar ancorat als porus de la membrana.

En canvi les membranes del mateix material PVDF, però en aquest cas de mida de porus  $0,22\mu\text{m}$  sí que s'observà polímer a la superfície de la membrana ja que mitjançant el microanàlisi d'aquestes es confirmà la presència de sofre, però no de la manera desitjada ja que com es pot veure a les imatges següents, la repartició del polímer al llarg de la membrana no és homogènia.

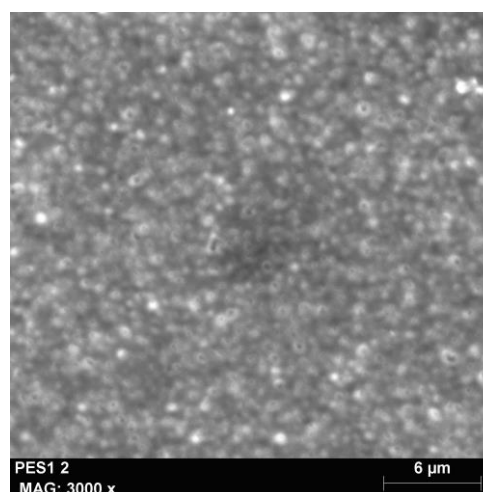


**Figura 24:** Imatge membrana PVDF  $0,22\mu\text{m}$  preparada amb el 2% d'iniciador



**Figura 25:** Imatge membrana PVDF  $0,22\mu\text{m}$  preparada amb el 3% d'iniciador

Per últim es van caracteritzar les membranes PES, sintetitzades al 1% tan amb el monòmer AMPS com amb el monòmer que contenia el grup fosfat. A continuació es mostren les imatges.

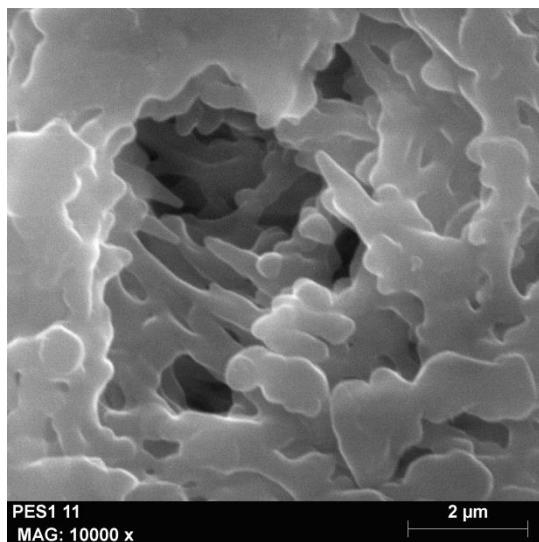


**Figura 26:** Imatge SEM membrana PES preparada amb un 1% d'iniciador respecte el monòmer AMPS

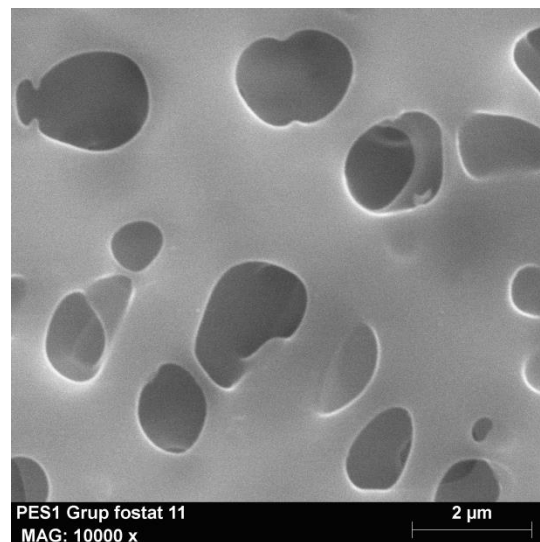
Es va realitzar un primer escaneig a menys augments per tal de comprovar la homogeneïtat de les membranes. Com es pot veure (figura 26), en les membranes PES s'obtingué una repartició més homogènia del polímer que en els casos anteriors. A diferència de les membranes PVDF i PP, aquestes les dues cares de les membranes a simple vista eren diferents una més mate i l'altre més brillant. Es va realitzar el microanàlisi de les dues cares per tal de comprovar si el polímer estava present en les dues i per tant això confirmaria una repartició a parts iguals del polímer.

En el cas de les membranes PES sintetitzades amb el monòmer AMPS, mitjançant el microanàlisi no es pot determinar la presència del polímer ja que els suports comercials de PES contenen sofre en la seva composició i no es pogué determinar el percentatge de sofre provinent del suport i el provinent del polímer. Però en el cas de les sintetitzades amb el reactiu fosfat sí que es pogué comprovar la presència d'aquest. Mitjançant el microanàlisi, s'observà que en ambdues cares de la membrana les proporcions de fòsfor eren iguals per tant, això confirmà la presència homogènia del polímer.

A continuació, es mostren més imatges per tal de comprovar el tancament dels porus de les dues membranes sintetitzades.



**Figura 27:** Imatge SEM membrana PES preparada amb el monòmer AMPS



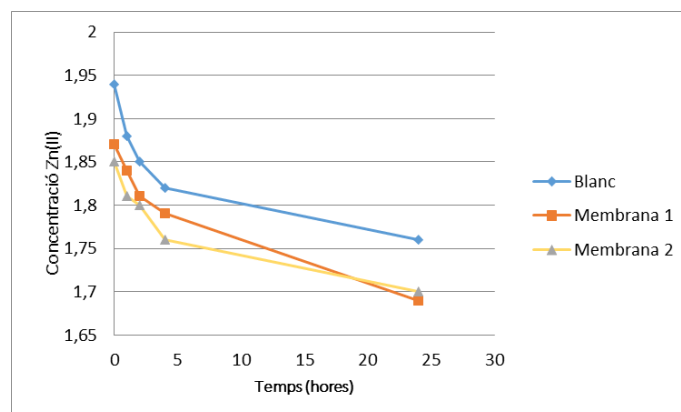
**Figura 28:** Imatge SEM membrana PES preparada amb el monòmer que conté el grup fosfat

Com es pot observar, en les membranes PES sintetitzades amb el monòmer AMPS els porus de la membrana no estan tan tancats com en el cas de les membranes sintetitzades amb el grup fosfat.

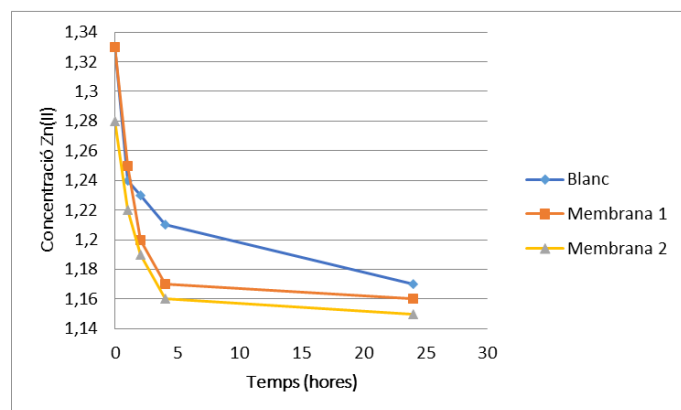
## 7.4 Aplicació transport de zinc

Com s'ha explicat en l'apartat 5 s'ha estudiat l'aplicació de les membranes polimeritzades al transport de zinc(II).

En ell cas de les membranes tubulars de fibra buida es va utilitzar el muntatge experimental de la Figura 6. Tot seguit en els següents gràfics es mostra els resultats obtinguts pel blanc i per les membranes modificades per polimerització amb el monòmer AMPS i per impregnació amb una solució de Polifluoroanilina/dodecilsulfonat (1:2) . A continuació es mostren els resultats obtinguts.



**Figura 29:** Variació de la concentració de Zn(II) en les membranes tubulars (30 cm) compostes P2Fan/SDS (1:2) i en el corresponent blanc. Donadora:  $[Zn(II)]_{inicial} = 1,95$  ppm,  $NaNO_3$  0,1 M i acceptora:  $HNO_3$  0,1 M.



**Figura 30:** Variació de la concentració de Zn (II) en membranes tubulars (30 cm) fotopolimeritzades amb AMPS (2% iniciador) i en el corresponent blanc. Donadora:  $[Zn(II)]_{inicial} = 1,34$  ppm,  $NaNO_3$  0,1 M i acceptora:  $HNO_3$  0,1 M.

El la figura 29 es mostra la variació de la concentració de zinc en la fase donadora quan s'utilitzen membranes de fibra tubular compostes (impregnades amb una solució de polifluoroanilina dopada amb dodecilsulfat sòdic. Mentre que, en el gràfic de la figura 30 es representa la variació de la concentració de Zn(II) quan les membranes tubulars han estat polimeritzades amb AMPS que conté el mateix grup funcional intercanviador (el grup sulfònic). En tots dos casos, no s'observen diferències amb els blancs després de 24 hores.

Per tant, podem concloure que cap de les dues modificacions facilita el transport del zinc.

En el cas dels experiments realitzats amb les membranes planes s'ha utilitzat la cel.la de transport de la figura 7 que permet la presa de mostra simultàniament a les dues fases (donadora i acceptora) i mitjançant aquestes dades es calculà el % de zinc transportat (Equació 2).

$$\%Transport = \frac{[Zn(II)]_{acceptora}(ppm)}{[Zn(II)]_{inicial}(ppm)} \times 100$$

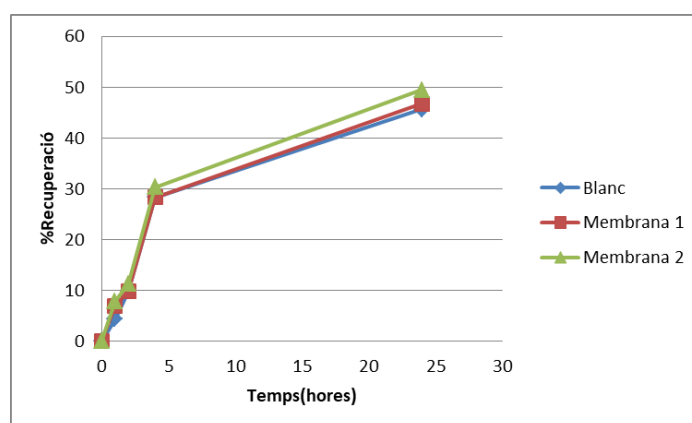
**Equació 2:** Càlcul % de Zn(II) transportat

**Taula 10:** Transport de zinc (II) a través d'una membrana de PVDF 0.22µm polimeritzada (2% d'iniciador respecte el monòmer). Donadora: [Zn(II)]inicial ~1 ppm, NaNO<sub>3</sub> 0,1 M i acceptora: HNO<sub>3</sub> 0,1 M.

Temps(hores)	Membrana 1			Membrana 2		
	[Zn(II)](ppm) donadora	[Zn(II)] acceptora(ppm)	% Transport	[Zn(II)](ppm) donadora	[Zn(II)] acceptora(ppm)	% transport
0	0.92	0.00	0	0.89	0.00	0
1	0.86	0.06	6.98	0.83	0.07	7.87
2	0.84	0.09	9.78	0.80	0.10	11.24
4	0.76	0.26	28.26	0.71	0.27	30.34
24	0.63	0.43	46.74	0.64	0.44	49.44

**Taula 11:** Resultats obtinguts pel blanc (membrana PVDF 0.22 µm)

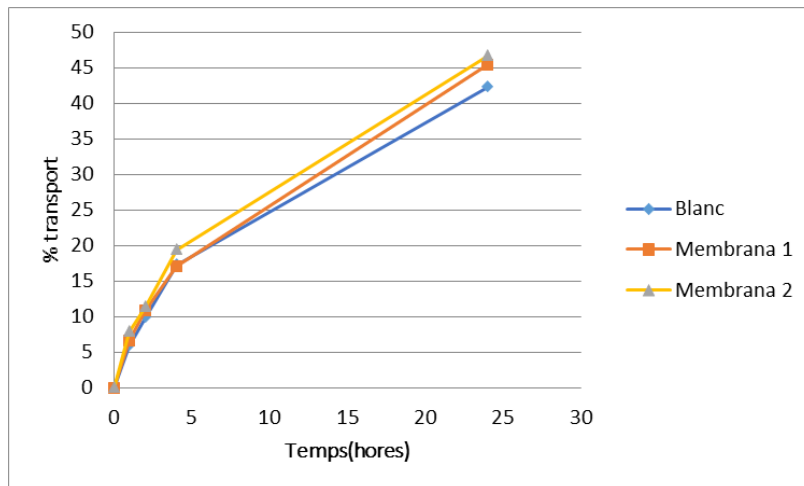
Temps(hores)	Blanc		
	[Zn(II)](ppm) donadora	[Zn(II)] acceptora(ppm)	% Transport
0	0.92	0.00	0
1	0.87	0.04	6.98
2	0.85	0.09	9.78
4	0.75	0.26	28.26
24	0.63	0.42	46.74



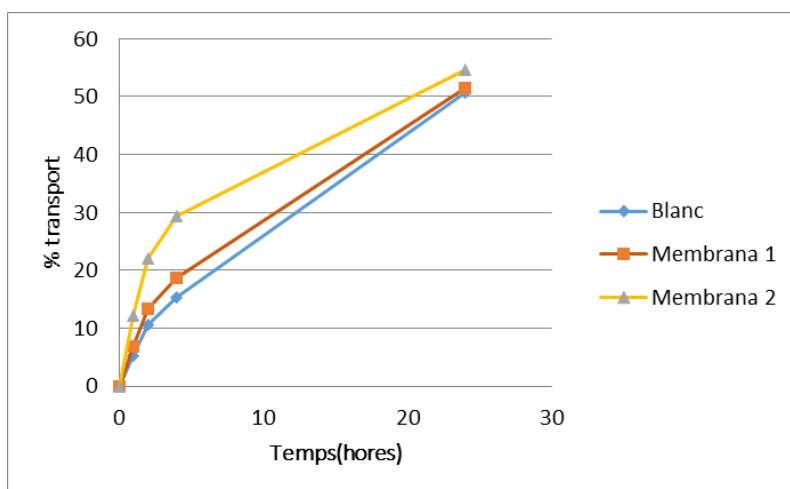
**Figura 31:** % recuperació ( fase acceptora) de Zn(II) front el temps. Membranes PVDF 0,22 µm impregnades 24h i la solució de polimerització preparada amb el 2% d'iniciador respecte el monòmer. Donadora: [Zn(II)]inicial ~1 ppm, NaNO<sub>3</sub> 0,1 M i acceptora: HNO<sub>3</sub> 0,1 M.



Com es pot observar en la figura 31, transcorregudes les 24 hores, no hi ha diferències entre els % de recuperació obtinguts amb les membranes funcionalitzades (2% d'iniciador) i el corresponent blanc (suport). Respecte a les membranes amb suport de PVDF 0,22µm preparades amb el 3 i 4% d'iniciador respecte el monòmer, els resultats obtinguts es representen a les figures 32 (3%) i 33 (4%).



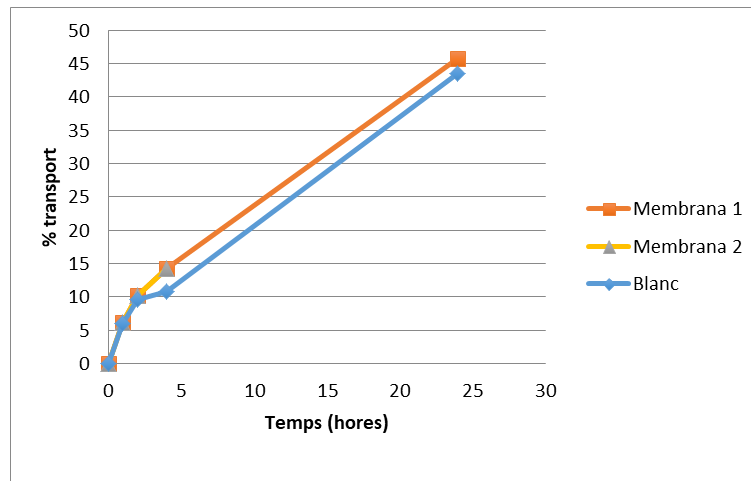
**Figura 32:** Representació % recuperació enfront el temps membranes PVDF 0,22µm, solució de polimerització preparada amb el 3% d'iniciador. Donadora: [Zn(II)]inicial ~4 ppm, NaNO<sub>3</sub> 0,1 M i acceptora: HNO<sub>3</sub> 0,1 M.



**Figura 33:** Representació % recuperació enfront el temps membranes PVDF 0,22µm, solució de polimerització preparada amb el 4% d'iniciador. Donadora: [Zn(II)]inicial ~4 ppm, NaNO<sub>3</sub> 0,1 M i acceptora: HNO<sub>3</sub> 0,1 M

Es pot veure en totes dues figures, que hi ha molt poca diferència entre el % de recuperació transcorregudes les 24 hores entre el blanc i els replicats. Només, en el cas de la figura 33, un dels replicats mostra un comportament diferent però tots dos replicats i el blanc s'igualen al cap de 24 hores.

Així doncs, un augment del % d'iniciador quan es prepara la solució de polimerització no millora el transport del Zn(II) a través de la membrana funcionalitzada malgrat que hi ha més polímer ancorat als porus de la membrana. Per últim, es va estudiar el transport de zinc que presentaven les membranes PES polimeritzades amb una solució que contenia un 1% de l'iniciador respecte el monòmer.



**Figura 34:** % Transport enfront el temps membranes PES 0,1 $\mu$ m, solució de polimerització preparada amb el 1% d'iniciador. Donadora: [Zn(II)] inicial ~4 ppm, NaNO<sub>3</sub> 0,1 M i acceptora: HNO<sub>3</sub> 0,1 M

En la figura 34 hi trobem representat la variació del percentatge de transport del zinc durant les 24 hores que durà l'experiment. En aquest cas, com s'indica el suport va ser membranes PES 0,1 $\mu$ m les quals es van impregnar amb la solució de polimerització que contenia un 1% d'iniciador respecte el monòmer. Com es pot observar, igual que en els casos anteriors, els dos replicats mostren el mateix comportament que el blanc durant l'experiment, presentant el mateix percentatge de transport transcorregudes les 24 hores.

Així doncs, en cap de les síntesis s'han obtingut uns bons resultats respecte el transport de zinc ja que, les membranes funcionalitzades durant les 24 hores que duraven els experiments, es comportaven igual que els corresponents blancs. Per tan, els polímers impregnats en els porus de les membranes no faciliten el transport del zinc.

## 8. Conclusions

In this study, different types of pore-filled cation-exchange membranes have been prepared by *in situ* photopolymerization with the objective of finding out a suitable membrane barrier for metal speciation studies.

To obtain a polymer to recover the pores of host membranes a monomer, spacer, crosslinker and a UV-initiator has been used to prepare it membranes.

To the synthesis of the polymer, have been used three types of supports (PP, PVDF and PES) and the conditions of synthesis have been the same in the three one. It has been shown that the best conditions are 24 hours to impregnation the membranes with the polymerization solution and to prepare this solution it's necessary to dissolve first the monomer in 1:1 mixture of water methanol and the proportion of UV-initiator is 2%wt.

In one hand, the amount of crosslinked microgel anchored in a host membrane was determined gravimetrically. This data have given information if the membranes contain the polymer in the pores. In almost all the syntheses, there was microgel anchored in host membranes fewer in PVDF 0.45 $\mu$ m but in the others if there was an increase in weight that indicated the possible presence of the polymer. But the increase in weight wasn't the same for all replicates.

On the other hand, to study the application of these membranes in the transport of zinc (II). It has been prepared two type of assembly one for the PP membranes and other for PVDF and PES. In all cases, it has been obtained the same recuperation of this metal in the pore-filled membranes that in the supports without modification with a polymer.

Characterization IR and SEM it has helped to find the possible problem. With IR the presence of the polymer in the pores was demonstrated because in the spectrums were the characteristics bands of it. Through the images obtained with SEM, it was proved that the presence of polymer wasn't homogeneous in all pores.

The inhomogeneous presence of polymer probably is the principal fact that the transport of zinc wasn't satisfactory because there were pores that were blocked for the massive presence of polymer and in the other way there were pores that weren't polymer in.

In the others articles membranes were exposed to 365nm UV light for a period of 15 minutes in a multilamps photoreactor having eight UV lamps, but in this project it was used a UV lamp with four focuses fixes. Maybe this difference was the principal issue to obtain homogeneous membranes.

With PES membranes, the homogeneity of these synthetized membranes with monomer that contains phosphate and sulfur were improved that the others types of supports. Moreover, with PES that contains phosphate group the pores of pore-filled membranes were more closed than the others membranes.

To sum up, they have been synthesized polyelectrolyte-filled cation-exchange membranes and it has been characterized with FTIR and SEM, but nevertheless, the transport experiments haven't been satisfactory.



## 9. Bibliografia

- [1] Tenorio Rivas, G. (2006). *Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. (Tesis doctoral, Universitat de Granada, Espanya)*. Recuperat de <https://hera.ugr.es/tesisugr/16476736.pdf>
- [2] Rodin. (2010). *Biodisponibilidad de metales pesados en dos ecosistemas*.
- [3] Worms, I., Simon, D. F., Hassler, C. S., & Wilkinson, K. J. (2006). Bioavailability of trace metals to aquatic microorganisms: importance of chemical, biological and physical processes on biouptake. *Biochimie*, 88(11), 1721-1731.
- [4] Nordberg, M., Templeton, D. M., Andersen, O., & Duffus, J. H. (2009). GLOSSARY OF TERMS USED IN ECOTOXICOLOGY (IUPAC Recommendations 2009) Glossary of terms used in ecotoxicology. *Pure Appl. Chem*, 81(5), 2006–2007.
- [5] Caviedes Rubio, D. I., Muñoz Calderón, R. A., Perdomo Gualtero, A., Rodríguez Acosta, D., & Sandoval, J. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Ingeniería y Región, ISSN 1657-6985, N.º. 13, 2015, Págs. 73-90, (13), 73–90*.
- [6] Pesavento, M., Alberti, G., & Biesuz, R. (2009). Analytical methods for determination of free metal ion concentration, labile species fraction and metal complexation capacity of environmental waters: a review. *Analytica Chimica Acta*, 631(2), 129-141.
- [7] T. Gorecki, J. Namiesnik. "Passive sampling". *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. Vol. 21. 2002.
- [8] Temminghoff, E. J. M., Plette, A. C. C., Van Eck, R., & Van Riemsdijk, W. H. (2000). Determination of the chemical speciation of trace metals in aqueous systems by the Wageningen Donnan Membrane Technique. *Analytica Chimica Acta*, 417(2), 149–157.
- [9] Kalis, E., Weng, L., Dousma, F., Temminghoff, E., Van Riemsdijk, W. *Measuring Free Metal Ion Concentrations in Situ in Natural Waters Using the Donnan Membrane Technique*. American Chemical Society, 40, 3, 955-961. (2006) doi: 10.1021/es051435v
- [10] Sardohan, T., Kir, E., Percyn, S., Karamizrak, E. Preparation and Characterization of P2Fan/PVDF Composite Cation-Exchange Membranes for the Removal of Cr (III) and Cu (II) by Donnan Dialysis. *Reactive & Functional Polymers*, 70, 900-907 (2010).
- [11] Vera, R.; Fontàs, C.; Galceran, J.; Serra, O.; Anticó, E. Polymer inclusion membrane to access Zn speciation: Comparison with root uptake. *Sci. Total Environ*. 2018, 622–623, 316–324,
- [12] T. Vasudevan, Sadananda Das, A.K. Debnath, A.K. Pandey. Facilitated transport of europium(III) ions across fixed-site membrane. *Journal of Membrane Science* 342 (2009) 113–120.
- [13] Ye, Y.-S., Rick, J., Hwang, B.-J., Ye, Y.-S., Rick, J., & Hwang, B.-J. (2012). Water Soluble Polymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells. *Polymers*, 4(2), 913–963.
- [14] Agarwal, C., Pandey, A. K., Chaudhury, S., Aher, V. T., Patra, A. K., Sastry, P. U., & Goswami, A. (2013). Ionic transport in polyelectrolyte-filled cation-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 446, 125–131.
- [15] Vasudevan, T., Pandey, A. K., Das, S., & Pujari, P. K. (2014). Poly(ethylene glycol methacrylate phosphate-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonate) pore-filled substrates for heavy metal ions sorption. *Chemical Engineering Journal*, 236, 9–16.
- [16] Kwona, A., Conklin, J., Makhinsona, M., Kanera, R. *Chemical Synthesis and Characterization of Fluoro-Substitued Polyanilines*. *Synthetic Metals*. (1997), 84, 95-96.
- [17] Çavuş, S., & Gürdağ, G. (2009). Noncompetitive Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Poly[2-(acrylamido)-2-methyl-1-propanesulfonic acid- co -itaconic acid] Hydrogel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(5), 2652–2658.